

Universidade Federal de São Carlos

Centro de Ciências Exatas e de tecnologia

Departamento de Física

NanOLaB

***Sensores baseados em nanofios semicondutores de
SnO₂: Fotodetector de luz UV e sensor de gás***

Estácio Paiva de Araújo

Orientador: Prof. Dr. Adenilson José Chiquito

São Carlos, fevereiro de 2022

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de tecnologia
Departamento de Física

***Sensores baseados em nanofios semicondutores de
SnO₂: Fotodetector de luz UV e sensor de gás***

Tese apresentada ao Programa de Pós-
graduação em Física da Universidade
Federal de São Carlos para a obtenção
do título de Doutor em Física.

Estácio Paiva de Araújo

Orientador:

Prof. Adenilson José Chiquito

São Carlos

Fevereiro/2022

Estácio Paiva de Araújo

Tese de doutorado submetida à coordenação programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor em Física.

Realizada em 11/04/22

BANCA EXAMINADORA

Prof. Adenilson José Chiquito
UFSCar

Prof. Cleber Alexandre Amorim
Unesp

Prof. Walber Hugo de Brito
UFMG

Prof. Alexandre José de Castro Lanfredi
UFABC

Prof. Marcio Daldin Teodoro
UFSCar

Aos meus pais: Maria José de Paiva e Vilberto Evangelista de Araújo

Agradecimentos

A minha mãe Maria José de Paiva e ao meu pai Vilberto Evangelista de Araújo, pois eles sempre me apoiaram desde o início da minha vida, sempre cuidaram de mim e principalmente nos momentos mais complicados. As minhas irmãs Mariana Paiva de Araújo e Katrine Paiva de Araújo que sempre foram amigas e companheiras.

À minha esposa Adryelle que sempre esteve ao meu lado, todos os dias tem ouvido as minhas ideias e nervosismos.

Ao meu Orientador que sempre acreditou em mim, desde o começo até o final dessa jornada. Agradeço a paciência, apoio e o exemplo de profissionalismo.

Aos amigos do NanOLab que pude vivenciar: Edgar, Ivani, Lucas, Leonélio, Cleber, Olivia, André Pedersolli, Manu, André Berretta, João e Thiago.

Agradeço às agências de fomento FAPESP, CAPES e CNPq que me deram o incentivo financeiro e a Universidade Federal de São Carlos.

Publicações

Artigos publicados durante o doutorado:

1. P. de Araújo, Estácio; N. Arantes, Adryelle; M. Costa, Ivani; J. Chiquito, Adenilson. **Reliable Tin dioxide based nanowire networks as ultraviolet solar radiation sensors.** *Sensors and Actuators A: Physical*, Volume 302, 2020, 111825, ISSN 0924-4247.
2. Amorim, C.A.; Blanco, K.C.; Costa, I.M.; de Araújo, E.P.; Arantes, A.d.N.; Contiero, J.; Chiquito, A.J. **A New Possibility for Fermentation Monitoring by Electrical Driven Sensing of Ultraviolet Light and Glucose.** *Biosensors* 2020, 10, 97.
3. N. Arantes, Adryelle; P. Araújo, Estácio; Pellegrini, Manuela; A. Pedersoli, André; J. Chiquito, Adenilson. **A simple band model for ultraviolet induced ambipolarity in single SnO₂ nanowire devices.** *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Volume 128, 2021, 114607, ISSN 1386-9477.
4. P. de Araújo, Estácio; N. Arantes, Adryelle; M. Costa, Ivani; J. Chiquito, Adenilson. **A Study of Visible-Blind Properties of a SnO₂'s Nanowires Network Photodetector.** *Eng. Proc.* 2021, 6, 40.
5. M. Costa, Ivani; P. de Araujo, Estácio; N. Arantes, Adryelle; A. Zaghete, Maria; and J. Chiquito, Adenilson. **Unusual effects of nanowire-nanowire junctions on the persistent photoconductivity in SnO₂ nanowire network devices.** *Nanotechnology* 32, 015702 (2021);

Artigo em processo de submissão

- P. de Araújo, Estácio; A. Amorim, Cleber; N. Arantes, Adryelle and J. Chiquito, Adenilson. **A label-free Acetone based SnO₂ nanowire network sensor at room temperature.** Submetido em APPLIED PHYSICS. A, MATERIALS SCIENCE & PROCESSING.

Resumo

Nesse trabalho foram construídos sensores que utilizam nanofios semicondutores de SnO₂ como camada ativa para a detecção de luz e gás. Os nanofios de SnO₂ foram crescidos via o método VLS (Vapor-Líquido-Sólido) e no intuito de entender as suas propriedades estruturais e morfológicas as amostras foram analisadas. O resultado da Difração de Raio-X mostrou a fase tetragonal do tipo rutila do SnO₂ com o grupo espacial $P42/mnm$ e os parâmetros de rede encontrados foram com $a = b = 4.73 \text{ \AA}$ e $c = 3.18 \text{ \AA}$ (JCPDS 41-1445). As imagens MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) confirmaram a morfologia desejada e as imagens de MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) revelaram o caráter monocristalino. Duas arquiteturas diferentes foram escolhidas para a fabricação dos sensores: uma estrutura Metal-Semicondutor-Metal (MSM) com a rede de nanofios e o transistor de efeito de campo utilizando apenas um único nanofio (NWFET). As medidas corrente-tensão do dispositivo com a rede de nanofios de SnO₂ foram estudadas em três condições: sem iluminação e com iluminação nas faixas ultravioleta (UV) e visível (VIS). Os resultados indicaram possíveis barreiras formadas entre a interface rede de nanofios e o contato metálico na ausência de luz, enquanto sob iluminação UV houve um ganho fotocondutivo apreciável e sob iluminação VIS uma pequena variação na corrente elétrica foi notada. Dispositivos NWFET foram estudados e obtiveram-se os valores de densidade de carga e mobilidade como sendo $1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e $3.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, respectivamente. Sob iluminação UV os dispositivos NWFET mostraram uma resposta ambipolar e enquanto para a faixa VIS a resposta foi unipolar. A fotoresposta para dispositivos com a rede de nanofios de SnO₂ mostraram razões I_{ON}/I_{OFF} de 170 e 8.2 para UV e VIS, respectivamente. Além desses dados, o tempo de resposta obtido foi de 2.8 s (UV) e 98 s (VIS), porém observou-se que sob iluminação UV múltiplos processos de decaimento foram excitados, sendo obtido 0.55 s e 145.84 s enquanto que para luz VIS somente um decaimento com 153 s. Os dispositivos NWFET apresentaram respostas com razão I_{ON}/I_{OFF} de 309 e 57 para $V_{DS} = +1 \text{ V}$ e $V_{DS} = -1 \text{ V}$, respectivamente. Para tensão positiva, $V_{DS} = +1 \text{ V}$, o tempo de resposta foi de 0.59 e o

tempo de decaimento foi de 0.63 s e sob tensão negativa, $V_{DS} = -1$ V, os tempos de resposta e de decaimento para a luz UV foram de 0.68 s e 0.75 s, respectivamente. Para a luz VIS não foram observadas variações na fotocorrente apreciáveis. O sensor de gás foi estudado usando a rede de nanofios de SnO_2 operando na temperatura ambiente. A resposta do sensor, (S), alcança 32% e 9% para as concentrações do vapor de acetona de 970 ppm e 50 ppm, respectivamente. Afim de otimizar e melhorar a resposta do sensor, diferentes valores de tensão foram testados, resultando em uma melhoria na detecção de 32% em $V = +9$ V para 49% em $V = +0.1$ V. Dessa forma, menores valores de tensão aplicada geraram uma melhoria da resposta do sensor.

Abstract

In this work, sensors employing SnO₂ semiconductor nanowires as active layer for gas and light detection were built. SnO₂ nanowire samples were grown by VLS (Vapour-Liquid-Solid) method and morphological and structural properties were analyzed. XRD results exhibited SnO₂ tetragonal rutile phase, within space group P42/mnm and lattice parameters of $a = b = 4.73 \text{ \AA}$ and $c = 3.18 \text{ \AA}$ (JCPDS 41-1445). SEM images confirmed the desired morphology and TEM images revealed monocristaline character. Two different sensors' architecture were chosen: a Metal-Semiconductor-Metal (MSM) with a nanowire network and a Field Effect Transistor with a single nanowire (NWFET). Current-voltage measurements of the SnO₂ nanowire network devices with and without ultraviolet (UV) and visible (VIS) irradiation ranges were studied. Results indicated that a barrier is formed between the nanowire network and metallic contact when in absence of light, whereas under UV illumination there was an appreciable photoconductive gain and a small one under VIS illumination. NWFET's values of charge density and mobility were estimate, of $1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ and $3.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, respectively. Under UV illumination, the NWFET presented an ambipolar behavior, while under VIS illumination a unipolar response. SnO₂ nanowire network's photoresponse had a I_{ON}/I_{OFF} ratio of 170 and 8.2 for UV and VIS light, respectively. In addition, response time was 2.8 s for UV light and 98s for VIS light, although UV light measurements presented multiple decay times of 0.55 s and 145.84 s and for VIS light only one decay time of 153 s. NWFET photodetector response curves displayed a I_{ON}/I_{OFF} ratio of 309 and 57 for $V_{DS} = + 1 \text{ V}$ and $V_{DS} = - 1 \text{ V}$, respectively. For a positive voltage, $V_{DS} = + 1 \text{ V}$, the rise time was about 0.59 s and decay time was 0.63 s. Under a negative applied voltage, $V_{DS} = - 1 \text{ V}$, rise and decay times were 0.68 s and 0.75 s, respectively, were obtained. For the VIS light condition, no photocurrent variation in the NWFET was observed. The SnO₂ nanowire network device was also used to study gas sensing at room temperature. Sensor response, (S), was found to be about 32 % and 9 % for acetone concentrations of 970 ppm and 50 ppm, respectively. In order to optimize and enhance the reponse, different

values of applied voltage were tested, resulting in a response of 32 % for $V = + 9 \text{ V}$ and 49 % for $V = + 0.1 \text{ V}$. Given that, smaller values of applied voltage improved our sensor's response.

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xii
Capítulo 1 - Introdução	16
1.1 Objetivos	21
Capítulo 2 – Fundamentos Teóricos	22
2.1 Estrutura de bandas e nanofio de SnO ₂	22
2.2 Junção Metal-Semicondutor	24
2.3 Transistor de efeito de Campo	29
2.3.1 Modelo Linear e modelo quadrático para MOSFET	31
2.3.2 Modelo para nanofios	33
2.4 Fotodetector: os mecanismos de Geração e recombinação	35
2.5 Mecanismos	38
Capítulo 3 – Materiais e métodos	42
3.1 Síntese dos nanofios de SnO ₂	42
3.2 Caracterização estrutural	44
3.3 Microscopia eletrônica	44
3.4 Processo de fabricação dos dispositivos	44
3.5 Caracterização Elétrica: dispositivos sensores	48
Capítulo 4 – Resultados e discussões	51
4.1 Caracterização estrutural e morfológica	51
4.2 Caracterização elétrica	53
4.2.1 Dispositivo com a rede de nanofios de SnO ₂ – Arquitetura MSM	54
4.2.2 Dispositivo com um único nanofio de SnO ₂ – NWFET	55
4.2.3 Fotodetector	59
4.2.4 Sensor e detecção de Acetona	67
Conclusões	75
Referências	78

Lista de Figuras

- Figura 1: (a) Comparação entre os vários tipos de óxidos metálicos que podem ser aplicados como sensores de gás. Retirado de [9]; (b) Número de publicações na área de nanofios e nanofios como sensores. Retirado de [16].17
- Figura 2: (a) Estrutura cristalina convencional do SnO₂, em vermelho átomos de oxigênio e azul átomos de Estanho[32]; (b) Diagrama de bandas para o SnO₂. Retirado de[32]. ..22
- Figura 3: Diagramas de bandas para uma junção metal-semicondutor. O metal é caracterizado pela função trabalho (ϕ_m) e o semicondutor pela função trabalho do semicondutor (ϕ_s) e a afinidade eletrônica (χ_s). (a) Antes do contato as energias de Fermi do metal (E_{Fm}) e do semicondutor (E_{Fs}) estão desalinhadas; (b) Depois do contato as energias de Fermi dos dois materiais estão alinhadas.26
- Figura 4: Diagrama de bandas de energia (a) Superfície livre correspondendo ao nível de neutralidade de cargas; (b) A superfície e negativamente; (c) Superfície preenchida positivamente. Adaptado de [49].28
- Figura 5: Diagrama de bandas de energia para a nova configuração da interface metal semicondutor. (a) No metal não há modificação e no semicondutor do tipo-n o aparecimento do nível de neutralidade de cargas (ϕ_{CNLS}) estes estão isolados; (b) A nova formação da barreira Schottky (eV_{bi}) após a transferência dos elétrons. Adaptado de [49].29
- Figura 6: (a) Principais componetes de um MOSFET; (b)Tensão aplicada nos terminais fonte-dreno, dependendo da tensão aplicada na porta teremos o pinch-off. Adaptado de [50].30
- Figura 7: Curvas características de um MOSFET: (a) Curva de transferência; (b) Curva característica. Retirado de [50].32
- Figura 8: Representação de um FET com um único nanofio de SnO₂ com (a) na configuração de medidas; (b) Em uma secção transversal, em que h é a espessura do SiO₂, 2R representa o diâmetro do NW e L o comprimento do canal. A Energia de Fermi (E_F), a variável de potencial do oxido (V_{ox}) e o potencial no gate (V_G), retirado de [53].34
- Figura 9: Estrutura de bandas de um semicondutor que ilustra a excitação de cargas (a) Gap direto; (b) Gap indireto e a seta azul indica a absorção óptica. Adaptado de [54]. ..36
- Figura 10: Os processos básicos de transições envolvendo o nível de armadilhamento (a) Elétron capturado; (b) Elétron emitido; (c) Buraco capturado; (d) Buraco emitido.36

Figura 11: (a) Esquema de uma superfície carregada negativamente, a camada de Stern (sólido), Plano de exterior de Helmholtz – OPH (pontilhado) e o comprimento de Debye (traços); (b) Concentração de íons em função da distância.	39
Figura 12: (a) Adsorção de Oxigênios (O_{2ADS}) na superfície do nanofio e região de depleção com seu potencial inicial V_1 ; (b) Gás redutor atuando nos Oxigênios adsorvidos e a modificação da região de depleção para o potencial V_2	40
Figura 131: (a) Esquema do reator utilizado e configuração de montagem da posição do cadinho e do fluxo de gás para o crescimento dos nanofios de SnO_2 [59]; (b) Cadinho com o substratos antes e depois da síntese.	43
Figura 14: (a) Sensor de luz UV com a arquitetura MSM; (b) Rede de nanofios de SnO_2 e a tinta prata como contato elétrico, destacando a adesão da tinta com a rede de nanofios [60-61].	45
Figura 15: (a) Substrato com o back-gate para a construção do transistor; (b) Técnica de spin-coating aplicada no substrato.	46
Figura 16: Escolha dos nanofios para construção do transistor de efeito de campo (a) Esquema de como os nanofios espalham-se no substrato e na parte; (b) Imagem real de vários dispositivos.	46
Figura 17: Passo-a-passo do processo de fotolitografia (a) A escolha do nanofios; (b) Deposição do fotoresiste; (c) Exposição da luz UV; (d) Desenvolvimento do padrão; (e) Evaporação do contato; (f) Lift-off.	47
Figura 18: (a) Dispositivo com a arquitetura MSM para qual foi usado o Keithley 6517-B para realização dos experimentos; (b) Dispositivo NWFET: neste caso foram utilizados um eletrômetro Keithley 6517-B e uma fonte SMU Keithley 2400 C.	48
Figura 19: Esquema ilustrativo da configuração usada para a detecção da acetona.	49
Figura 20: Padrão de raio-X dos nanofios de SnO_2 e os picos relativos aos planos cristalinos da estrutura do tipo rutila.	52
Figura 21: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanofios de SnO_2 em (a) 100 μm ; (b) 10 μm ; (c) 1 μm	52
Figura 22: (a) Imagens de MET para um nanofios de SnO_2 ; (b) Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, conjuntos de planos com espaçamento de 2.64 Å ; (c) Transformada de Fourier correspondente a fase rutila do SnO_2 correspondente aos planos (101) e (200).	53
Figura 23: Curva de corrente-tensão para uma rede de nanofios de SnO_2 (a) Condição de escuro; (b) Submetido a dois tipos de iluminações: ultravioleta (UV) e visível (VIS).	54

Figura 24: Caracterização do transistor de efeito de campo utilizando apenas um único nanofio de SnO ₂ em (a) Curva característica; (b) Curva de transferência e, no detalhe, o ajuste linear para encontrar a tensão de limiar.	56
Figura 25: Curvas de I _{DS} -V _G para o NWFET sob iluminação UV (azul) e VIS (vermelho) em (a) Curva de característica; (b) Curva de transferência; Ajuste linear (c) V _{DS} = +1V; (d) V _{DS} = - 1 V.	58
Figura 26: Medida de corrente-tempo normalizada pela corrente de OFF, com pulsos de 300 s. Em azul excitação com luz UV e em vermelho luz VIS.	60
Figura 27: Os ajustes do tempo de resposta (τ_r) e o múltiplos decaimentos (τ_1 e τ_2) (a) Para a luz UV; (b) para a luz VIS.	62
Figura 28: Corrente em função do tempo para o NWFET com pulsos de 30 s em (a) Iluminação UV; (b) Iluminação VIS.	63
Figura 29: Corrente normalizada em função do tempo e ajustes dos tempos de resposta e recuperação, para o transistor de efeito de campo utilizando um nanofio de SnO ₂	65
Figura 30: Características corrente-tensão na condição ambiente (vermelho) e na condição de fluxo de nitrogênio.	67
Figura 31: Resposta elétrica do sensor para a concentração de (a) 50 ppm ; (c) 970 ppm. Resultados após a subtração da variação da corrente ($\Delta I/I_{N_2}$) e da linha de base em (b) 50 ppm ; (d) 970 ppm, medidas realizadas na temperatura ambiente.	69
Figura 32: Resposta do sensor (S) em função do tempo, para 5 valores diferentes da concentração do vapor de acetona.	70
Figura 33: (a) Corrente em função do tempo como obtidos; (b) Comparação da resposta do sensor em função do tempo para os valores de 0.1 V, 0.5 V, 1 V, 3 V, 6 V e 9 V na temperatura ambiente.	71
Figura 34: (a) Ajuste da Corrente normalizada em função do tempo para encontrar o tempo de subida (τ_R) e descida (τ_D) do sensor de acetona para V = +0.5 V; (b) Valores estimados dos tempos de subida (verde) e descida (vermelho) para as diferentes voltagens usadas.	72

Lista de Tabelas

Tabela 1: Comparação da mobilidade e densidade de cargas em NWFET de SnO ₂	57
Tabela 2: Comparação entre os fotodetectores de luz UV.	66
Tabela 3: Comparação entre os sensores na detecção de acetona.	73

Capítulo 1 - Introdução

O controle e desenvolvimento de materiais semicondutores é fundamental, pois em escala nanométrica tornam-se indispensáveis para inovações tecnológicas. A nanotecnologia pode abranger várias áreas de conhecimento, por exemplo, a construção de biosensores portáteis - facilmente acoplados a celulares - diodos emissores de luz (LED – *Light Emitting Diode*), células solares e, mais recentemente, computação quântica [1-4]. Nos últimos 50 anos, a demanda e necessidade por tal tecnologia se tornou essencial, e a busca por desenvolvimento tecnológico em eletrônica e o progresso das técnicas de crescimento de nanocristais e microfabricação expandiram se tornando um campo de estudo necessário.

Diversos materiais semicondutores inorgânicos clássicos como Germânio (Ge), Silício (Si), Fosfeto de Índio (InP), Arsenieto de Gálio (GaAs) e vários outros, são corriqueiramente construídos na forma nanométrica [5-8]. Outra classe de semicondutores, são os Óxidos Transparente Condutores (TCOs – *Transparent Conductor Oxides*) que são muito versáteis devido a transparência a luz visível, alta transmitância e uma ampla gama de valores de resistência intrínseca (10^{-3} à 10^6 Ω .cm). Os TCOs ou os semicondutores de óxido metálico são materiais que possuem um largo *gap* de energia (2.7 à 5.93 eV) e também a sua estrutura de bandas está relacionada com os orbitais eletrônicos do metal e do oxigênio que compõem a sua estrutura [9][16].

A Figura 1(a) mostra uma variedade desses óxidos semicondutores estudados nos últimos anos e um dos mais utilizados dentre eles é o Dióxido de Estanho (SnO_2) com quase 35 % das pesquisas focada como sensor e em segundo o óxido de Zinco (ZnO) [9]. O SnO_2 tem se destacado entre os óxidos metálicos semicondutores devido ao estado de oxidação mais estável quimicamente e termicamente. O SnO_2 ocupa também uma posição muito versátil por causa do seu estado de valência e da presença de defeitos característicos formados pelas vacâncias de oxigênio. Além disso, a existência de um caráter redox inerte faz com que ele desempenhe um papel importante em fotocatalise [10].

Dentre os nanomateriais, os sistemas unidimensionais (1D) vêm sendo fortemente investigados. O formato unidimensional é aquele que possui, por óbvio, uma das

dimensões muito maior que as outras duas. Essas nanoestruturas 1D são chamadas, em geral, de nanofios, nanotubos e nanofitas [11-15]. Devido a razão área/volume ser comparável ao comprimento de Debye, à alta cristalinidade e a reatividade química da superfície são as propriedades que tornam importantes para esses materiais, com características específicas para determinadas aplicações [9].

Na Figura 1 (b) pode ser visto o número de publicações relacionados aos nanofios de óxidos metálicos semicondutores e sua principal aplicação como sensor de gás/moléculas, desde 1997 até 2021 [16]. Esse crescimento no número de publicações relaciona-se à alta demanda de aplicações, tal como a detecção e monitoramento de diferentes espécies químicas. Apesar do esforço empregado para o avanço na produção de sensores baseados em nanofios de TCOs, ainda não há uma forte presença de dispositivos deste tipo no mercado quando em comparação com dispositivos baseados em estruturas de filmes finos. Há vários fatores que explicam essa condição, como as limitações práticas associadas aos métodos sínteses para produção em larga-escala, reprodutibilidade, estabilidade térmica e seletividade [17-20]. Do ponto de vista de pesquisa, a produção de nanofios é acessível em laboratórios de pesquisas.

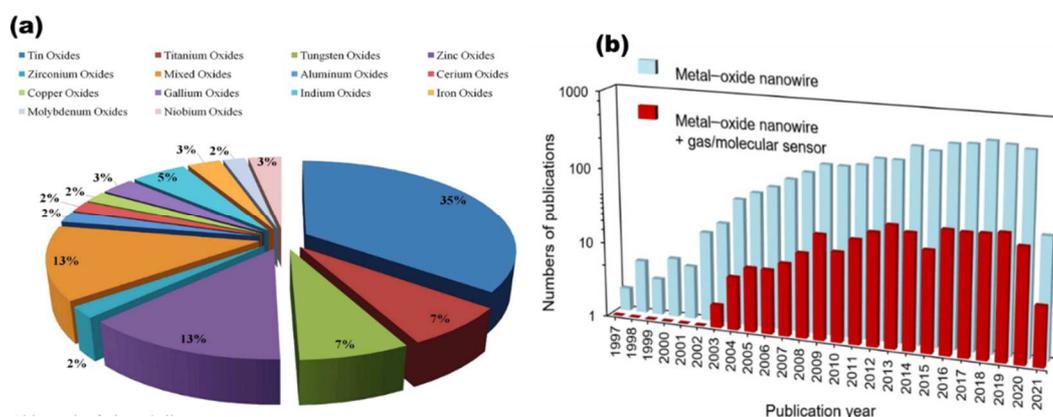


Figura 35: (a) Comparação entre os vários tipos de óxidos metálicos que podem ser aplicados como sensores de gás. Retirado de [9]; (b) Número de publicações na área de nanofios e nanofios como sensores. Retirado de [16].

Para o crescimento de estruturas 1D, ou seja, nanofios (NW - *Nanowire*), diferentes técnicas podem ser utilizadas: a epitaxia de feixe moleculares (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*); a deposição via laser pulsado (PLD – *Pulsed Laser Deposition*) [21,22] e outros métodos que têm como base a deposição de vapores químicos (CVD – *Chemical Vapor Deposition*). A última técnica, CVD, baseia-se no mecanismo conhecido

como VLS (Vapor-Líquido-Sólido) ou na sua variante VS (Vapor-Sólido), técnicas largamente utilizadas para obter alta qualidade cristalina. Com um reator - CVD e um bom controle de pressão e temperatura é possível obter nanofios de boa qualidade [14][23].

Transdutores que possuem TCOs na forma 1D como camada ativa podem ser construídos nas arquiteturas de diodo e transistor de efeito de campo (FET – *Field Effect Transistor*), estruturas que facilitam o acoplamento a circuitos integrados já existentes contribuindo ainda mais com desenvolvimento de dispositivos e sua integração com a tecnologia atual, pois a fácil integração e miniaturização trazem como um dos benefícios, um baixo custo de produção. Em particular, detecção de gases e luz representam uma rápida expansão na integração interdisciplinar que combina nanomateriais e nanociência com a eletrônica de circuitos integrados e, ao fazer isso, tem potencial para superar os desafios existentes no aprimoramento e desenvolvimento de sensores atualmente disponíveis assim como abrir novas fronteiras [16][20].

O primeiro sensor de gás utilizando de nanofios de SnO₂ foi descrito numa publicação de 2002 por E. Comini e colaboradores [24]. Nesse trabalho foram estudados os gases de etanol e NO₂ na concentração de 250 ppm e 0.5 ppm, respectivamente. Nesse estudo conseguiram um ótimo resultado com o sensor operando a 400° C. Em 2020 Jae-hum Kim *et al.* propuseram um melhoramento deste sensor, utilizando nanofios de SnO₂ via implantação iônica de antimônio (Sb) [25]. Nesse trabalho, observaram que ao aumentar a concentração de íon de Sb⁺⁵ a resposta do sensor aumentava em aproximadamente 100 vezes, quando comparado a amostra sem implantação e também analisaram o gás de NO₂ na concentração de 0.1 ppm com temperatura de operação em 300° C. Na detecção de espécies químicas na forma gasosa, os mecanismos que regem a operação do sensor estão ligados à adsorção e dessorção de moléculas de Oxigênio (O₂) na superfície. Se o gás alvo for um oxidante/redutor, esse irá reagir com o O₂ e conseqüentemente, vai alterar a distribuição de cargas na superfície do nanofio, alterando também a corrente elétrica no dispositivo, por exemplo.

Já o primeiro fotodetector que contem a rede de nanofios de SnO₂ foi construído em 2009 por Jyh-ming Wu e Cheng Kuo. Esse dispositivo mostrou-se altamente sensível à radiação UV de 375 nm além de apresentar uma alta estabilidade elétrica. O

dispositivo foi baseado em uma rede de nanofios e ainda mostrando o papel das junções nanofio-nanofio [26]. Em 2016 Shi Haiping *et al* propuseram um fotodetector de luz UV utilizando apenas um único nanofio de SnO₂, obtendo uma excelente detecção em 340 nm e com alta eficiência na separação de cargas na interface metal/SnO₂; além disso, devido à presença de níveis de energias localizados no *gap* do material, conseguiram também a detecção de comprimentos de onda na região de 700 nm [27]. Mais recente em 2019, Jianwei Yan *et al* construíram um fotodetector de alta performance utilizando apenas um único nanofio de SnO₂. Devido ao diâmetro do nanofio ser pequeno o *gap* de energia foi alterado (quantização) e o comprimento de onda de detecção foi de 275 nm (UV profundo). Para isso utilizaram uma técnica bastante avançada conhecida como pinça óptica, conseguindo um dispositivo altamente eficiente [28].

Todos os resultados da literatura descritos brevemente acima baseiam-se em uma propriedade fundamental que está relacionada à presença de estados de superfície, os quais permitem a alteração dos processos de transporte nas estruturas quando seu estado de carga (ocupado ou vazio) é alterado. Em trabalhos recentes, mostrou-se que a desordem superficial produzida durante a síntese dos nanofios nos sistemas baseados em óxidos condutores transparentes (devido às vacâncias de oxigênio ou dopagem) torna aleatório o potencial a que estão sujeitos os portadores próximos à superfície [29]. Cargas em nanofios podem então ser descritas como viajando em canais condutores internos que não são diretamente influenciados pelas superfícies de maneira similar ao que acontece em super-redes semicondutoras com flutuações aleatórias de periodicidade [30]. Como resultado da interação com o potencial aleatório das superfícies, os elétrons são “empurrados” para longe das bordas e a influência do espalhamento por bordas é reduzido. Dessa forma, o estado de cargas da superfície é determinante para a corrente elétrica percorrendo o nanofios e mais, esta desordem e a depleção associada são, na verdade, a base da operação dos sensores baseados em nanoestruturas.

A presente tese aborda em diferentes situações a utilização de nanofios de SnO₂ na fabricação de dispositivos sensores e o controle de suas propriedades. O trabalho está dividido da seguinte forma: No capítulo 2 serão apresentados a base teórica necessária para o estudo das propriedades básicas, tanto do material como dos dispositivos construídos (estrutura de bandas do SnO₂, junção metal-semicondutor,

características de um transistor de efeito de campo - FET). Já no capítulo 3 serão discutidos os métodos, com os quais, os nanofios de SnO₂ foram sintetizados, a construção dos dispositivos com redes de nanofios e transistores FET e ainda os procedimentos para a realização dos experimentos para detecção de gases. No capítulo 4, serão apresentados e discutidos os resultados: características estruturais e morfológicas dos nanofios, as características elétricas dos dispositivos realizados com redes de nanofios e também aqueles construídos na arquitetura de transistores. Em seguida serão discutidas as características dos fotodetectores desenvolvidos, sob iluminação de luz UV e visível (VIS) tanto usando redes de nanofios como na forma de transistores de efeito de campo (único nanofio). Por fim, serão apresentados os resultados utilizando dispositivos com redes de nanofios de SnO₂ atuando como sensores de acetona.

1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é contribuir para o estudo de sensores que utilizam nanofios de SnO₂ e explorar suas propriedades. Para isso, o desenvolvimento desse trabalho baseou-se na investigação das características de dispositivos construídos com nanofios de SnO₂ aplicados à operação de detecção de gases (acetona) e também de luz na faixa tanto do UV como visível. O estudo, desenvolvimento e a descrição desses dispositivos nos permitiu a investigação dos fundamentos de operação e dos mecanismos responsáveis pelo comportamento dos sensores e por consequência, dos nanofios quando sujeitos a diferentes excitações. Os objetivos específicos são:

1. Produzir nanofios de SnO₂, de forma controlada em pontos específicos de um dispositivo usando um processo de crescimento baseado em deposição de vapores químicos (CVD), em particular síntese pelo método VLS; estas regiões serão os meios ativos nas quais se dará a detecção de interesse; analisar as propriedades estruturais e morfológicas dos nanofios, tal como as técnicas: Difração de Raios-X e as microscopias eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET);

2. Estabelecer um protocolo e métodos de microfabricação para o desenvolvimento dos transdutores (nanofios) e dos dispositivos (sensores). O tipo de detecção esperado está ligado às alterações no estado de carga da superfície e dessa forma, construir fotodetectores e sensores de gás a partir de nanofios de SnO₂, e caracterizá-los.

3. Baseado nos métodos desenvolvidos anteriormente, produzir um transistor FET utilizando apenas um único nanofios de SnO₂ buscando subsídios para a descrição, entendimento e controle do comportamento do FET para aplicação como fotodetector em comparação como fotodetectores baseados em redes de nanofios.

Capítulo 2 - Fundamentos Teóricos

Nesse capítulo serão descritas e discutidas as propriedades básicas do SnO_2 , tal como estrutura de bandas, propriedades elétricas e sua aplicação como sensor. Será descrito também a formação das interfaces metal-semicondutor, fundamentais para a fabricação de qualquer dispositivo baseado em semicondutores. Uma rápida explicação sobre o funcionamento básico de um *MOSFET* e a diferença desse quando se comparado a um FET com um único nanofio também será apresentada. Por último, será discutido como opera um dispositivo fotodetector e os mecanismos para o sensoriamento de gases.

2.1 Estrutura de bandas e nanofio de SnO_2

O SnO_2 , na sua forma bulk, é um composto inorgânico produzido por uma reação de oxidação do metal Estanho (Sn) com o Oxigênio (O_2) do ambiente. A Figura 2 (a) apresenta a menor subdivisão da rede cristalina do SnO_2 , que é tetragonal do tipo rutila, no qual cada átomo de Sn está ligado com seis átomos de Oxigênio (O), representados por esferas em azul (vértices e no centro) e esferas vermelhas, respectivamente. O SnO_2 se encontra na classe dos TCOs, com absorção na faixa do ultravioleta (UV) e 97% de transparência na região do visível [31]; é classificado como um semicondutor do tipo-*n* com uma energia de *gap* direto de 3,6 eV. Apesar de seu *gap* ser consideravelmente largo (semicondutores típicos têm um *gap* tipicamente entre 1 e 3 eV), a sua resistência em função da temperatura o caracteriza como um semicondutor [32].

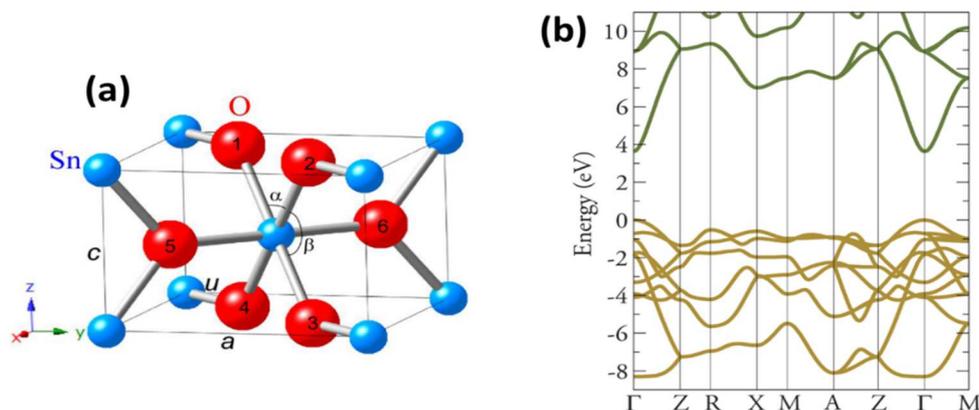


Figura 36: (a) Estrutura cristalina convencional do SnO_2 , em vermelho átomos de oxigênio e azul átomos de Estanho[32]; (b) Diagrama de bandas para o SnO_2 . Retirado de[32].

Analisando o diagrama de bandas da Figura 2 (b) para o SnO₂, obtido por cálculos via teoria do funcional de densidade (*DFT - Density Functional Theory*) [33], é possível notar que o *gap* é formado na região de alta simetria no ponto Γ , no qual o mínimo da Banda de Condução (BC) é formado pelos orbitais 5s do Sn e o máximo da Banda de Valência (BV) é formada pelos orbitais 2p do Oxigênio. No entanto, a estrutura de bandas é alterada quando a estrutura possui defeitos na rede, impurezas e não estequiometria. No processo de formação do SnO₂ surgem diversos defeitos intrínsecos. Tais defeitos podem agir como níveis doadores muito próximos da BC, que é o caso das vacâncias de Oxigênio, que podem introduzir níveis doadores dentro da energia de *gap* (E_g) como no caso de átomos de Sn intersticiais, conferindo um comportamento de um semicondutor extrínseco do tipo-*n*.

Para entender como a presença de defeitos na rede cristalina permite a coexistência de condutividade e transparência, Kiliç e Zunger [34] estudaram o sistema SnO₂, atribuindo a combinação dessas propriedades à presença e atuação de vacâncias de oxigênio. A geração de vacâncias de oxigênio pode ter como consequência e diferentes efeitos, dependendo do material. Em determinados sistemas, as vacâncias formam níveis não condutores, tanto em materiais isolantes (como no caso do SiO₂), quanto em materiais semicondutores (como no caso do GaAs). No entanto, vacâncias de oxigênio formam níveis condutores no SnO₂, já que este material tolera uma enorme concentração de defeitos intrínsecos - como as vacâncias. Esta tolerância estrutural é justificada pela multivalência do átomo de estanho, que varia de Sn²⁺ à Sn⁴⁺, proporcionando a natural não-estequiometria do material. A transparência pode ser explicada pela existência de níveis doadores de elétrons próximos à BC, formados pela grande concentração de vacâncias de oxigênio. Ainda que estes níveis produzam absorção na região do infravermelho, o *gap* permanece inalterado, isto é, o material continua opticamente transparente.

A condução elétrica do SnO₂ puro está relacionada a não-estequiometria do material, causada pela presença de vacâncias de oxigênio na rede cristalina. Este ponto foi observado em estudos com filmes finos de óxido de estanho, nos quais foi observado que a variação controlada da pressão parcial de oxigênio ocorre alterações em ordens de magnitude na condutividade de filmes de óxido de estanho [35]. O modelo de Kiliç e Zunger [34] é, na verdade, uma teoria para a coexistência de condutividade e

transparência e seus resultados são consistentes com estudos já realizados quanto ao modelo de vacâncias de oxigênio, além de mostrar que o estanho intersticial (Sn_i) e as vacâncias de oxigênio (V_o) são defeitos dominantes na estrutura do SnO_2 devido à 6 multivalência do estanho. Baseados nesta ideia, outros trabalhos realizaram a descrição teórica e experimental dos efeitos da adição de dopantes (como antimônio, flúor, índio entre outros) na estrutura cristalina do SnO_2 [36-40], levando a um aumento apreciável da condutividade elétrica sem prejudicar a transparência que permanece satisfatória [41].

Também temos a composição da superfície do SnO_2 , de modo que na terminação desse pode se ter estanho (Sn^{2+} à Sn^{4+}), oxigênio, a combinação desses ou mesmo algumas vacâncias. No caso do SnO_2 na forma *bulk* as superfícies podem exibir alguns planos já conhecidos: são eles, (110) que possui a menor energia de formação quando comparada aos planos (100), (101) e (001) [42]. Essas superfícies foram reconstruídas utilizando diferentes aproximações de funcionais em DFT, levando em conta o mesmo número de ligações Sn-O ou O-Sn, ao fazer isso descobriram que os átomos de Sn que estão na superfície podem atingir um estado de oxidação Sn^{2+} e conseqüentemente tal terminação satisfaz a outra valência do Sn, também chamada de autocompensada [43-44].

O plano (110) é o mais estudado no SnO_2 , do que os demais planos, pois os resultados teóricos são os que mais se aproximam dos dados experimentais, ou seja, é o que possui menos erros e desvios dos cálculos. A preparação da superfície (110) isolada no vácuo sempre resulta em uma superfície deficiente de oxigênio de forma que vários trabalhos se dedicaram em preparar uma superfície estequiométrica, em que as ligações estejam completas, para que isso ocorra deve se fazer tratamento térmico (900-1075 K) em altas pressões com gases oxidantes (O_2 ou NO_2) ou também exposto a plasma de oxigênio [45]. E. De Frésart e colaboradores mostram através de medidas de condutância elétrica que se as essas ligações não estiverem completas, ou deficiência de oxigênio a condutância aumenta em até 2 ordens de magnitude [46].

2.2 Junção Metal-Semicondutor

Para a confecção de dispositivos eletrônicos como proposto nessa tese, é fundamental a presença de contatos elétricos com o material ativo, o SnO_2 , tarefa normalmente realizada utilizando-se metais. O estudo da interface metal-semicondutor (MS) possibilita a descrição das propriedades apresentadas pelos dispositivos como também fornece meios para a descrição das propriedades do material semicondutor em si. Para descrever uma junção e suas propriedades, será utilizada uma junção metal-semicondutor do tipo- n .

Para tanto, podemos utilizar o diagrama de bandas como ferramenta para compreender os eventos que ocorrem em cada material, antes do contato e em contato. Na Figura 3 (a), temos alguns parâmetros que caracterizam o semicondutor, como a afinidade eletrônica (χ) – que é a diferença de energia do nível de vácuo com a energia da BC (E_c) – e a função trabalho do semicondutor (ϕ_s). Analogamente para o metal, temos a função trabalho (ϕ_m) que representa a energia necessária para um elétron tornar-se livre (ir da energia de Fermi (E_F) para o nível de vácuo).

Quando o semicondutor é colocado em contato com o metal, Figura 3 (b), ocorre um rearranjo dos níveis de energia na região da interface dos dois materiais, levando a uma nova configuração na estrutura de bandas. Primeiro, os elétrons migram do semicondutor para o metal, de forma que a junção encontre o equilíbrio de cargas. Desse modo, a migração dos elétrons do semicondutor para o metal aumenta o potencial positivo, diminuindo a energia de Fermi do semicondutor (E_{Fs}). Nessa nova condição de equilíbrio estabelecido pela reestruturação das bandas, uma região de cargas positivas (doadores ionizados) passará a existir do lado do semicondutor resultando em uma região de depleção (W) caracterizada pela falta de elétrons livres. Na interface, em função da redistribuição de cargas e energias, estabelece-se uma barreira de potencial para o fluxo de elétrons, caracterizada por ϕ_b , conhecida também como barreira Schottky [47]. A altura da barreira é dada por

$$e\phi_b = e\phi_m - e\chi_s. \quad (1)$$

Porém, os elétrons que saem do semicondutor em direção ao metal sentem uma barreira diferente que é dada por

$$eV_{bi} = -(e\phi_m - e\phi_s). \quad (2)$$

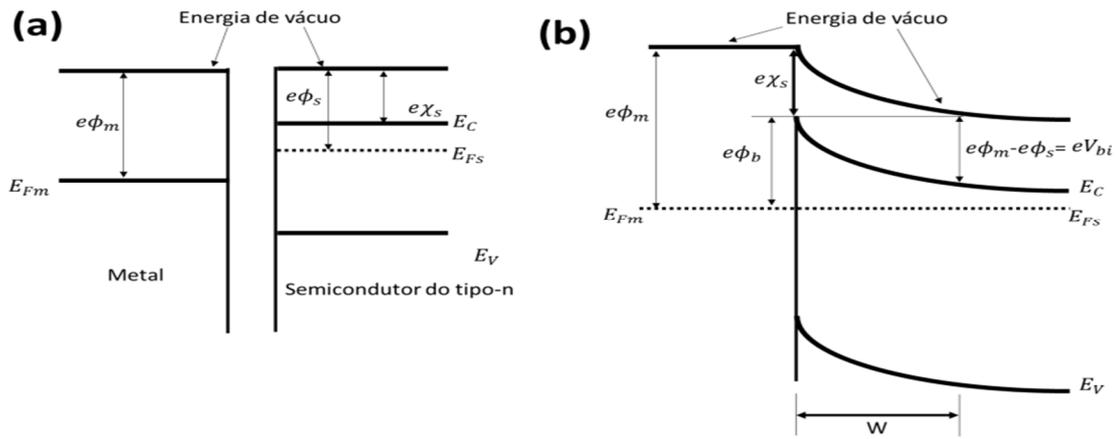


Figura 37: Diagramas de bandas para uma junção metal-semicondutor. O metal é caracterizado pela função trabalho (ϕ_m) e o semicondutor pela função trabalho do semicondutor (ϕ_s) e a afinidade eletrônica (χ_s). (a) Antes do contato as energias de Fermi do metal (E_{Fm}) e do semicondutor (E_{Fs}) estão desalinhadas; (b) Depois do contato as energias de Fermi dos dois materiais estão alinhadas.

A largura da região de depleção pode ser determinada na interface MS, na qual ao aplicar-se a Lei de Gauss, obtém-se o valor do campo elétrico. Dentro das condições de contorno em $0 < x < W$, temos:

$$W = \left[\frac{2\varepsilon(V_{bi}-V)}{eN_D} \right]^{1/2}, \quad (3)$$

em que V_{bi} é $V(W) - V(0)$ e ε é a permissividade elétrica.

Estabelecida uma barreira na interface MS, a corrente que atravessa a junção pode ser calculada levando-se em conta o fluxo de elétrons que atravessa a barreira em função do campo elétrico externo perpendicular à interface. Pode-se restringir o cálculo numa primeira aproximação a uma dimensão apenas a qual será a aquela de aplicação do campo (nesse caso é a direção z). Nas outras duas direções, considera-se os elétrons livres. A corrente do semicondutor para o metal pode ser escrita como

$$J_{S \rightarrow M} = e \sum n(E_n - E_C) v_z, \quad (4)$$

ou seja, a corrente é dada pelo número de elétrons numa energia E_n dentro da BC e multiplicada pela velocidade v_z . Como temos uma distribuição continua podemos escrever (4) como

$$J_z = -e \int v_z \frac{dN}{L^3}, \quad (5)$$

em que dN é densidade de estados 3D. Para os elétrons que estão na direção z , há uma energia mínima para que sejam ejetados do semiconductor em direção ao metal. Assim, a energia cinética mínima e consequentemente o estado k mínimo serão

$$\frac{\hbar^2 k_{min}^2}{2m^*} = eV_{bi} \rightarrow k_{min} = \sqrt{eV_{bi} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)}, \quad (6)$$

e dessa forma a velocidade mínima será

$$v_z = \frac{\hbar k_{min}}{m^*}, \quad (7)$$

o elemento dN pode ser escrito como

$$dN = 2 \frac{L^3}{(2\pi)^3} e^{-\frac{(E_n - E_F)}{k_B T}} dk_x dk_y dk_z, \quad (8)$$

levando em conta a condição de um semiconductor não-degenerado. Substituindo na equação (5):

$$J_z = -\frac{2e}{(2\pi)^3} e^{-\left(\frac{E_x + E_y + E_z}{k_B T}\right)} e^{\frac{E_c}{k_B T}} e^{-\left(\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right)} \times \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hbar k_z}{m^*} dk_z. \quad (9)$$

Resolvendo as integrais separadas

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk_x = \int_{-\infty}^{\infty} dk_y = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^* k_B T}\right)} dk_x = \frac{\sqrt{2m^* k_B T}}{\hbar} \quad (10)$$

$$\int_{k_{min}}^{\infty} e^{-\left(\frac{\hbar^2 k_z^2}{k_B T}\right)} \frac{\hbar k_z}{m^*} dk_z = \frac{k_B T}{\hbar} e^{-\left(\frac{eV_{bi}}{k_B T}\right)}, \quad (11)$$

e substituindo os resultados das equações (10) e (11) em J_z :

$$J_z = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} e m^* k_B^2 T^2 e^{-\left(\frac{-eV_{bi} + E_c - E_F}{k_B T}\right)} = A^* T^2 e^{-\left(\frac{-e\phi_b}{k_B T}\right)} = J_{S \rightarrow M}(V = 0). \quad (12)$$

Aqui, A^* é a constante de Richardson.

Aplicando um potencial externo (V), J_z pode ser escrita como

$$J_z = A^* T^2 e^{-\left(\frac{-eV_{bi}}{k_B T}\right)} e^{-\left(\frac{eV}{k_B T}\right)} \text{ ou } J_{S \rightarrow M}(V) = J_{S \rightarrow M}(V = 0) e^{-\left(\frac{eV}{k_B T}\right)}, \quad (13)$$

enquanto que a corrente do metal para o semiconductor permanece inalterada (a barreira Schottky não depende do campo elétrico)

$$J(V) = J_{S \rightarrow M}(V) - J_{M \rightarrow S}(V) \quad (14)$$

$$= A^* T^2 e^{-\left(\frac{-q\phi_b}{k_B T}\right)} \left[e^{-\left(\frac{eV}{k_B T}\right)} - 1 \right]. \quad (15)$$

A equação (15) é conhecida como corrente termiônica. Além do mais pode se inserir o fator de idealidade (n), de forma que o termo exponencial se torna $n(eV/k_B T)$. O n geralmente varia entre 1 e 2. Se n for igual a 1 temos o caso do diodo ideal, se for diferente de 1 a junção possui imperfeições.

De modo geral, os valores de barreiras obtidos ajustando a equação (15) aos dados experimentais segue o modelo apresentado, entretanto o que deve ser levado em conta é que a altura de barreira não depende mais da diferença entre a função trabalho do metal e da afinidade eletrônica do semiconductor e sim dos estados de superfície. Com a formação da junção MS, o equilíbrio de cargas é um pouco mais complexo que o proposto anteriormente e novas contribuições devem ser levadas em conta, como sugerido por Bardeen [48]. A conservação da carga é dada por

$$Q_M + Q_S + Q_{SS} = 0, \quad (16)$$

onde Q_{SS} é a carga dos estados de superfície – uma espécie de “folha de cargas” posicionada na interface – Q_S é a carga no semiconductor e Q_M é a carga no metal.

Sendo assim, na superfície do semiconductor vai existir o nível de neutralidade de carga (*Charge Neutrality Level Semiconductor* - E_{CNLS}), que surge devido ao estado de carga dos estados de superfície (Figura 4 (a)). Isso ocorre, em virtude dos materiais não serem infinitos e em suas bordas existirem ligações incompletas de átomos que dão origem a novos níveis. Os estados de superfície caracterizados por energias maiores que o topo da BV podem se tornar carregados e o nível E_{CNLS} requer a existencia de região de depleção na superfície. Se esses estados forem preenchidos negativamente, uma curvatura positiva da estrutura de banda Figura 4 (b) será observada. Caso for preenchida positivamente, a curvatura será negativa no semiconductor Figura 4 (c). Essa interpretação da estrutura de bandas é muito importante, pois mostra que a física no material *bulk* e na superfície são diferentes e podem ser tratadas separadamente [49]. Aliás, para sensores de luz, gás ou biológicos, que dependem fundamentalmente da superfície para detecção, um conhecimento mais aprofundado se torna necessário.

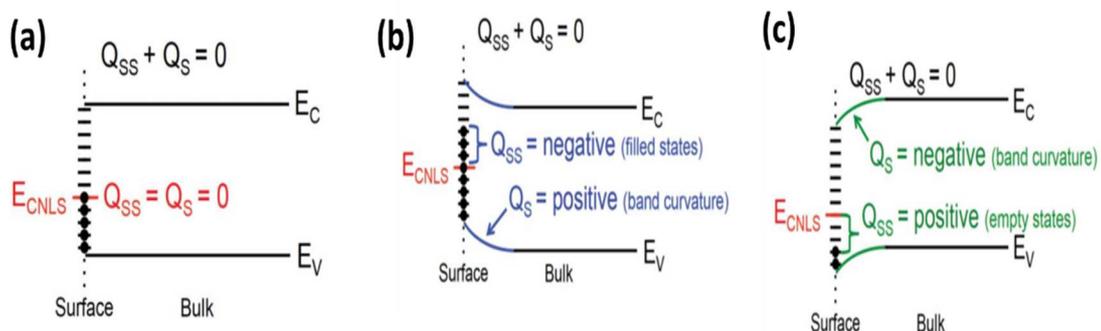


Figura 38: Diagrama de bandas de energia (a) Superfície livre correspondendo ao nível de neutralidade de cargas; (b) A superfície e negativamente; (c) Superfície preenchida positivamente. Adaptado de [49].

Com essa distribuição adicional de cargas na superfície, a interface MS deve ser tratada de forma um pouco diferente do caso em que se levou em conta somente as propriedades do *bulk*. Na Figura 5 (a), podemos observar que o metal continua com as mesmas considerações da Figura 4 (a); no semiconductor por outro lado, teremos os mesmos parâmetros do *bulk* mais um nível adicional: a função trabalho da superfície (Φ_{CNLS}). Se eles estiverem a uma distancia suficientemente próximas, poderá ocorrer a transferência de elétrons do semiconductor para o metal (seta preta na Fig. 5 (a)). No entanto, como a energia de Fermi do metal é mais alta que o nível E_{CNLS} , a transferência de carga se dá do metal para esse nível (seta azul na Fig. 5 (a)).

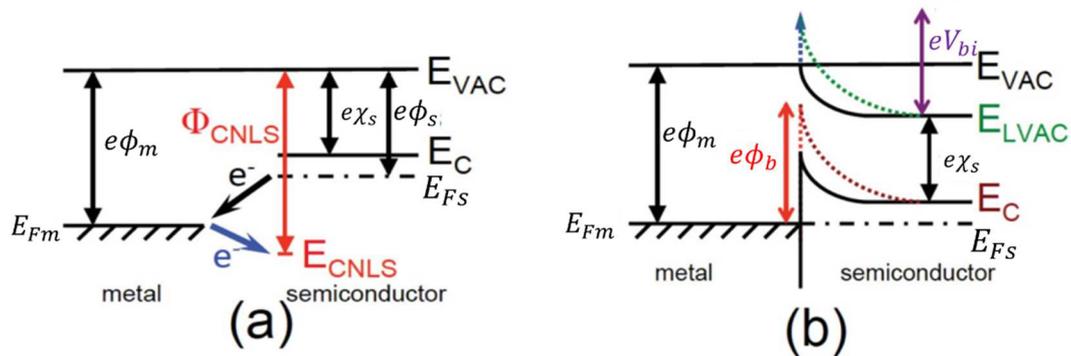


Figura 39: Diagrama de bandas de energia para a nova configuração da interface metal semiconductor. (a) No metal não há modificação e no semiconductor há o aparecimento do nível de neutralidade de cargas (ϕ_{CNLS}) quando estes estão isolados; (b) A nova formação da barreira Schottky (eV_{bi}) após a transferência dos elétrons. Adaptado de [49].

Quando a interface está em equilíbrio, pode-se observar a nova forma da região de depleção em função da existência do nível E_{CNLS} , Figura 5 (b). Note que a linha tracejada corresponde à nova distribuição de carga. Quando as cargas se acumulam na superfície do metal, então uma quantidade de cargas de sinal oposto deve existir no semiconductor. Isso dá origem à região de depleção e faz com que a BC e o nível E_{CNLS} se alterem do lado do semiconductor, levando a uma nova altura de barreira ($e\phi_b$ da Fig. 5 (b)).

2.3 Transistores de efeito de campo

Um transistor de efeito de campo é um dispositivo de três terminais, nos quais dois deles (fonte e dreno) têm acesso ao canal que transporta a corrente; o terceiro terminal (porta) atua como um controlador de fluxo de cargas, de tal forma que, com

uma tensão aplicada a este terminal seja possível controlar a corrente entre os outros dois terminais.

A classe de transistores de efeito de campo a ser estudada neste trabalho é o *MOSFET* (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*). Na Figura 6 (a), temos um exemplo de um *MOSFET* de canal n. Em sua estrutura, vê-se o substrato do tipo-p (com conexão de aterramento, SS), os terminais de fonte (S - *Source*) e de dreno (D - *Drain*), que são as regiões dopadas do tipo-n ligadas aos contatos elétricos metálicos. Também é possível observar que não existe um canal ligando diretamente as duas regiões dopadas tipo-n. Há ainda uma camada dielétrica de SiO₂, que está presente para isolar o contato de porta (G - *Gate*) da região ativa entre o dreno e a fonte.

Uma das maneiras de entender os modos de operação do *MOSFET* é ao aplicar uma tensão nos terminais fonte-dreno, mantendo V_{GS} igual a zero, em que a corrente no dreno (I_D) será nula. Não existe corrente pois não há um caminho conectando os portadores (elétrons) do dreno e da fonte. Ainda com $V_{DS} > 0$ V e $V_{GS} = 0$ V há, na verdade, duas junções p-n reversamente polarizadas (terminal positivo ligado em n) entre as regiões dopadas do tipo-n e o substrato, que se opõem a qualquer fluxo significativo entre o dreno e a fonte (à medida que progride o processo de difusão dos elétrons e das buracos na interface, teremos a formação da região de depleção). Ainda na Figura 6 (a), um sistema de coordenadas foi utilizado para facilitar o cálculo da corrente: na coordenada x está representada a tensão relativa à direção da fonte-dreno e na coordenada y, a tensão relativa à porta.

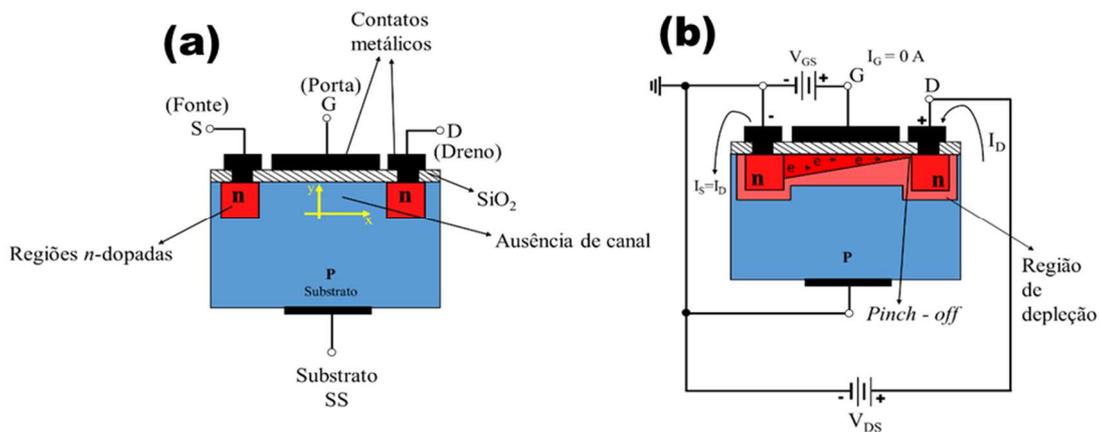


Figura 40: (a) Principais componentes de um MOSFET; (b) Tensão aplicada nos terminais fonte-dreno, dependendo da tensão aplicada na porta teremos o pinch-off. Adaptado de [50].

Na condição $V_{DS} = 0 \text{ V}$ e $V_{GS} > 0 \text{ V}$, quando temos uma tensão positiva relativamente pequena aplicada, podemos notar no diagrama de banda de energias a curvatura das bandas do semiconductor do tipo- p (substrato), de forma a depletar os portadores majoritários (buracos). Com o aumento contínuo da tensão, a banda continuará se encurvando de modo que o número de elétrons (cargas minoritárias) na superfície passe a ser maior que os buracos, levando a uma inversão da carga superficial. Nessa configuração, podemos observar que o aparecimento dos portadores provém de uma tensão perpendicular à região do canal.

Na Figura 6 (b), tanto V_{DS} como V_{GS} são tensões positivas e nessa situação na qual o campo elétrico externo pode fazer com que os buracos sejam repelidos, deixando a região SiO_2 /substrato e penetrando até camadas mais profundas, resultando em uma região livre de buracos próximo à interface. Conforme se aumenta o valor de V_{GS} , a concentração de elétrons próximo a superfície do SiO_2 aumenta até um nível em que a região induzida tipo- n possa suportar um fluxo mensurável de corrente entre o dreno e a fonte [50]. O valor atingido por V_{GS} que produz um aumento expressivo da corrente é chamado de tensão de limiar (V_{th} - *threshold voltage*).

Quando o V_{GS} é maior que V_{th} , o valor de I_D cresce, já que o número de portadores livres aumenta no canal. Entretanto, se mantivermos V_{GS} constante e aumentarmos o valor de V_{DS} , I_D alcançará o valor de saturação, e ocorrerá o processo de *pinch-off*, que impulsiona o canal a ficar mais estreito próximo ao dreno, como mostrado na Figura 6 (b). Em outras palavras, qualquer aumento adicional de V_{DS} , estando fixo V_{GS} , não afetará o nível de saturação I_D até que as condições de ruptura sejam alcançadas [50].

2.3.1 Modelo Linear e modelo quadrático para MOSFET

Na Figura 7, um comportamento típico da I_D para um *MOSFET* é apresentado, em que temos a curva de transferência Figura 7 (a) e a curva característica Figura 7 (b). Como dito anteriormente, quando V_{GS} é maior que V_{th} , a corrente começa a aumentar. Sendo assim, na curva característica a I_D aumenta linearmente e a descrição utilizada para essa região é a relação a seguir

$$I_D = -\frac{Q_{inv}WL}{t_r}, \quad (17)$$

em que Q_{inv} é a densidade de cargas devido a cargas na camada de inversão, W é a largura do gate, L é o comprimento e t_r tempo de transiente da carga sair da fonte e ir para o dreno. Com relação ao último, podemos afirmar que ele é constante de forma que

$$t_r = \frac{L}{V}. \quad (18)$$

Mas, lembrando que a velocidade está relacionada com mobilidade,

$$V = \mu E, V_{DS} = EL \rightarrow V = \mu \frac{V_{DS}}{L}, \quad (19)$$

e substituindo (18) em (19) obtemos

$$t_r = \frac{L^2}{\mu V_{DS}}, \quad (20)$$

e finalmente,

$$I_D = -\frac{Q_{inv}W\mu V_{DS}}{L}. \quad (21)$$

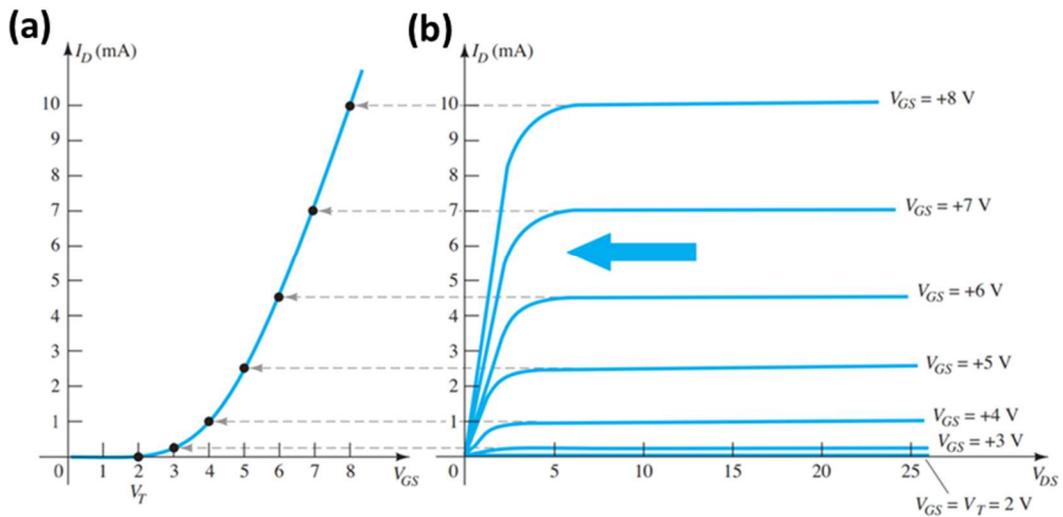


Figura 41: Curvas características de um MOSFET: (a) Curva de transferência; (b) Curva característica. Retirado de [50].

Relacionando a capacitância do óxido (C_{ox}) com a Q_{inv} , relação que surge devido à capacitância do isolante e da região de depleção do semiconductor estarem acopladas em série, temos

$$Q_{inv} = -C_{ox}(V_{GS} - V_{th}), \text{ para } V_{GS} > V_{th}. \quad (22)$$

Portanto, a I_D pode ser escrita como

$$I_D = \frac{C_{ox}(V_{GS} - V_{th})W\mu V_{DS}}{L}. \quad (23)$$

Na expressão (23) temos a I_D que cresce de forma linear com o aumento de V_{DS} com a inclinação dependente de V_{GS} . Nessas condições, o modo de operação do *MOSFET* no regime linear pode ser visto na Figura 7.

No modelo quadrático, as considerações são quase as mesmas do modelo linear, porém, leva-se em conta a aproximação de potencial gradual, de maneira que a equação que define a corrente de dreno se torna

$$I_D = -\frac{Q_{inv}WL}{t_r} = -Q_{inv}WV, \quad (24)$$

e reescrevendo Q_{inv} e C_{ox} pode-se calcular a carga na região de inversão:

$$Q_{inv} = -C_{ox}(V_{GS} - V_{th} - V(y)) \text{ e } V = \mu E = \mu \frac{dV(y)}{dy}. \quad (25)$$

Note que há uma dependência com o eixo y para a carga na região de inversão.

Substituindo na eq. (23) e integrando a I_D é finalmente escrita como:

$$I_D = \frac{C_{ox}W\mu}{L} \left[(V_{GS} - V_{th})V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right]. \quad (26)$$

A principal diferença entre o modelo quadrático e o modelo linear, pode ser vista comparando as equações (23) e (26). A aproximação é feita de forma que o campo elétrico transversal (x) é muito maior que o campo elétrico longitudinal (y), de modo que consideramos o eixo y o eixo na qual irá ocorrer a região de inversão [51].

A partir do modelo quadrático podemos calcular a transcondutância (g_m), que é definida como

$$g_m = \frac{dI_D}{dV_{GS}} = \frac{C_{ox}W\mu}{L} (V_{GS} - V_{th}), \quad (27)$$

indispensável para o cálculo de mobilidade, através de medidas experimentais. Além do mais, para se estimar a mobilidade é indispensável que a corrente de dreno esteja na região linear (menor que valores da região de saturação da corrente de dreno), pois é nessa condição que o canal está formado permitindo o fluxo de corrente entre os terminais fonte e dreno.

2.3.2 Modelo para nanofios

Diferente do *MOSFET* mostrado na Figura 6 (b), o *FET* com nanofio (*Nanowire field effect transistor* - *NWFET*) possui algumas mudanças, tanto na arquitetura como em parâmetros geométricos, os quais fazem toda diferença para a compreensão de um

NWFET [52]. O *NWFET* é distinto, tanto na posição do contato *gate* quanto na formação do canal, quando comparado com o *MOSFET* pois, nesse caso o nanofio já é o canal que transporta a corrente enquanto o *gate* se encontra definido na parte inferior do substrato (*back-gate*) após uma camada isolante que separa ambos (nanofio e substrato), como mostrado na Figura 8 (a).

Devido a essa configuração, ou seja, metal-substrato(Si)-óxido(SiO₂)-nanofio (Figura 8 (b)) a capacitância do óxido (C_{ox}) está em serie com a capacitância do NW (C_{NW}). Sendo assim a C_{ox} pode ser escrita da seguinte forma

$$C_{ox} = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon}{\ln\left(\frac{2(h+r)}{r}\right)} \quad (28)$$

sendo h é a espessura do óxido, r é o raio do NW, ϵ é a constante dielétrica do óxido de silício. A equação (28) surge a partir da consideração de um fio metálico estar a uma distância h a partir de uma superfície plana carregada.

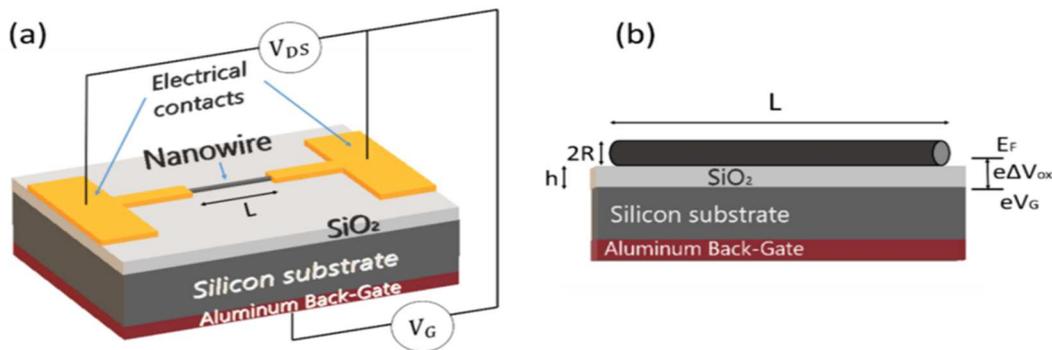


Figura 8: Representação de um FET com um único nanofio de SnO₂ com (a) na configuração de medidas; (b) Em uma seção transversal, sendo h a espessura do SiO₂, $2R$ representa o diâmetro do NW e L o comprimento do canal. A Energia de Fermi (E_F), a variável de potencial do oxido (V_{ox}) e o potencial no gate (V_G), são também apresentados. Retirado de [53].

Para calcular a mobilidade relacionada a essa geometria do *NWFET* e *back-gate*, é necessário que se considerem alguns aspectos. A condutância, G , para o transporte difusivo pode ser escrita como

$$G_{NW} = e \frac{n\mu}{L} \quad (29)$$

com e sendo a carga do eletron, μ a mobilidade eletrônica, n o numero de portadores e L o comprimento do nanofios.

A resistência total do dispositivo é caracterizada pela soma da resistência do canal ($1/G_{NW}$), resistência quântica ($h/4e^2$) e a resistência de contato (R_c). Considerando o regime linear, é possível calcular a inclinação como

$$\frac{dG}{dV_G} = \frac{e\mu}{L} \frac{dn}{dE_F} \frac{dE_F}{dV_G} \quad (30)$$

A queda de potencial no óxido pode ser escrita como a diferença entre a tensão de *gate* aplicada e a E_F dentro do nanofio, como

$$V_G - \frac{E_F}{e} = \Delta V_{ox} = \frac{Q_{inv}}{C_{ox}} \quad (31)$$

onde ΔV_{ox} é a variação do potencial dentro do óxido. Derivando a equação (31) em relação a E_F , reescrevendo os termos em função da $C_{NW} = e(dQ_{inv}/dE_F)$ e considerando a função distribuição de Fermi-Dirac como uma função degrau justamente no ponto E_F , a derivada pode ser escrita como $dn/dE_F = N(E_F)$. Inserindo na equação (30) obtém-se

$$\frac{dG}{dV_G} = \frac{e^2\mu}{L} N(E_F) \left(1 + \frac{C_{NW}}{C_{ox}}\right)^{-1} \quad (32)$$

onde C_{NW} pode ser escrita como $e^2N(E_F)L$. Fazendo também uma consideração, $C_{ox} \ll C_{NW}$

$$\frac{dG}{dV_G} = \frac{\mu C_{ox} C_{NW}}{L^2 C_{ox} + C_{NW}} \sim \frac{\mu C_{ox}}{L^2} \quad (33)$$

Assim no regime linear a condutância pode ser expressa em termos da corrente que atravessa o canal (I_{DS}) sob V_{DS} constante, de tal maneira que

$$\frac{dI_{DS}}{dV_G} \sim \frac{\mu C_{ox}}{L^2} V_{DS} \quad (34)$$

Da equação (34) depreende-se que a mobilidade pode ser diretamente relacionada com a geometria do dispositivo, expressa em termos de L e C_{ox} .

2.4 Fotodetector: os mecanismos de Geração e recombinação

Fotodetectores são dispositivos capazes de realizar a detecção de luz e, nesse trabalho, o material fotosensível é o SnO₂. Essa funcionalidade se deve a luz incidente, de comprimento de onda específico, capaz de interagir com os estados eletrônicos separados por E_g do semiconductor, efeito que ocorre quando a energia do fóton é do mesmo valor ou maior que a E_g . Isso provoca uma transição eletrônica a partir da BV

para BC. Antes de discutirmos a operação do fotodetector, brevemente serão apresentados mecanismos físicos que possibilitam sua existência.

Na Figura 9, ilustra de forma simplificada o diagrama de bandas para o elétron (•) e buraco(○), que foi excitado pelo fóton. Em $k = 0$ temos duas parábolas representando a energia para elétrons e buracos cujos o mínimo e o máximo estão definidos na mesma posição do espaço k (Figura 9 (a)) enquanto que na Figura 9 (b) o mínimo da BC não está em $k = 0$. No primeiro caso o semiconductor é dito de *gap* direto e no outro caso, indireto. Se uma transição ocorrer (identificada pela seta azul na Figura 9 (a)), temos a criação do par elétron-buraco. Já para o caso onde as os níveis de energia E_C e E_V estão desalinhados, a transição é composta por mais um tipo de partícula – o fônon. Portanto $E_g = \hbar\omega_p - \hbar\omega_f$, em que ω_f é frequência de oscilação do fônon, Figura 9 (b) [54].

As transições mostradas na Figura 9 (a) e (b), são conhecidas como absorção óptica. Porém, se o elétron que foi fotoexcitado relaxar de forma a voltar para o nível de energia E_V , haverá emissão de luz. Esses processos são conhecidos como geração e recombinação, respectivamente. No entanto, pode existir níveis de energia dentro do *gap* e que tais níveis ocasionam transições mais complexas.

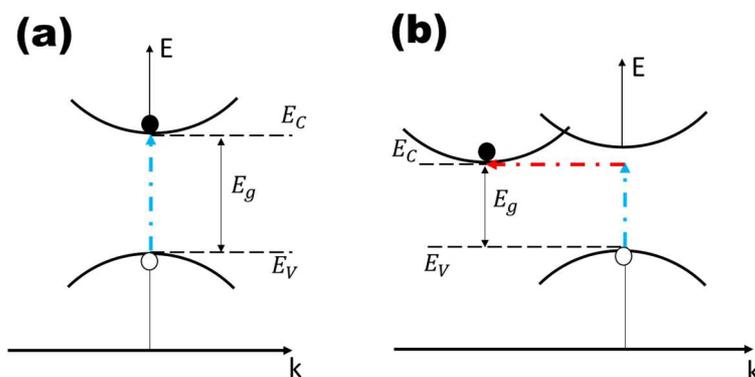


Figura 9: Estrutura de bandas de um semiconductor que ilustra a excitação de cargas (a) Gap direto; (b) Gap indireto e a seta azul indica a absorção óptica. Adaptado de [54].

Os processos de geração e recombinação de cargas podem ser descritos pelo modelo de Schokley-Read-Hall (SHR) [55-56]. Basicamente, as transições devido à excitação de luz são descritas a partir de um nível de energia de armadilha (E_T) que está dentro da E_g , como mostrado na Figura 10. Nessa Figura, o elétron (seta vermelha) pode decair do nível de energia E_C para o nível de energia E_T , uma vez que o nível de energia

de armadilha pode ter estados vazios para aceitar a carga, processo denominado como R_1 , Figura 10 (a). Se ele for emitido, agora partindo de nível de energia E_T para o nível de energia E_C , denominaremos o evento de R_2 , em outras palavras, o caso inverso do R_1 como mostrado na Figura 10 (b). De maneira análoga, o buraco (seta azul) da Figura 10 (c) sai do nível de energia E_T para o nível de energia E_V , denominado R_3 , enquanto que no processo inverso, Figura 10 (d), o buraco é emitido para o nível de energia E_T , a partir da BV é chamado de R_4 .

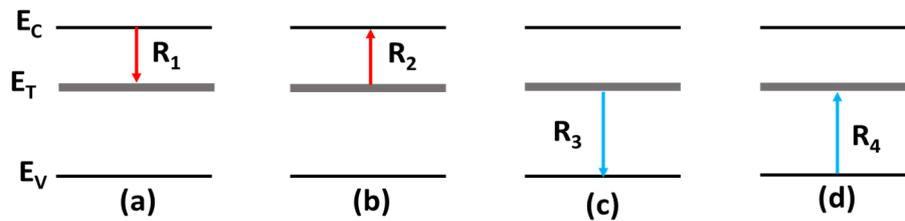


Figura 42: Os processos básicos de transições envolvendo o nível de armadilha (a) Elétron capturado; (b) Elétron emitido; (c) Buraco capturado; (d) Buraco emitido.

Analisando os processos e levando em conta a taxa de recombinação obtemos [55]

$$R_1 = v_{thn}\sigma_n n N_T (1 - f_T), \quad (35)$$

$$R_2 = l_n N_T f_T, \quad (36)$$

$$R_3 = v_{thp}\sigma_p p N_T f_T, \quad (37)$$

$$R_4 = l_p N_T (1 - f_T). \quad (38)$$

como pode ser visto, essas equações dependem: do número de elétrons ou buracos n e p , respectivamente; da densidade de ocupação do nível de armadilha N_T ; da velocidade térmica v_{th} ; dos coeficientes de captura σ e soltura l , em que os sub-índices n e p são para o elétron e o buraco, respectivamente; e a probabilidade de ocupação que é dada pela distribuição de Fermi-Dirac(f_T):

$$f_T = \frac{1}{1 + e^{(E_T - E_F)/k_B T}}. \quad (39)$$

Conforme previsto pela termodinâmica, um material em equilíbrio térmico tem a taxa de recombinação e geração constante de modo que a densidade de carga líquida permanece equilibrada, ou seja,

$$R_1 = R_2, \quad (40)$$

e substituindo (35) e (36) na equação (40), temos

$$l_n = v_{thn}\sigma_n n \left(\frac{1}{f_T} - 1 \right). \quad (41)$$

Na equação (41), conseguimos relacionar σ_n com l_n . Levando em conta que n está relacionado com a concentração de cargas de um semiconductor não degenerado, a equação (41) se torna

$$l_n = v_{thn} \sigma_n n_i e^{[E_T - E_i / k_B T]}, \quad (42)$$

e analogamente, para os buracos:

$$l_p = v_{thp} \sigma_p n_i e^{[E_i - E_T / k_B T]}. \quad (43)$$

Os processos de geração e recombinação são essenciais para compreender a operação de dispositivos fotodetectores, isto é, os mecanismos de fotodeteção. Tais mecanismos possuem uma dependência temporal, ou seja, um tempo característico em que as transições ocorrem, portanto, podendo ser colocado como

$$n(t) = n(0) e^{-t/\tau} \text{ onde } \tau = N_T v_{th} \sigma. \quad (44)$$

Basicamente, a física do fotodetector está relacionada com as taxas de geração/recombinação e o tempo de transição, explicados anteriormente. Sendo assim, alguns processos relacionados a transição banda-banda possuem tempos da ordem de *femto* até nano segundos, no entanto se houver níveis de armadilhamento ou algum tipo de defeito que possa contribuir no mecanismo de espalhamento, então o transporte é modificando, de maneira que o tempo de relaxação possa aumentar, com tempos muitos variados desde alguns segundos até dezenas de horas.

2.5 Mecanismos de Detecção de Gases

Uma superfície carregada exposta a um sistema gasoso ou líquido, em escala de dimensões atômicas ou moleculares, poderá interagir com o meio via forças de Van der Waals. Inicialmente, a densidade de carga superficial pode ser positiva ou negativa e é conhecida como camada de Stern [57], como visto na Figura 11 (a). Com relação ao tipo de ambiente que a superfície é exposta, essa deve conter íons (aníons ou cátions) carregados, que poderão responder à camada de Stern, resultando em interações eletrostáticas. Por exemplo, se a superfície for positiva o movimento dos aníons serão atrativos e dos cátions repulsivos, essas atividades dos íons ocorrem na chamada região de dupla camada elétrica difusa, fazendo com que na interface disponhamos de uma quantidade preferencial de íons.

Consideremos uma distribuição de contraíons na superfície, lembrando que existe um potencial químico (μ) associado aos íons, de forma que a equação de Poisson-Boltzmann possa ser escrita como

$$\mu = Zq\psi(x) + k_B T \log(\rho), \quad (45)$$

no qual ρ é a densidade de contraíons, q é a constante da carga, $\psi(x)$ é o potencial eletrostático ($E = -d\psi/dx$) dependente da distância (x), Z é a valência do contraíon, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. Se μ estiver em equilíbrio com relação a superfície, então $\Delta\mu = 0$ e podemos reescrever a equação (45) como

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{Zq\psi}{k_B T}}. \quad (46)$$

A equação (46) é conhecida como equação de Nernst, que associa a disposição de um número de contraíons com um potencial eletrostático (ψ) em função da distância de maneira que nos limites $x \rightarrow 0$ e $x \rightarrow \infty$, teremos $\rho \rightarrow \rho_0$ e $\rho \rightarrow 0$, respectivamente. A interpretação desses limites leva a concluir que, bem próximo da superfície teremos uma grande quantidade de contraíon se uma baixíssima ou nula quantidade em distância em acordo com os princípios eletrostáticos (atração e repulsão). Este comportamento é ilustrado na Figura 11 (b).

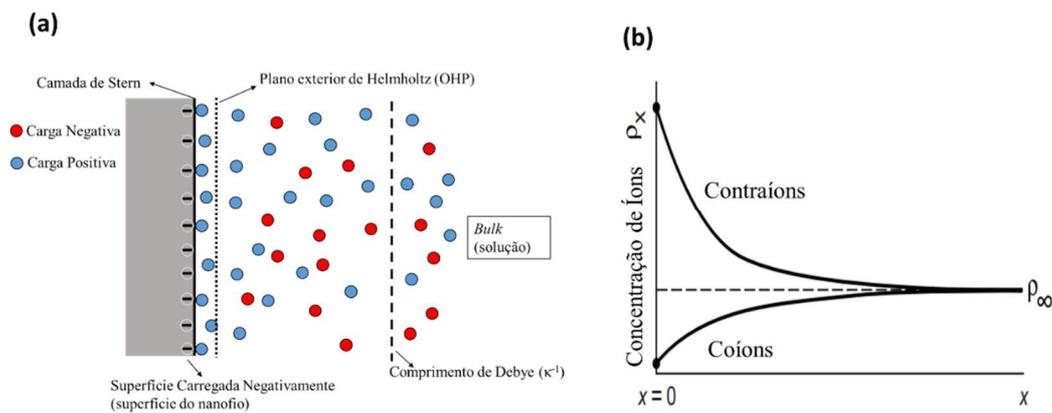


Figura 11: (a) Esquema de uma superfície carregada negativamente, a camada de Stern (sólido), Plano de exterior de Helmholtz – OPH (pontilhado) e o comprimento de Debye (traços); (b) Concentração de íons em função da distância.

Utilizando a analogia do campo elétrico entre duas placas planas paralelas com um dielétrico (Lei de Gauss), $E = -d\psi/dx = \sigma/\epsilon\epsilon_0$, pode-se escrever a densidade de cargas superficial (σ) em função da densidade de contraíons

$$\rho_S = \rho_0 + \frac{\sigma^2}{\epsilon_0 \epsilon k_B T'} \quad (47)$$

na qual ρ_S é a densidade de contraíons na superfície, ρ_0 é a densidade de íons no *bulk*, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e ϵ e a permissividade do meio. De fato, a equação (47) nos apresenta um resultado fundamental que associa a densidade cargas superficiais com a densidade de contraíons, ou seja, $\rho_S \propto \sigma^2$.

A origem da distribuição iônica, campo elétrico e potencial na interface pode ser relacionada com o aparecimento dos contraíons na superfície e também atribuída a repulsão mútua dos coíons. A repulsão eletrostática também determina o perfil de concentração de íons (ρ_S), em que nesse caso existe uma contribuição da pressão osmótica entre a superfície carregada e íons com cargas de mesmo sinal, fazendo com que o sistema, como um todo, tenha contribuição eletrostática atrativa e repulsiva. No mais, o que ajuda a manter a dupla camada elétrica difusa é a pressão osmótica entre os íons que os obrigam a afastar da superfície e uns dos outros, de modo a aumentar a entropia configuracional [57].

Na Figura 11 (a) observamos que somente os íons de carga positiva irão interagir com a superfície carregada negativamente, percebemos que o acúmulo de carga na superfície se encontra a uma pequena distância da camada de Stern, que dá origem ao chamado Plano exterior de Helmholtz (*Outer Plane Helmholtz – OHP*), que por sua vez, separa a região carregada a partir de um plano hipotético exterior do qual a atmosfera iônica começa a obedecer a equação (45).

Dessa forma a superfície dos nanomateriais de TCOs possuem diferentes formações que surgem de uma combinação de defeitos superficiais, ligações químicas e estados de superfície de modo que isso gere uma superfície carregada. Essa é responsável pelas trocas iônicas comentadas acima que então podem ser associadas com a detecção de gases.

Os mecanismos de sensoriamento em óxidos metálicos semicondutores podem ser resumidos pelas condições de adsorção e dessorção de Oxigênio na superfície. Na condição sem gás, Figura 12 (a), as moléculas de O_2 se encontram adsorvidas ($O_{2(gas)} + e^- \rightarrow O_{2ADS}$) na superfície dos nanofios de SnO_2 . Devido aos estados de superfície existentes no SnO_2 os O_{2ADS} conseguem capturar os elétrons que estão na BC. Por conta da perda

dos elétrons na BC, uma região de depleção é formada na superfície, impedindo o movimento dos elétrons entre as junções dos nanofios.

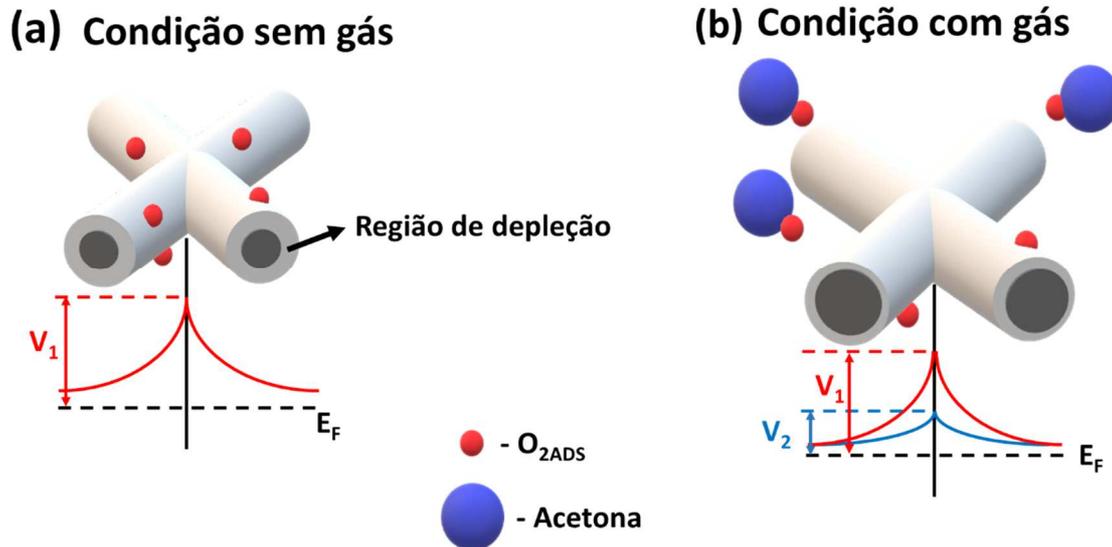


Figura 12: (a) Adsorção de átomos de Oxigênio (O_{2ADS}) na superfície do nanofio e região de depleção com seu potencial inicial V_1 ; (b) Gás redutor atuando nos Oxigênios adsorvidos e a modificação da região de depleção para o potencial V_2 .

A condução elétrica na rede de nanofios de SnO_2 é dado por percolação [58], então, as junções de nanofios também devem ser levadas em conta para caracterização do sensoriamento de gases. Essas homojunções (SnO_2-SnO_2) do semiconductor do tipo- n podem conduzir a uma barreira de potencial (V_1), de forma que os elétrons que participam do processo de transporte sintam a presença desse potencial, mostrado na Figura 12 (a).

Quando um gás redutor (excesso de elétrons) é introduzido no sistema, eles atuam nos átomos de Oxigênios (O_{2ADS}), liberando os elétrons da superfície dos NWS, ilustrado na Figura 12 (b). Esse fenômeno causa um processo de transferência de cargas em que os elétrons se tornam livres na BC. Como resultado disso, a espessura da região de depleção das junções é reduzida (V_2), a densidade de cargas e a corrente aumentam. A barreira de potencial diminui na presença do gás, impulsionando o dispositivo em uma melhor performance.

Capítulo 3 - Materiais e métodos

Nesse capítulo serão discutidos os principais pontos relacionados à parte experimental realizada nesse trabalho. Será descrito o método de crescimento Vapor-Líquido-Sólido (VLS), essencial para a produção das amostras (nanofios). Na sequência, serão descritas a caracterização por difração de Raio – X e também por microscopia eletrônica. Na parte final do capítulo serão apresentados os processos de produção de dispositivos por fotolitografia e os passos usados para as caracterizações medidas elétricas (Corrente-Tensão) e para os testes de detecção (luz e gás) dos dispositivos (Corrente-Tempo).

3.1 Síntese dos nanofios de SnO₂

Uma técnica usual na síntese de nanofios é o método de crescimento por condensação de vapores (transporte de vapor) que inclui os métodos de Vapor-Líquido-Sólido (VLS) e Vapor-Sólido (VS). De forma comparativa, a técnica de crescimento VLS necessita de um substrato que são os sítios de nucleação (normalmente o Au), os quais servirão como catalisadores para o processo de crescimento de nanofios. Na técnica VS, uma variação da VLS, o material precursor na fase de vapor condensa-se de forma autocatalítica, sem a necessidade de um substrato.

O crescimento de nanofios de SnO₂ por transporte de vapor são controlados por vários parâmetros, tais como: a pressão da câmara de crescimento, pureza tipo do material precursor, o tempo de deposição, o tipo e espessura do metal catalítico (no caso VLS) ou mesmo nanopartículas e o tipo de gás de arraste e/ou a inserção de outros gases. Todos esses parâmetros podem gerar inúmeras modificações no crescimento dos nanofios, desde variações morfológicas até estruturais e eletrônicas.

O método de crescimento VLS, utilizado nesse trabalho, baseia-se na evaporação dos materiais precursores e no uso de um material catalisador para controlar o crescimento das nanoestruturas. O catalisador deverá atuar como sítio preferencial para a adsorção dos reagentes previamente evaporados de forma que uma liga metálica líquida entre eles deve ser formada. Levando em conta que o processo de evaporação

ocorre de forma contínua, deverá haver um excesso de reagentes dissolvidos no catalisador e devido ao limite de absorção, será atingido o estado de supersaturação. Atingida a supersaturação do catalisador não haverá mais absorção de reagentes e inicia-se um processo de segregação, nucleação e posterior crescimento dos nanocristais; uma vez que um primeiro núcleo é formado, o crescimento torna-se orientado e assim, estruturas monocristalinas e com diâmetro bem definidos (definido pelo catalisador) são crescidas.

Para iniciar a síntese do nanofio de SnO_2 , primeiramente é feita a limpeza do substrato de SiO_2/Si com metanol e etanol para garantir que o substrato esteja livre de qualquer espécie de matéria orgânica. Após concluir essa etapa é realizado um tratamento da superfície com plasma de Oxigênio (*Compact Plasma Cleaner, MIT, Corporation*), que tem como função melhorar a adesão do metal que será depositado na superfície do substrato; por fim, uma camada fina de Au (espessura entre 0.1 e 0.2 nm) é depositada sobre os substratos.

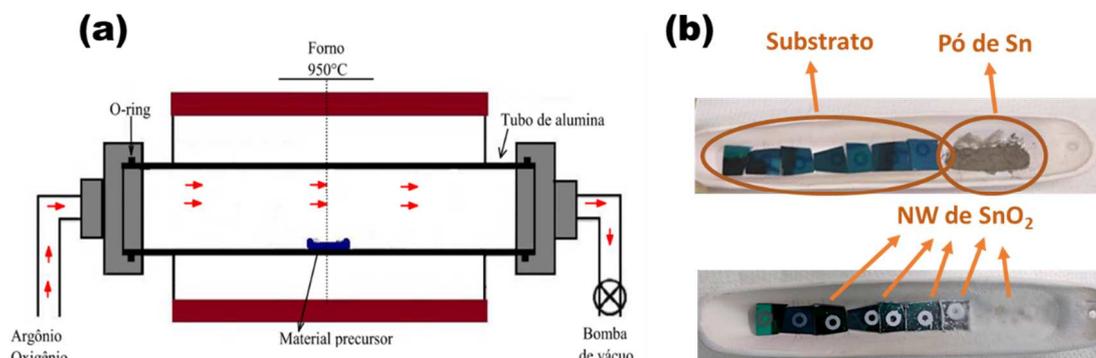


Figura 132: (a) Esquema do reator utilizado e configuração de montagem da posição do cadinho e do fluxo de gás para o crescimento dos nanofios de SnO_2 [59]; (b) Cadinho com o substratos antes e depois da síntese.

Na Figura 13 (a), temos um corte transversal do esquema do reator utilizado para o crescimento dos nanofios: deve-se destacar que o fluxo de gás e a estanqueidade são de extrema importância para isolar o ambiente externo da região interna da câmara [60]. Para a síntese utiliza-se um cadinho de alumina (que serve de suporte) com estanho na forma de pó (Sigma-Aldrich, 99,99%) e os substratos (já com a camada de ouro depositada) como pode ser visto na Figura 13 (b). Usa-se um fluxo controlado de oxigênio (O_2) e argônio (Ar) sendo que este segundo serve como gás de arraste dos

vapores de Sn para a região de síntese. A temperatura de reação escolhida e o tempo de permanência nessa temperatura foram de 950°C e 60 minutos, respectivamente. Ainda na Figura 13 (b) vê-se com clareza que os nanofios foram crescidos no substrato.

3.2 Caracterização estrutural

A difração de Raios – X (DRX) é o resultado da interferência construtiva/destrutiva da radiação de Raios – X ao incidir em um cristal, produzindo um padrão característicos.

A estrutura cristalina dos nanofios produzidos foi estudada mediante a técnica DRX, sendo as medidas realizadas no LIEC-DQ/UNESP/Araraquara. Foi utilizado um difratômetro Rigaku modelo D/max-2500/PC, utilizando radiação do Cu-K α no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$.

3.3 Microscopia Eletrônica

A microscopia eletrônica permite a formação de uma imagem resultante da interação de um feixe de elétrons incidente sobre um material. Esse processo dá origem a sinais os quais são capturados por detectores, fornecendo informações características da amostra. O microscópio eletrônico tem um potencial de aumento muito maior que o microscópio óptico, sendo esse indispensável para análise de nanoestruturas.

As propriedades morfológicas dos nanofios foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para as imagens de MEV foi utilizado um Microscópio JEOL JSM 6510 equipado com modulo de litografia eletrônica, NanO Lab – UFSCar, com uma tensão de operação de ajustada para 20 kV. As imagens MET e HRTEM (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) foram obtidas usando um microscópio eletrônico FEI Tecnai G2 F20 operando em 200 kV (LIEC-DQ/UFSCar).

3.4 Processo de fabricação dos dispositivos

Após as sínteses dos nanofios o passo seguinte foi a construção dos dispositivos, com o intuito de estudar as propriedades de transporte dos sensores (luz e gás). Utilizamos duas arquiteturas de dispositivos, a estrutura Metal-Semicondutor-Metal (MSM) com uma rede de nanofios e a de um FET com um único nanofio de SnO₂. Com o uso de dois tipos de dispositivos pode-se analisar diferentes resultados que podem ser obtidos, buscando uma descrição mais completa dos resultados: por exemplo, em um tipo de dispositivo há presença de junções entre os nanofios (redes) enquanto no outro, não existem junções e se estuda a resposta de apenas um nanofio.

Na arquitetura MSM, o semicondutor é a própria rede de nanofios de SnO₂ enquanto que o metal usado foi a prata na sua forma de pasta condutora, como mostrado na Figura 14 (a). O procedimento para a construção desse dispositivo é bem simples; ao retirar os nanofios sintetizados do reator os dispositivos estão basicamente prontos, bastando apenas colocar duas gotas de pasta de prata a uma distância de aproximadamente 1 mm na superfície da rede de nanofios. A pasta de prata (Ticon – tintas condutivas) foi escolhida para construir o sensor devido a sua alta qualidade em adesão mecânica, boa penetração na rede de nanofios resultando em um bom contato elétrico, além de simples de manusear e sem a necessitar de processos de litografia em ambiente de sala limpa (Figura 14 (b)) [60-61].

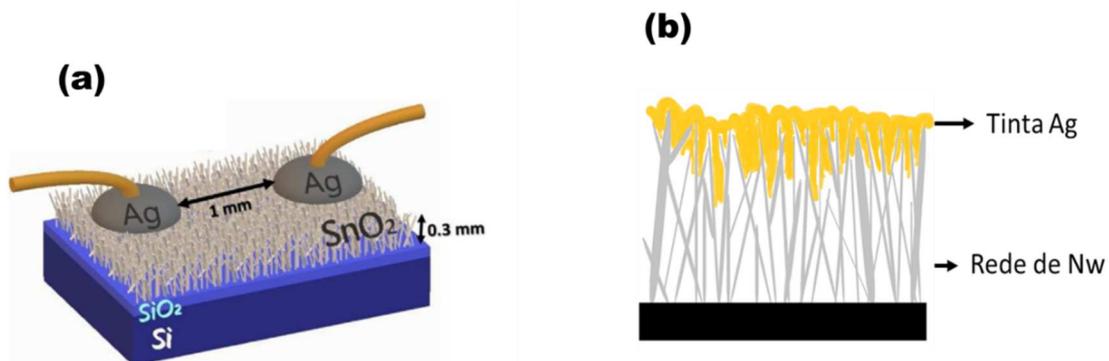


Figura 434: (a) Sensor de luz UV com a arquitetura MSM; (b) Rede de nanofios de SnO₂ e a tinta prata como contato elétrico, destacando a adesão da tinta com a rede de nanofios [60-61].

Como comentado na seção 2.3.2, o transistor de efeito de campo com um único nanofio tem uma estrutura de *back-gate*, e sendo assim, o primeiro passo é fazer um polimento/raspagem na parte de baixo do substrato de SiO₂/Si (que apresenta óxido em ambas as superfícies), isso é necessário para permitir a formação do contato ôhmico

com a deposição do contato elétrico composto de uma camada de 100 nm de alumínio (Evaporadora Edwards 306 Coating System), como esquematizado na Figura 15 (a).

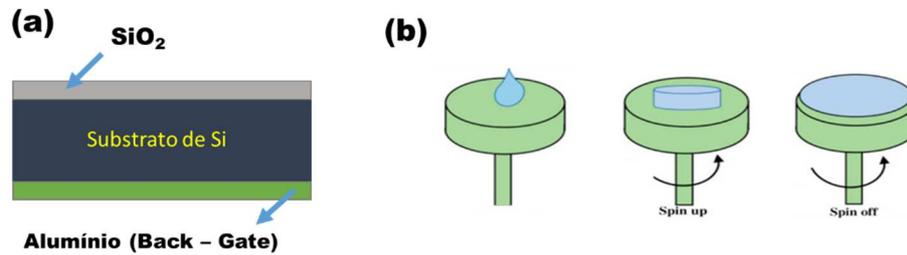


Figura 445: (a) Substrato com o back-gate para a construção do transistor; (b) Técnica de spin-coating aplicada no substrato.

Com o substrato pronto o passo seguinte é a construção dos dispositivos em ambiente de sala limpa. Nesse ambiente controlado, os nanofios são dispersados em etanol com a ajuda de um banho ultrassônico durante 30 minutos. Após esse estágio é indispensável deixar a solução decantar de modo que somente os nanofios que estão na superfície da solução, e portanto menores, serão usados. Através de uma micropipeta, foram gotejados de 1-3 μl da solução de etanol com nanofios nos substratos previamente preparados. Após o etanol secar naturalmente, uma fina camada de um material fotossensível (*Shipley S1805 photoresist*) foi depositada no substrato, utilizando a técnica *spin-coating* com tempo e velocidades controladas (Figura 15 (b)). Posteriormente, o substrato com o fotoresiste é colocado numa placa aquecedora com uma temperatura igual a 116° C para garantir a evaporação do solvente do fotoresiste.

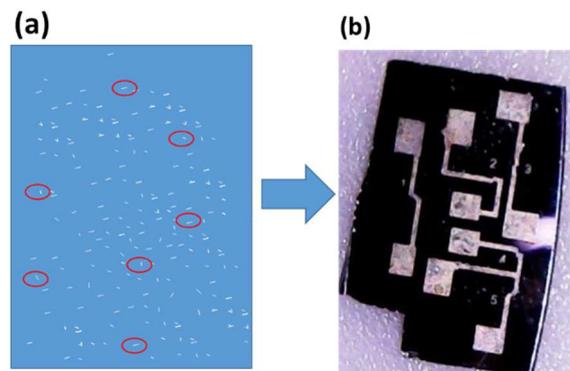


Figura 456: Escolha dos nanofios para construção do transistor de efeito de campo (a) Esquema de como os nanofios espalham-se no substrato e na parte; (b) Imagem real de vários dispositivos.

O processo escolhido para construir o dispositivo, que contém um único nanofio, foi o de fotolitografia com gravação direta (Durham MicroWriter, *model ML3 Baby, Scotland*), esse método para construir o *NWFET* não necessita de uma máscara pré-definida. A *Microwriter* está equipada com um software que, através de um sistema de coordenadas, possibilita localizar o nanofio e criar o padrão do contato elétrico desejado diretamente sobre os nanofios através de feixes de lasers (405 e 365 nm). Ao invés de uma máscara padrão, o software controla o feixe óptico (laser) para transferir e desenhar o padrão diretamente no substrato com o fotoresiste mais os nanofios, ilustrado na Figura 16 (a) e (b).

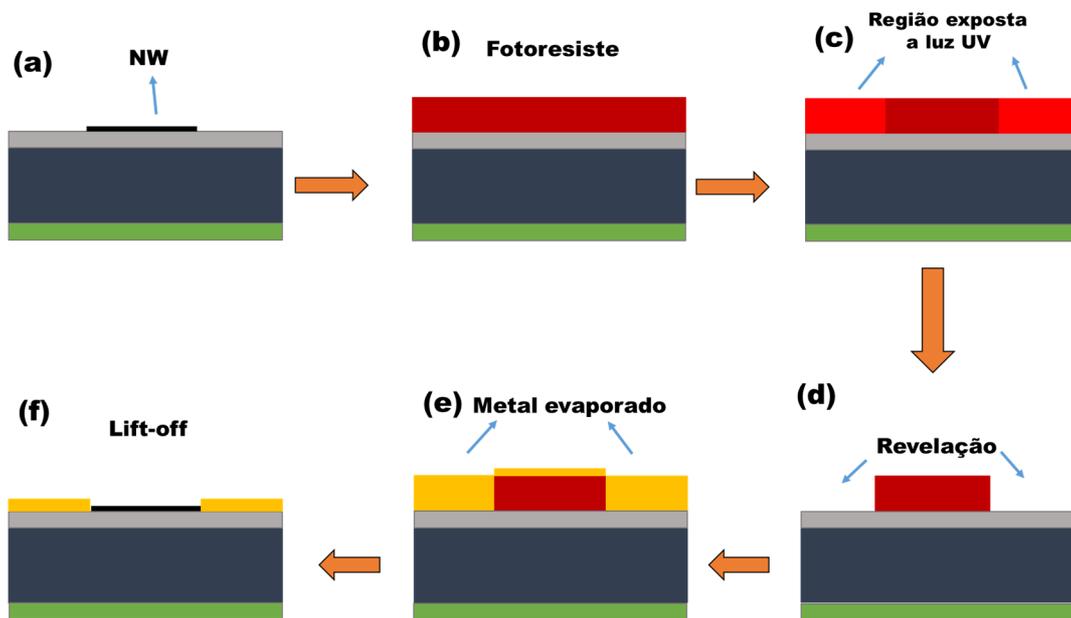


Figura 467: Passo-a-passo do processo de fotolitografia (a) A escolha do nanofios; (b) Deposição do fotoresiste; (c) Exposição da luz UV; (d) Desenvolvimento do padrão; (e) Evaporação do contato; (f) Lift-off.

O passo-a-passo do processo de fotogração e construção do dispositivo de um único nanofio é parcialmente mostrado na Figura 17: os estágios (a) e (b) mostram o nanofio e a deposição do fotoresiste. Na sequência temos o processo de litografia e em (c) o padrão é transferido para o substrato através de impressão direta com os feixes de laser. Em (d) o padrão é gravado e revelado, de forma que a parte sensibilizada do fotoresiste é retirada; após isso, a superfície é então preparada para o processo de deposição do metal, com uma limpeza prévia por plasma; em seguida, uma camada de 100 nm de Ni/Au é depositada (e). O último passo é conhecido como *lift-off* (f), em que é retirado todo o fotoresiste e conseqüentemente, o metal evaporado na superfície

exposta do substrato permanece na posição desejada, estabelecendo o contato elétrico com os nanofios.

3.5 Caracterização Elétrica: dispositivos sensores

Para a caracterização elétrica dos dispositivos com a arquitetura MSM, foram realizados experimentos de corrente – tensão (I-V) e corrente – tempo (I-t). Para ambos os experimentos foram usados um eletrômetro Keithley 6517-B (limite de operação ≈ 10 fA), controlado por um *software* (VEE Pro 9.3), como mostrado no esquema da Figura 18 (a), de maneira que a tomada de dados foi totalmente automatizada.

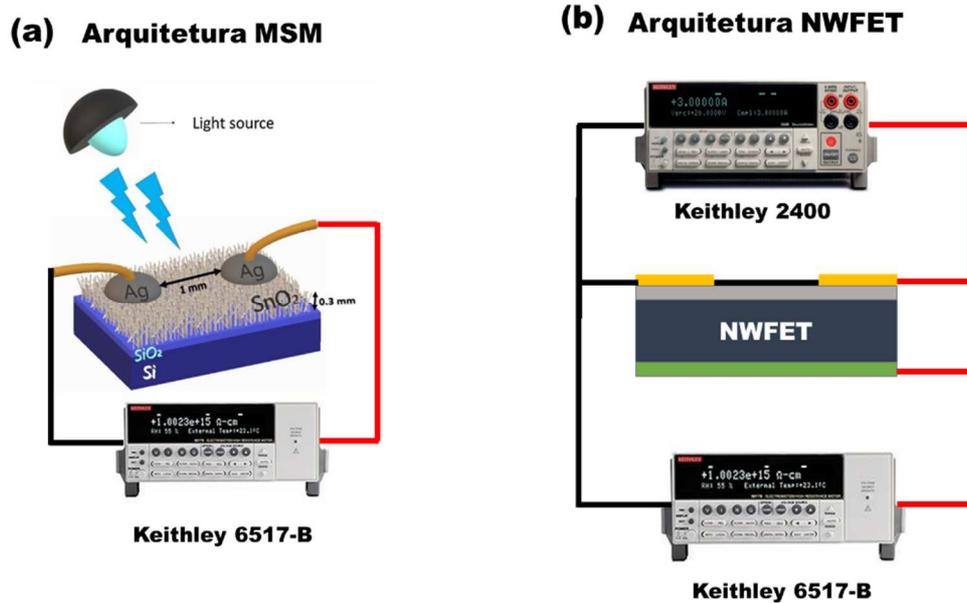


Figura 478: (a) Dispositivo com a arquitetura MSM para o qual foi usado um eletrômetro Keithley 6517-B para realização dos experimentos; (b) Dispositivo NWFET: neste caso, foram utilizados um eletrômetro Keithley 6517-B e uma fonte SMU Keithley 2400 C.

Já para os experimentos com os *NWFETs* utilizou-se o mesmo eletrômetro Keithley 6517-B mas operando como fonte de tensão no contato de *back gate*; para o controle e medida de tensão/corrente nos terminais fonte e dreno foi usado uma fonte SMU Keithley 2400 (limite de operação ≈ 10 nA) mostrado na Figura 18 (b). Para realização das medidas de corrente em função do tempo, tanto para o dispositivo com uma rede de nanofios quanto para o *NWFET*, foi necessário a utilização de um *chopper*,

possibilitando chavear a iluminação dos dispositivos em tempos programáveis e bem determinados e assim, adquirir as características *on* e *off*.

Na caracterização dos fotodetectores foram utilizadas duas fontes de excitação, uma lâmpada UV (Cole-Parmer UVGL-15) que possui potência de 2 mW/cm^2 e com emissão em 254 e 365 nm (principais) e uma lâmpada branca (FOI-150 Techniquip) com potência de $9,5 \text{ mW/cm}^2$ e acoplada em uma fibra óptica que atua como filtro adicional para a eventual emissão de radiação UV pela lâmpada branca. Dessa forma, para a luz branca o espectro restringe aos comprimentos de onda no VIS (400 – 750 nm). Com essas duas fontes de luz foi possível obter comprimentos de onda na região do UV e na região do visível separados, condições necessárias para o estudo da fotocorrente aqui propostos.

O sensor para detecção do gás de acetona foi construído usando a estrutura MSM (Metal-Semicondutor-Metal). O transdutor é formado pelos nanofios de SnO_2 enquanto os contatos elétricos são dois pedaços de índio ($\approx 1 \text{ mm}$ de diâmetro), como destacado na Figura 19. É interessante notar que nessa configuração, o dispositivo é simples de fácil construção e não precisa de etapas complexas como litografia e ambiente de sala limpa. Além disso, os contatos mecânicos entre a rede de nanofios e os pedaços de índio apresentam uma baixa resistência elétrica e a facilidade de não se degradarem se forem usadas diferentes temperaturas para os testes do sensor (usualmente mais elevadas que a temperatura ambiente).

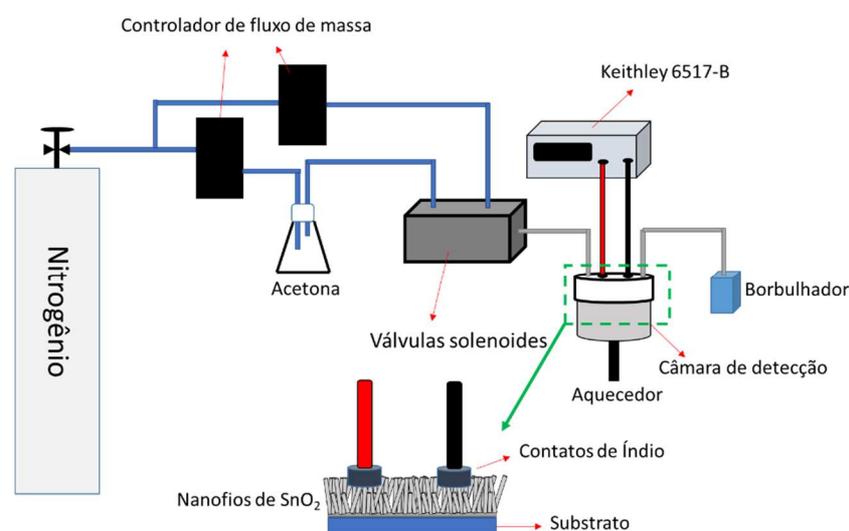


Figura 489: Esquema ilustrativo da configuração usada para a detecção da acetona.

Na Figura 19 temos um esquema da configuração experimental usada para que o vapor de acetona chegue a câmara de detecção. O gás de nitrogênio (impureza < 1 ppm de O₂) foi usado para transportar o vapor de acetona e está ligado em duas linhas que vão até os controladores de fluxo de massa fundamentais para controlar a concentração de acetona, calculada usando a equação (48)

$$[conc]_f = \frac{V_{gas}}{V_{gas} + V_{N_2}} [conc]_{gas} \quad (48)$$

com

$$[conc]_{gas} = \frac{m}{V_c} \frac{1}{MW} V_i \cdot 10^6 \quad (49)$$

onde V_{gas} é taxa de fluxo volumétrica do gás alvo (sccm) , V_{N_2} é a taxa de fluxo volumétrica do nitrogênio (sccm), m é a massa evaporada de acetona durante 60 s (g), V_c é o volume da câmara igual a 0.25 l, MW é a massa molecular da acetona igual a 58.08 g/mol e o V_i é o volume do gás ideal.

Ainda na Figura 19, uma linha é usada somente para o fluxo de N₂ que serve como limpeza do sensor entre os pulsos de acetona e a outra linha serve para o arraste do vapor de acetona para a câmara de teste sendo o processo controlado pelas válvulas solenoides.

Capítulo 4 - Resultados e discussões

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos. Como início, será apresentada a caracterização estrutural (difratogramas e microscopia de transmissão) e morfológicas através de microscopia de varredura dos nanofios de SnO₂. Na seção seguinte, serão tratadas as propriedades elétricas dos dispositivos construídos com uma rede de nanofios de SnO₂ e arquitetura MSM como as características corrente – tensão nas condições de escuro, luz UV e luz VIS. No próximo tópico, será feita uma análise do transistor de efeito de campo construído com apenas um nanofio (*NWFET*) e suas características na condição de escuro, quando também serão calculadas algumas propriedades básicas de transistores como mobilidade e densidade de portadores. Ainda na mesma seção, serão estudados os efeitos sobre o *NWFET* sob iluminação UV e VIS. Na seção seguinte serão discutidas as propriedades dos fotodetectores e os resultados obtidos com o dispositivo rede de nanofios e de um único nanofio serão comparados. Por fim, na última seção, serão apresentados os resultados relativos ao sensor de acetona em termos de operação e características de controle.

4.1 Caracterização estrutural e morfológica

Para compreender as características eletrônicas dos dispositivos baseados nos nanofios de SnO₂, é indispensável obter informações referentes as propriedades estruturais e morfológicas. A propriedade estrutural avalia a cristalinidade da amostra ao revelar, por exemplo, distância interplanar e composição da fase. A análise da morfológica nos ajuda a compreender se a geometria de fio foi alcançada, ou seja, a obtenção do sistema quase-unidimensional.

A Figura 20, mostra o padrão de difração para as amostras de nanofios de SnO₂, medidos em temperatura ambiente. A ficha cristalográfica JCPDS 41-1445 foi utilizada como referência para o controle e qualidade da síntese (curva em cor preto na Figura 20). Notou-se que todas as amostras produzidas são monocristalinas, ou seja, o método escolhido para síntese resulta na formação da fase cristalina do SnO₂. Os índices de Miller foram indexados para cada pico de difração, o que permitiu concluir que a

localização dos máximos coincide com os valores esperados da ficha cristalográfica. Esses picos são característicos da estrutura tetragonal do tipo rutila do SnO₂ e os parâmetros de rede encontrados foram de $a = b = 4.73 \text{ \AA}$ e $c = 3.18 \text{ \AA}$ (JCPDS 41-1445) com o grupo espacial $P42/mnm$. Não foram detectados picos referentes ao Sn ou outros óxidos de estanho, indicando uma alta pureza das amostras crescidas.

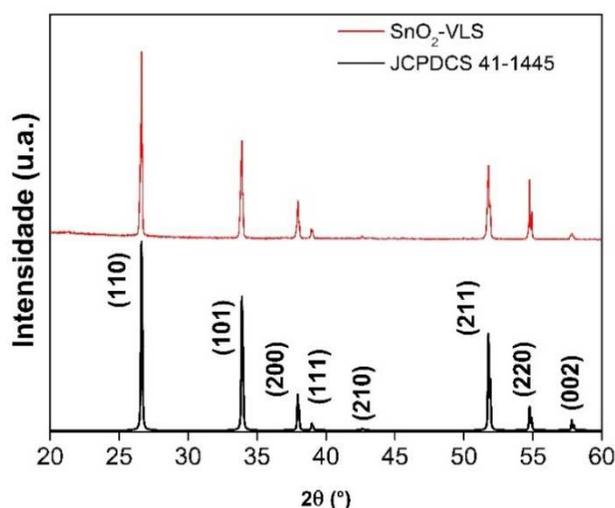


Figura 20: Padrão de raio-X dos nanofios de SnO₂ e os picos relativos aos planos cristalinos da estrutura do tipo rutila.

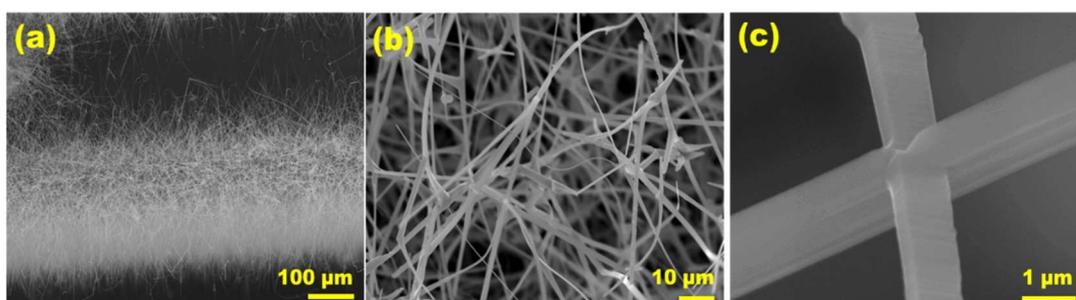


Figura 21: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanofios de SnO₂ em (a) 100 μm; (b) 10 μm; (c) 1 μm.

As Figuras 21 (a), (b) e (c) apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas. A Figura 21 (a) mostra uma imagem de MEV da superfície do substrato (escala de 100 μm), em que é possível notar a grande quantidade de nanofios gerados. A imagem da Figura 21 (b) é resultado da ampliação de uma região da Figura 21 (a), processo realizado a fim de proporcionar uma análise da forma de

crescimento. Através desta, foi possível notar que, pela síntese VLS, os nanofios crescem em todas as direções e possuem tamanhos e comprimentos variados, assim como destaca-se uma morfologia predominantemente retangular. A Figura 21 (c) apresenta com melhor resolução a geometria retangular, possibilitando também observar que os ramos secundários ou terciários podem aparecer no processo de formação dos nanofios, efeito conhecido como dendritos auto-catalíticos [62].

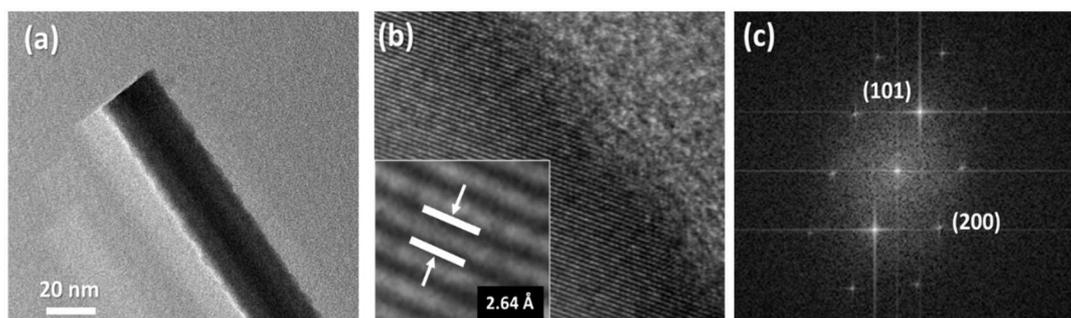


Figura 22: (a) Imagens de MET para um nanofios de SnO₂; (b) Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, conjuntos de planos com espaçamento de 2.64 Å; (c) Transformada de Fourier correspondente a fase rutila do SnO₂ correspondente aos planos (101) e (200).

Para completar o estudo das caracterizações das amostras, foram realizadas imagens por microscopia de transmissão (MET). As Figuras 22 (a) e (b) mostram as imagens de MET de um único nanofio monocristalino e a Figura 22 (c) uma imagem de alta resolução (HRTEM – *High Resolution Transmission Electron Microscopy*). A alta resolução nos permite examinar detalhadamente a cristalinidade da amostra, por exemplo, como apresentado no canto inferior esquerdo da Figura 22 (b), pode-se notar a distância interplanar de 2.64 Å. A Figura 22 (c) apresenta o padrão de Laue, assim como dois conjuntos de planos com o espaçamento 2.64 Å e 2.36 Å, que são as distâncias interplanares referentes aos planos (101) e (200). Tais valores foram encontrados a partir da análise de indexação dos planos do padrão de difração. Em resumo, os resultados das técnicas de DRX e MET estão de acordo, evidenciando o crescimento das amostras na fase rutila, cristalinas, de alta qualidade e em grande quantidade.

4.2 Caracterização elétrica

4.2.1 Dispositivo com a rede de nanofios de SnO₂ – arquitetura MSM

Para estudar as propriedades das junções Metal-Semicondutor (MS) formadas entre a rede de nanofios de SnO₂ e o contato de prata, foram feitas análises das curvas de corrente – tensão (I-V) nas condições de escuro e sob iluminação. Tais curvas fornecem informações relacionadas ao comportamento da corrente elétrica em função da tensão aplicada, se é linear (ôhmico) ou não linear (retificador).

A Figura 23 (a) mostra o perfil I-V para a rede de nanofios quando a amostra foi mantida na condição de escuro. No experimento, pela tensão aplicada de ± 2 V foi calculada uma resistência elétrica da ordem de ≈ 10 M Ω . O perfil da curva apresentada é quase linear indicando a presença de barreiras de energia para o movimento livre dos portadores, ainda que pequenas, de tal forma que os efeitos na interface MS devem ser considerados [63-64].

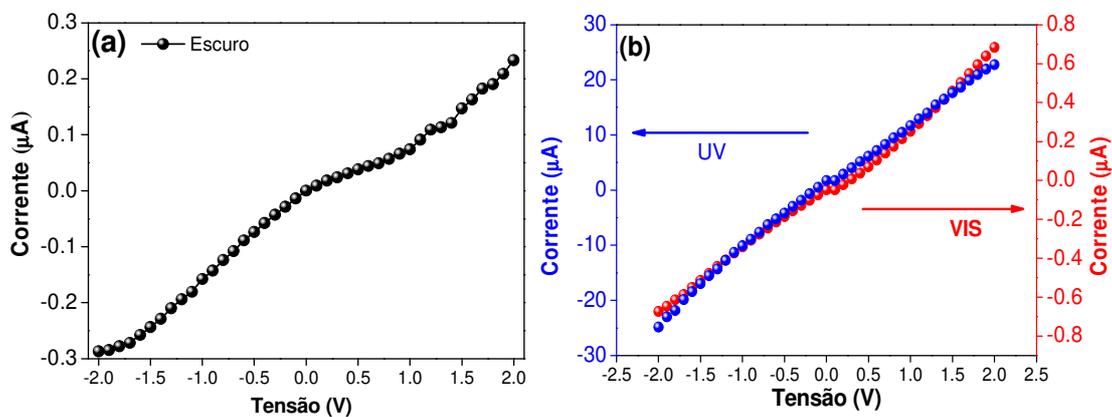


Figura 23: Curva de corrente-tensão para uma rede de nanofios de SnO₂ (a) Condição de escuro; (b) Submetido a dois tipos de iluminações: ultravioleta (UV) e visível (VIS).

A Figura 23 (b) mostra as características I-V da amostra submetida a dois tipos de iluminação: ultravioleta (UV) e visível (VIS). Para a fonte com a luz UV (curva azul) a resistência elétrica diminuiu para ≈ 0.1 M Ω , enquanto para a luz VIS a resistência elétrica se manteve na mesma ordem que na condição de escuro (≈ 10 M Ω). Quando o

dispositivo está sob iluminação, há um novo alinhamento da energia de Fermi então a interface MS é modificada. A nova distribuição de cargas pode alterar a região de depleção, que por sua vez conduz o sistema a um novo formato da curva I-V.

Como o *gap* de energia do SnO₂ é de 3,6 eV (na temperatura ambiente) e a luz UV tem energia suficiente para excitar elétrons da BV para a BC e devido a isso, os dispositivos apresentaram uma maior fotocorrente para comprimentos de onda no UV; conseqüentemente, quando se trata do dispositivo sob luz VIS, há uma variação pequena na fotocorrente. Portanto, para sensores de luz UV as características mostradas anteriormente são indispensáveis de forma que, isso garante grande seletividade no comprimento de onda do UV.

4.2.2 Dispositivo com um único nanofio de SnO₂ - NWFET

Para estudar as propriedades básicas do transistor de efeito de campo com um único nanofio de SnO₂ (NWFET) é necessário analisar as variações da corrente nos terminais fonte-dreno (I_{DS}) ao aplicar diferentes valores de tensão no terminal *gate* (V_G). O terminal *gate* é responsável por alterar as condições de funcionamento do NWFET e, a dependendo do valor de tensão aplicada, altera-se a largura da região de depleção formada nas interfaces metal/Si/SiO₂/nanofio que, por sua vez, modifica a corrente elétrica que percorre o nanofio.

A Figura 24 (a) mostra o gráfico de I_{DS} - V_{DS} para vários valores de V_G . Nessa curva característica, em condição de escuro e temperatura ambiente, foram variados os valores de tensão aplicada nos terminais fonte e dreno (V_{DS}) entre ± 4 V, e para cada intervalo de V_{DS} foi utilizado uma tensão de *gate* (V_G) fixa, com valores de V_G de ± 70 V (campo elétrico da ordem de 10^8 V/m para o SiO₂ de espessura de 500 nm) em passos de 10 V, totalizando 15 curvas. Como esperado para um semiconductor do tipo-*n*, quando aplicado um campo elétrico positivo no contato *gate*, os portadores de cargas induzidos no isolante (SiO₂) conseguem aumentar a concentração de cargas no nanofio de SnO₂ e, conseqüentemente, induzir o aumento da corrente. Ao aplicar uma tensão positiva no *gate* as cargas do substrato migram para a superfície do óxido de silício e provocam o surgimento de uma região de depleção. Essa, por sua vez, faz com que cargas do SiO₂ se polarizem de forma que os portadores minoritários se acumulem na interface nanofio-

SiO₂ induzindo um deslocamento dos portadores majoritários do nanofio, que resultam no aumento da corrente elétrica. Da mesma forma, se o campo elétrico aplicado no contato *gate* for negativo o efeito do deslocamento dos portadores minoritários no nanofio resultam na diminuição da corrente.

Ainda na Figura 24 (a) foi observado que para valores de $V_{DS} > 0$ existe uma região linear acompanhada de uma região de saturação, o que pode ser associado ao aparecimento do efeito *pinch-off* na corrente de dreno. Mas para valores de $V_{DS} < 0$ não existe uma região de saturação. Para o regime de operação $V_G < 0$, a tensão no eletrodo *gate* forma uma região de depleção na interface de tal forma que, esse acúmulo de portadores compensa o campo elétrico aplicado dando origem a uma barreira de potencial.

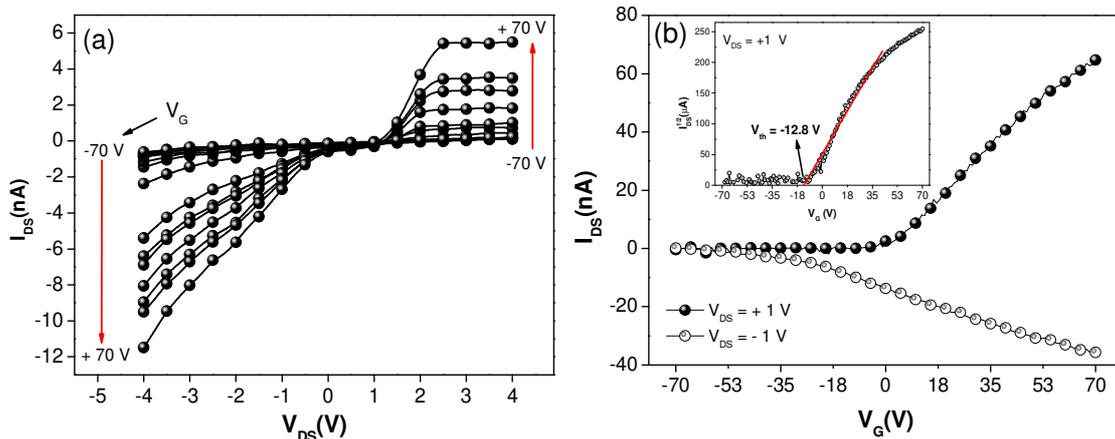


Figura 24: Caracterização do transistor de efeito de campo utilizando apenas um único nanofio de SnO₂ em (a) Curva característica; (b) Curva de transferência e, no detalhe, o ajuste linear para encontrar a tensão de limiar.

A Figura 24 (b) mostra a curva $I_{DS}-V_G$, para dois valores de $V_{DS} = \pm 1$ V. Foi possível observar nessa medida que o canal é aberto¹ em valores de $V_G > 0$, que está de acordo com a curva característica. A curva de transferência ($I_{DS}-V_G$) é a caracterização base para extrair os parâmetros associados ao *NWFET*, tal como a tensão de limiar (V_{th}). O detalhe na Figura 24 (b) exibe o gráfico $\sqrt{I_{DS}}-V_G$, em que foram realizados ajustes lineares a fim de obter os valores da tensão de limiar (V_{th}) e foram encontrados de $V_{th} = -12.8$ V e V_{th}

¹ Aqui aberto significa que há passagem de corrente; em engenharia, significa sem corrente – circuito aberto.

= - 18 V para $V_{DS} = + 1$ e $- 1$ V, respectivamente. Portanto, podemos entender que acima desses valores de tensão de limiar a corrente elétrica no nanofio vai aumentar.

Para uma melhor caracterização do *NWFET* a densidade de cargas (n) e a mobilidade (μ) foram calculadas na região linear de operação. Para isso, utilizamos a equação (28) para estimar o valor a capacitância do óxido (C_{ox}), que foi obtida em torno de ≈ 10 pF. O dispositivo usado nesse trabalho possui um canal com comprimento (L) de $41 \mu\text{m}$ e o diâmetro (d) de 380 nm . Calculando-se a densidade de cargas (n) através da equação (50)

$$n = \frac{C_{ox}V_{th}}{e\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2 L}, \quad (50)$$

foi estimado $n = 1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Derivando a corrente de dreno, dI_{DS}/dV_G que mede a transcondutância (g_m), pode-se calcular a mobilidade, dada pela equação (51)

$$\mu = \frac{g_m L^2}{C_{ox}V_{DS}}, \quad (51)$$

substituindo os valores foi encontrado $\mu = 3.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Os valores da n e μ foram comparados com a literatura, mostrados na tabela 1. A comparação foi feita com trabalhos que se utilizam da mesma configuração, ou seja, usam apenas um único nanofio de SnO_2 .

Mobilidade (cm^2/Vs)	V_{th} (V)	Densidade de cargas (cm^{-3})	Referências
108.7	-11.2	-	65
65-450	1.2-2.0	-	66
≈ 20	-35	-	67
203.7	-0.13	-	68
36.4	-29.9	1.15×10^{17}	69
20	-23	$\approx 4 \times 10^{17}$	70
≈ 1	-30	10^{17}	71
3.7×10^{-4}	-12.9	1.6×10^{19}	Esse trabalho

Tabela 4: Comparação da mobilidade e densidade de cargas em *NWFET* de SnO_2 .

Como apresentado na tabela 1, existe uma variedade de valores da n e μ , que pode ser justificado por modificações na síntese, dopagem, posição do contato *gate* ou diferentes materiais que compõe a camada isolante (relativo a C_{ox}). Devido à alta densidade de cargas calculada em nosso *NWFET* a mobilidade se tornou baixa, já que são inversamente proporcionais (igualando C_{ox} nas equações (50) e (51)). Nesse caso, o movimento das cargas livres aumenta as chances de colisões e espalhamento que, por sua vez, resultam em uma menor mobilidade.

A Figura 25 (a) apresenta o gráfico I_{DS} - V_G para o *NWFET* submetido a iluminação UV e VIS. Os valores escolhidos para realização dessas medidas foram V_{DS} igual a +1 V a -1 V e $V_G = \pm 70$ V. Comparando as curvas em função do tipo de luz, é possível notar que o efeito da fotocorrente aparece somente para a luz UV, enquanto para a luz VIS o comportamento é o mesmo que o sem iluminação. Sob iluminação UV o fotodetector exibe uma forte resposta na corrente e isso acontece devido ao gap de energia do SnO_2 estar centrado em um valor de ≈ 340 nm, indicando uma alta seletividade nessa região do espectro. Além do mais esse resultado destaca o potencial do dispositivo construído para a aplicação em detecção de luz UV.

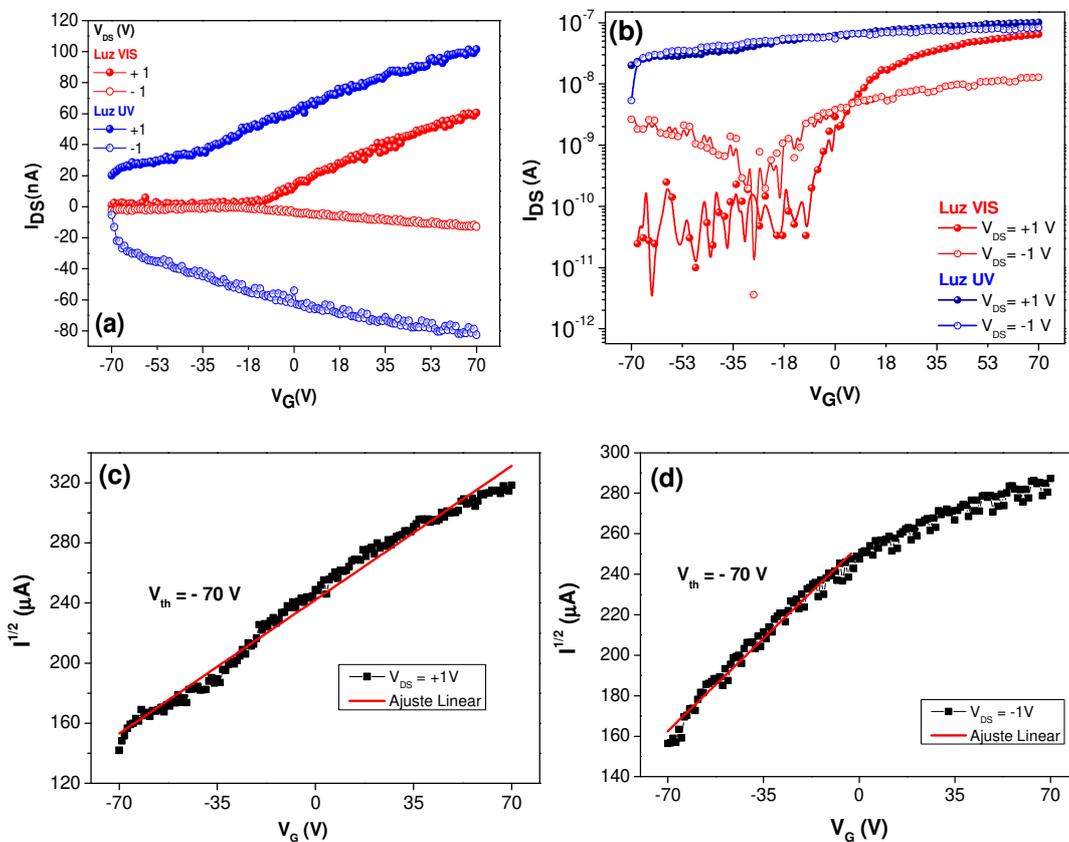


Figura 25: Curvas de I_{DS} - V_G para o *NWFET* sob iluminação UV (azul) e VIS (vermelho) em (a) Curva de característica; (b) Curva de transferência; Ajuste linear (c) $V_{DS} = +1$ V; (d) $V_{DS} = -1$ V

A Figura 25 (b) exibe a curva $I_{DS}-V_G$, em que se pode observar com mais clareza a influência de cada tipo de luz no dispositivo. Sob iluminação UV, o *NWFET* responde de forma ambipolar, ou seja, tanto para tensões positivas quanto para valores de tensões negativas há passagem de corrente significativa [53]. Para a iluminação VIS o dispositivo opera de forma unipolar, o que significa que o canal está aberto somente para valores de V_G positivo.

Em razão da luz UV modificar o perfil da curva $I_{DS}-V_G$ não se observa o aparecimento da tensão de limiar igual ao caso sem iluminação (detalhe na Figura 24 (b)). Sendo assim, foram realizados os ajustes das curvas $\sqrt{I_{DS}}-V_G$ para estimar os valores de V_{th} , que são os mesmos valores em ambos os casos ($V_{DS} = + 1$ V e $V_{DS} = - 1$ V), ou seja, $V_{th} = -70$ V, mostrados nas Figuras 25 (c) e (d). Utilizando as equações (50) e (51) foi possível estimar os valores da densidade de cargas e a mobilidade, que resultaram em $n = 8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e $\mu = 3.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Esses resultados mostram que o incremento da corrente devido a luz UV, não altera a densidade de cargas e a mobilidade efetiva, mesmo alterando o valor de valor de tensão de limiar. Entretanto, Oki Guanawan *et al* sugerem que para encontrar os parâmetros fundamentais como mobilidade e densidade de cargas sob iluminação são necessários medidas de Efeito Hall fotoexcitado, pois para estimar a quantidade de portadores minoritários e majoritários em função da luz de forma confiável e eficiente tal técnica se mostra adequada [72].

4.2.3 Fotodetector

Para estudar o funcionamento dos fotodetectores deste trabalho, pulsos de luz controlados nos dispositivos. O resultado dessa exposição à iluminação alternada e controlada no domínio temporal dos dispositivos permitem que parâmetros importantes dos fotodetectores sejam obtidos, tais como: os tempos de resposta à aplicação e retirada de iluminação, a estabilidade da resposta do fotodetector durante a iluminação, entre outros. Uma vez que os dois tipos de dispositivos mostraram respostas a iluminação ultravioleta e visível, ambos foram usados para o estudo dos efeitos físicos encontrados nesses fotodetectores e também, por consequência, observar o papel das junções entre os nanofios de SnO_2 .

A Figura 26 mostra o gráfico corrente-tempo (I-t) para o dispositivo que contém uma rede de nanofios de SnO₂ (arquitetura MSM). Nessa medida, a corrente está normalizada pela corrente de OFF (I_{OFF}), obtida quando o dispositivo não está sob iluminação alguma: o valor encontrado foi de $I_{OFF} = 0.2 \mu A$ para $V = +2 V$. Para essas medidas foi estabelecido um tempo de 300 s, sendo esse valor adequado para observar a variação temporal da corrente nestes dispositivos. Quando o dispositivo é iluminado, a corrente elétrica aumenta e denominamos essa resposta de corrente de ON (I_{ON}). Dessa forma, podemos calcular uma razão entre os dois estados e para ambas fontes, foram encontradas razões I_{ON}/I_{OFF} de 170 e 8.2 para a luz UV e luz VIS, respectivamente. Essa característica nos garante que o dispositivo estudado possui uma alta seletividade e estabilidade na faixa UV, fator altamente desejável para um fotodetector.

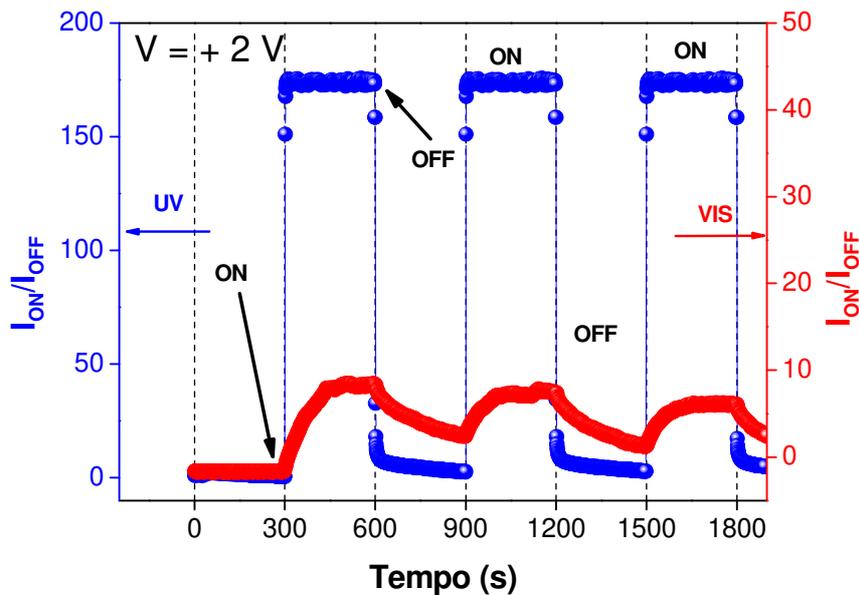


Figura 496: Medida de corrente-tempo normalizada pela corrente de OFF, com pulsos de 300 s. Em azul excitação com luz UV e em vermelho luz VIS.

Nos primeiros 300 s o dispositivo encontra-se na condição inicial do sensor: no escuro e com o seu menor valor de corrente elétrica (para um valor de tensão igual a +2 V). A segunda condição é o instante em que a luz é ligada. Nesse caso, o pulso de iluminação tem duração também de 300 s, suficiente para as interações dos dispositivos com a luz. No caso da luz UV, a corrente elétrica é bem maior quando comparado a luz VIS, como já observado, podendo chegar a atingir um valor de saturação bastante

estável, como observado na Figura 26. Em geral, o ganho fotocondutivo em óxidos semicondutores é explicado pelos mecanismos de adsorção e dessorção de oxigênio na superfície. Entretanto, a fotoresposta devido à luz VIS indica uma pequena variação na corrente elétrica que pode ser atribuída às alterações na estrutura de bandas do SnO₂ causadas por efeitos e presença de vacâncias, contribuindo com novos estados eletrônicos que por sua vez, têm resposta à excitação óptica.

Ao final do pulso foi notado que a corrente elétrica não volta instantaneamente ao seu valor inicial o que deve estar relacionado às transições eletrônicas que acontecem dentro da energia de *gap* do SnO₂ [60-61]. Devido aos efeitos de captura e soltura do elétron que são gerados devido a excitação óptica, o processo de relaxação para o estado fundamental se torna longo, como observado na Figura 27. Estes resultados serão detalhados a seguir com a análise temporal das respostas dos dispositivos aos pulsos de luz.

As Figuras 27 (a) e (b) exibem a corrente normalizada em função do tempo para um pulso de 600 s. O tempo de resposta (τ_r), que está relacionado com o aumento da corrente foi estimado usando a equação (52)

$$I(t) = I_0(1 - e^{-t/\tau_r}), \quad (52)$$

onde I_0 é a corrente elétrica máxima e t é o tempo. Para a luz UV temos um $\tau_r = 2.8$ s e para a luz VIS $\tau_r = 98$ s. Comparando os valores de τ_r , foi possível notar que a luz VIS possui um tempo de resposta muito maior. Em um semicondutor do tipo-*n* o nível de Fermi está próximo a BC e assim elétrons podem ser promovidos para estados ou centros localizados no *gap* do material. Para o SnO₂ usualmente são observados dois centros: um na região do vermelho (≈ 1.93 eV) e outro no amarelo/laranja (≈ 2.16 eV) [59]. Portanto, o comprimento de onda do VIS excita os níveis de energia relacionados aos centros emissores localizados dentro da energia de *gap* do SnO₂ que, por sua vez, são níveis característicos por processos mais longos [73].

Os tempos de decaimentos são relacionados à diminuição da corrente na ausência de iluminação. Ao cessar a luminosidade, há uma tendência do dispositivo em voltar ao estado inicial, assim os portadores que foram fotoexcitados buscam alcançar o menor nível de energia através de diferentes processos. Dessa forma, a corrente em função do tempo tem diferentes componentes e portanto, pode ser ajustada com uma ou

múltiplas funções de decaimento exponencial (dependendo da quantidade de processos envolvidos). Uma possível equação para ajuste pode ser vista na equação (53)

$$I(t) = I_0 + Ae^{-t/\tau_1} + Be^{-t/\tau_2}, \quad (53)$$

onde A e B são constantes e τ_1 e τ_2 são os tempos de múltiplos decaimentos.

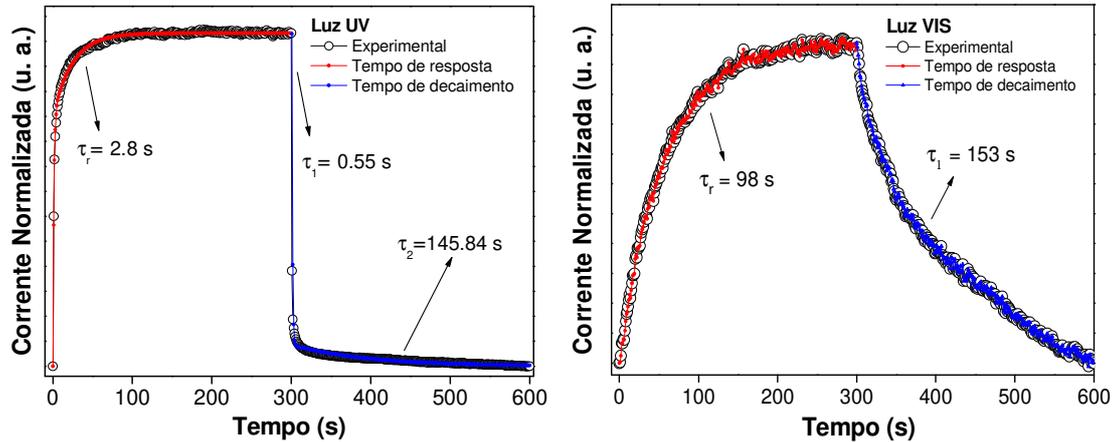


Figura 27: Os ajustes do tempo de resposta (τ_r) e o múltiplos decaimentos (τ_1 e τ_2) (a) Para a luz UV; (b) para a luz VIS.

Como já mencionado, a relaxação dos portadores dos estados excitados faz com que as cargas sofram transições por mais de um nível até a condição de equilíbrio. O tempo τ_1 está relacionado com a mudança rápida da concentração de cargas quando a luz é cessada, enquanto o τ_2 é referente ao aprisionamento e soltura de cargas devido aos níveis de energia que aparecem no interior do *gap* do SnO₂ [60]. Para a luz UV temos $\tau_1 = 0.55$ s e $\tau_2 = 145.84$ s, mas para luz VIS utilizamos somente uma função de forma que $\tau_1 = 153$ s, mostrados nas Figuras 27 (a) e (b). Sabe-se que em óxidos metálicos semicondutores existem dois mecanismos que controlam a fotoresposta. O primeiro está relacionado com a transição banda-banda que é a característica do *bulk* e esses processos possuem tempos rápidos, portanto o tempo τ_1 está relacionado a essa transição. O segundo efeito que é dominante para nanomateriais é a dependência da adsorção e dessorção de moléculas de oxigênio na superfície de modo que, o tempo τ_2 está relacionado com tal processo, esses defeitos da superfície podem capturar os elétrons e isso torna o tempo de relaxação longo [74]. Portanto, ao se iluminar a amostra com a luz VIS as transições eletrônicas ocorrem (centros emissores localizados), no

entanto os estados de superfície relacionados a esses níveis tornam o tempo de decaimento longo.

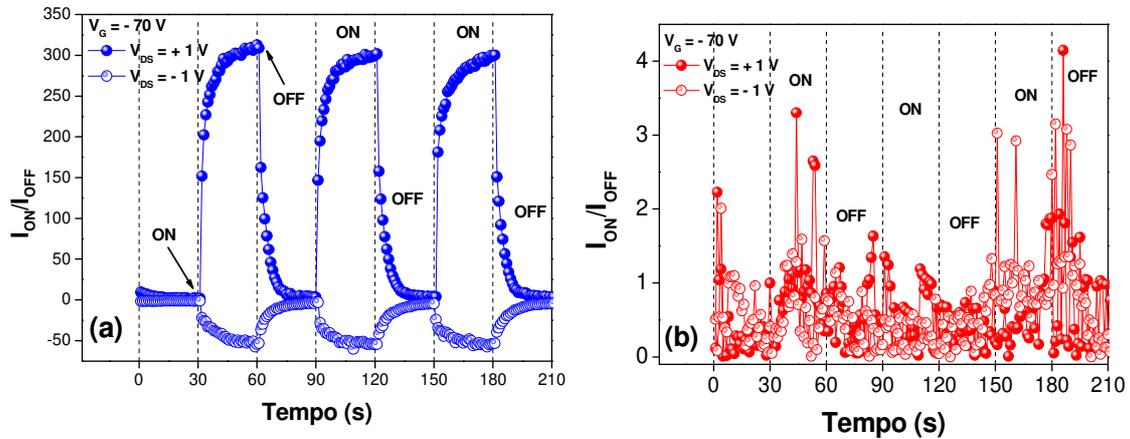


Figura 508: Corrente em função do tempo para o NWFET com pulsos de 30 s em (a) Iluminação UV; (b) Iluminação VIS.

As curvas características I-t do fotodetector utilizando o *NWFET*, podem ser vistas nas Figuras 28 (a) e (b). Os pulsos de luz foram de 30 s e a corrente elétrica foi normalizada pela corrente de OFF de aproximadamente 1 nA. Para esses experimentos, foram usados os valores de $V_{DS} = \pm 1$ V e $V_G = -70$ V. Esse valor de tensão no *gate* foi escolhido de forma que a otimização máxima dos tempos de respostas e recuperação e a sensibilidade fosse alcançada. Esse valor atua de forma que haja a supressão de corrente através do nanofio e, conseqüentemente, mantendo a corrente no estado de OFF. Já é bem conhecido que valores de tensão no *gate* menor que a tensão de limiar (V_{th}) produzem uma melhora na resposta do sensor, isso já foi relatado em vários trabalhos que utilizam transistores e nanofios de óxidos metálicos semicondutores como camada ativa para sensores de luz, gás e materiais biológicos [75-77].

Por meio da Figura 28 (a) é possível estimar a razão I_{ON}/I_{OFF} para a luz UV com $V = +1$ V e $V = -1$ V, que resultaram em 309 e 57, respectivamente. Entretanto, não foi possível ser determinada a razão I_{ON}/I_{OFF} para a luz VIS, já que não houve resposta apreciável do dispositivo (ao contrário do dispositivo com a rede de nanofios) como visto na Figura 28 (b). A fotocorrente para a luz VIS pode existir para o *NWFET*, no entanto, é muito pequena em função da efetividade da iluminação em um único nanofio e também da existência de barreiras formadas no dispositivo. Como comentado anteriormente, os

níveis de energia dos centros localizados do SnO₂ podem ser excitados, mas ainda assim contribuem com fotocorrente baixa. Ao escolhermos uma tensão no *gate* que atua de modo a forçar o transistor a se manter com o canal fechado e combinado com a facilidade do oxigênio capturar elétrons da BC (adsorção do O₂), o efeito da fotocorrente é praticamente inexistente para a luz VIS.

Como a luz VIS não altera significativamente a corrente elétrica do *NWFET*, o ajuste foi feito somente para excitação com luz UV. Uma curva experimental de corrente em função do tempo e as curvas de ajuste para esse caso se encontra na Figura 29. Foram utilizadas as equações (52) e (53) para extrair os parâmetros tempo de resposta (τ_r) e tempo de recuperação (τ_1). O tempo de resposta obtido foi de 0.59 s e o tempo de recuperação de 0.63 s em $V_{DS} = +1$ V, enquanto que para $V_{DS} = -1$ V foi encontrado $\tau_r = 0.68$ s e $\tau_1 = 0.75$ s. Notou-se que não houve processos que consideramos como múltiplos decaimentos e que tornam o tempo de decaimento mais longo, como visto para a rede de nanofios.

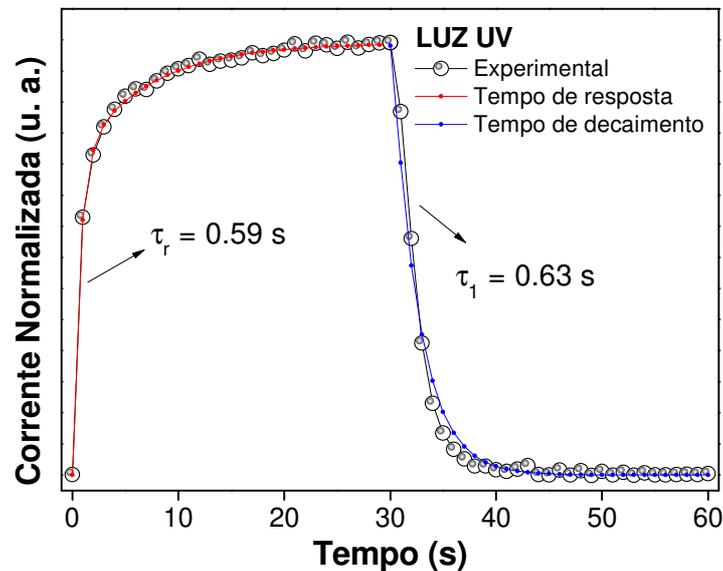


Figura 29: Corrente normalizada em função do tempo e ajustes dos tempos de resposta e recuperação, para o transistor de efeito de campo utilizando um nanofio de SnO₂.

De forma comparativa, podemos levantar a hipótese de que essa ausência esteja associada a dois principais fatores: o primeiro, devido a existência do contato *gate* que, sob um campo elétrico externo aplicado, pode atingir a condição necessária para que o tempo de recuperação seja rápido, de forma que a junção nanofio-substrato (SiO₂/Si)

demonstra o papel crucial para que fotodetector não possua múltiplos decaimentos; o segundo está relacionado a existência das junções entre os nanofios de SnO₂ que podem gerar o efeito de fotocorrente persistente (*PPC – Persistent Photoconductivity*) [59], isso é, após a retirada da radiação, a corrente elétrica não volta ao seu estado inicial de imediato, pois como observado anteriormente, para o dispositivo com arquitetura MSM tanto resposta à luz VIS quanto os múltiplos decaimentos (para luz UV) foram observados. Como o *NWFET* não possui tais junções, apresenta um tempo de relaxação mais rápido e sem múltiplos decaimentos e, nesse caso, não temos o efeito da PPC.

Ao analisarmos os resultados de ambas as fontes, pode-se notar que a corrente aumenta significativamente quando o dispositivo está sob iluminação UV, isso quer dizer que os fotodetectores são transparentes a luz visível de forma que respondam unicamente a luz UV, garantindo um alto poder sensitivo e seletivo. Essa propriedade tem característica conhecida como invisibilidade à luz visível (*visible-blind*), pouco foi estudada em fotodetectores, pois usualmente a detecção é ajustada nos sensores para comprimentos de onda que possuem melhor resposta [61]. Assim, diferentes fotodetectores serão necessários para diferentes comprimentos de onda. Como os dispositivos estudados nesse trabalho são baseados em nanofios de SnO₂ que se mostraram altamente sensíveis ao comprimento de onda na região do UV (*gap* de energia próximo a energia do UV) e a baixa resposta à luz VIS, permite considerar que a pequena resposta à luz VIS pode ser entendida como uma linha de base para a aplicação, revelando um excelente desempenho. O dispositivo pode então, ser categorizado como *visible-blind*, para aplicações nas quais a fonte de luz de interesse não seja monocromática (o Sol, por exemplo), de forma que a seletividade torna-se fundamental: como a resposta à faixa UV é muito superior (intensidade, tempo de resposta curto) à observada na faixa do visível do espectro pode-se destacar com precisão a emissão UV misturada à radiação.

A fim de uma comparação da eficiência e modo de operação dos dispositivos aqui desenvolvidos com outros fotodetectores já desenvolvidos na literatura, na tabela 2 há uma série de parâmetros importantes para a caracterização dos fotosensores, como por exemplo a corrente de OFF, razão I_{ON}/I_{OFF} , tempos de resposta e recuperação e a arquitetura. É fundamental considerar que devido à grande variação de critérios, tais como o comprimento de onda de excitação, tempo de excitação, potência da fonte de

luz e tensão de operação, a comparação direta entre os sensores que contém nanofios de SnO₂ tem que ser considerada em perspectiva. Além do mais, a síntese dos nanofios de SnO₂ são diferentes e isso também contribui fortemente para a eficiência do sensor e por outro lado, dificulta ainda mais a comparação. Apesar disso, percebe-se nos valores da tabela 2 que outros dispositivos fotodetectores baseados em nanofios de SnO₂ têm respostas mais lentas que obtidos nesse trabalho.

I_{OFF} (A)	Razão I_{ON}/I_{OFF}	Tempo de resposta/ recuperação (s)	Arquitetura	Referências
-	≈ 10 ² (20V)	≈ 0.4 / ≈ 0.6	MSM- um nanofio	74
10 ⁻¹⁵	≈ 10 ⁶	0.035/0.025	NWFET	78
10 ⁻⁹	2.6 x 10 ⁴	-/8.9 e 2.0	MSM - Rede	79
-	2 (12 V)	50/150	MSM - rede	80
10 ⁻⁹	108.2	-	MSM- um nanofio	81
-	10 ³	0.1/0.1	NWFET	82
-	≈ 300	>10/>10	NWFET - rede	83
10 ⁻⁷	170	2.8/0.55 e 145	MSM- Rede	Esse trabalho
10 ⁻⁹	309	0.59/0.63	NWFET	Esse trabalho

Tabela 5: Comparação entre os fotodetectores de luz UV.

O dispositivo baseado em um transistor de efeito de campo utilizando um único nanofio de SnO₂ se mostrou resultados compatíveis com resultados na literatura obtidos em dispositivos semelhantes e em alguns casos, ainda melhores mostrando a qualidade das amostras e dispositivos aqui usados. Vale destacar que para o dispositivo baseado em uma rede de nanofios de SnO₂ o método de fabricação é simples, barato e fácil de produzir e ainda gerou excelentes resultados. Essa característica é interessante pois os demais dispositivos na tabela comparativa necessitaram de processo como foto e/ou elétron litografia e também equipamentos sofisticados para a produção dos contatos elétricos.

4.2.4 Sensor e Detecção de acetona

Os estudos realizados na rede de nanofios de SnO₂ como um fotodetector de luz UV demonstraram que obtivemos dispositivos com boa resposta e reprodutibilidade em uma arquitetura simples e fácil reprodução (MSM). Dessa forma, foi escolhido utilizar a mesma arquitetura envolvendo uma rede de nanofios de SnO₂ para estudar a resposta elétrica destes dispositivos quando expostos a um ambiente com vapor de acetona. Além de explorar o desempenho dos dispositivos no âmbito da detecção de gás, submetê-los a diferentes condições nos permite abranger o modo de avaliar o papel da superfície em cada tipo de resposta.

A Figura 30 mostra a curva corrente-tensão (I-V) em duas condições: ambiente e após o aquecimento sob fluxo de nitrogênio. Na primeira, a amostra se encontrava no escuro, em temperatura ambiente e espaço repleto de O₂. Na segunda, a amostra estava sob fluxo de N₂ quando foi aquecida até 100° C e, ao atingir essa temperatura, o sistema retornou até a temperatura ambiente para que a medida fosse então realizada. Esse procedimento é necessário pois o sistema usado para injeção dos gases é fechado, e portanto a necessidade de fazer uma limpeza do sistema, garantindo a retirada de gases indesejáveis da câmara teste e também para colocar a amostra em uma condição na qual sua superfície está “estável”, sem resquícios de um teste anterior.

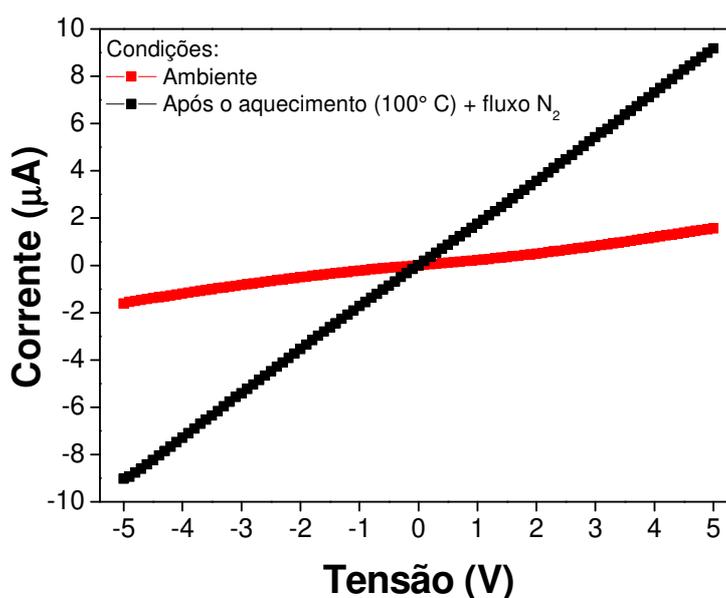


Figura 30: Características corrente-tensão na condição ambiente (vermelho) e na condição de fluxo de nitrogênio.

Na condição ambiente (curva em vermelho) a superfície dos nanofios está preenchida com moléculas de O_2 adsorvidas fisicamente e elétrons dos nanofios se encontram presos próximo a superfície, e conseqüentemente, uma corrente elétrica menor deve ser observada no dispositivo como um todo. Na condição sob fluxo de N_2 e aquecimento (curva em preto) moléculas de O_2 são desadsorvidas o que provoca uma diminuição na região de depleção da superfície e, então, o aumento da corrente.

Após o procedimento de aquecimento com fluxo de N_2 , foi então iniciado o experimento para a detecção do gás alvo. Escolhendo o valor de tensão a ser aplicado no dispositivo de + 1 V, o passo seguinte foi escolher a concentração do vapor de acetona a ser inserido na câmara, bem como o tempo de exposição da amostra ao gás. Nos primeiros 60 s a câmara esteve sob fluxo de N_2 e após esse tempo o vapor de acetona foi inserido no sistema durante outros 60 s como indicado por ON na Figura 31. Após o ponto de desligamento do fluxo de acetona (indicado por OFF), apenas o fluxo de N_2 está na câmara e assim permanecendo por 180 s, totalizando os ciclos de 240 s.

Os sinais elétricos do sensor estão ilustrados nas Figuras 31 (a) e (c), para as concentrações do gás de 50 ppm e 970 ppm, respectivamente. Foi observado que para cada concentração escolhida existe uma variação da corrente que é definida por $(\Delta I/I_{N_2})$, onde o ΔI é a diferença entre o valor máximo da corrente com gás (I_g) e a corrente mínima sem gás (I_{N_2}) que é a linha de base.

As Figuras 31 (b) e (d) apresentam os resultados após o tratamento dos dados. Durante a análise dos dados, foi possível notar que dependendo do tipo da linha de base escolhida pode se gerar muitos erros, pois para cada concentração de gás existe uma linha de base. Dependendo da resposta do sensor, a inclinação da reta é modificada e para minimizar esse problema várias linhas de base foram tomadas, usando-se, ao final uma média. Através dos ajustes usando as linhas de base foi observado que o primeiro pulso é diferente dos demais pulsos, pois ao se desligar o fluxo da acetona a corrente não volta ao seu valor inicial instantaneamente. Isso acontece devido ao intervalo entre cada medida, pois a amostra está submetida ao fluxo de nitrogênio, ou seja, esse não é desligado entre cada medida e esse fluxo constante faz com que a superfície entre em equilíbrio, transformando o primeiro pulso diferente dos demais.

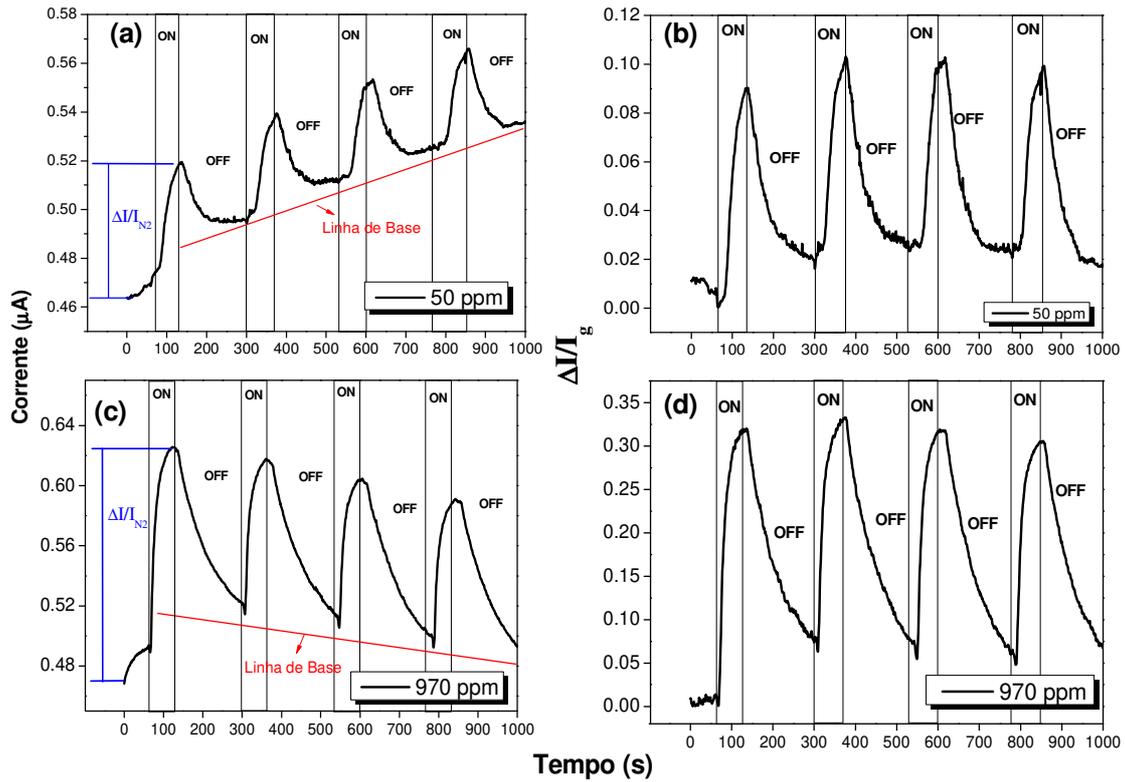


Figura 31: Resposta elétrica do sensor para a concentração de (a) 50 ppm ; (c) 970 ppm. Resultados após a subtração da variação da corrente ($\Delta I/I_{N_2}$) e da linha de base em (b) 50 ppm ; (d) 970 ppm, medidas realizadas na temperatura ambiente.

A Figura 32 mostra a resposta do sensor (S) em função do tempo para diferentes concentrações de acetona e nessas medidas foi usada uma tensão igual a + 1 V. O parâmetro S é definido pela equação (54)

$$S = \frac{I_g - I_{N_2}}{I_{N_2}} \times 100 \% \quad (54)$$

onde I_g é a corrente elétrica sob a ação do gás de acetona e I_{N_2} é a corrente com o nitrogênio. A resposta do sensor alcança (S) 32% e 9% para as concentrações de acetona de 970 ppm e 50 ppm, respectivamente. O aumento da resposta do sensor, S , em função da variação da concentração é esperado pois os estados de superfície que permitem a detecção da acetona, via adsorção física, têm seus estados de carga alterados pela presença de uma maior quantidade do gás redutor nas vizinhanças do nanofio e, conseqüentemente um aumento da corrente elétrica circulante no dispositivo é observada.

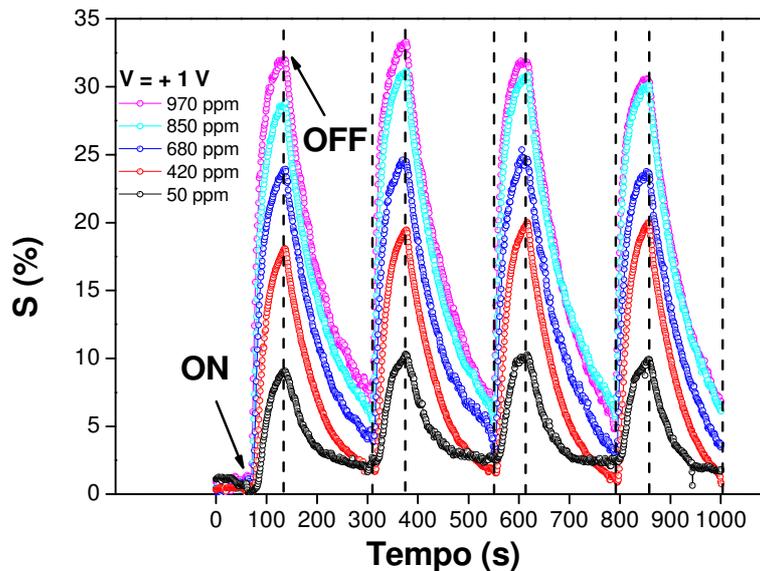


Figura 512: Resposta do sensor (S) em função do tempo, para 5 valores diferentes da concentração do vapor de acetona.

Devido às grandes estabilidade e reprodutibilidade dos resultados de detecção de vapor de acetona, outros valores de tensão foram investigados. Essa ideia apoia-se na possibilidade de otimização dos parâmetros do sistema para a obtenção de uma melhor performance do sensor, além de também permitir uma rota simples para a descrição e estudo de como o campo elétrico externo pode influenciar o processo de detecção. Como mencionado acima, uma medida tão simples quanto esta permite que se estude as características dos nanofios como transdutores na presença de vapor de acetona, como permite otimizar o protótipo.

A Figura 33 (a) mostra os dados de corrente em função do tempo para várias tensões (9 V, 6 V, 3 V, 1 V, 0.5 V e 0.1 V) mantendo a concentração de 970 ppm como parâmetro fixo. O comportamento já descrito (Figuras 31 e 32, por exemplo) foi novamente observado para todos os valores de tensão, mostrando a estabilidade do dispositivo. Apesar de parecer óbvio que seria o resultado obtido é fundamental frisar que com a variação da tensão aplicado nos dispositivos, efeitos não lineares poderiam ocorrer principalmente em valores mais elevados de tensão. Então, qual a finalidade de usar tensões diferentes, considerando-se que possíveis efeitos deletérios (levando até ao não funcionamento dos dispositivos) podem ocorrer? A resposta a esta pergunta não é única, mas pode se destacar dois pontos: 1) tensões maiores permitem correntes de detecção maiores, facilitando a integração dos dispositivos em uma aplicação prática

com relativa facilidade e baixo custo e 2) permitem que sejam investigados os limites de aplicação do modelo de detecção, o qual é dependente da distribuição do campo elétrico no material.

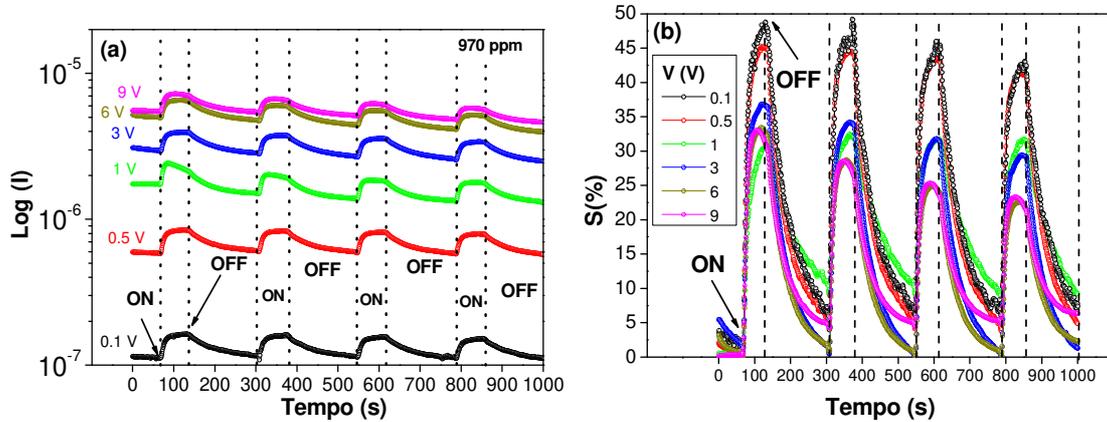


Figura 33: (a) Corrente em função do tempo como obtidos ; (b) Comparação da resposta do sensor em função do tempo para os valores de 0.1 V, 0.5 V, 1 V, 3 V, 6 V e 9 V na temperatura ambiente.

Em uma comparação entre valores de S obtidos para diferentes tensões aplicadas como mostrada na Figura 33 (b), foi notado que em valores de tensão mais baixos alcançamos uma sensibilidade relativamente maior. Esse resultado mostra que, devido à pequena densidade de elétrons que é excitada na rede nanofios de SnO_2 , a detecção do gás é ligeiramente otimizada, variando de 32% em $V = +9$ V para 49% em $V = +0.1$ V. Tal comportamento pode ser associado aos efeitos de altos campos aplicados ao dispositivo: se o campo é alto há disponibilidade de elétrons do dispositivo para a condução e a corrente resultante será elevada; a variação na densidade de elétrons em função da presença de vapor de acetona gera uma pequena correção ou variação à corrente total no dispositivo resultando num sinal menor de detecção.

Ao analisar separadamente todas as curvas apresentadas na Figura 33 (b), foi possível obter os parâmetros característicos do dispositivo como já mencionado anteriormente. Parâmetros como tempo de subida (τ_R) e o tempo de descida (τ_D) foram calculados através dos ajustes teóricos às curvas experimentais usando as equações (52) e (53) como mostrado nas Figuras 34 (a) e (b).

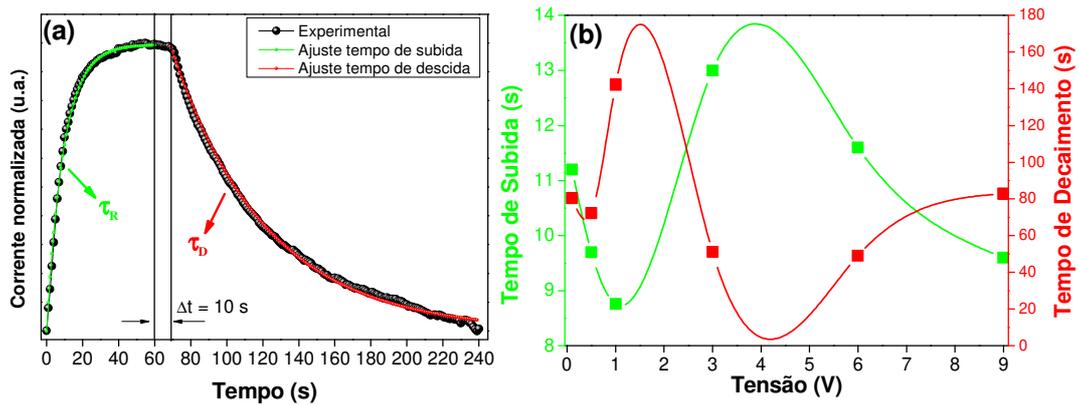


Figura 34: (a) Ajuste da Corrente normalizada em função do tempo para encontrar o tempo de subida (τ_R) e descida (τ_D) do sensor de acetona para $V = +0.5$ V ; (b) Valores estimados dos tempos de subida (verde) e descida (vermelho) para as diferentes voltagens usadas.

A Figura 34 (a) mostra a variação da corrente do sensor para um ciclo de 240 s, no qual destaca um $\Delta t = 10$ s ao final do pulso de acetona após ser desligado. Esse valor de Δt foi observado em todas as medidas na detecção do vapor de acetona e pode ser relacionado a duas características. A primeira é o tempo de reação da amostra devido à presença de acetona residual e no crescente fluxo de nitrogênio utilizado para remover o vapor de acetona da superfície do dispositivo e do sistema como um todo. A segunda explicação está relacionada com a quantidade de defeitos presentes na superfície juntamente a com a ausência de uma alta temperatura (maior que 100 °C): alguns trabalhos [84-85] mostram que para uma concentração fixa de gás, dependendo da quantidade e tipo de defeito presentes no material sensível a reação da superfície para a detecção do gás alvo pode levar um tempo associado à dessorção O_2 . Ao mesmo tempo, operando em temperatura ambiente a velocidade reação (adsorção/dessorção) é reduzida, diminuindo a eficiência do dispositivo e aumentando os tempos de resposta e recuperação. Assim o valor de Δt foi levado em conta no tempo de recuperação de todas as medidas.

Os tempos de subida (curva em verde) podem ser vistos para cada tensão na Figura 34 (b) e variaram entre $8,7 \text{ s} \leq \tau_R \leq 13 \text{ s}$. Os tempos de decaimento (curva em vermelho) variaram entre $48,1 \text{ s} \leq \tau_D \leq 142,7 \text{ s}$, e foi notado que os valores maiores do campo elétrico externo parecem diminuir o tempo de decaimento. Esse comportamento pode ser atribuído à magnitude do campo elétrico no sistema, pois efeitos não lineares podem estar agindo tanto no tempo de detecção quanto no tempo de recuperação.

Morfologia	Tempo de Subida (s)	Tempo de Descida (s)	Temperatura de operação (°C)	Resposta do sensor (S)	Concentração (ppm)	Referencias
Filmes finos	70	64	180	5	5	85
Nanofios	7	10	290	5.5	20	86
Nanotubos	10	9	350	6.4	20	87
Nanopartículas	4.3	156	250	18.5	100	88
Nanofios	8.7	79.3	Ambiente	0.49	970	Esse trabalho

Tabela 6: Comparação entre os sensores na detecção de acetona.

A fim de uma comparação da eficiência e modo de operação dos dispositivos aqui desenvolvidos com outros sensores já desenvolvidos na literatura, na tabela 3 há uma série de parâmetros importantes para a caracterização dos dispositivos. Todos os trabalhos utilizam o material SnO₂ como material sensor para o vapor de acetona, mas com diferentes morfologias e arquiteturas. Pode-se notar que a resposta do sensor é alta para os dispositivos que operam em altas temperaturas e também utilizam uma concentração relativamente baixa. No entanto, todos esses trabalhos necessitam de processos mais complexos para operação e construção dos dispositivos. O sensor aqui desenvolvido se destaca por apresentar resposta em uma ampla faixa (50 - 970 ppm) em conjunto com a simplicidade construção e facilidade em se estabelecer os contatos elétricos, possibilitando a sua aplicação em ambientes mais restritivos com relação à temperatura (ambiente explosivos, por exemplo).

Conclusões

Neste trabalho foram analisadas as propriedades de sensores baseados em nanofios de SnO₂ sintetizados pelo método de crescimento Vapor-Líquido-Sólido (VLS). As amostras apresentaram-se como candidatos promissores para detecção de luz e gás operando na temperatura ambiente. Análise por difração de Raio – X dos nanofios permitiram identificar a fase tetragonal do tipo rutila do SnO₂ e os parâmetros de redes foram encontrados com valores de $a = b = 4.73 \text{ \AA}$ e $c = 3.18 \text{ \AA}$ de acordo com JCPDS 41-1445. As imagens de MEV mostraram a grande quantidade de nanofios gerados com diversos tamanhos, comprimentos e predominância da morfologia retangular. As Imagens de MET comprovaram o crescimento das amostras na fase rutila, monocristalinas e de alta qualidade.

Para a fabricação dos sensores (luz e gás) foram utilizadas duas arquiteturas de dispositivos: 1) estrutura Metal-Semicondutor-Metal (MSM) com uma rede de nanofios e a 2) um transistor de efeito de campo com um único nanofio (*NWFET*) de SnO₂. No dispositivo com a rede de nanofios a resistência elétrica foi estimada da ordem de 10 MΩ (na temperatura ambiente) e o perfil da curva corrente-tensão é quase linear indicando a presença de barreiras formadas na interface MS. Sob iluminação UV a resistência elétrica diminuiu para 0.1 MΩ, enquanto para a luz VIS a resistência elétrica se manteve na mesma ordem que na condição de escuro (10 MΩ).

A curva característica e de transferência do *NWFET* de SnO₂ mostraram o comportamento de um semicondutor do tipo-*n* e os valores de tensão de limiar foram encontrados de -12.8 V e -18 V para $V_{DS} = +1 \text{ V}$ e $V_{DS} = -1 \text{ V}$. Além disso, foram estimadas a densidade de cargas e a mobilidade com valores igual a $1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e $3.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, respectivamente. Ao se iluminar o *NWFET* com luz UV a resposta do dispositivo foi ambipolar e para a luz VIS a resposta se manteve unipolar. Foi possível notar também que sob iluminação UV a tensão de limiar foi modificada para o valor de -70 V para as duas tensões + 1 V e - 1 V, entretanto, a mobilidade e a densidade de carga não foram observado variações.

Para o fotodetector construído com a rede de nanofios de SnO₂ foram obtidas respostas de razões I_{ON}/I_{OFF} de 170 e 8.2 para a luz UV e para a luz VIS, respectivamente.

Já o tempo de resposta foi de 2.8 s para a luz UV e 98 s para a luz VIS. Também foi possível notar que, para a luz UV foram observados múltiplos tempos de decaimentos com 0.55 s e 145.84 s e para luz VIS somente um decaimento com 153 s. Os múltiplos tempos de decaimentos (para luz UV) e o longo tempo de resposta e decaimento (para luz VIS) foram atribuídos aos níveis de energia dos centros emissores do SnO₂ que são na região do vermelho (≈ 1.93 eV) e o outro no amarelo/laranja (≈ 2.16 eV).

As características do fotodetector que contem a arquitetura de apenas um único nanofio (*NWFET*) de SnO₂ se mostraram com melhor eficiência pois utilizando a luz UV a razão I_{ON}/I_{OFF} para $V_{DS} = +1$ V foi de 309 e os tempos de resposta e de decaimento para a luz UV foram de, 0.59 s e 0.63 s, respectivamente. Mas para $V_{DS} = -1$ V a razão I_{ON}/I_{OFF} 57 e os tempos de resposta e decaimento foram de 0.68 s e 0.75 s, respectivamente. No entanto, para a luz VIS não foram observadas variações na fotocorrente apreciáveis. Essa otimização nas respostas do sensor sob luz UV e a ausência quando sob luz VIS (quando em comparação dos dois tipos de arquiteturas) foram justificadas devido a duas condições: 1) A existência do contato *gate* que tem a condição necessária para otimizar as repostas do fotodetector; 2) A não existência das junções entre os nanofios que podem gerar o efeito de fotocorrente persistente (PPC).

Sendo assim, podemos concluir que ambas as arquiteturas de sensores mostraram alta seletividade a luz UV, pouca resposta a luz VIS e ainda operam na temperatura ambiente. O fotodetector que possui somente um único nanofio tem melhor resposta em comparação com o dispositivo que utiliza a rede de nanofios de SnO₂; entretanto, a facilidade de construção do dispositivo com a rede de nanofios se torna algo realmente vantajoso e prático, pois não há necessidade de equipamentos para procedimentos como litografia e evaporação térmica.

O sensor de gás foi estudado usando a rede de nanofios de SnO₂ operando na temperatura ambiente. A resposta do sensor alcança (*S*) 32% e 9% para as concentrações do vapor de acetona de 970 ppm e 50 ppm, respectivamente. O aumento do parâmetro *S* em função da variação da concentração é esperado pois os estados de superfície que permitem a detecção da acetona, via adsorção física, têm seus estados de carga alterados pela presença de uma maior quantidade do gás redutor nas vizinhanças do nanofio. No intuito de otimizar os parâmetros e maximizar a resposta do sensor foram estudadas as propriedades do sensor em função da tensão aplicada e sob

uma concentração fixa do gás teste. Os resultados mostraram que, sob baixa tensão os efeitos da variação da corrente em função da presença do gás é otimizada: se o campo é alto há disponibilidade de elétrons do dispositivo para a condução e a corrente resultante será elevada; a variação na densidade de elétrons em função da presença de vapor de acetona gera uma pequena correção ou variação à corrente total no dispositivo resultando num sinal menor de detecção. Logo, em baixas tensões de excitação a detecção do gás foi ligeiramente otimizada, variando de 32% em $V = + 9 \text{ V}$ para 49% em $V = + 0.1 \text{ V}$.

Referencias

- [1] MattiKaisti, Zhanna Boeva, Juho Koskinen, Sami Nieminen, Johan Bobacka and Kalle Levon. **Hand-Held Transistor Based Electrical and Multiplexed Chemical Sensing System**. ACS Sens. 2016, 1, 1423-1431.
- [2] Brelon J. May, Matthew R. Belz, Arshad Ahamed, A. T. M. G. Sarwar, Camelia M. Selcu and Roberto C. Myers. **Nanoscale Electronic Conditioning for Improvement of Nanowire Light-Emitting-Diode Efficiency**. ACS Nano 2018, 12, 4, 3551–3556.
- [3] Sebastian Z. Oener, Alessandro Cavalli, Hongyu Sun, Jos E.M. Haverkort, Erik P.A.M. Bakkers, Erik C. Garnett. **Charge carrier-selective contacts for nanowire solar cells**. Nature Communications, (2018) 9:3248; DOI: 10.1038/s41467-018-05453-5.
- [4] Martin Friedl, KrisCervený, PirminWeigele, Gozde Tütüncüoğlu, Sara MartíSánchez, ChunyiHuang, TarasPatlatiuk, HeidiPotts, Zhiyuan Sun, Megan O.Hill, Lucas Güniat, Wonjong Kim, Mahdi Zamani,Vladimir G. Dubrovskii, Jordi Arbiol, Lincoln J. Lauhon, Dominik Zumbuhl, Anna Fontcubertai Morral . **Template-assisted scalable nanowire–networks** - Nano Lett., 2018, 18 (4), pp 2666–2671
- [5] - R.C. Gouveia, H. Kamimura, R. Munhoz, A.D. Rodrigues E.R. Leite, A.J. Chiquito, **Germanium nanowires grown using different catalyst metals**. Materials Chemistry and Physics, Volume 183, 2016, Pages 145-151, ISSN 0254-0584, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.08.012>.
- [6] Rasheed Smith, Sean M. Geary, and Aliasger K. Salem. **Silicon Nanowires and Their Impact on Cancer Detection and Monitoring**. ACS Appl. Nano Mater. 2020, 3, 9, 8522–8536
- [7] Fernando Maia de Oliveira, Ivani Meneses Costa, Edson Rafael Cardozo de Oliveira, Adenilson José Chiquito, Gilmar Eugenio Marques and Marcio Daldin Teodoro. **Photocurrent enhancement and magnetoresistance in indium phosphide single nanowire by zinc doping**. J. Phys. D: Appl. Phys. 51 255106
- [8] Persson, A., Larsson, M., Stenström, S. et al. **Solid-phase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth**. Nature Mater 3, 677–681 (2004). <https://doi.org/10.1038/nmat1220>
- [9] Asha Sharma, Aamir Ahmed, Anoop Singh, Sai Kiran Oruganti, Ajit Khosla and Sandeep Arya. **Review — Recent Advances in Tin Oxide Nanomaterials as Electrochemical/Chemiresistive sensor**. Journal of The Electrochemical Society, Volume 168, Number 2 - DOI: 10.1149/1945-7111/abdee8
- [10] Dodd, Aaron & Mckinley, Allan & Saunders, Martin & Tsuzuki, T.. **Mechanochemical synthesis of nanocrystalline SnO₂–ZnO photocatalysts**. Nanotechnology, Volume 17, number 3, Jan. 2006, 692--698. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/3/013>.

- [11], I. M. Costa, Y. N. Colmenares, P. S. Pizani, E. R. Leite, A. J. Chiquito. **Sb doping of VLS synthesized SnO₂ nanowires probed by Raman and XPS spectroscopy**. Chemical Physics Letters 695, 125 (2018).
- [12] Pan Wang, Alexey V. rasavin, Mazhar E. Nasir, Wayne Dickson & Anatoly V. Zayats. **Reactive tunnel junctions in electrically driven plasmonic nanorod metamaterials**. Nature nanotechnology volume 13, pages159–164 (2018).
- [13] Yahya Alivov, Ted Grant, Cigdem Capan, W. Iwamoto, P. G. Pagliuso and Sabee Molloy. **Origin of magnetism in undoped TiO₂ nanotubes**. Nanotechnology 24 (2013) 275704 (7pp).
- [14], Olivia M. Berengue and Adenilson J. Chiquito. **Direct evidence of traps controlling the carriers transport in SnO₂ nanobelts**. Journal of Semiconductors 38, 122001-1 2017.
- [15] - Mingjun Jing, ZhaohuiHou, Hang Yang, Gangyong Li, Minjie Zhou and Wen Yuan Xu. **Zn₂SnO₄ coated reduced graphene oxide nanoribbons with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries**. J. Mater. Res., Vol. 31, No. 23, Dec 14, 2016.
- [16] Zeng, H.; Zhang, G.; Nagashima, K.; Takahashi, T.; Hosomi, T.; Yanagida, T. **Metal–Oxide Nanowire Molecular Sensors and Their Promises**. Chemosensors 2021, 9, 41. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9020041>
- [17] Dasgupta, N.P., Sun, J., Liu, C., Brittman, S., Andrews, S.C., Lim, J., Gao, H., Yan, R. and Yang, P. **25th Anniversary Article: Semiconductor Nanowires – Synthesis, Characterization, and Applications**. Adv. Mater., 26: 2137-2184. <https://doi.org/10.1002/adma.201305929>
- [18] Jeong, S.-Y., Kim, J.-S., Lee, J.H. **Rational Design of Semiconductor-Based Chemiresistors and their Libraries for Next-Generation Artificial Olfaction**. Adv. Mater. 2020, 32, 2002075. <https://doi.org/10.1002/adma.202002075>
- [19] Nakamura, K.; Takahashi, T.; Hosomi, T.; Seki, T.; Kanai, M.; Zhang, G.; Nagashima, K.; Shibata, N.; Yanagida, T. **Redox-Inactive CO₂ Determines Atmospheric Stability of Electrical Properties of ZnO Nanowire Devices through a Room-Temperature Surface Reaction**. ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 40260–40266.
- [20] Verma, V.P.; Das, S.; Hwang, S.; Choi, H.; Jeon, M.; Choi, W. **Nitric oxide gas sensing at room temperature by functionalized single zinc oxide nanowire**. Mater. Sci. Eng. B 2010, 171, 45–49.
- [21] K. A. Bertness, N. A. Sanford and A. V. Davydov. **GaN Nanowires Grown by Molecular Beam Epitaxy**. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, vol. 17, no. 4, pp. 847-858, July-Aug. 2011, doi: 10.1109/JSTQE.2010.2082504.
- [22] Alfredo M. Morales, Charles M. Lieber. **A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires**. Science 09 Jan 1998 : 208-211

- [23], I. M. Costa, Y. N. Colmenares, P. S. Pizani, E. R. Leite, A. J. Chiquito. **Sb doping of VLS synthesized SnO₂ nanowires probed by Raman and XPS spectroscopy.** Chemical Physics Letters 695, 125 (2018);
- [24] Comini, E.; Faglia, G.; Sberveglieri, G.; Pan, Z.; Wang, Z.L. **Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts.** Appl. Phys. Lett. 2002, 81, 1869–1871
- [25] Jae-Hun Kim, Ali Mirzaei, Jin-Young Kim, Jae-Hyoung Lee, Hyoun Woo Kim, Shunich Hishita, Sang Sub Kim. **Enhancement of gas sensing by implantation of Sb-ions in SnO₂ nanowires.** Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 304, 2020, 127307, ISSN 0925-4005, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127307>.
- [26] Jyh-Ming Wu, Cheng-Hsiang Kuo. **Ultraviolet photodetectors made from SnO₂ nanowires.** Thin Solid Films, Volume 517, Issue 14, 2009, Pages 3870-3873, ISSN 0040-6090, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.01.120>.
- [27] H. Shi, B. Cheng, Q. Cai, X. Su, Y. Xiao, S. Lei. **Surface state controlled ultrahigh selectivity and sensitivity for UV photodetectors based on individual SnO₂ nanowires.** J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. Devices 4 (2016) 8399–8406, <http://dx.doi.org/10.1039/c6tc02420c>.
- [28] Yan J, Chen Y, Wang X, Fu Y, Wang J, Sun J, Dai G, Tao S, Gao Y. **High-performance solar-blind SnO₂ nanowire photodetectors assembled using optical tweezers.** Nanoscale. 2019 Jan 31;11(5):2162-2169. doi: 10.1039/c8nr07382a. PMID: 30519691.
- [29] R. A. Simon, H. Kamimura, O. M. Berengue, E. R. Leite, and A. J. Chiquito. **Disorder induced interface states and their influence on the Al/Ge nanowires Schottky devices.** Journal of Applied Physics 114, 243705 (2013) <https://doi.org/10.1063/1.4857035>
- [30] Yu. A. Pusep, A. J. Chiquito, S. Mergulhao, J. C. Galzerani. **One-dimensional character of miniband transport in doped GaAs/AlAs superlattices.** Phys. Rev. B 56, 3892 (1997).
- [31] Geraldo, Viviany et al. **Sb doping effects and oxygen adsorption in SnO₂ thin films deposited via sol-gel.** Materials Research [online]. 2003, v. 6, n. 4 [Accessed 22 February 2022], pp. 451-456. Available from: <<https://doi.org/10.1590/S1516-14392003000400004>>.
- [32] Scanlon, David & Watson, Graeme. **On the possibility of p-type SnO₂.** J. Mater. Chem. (2012). 22. 25236-25245. DOI: [10.1039/C2JM34352E](https://doi.org/10.1039/C2JM34352E).
- [33] Rabilah Gilani, Sajid Ur Rehman, Faheem K. Butt, Bakhtiar Ul Haq and F. Aleem. **Elucidating the First-Principles Calculations of SnO₂ Within DFT Framework and Beyond: A Library for Optimization of Various Pseudopotentials.** Springer Nature 2018 – 26 October 2016 / Accepted: 11 January 2018 - <https://doi.org/10.1007/s12633-018-9766-7>
- [34] KILIÇ, Ç.; ZUNGER, A. **Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂,** Physical Review Letters, v. 88, p. 095501-1 – 4, 2002. 46

- [35] Sundaram and G. K. Bhagavat. **Mo-doped tin oxide thin films**. J. Phys.D, v. 26, n. 6, p. 1011, 1993.
- [36] BISHT, H. et al. **Comparison of spray pyrolyzed FTO, ATO and ITO coatings for flat and bent glass substrates**. Thin Solid Films, v. 351, p. 109, 1999.
- [37] SHOKR, E. K. H. **Optimization of the electrical and optical properties of Sb-Sn-O thin films**. Semicond. Sci. Technol. v. 15, p. 247, 2000.
- [38] GIRALDI, T. R. et al. **Transport and sensors properties of nanostructured antimony-doped tin oxide films**, Thin Solid Films, v. 515, p. 2678, 2006.
- [39] COX, P. A. et al. **Free-electron behavior of carriers in antimony-doped tin(IV) oxide: a study by electron-spectroscopy**. Solid State Commun., v. 44, p. 837, 1982. 118.
- [40] EGDELL, R. G.; FLAVELL, W. R.; TAVENER, P. **Antimony-doped tin (IV) oxide: surface composition and electronic structure**. Journal of Solid State Chemistry, v. 51, p. 345, 1984.
- [41] GIRALDI, T. R., **Contribuição da química coloidal para novas estratégias de deposição de filmes finos de óxidos: Um estudo no sistema SnO₂:Sb**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2007.
- [42] Matthias Batzill, Ulrike Diebold. **The surface and materials science of tin oxide**. Progress in Surface Science, Volume 79, Issues 2–4, 2005, Pages 47-154, ISSN 0079-6816, <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002>.
- [43] J Oviedo, M.J Gillan. **Energetics and structure of stoichiometric SnO₂ surfaces studied by first-principles calculations**. Surface Science, Volume 463, Issue 2, 2000, Pages 93-101, ISSN 0039-6028, [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00612-9](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00612-9).
- [44] P A Mulheran and J H Harding. **The stability of SnO₂ surfaces** Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. V.1, p. 39, 1992. <http://dx.doi.org/10.1088/0965-0393/1/1/004>
- [45] Pang, C.L. & Haycock, S.A. & Raza, Hanan & Møller, P.J. & Thornton, G.. (2000). **Structures of the 4X1 and 1X2 reconstructions of SnO₂(110)**. Physical Review B - PHYS REV B. 62. 10.1103/PhysRevB.62.R7775.
- [46] E. De Frésart, J. Darville, J.M. Gilles. **Influence of the surface reconstruction on the work function and surface conductance of (110) SnO₂**. Applications of Surface Science, Volumes 11–12, 1982, Pages 637-651, ISSN 0378-5963, [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(82\)90109-X](https://doi.org/10.1016/0378-5963(82)90109-X).
- [47] W. Schottky, R. Stromer, and F. Waibel, **Hochfrequenztechnik** 37, 162-165 (1931)
- [48] Bardeen, John. **Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact**. Phys. Rev., 71, 717--727 (1947). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.717>
- [49] John F. Wager & Kelin Kuhn. **Device Physics Modeling of Surfaces and Interfaces from an Induced Gap State Perspective**. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 42:5, 373-415, (2017)DOI: [10.1080/10408436.2016.1223013](https://doi.org/10.1080/10408436.2016.1223013)

- [50] Robert L. Boylestad, Louis Nashelsky. **Dispositivos eletrônicos e teoria de circuitos**. tradução Sônia Midori Yamamoto – 11 ed. – São Paulo: Pearson education do Brasil, 2013.
- [51] S. M. Sze. **Physics of Semiconductor Devices**. WileyInterscience, John Wiley & Sons, 1969.
- [52] Amorin, Cleber Alexandre de. – **Propriedades de transporte em óxidos condutores transparentes (TCOs): In₂O₃, SnO₂ e SnO₂:F** / São Carlos : UFSCar,2014. Tese de Doutorado.
- [53] Adryelle N. Arantes, Estácio P. Araújo, Manuela Pellegrini, André A. Pedersoli, Adenilson J. Chiquito. **A simple band model for ultraviolet induced ambipolarity in single SnO₂ nanowire devices**. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, Volume 128, 2021, 114607, ISSN 1386-9477, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114607>.
- [54] Kittel, Charles. **Introduction to Solid State Physics**. 8th ed., John Wiley & Sons, 2004.
- [55] Shockley, W. & Read, W. T. **Statistics of the recombination of holes and electrons**. Phys. Rev. 87, 835 (1952).
- [56] Hall, R. N. **Electron–hole recombination in germanium**. Phys. Rev. 87,387–387 (1952).
- [57] Israel achvili, Jacob N. **Intermolecular and surface forces** – 3rd elsevier 2011
- [58] A.L.R. Melzi, A.J. Chiquito. **The interplay between Arrhenius and hopping conduction mechanisms in a percolating nanowire network**. J. Phys. D Appl. Phys. 49 (2016), <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/49/31/315303>.
- [59] Ivani Meneses Costa. **Transporte eletrônico em nanofios de SnO₂ dopado com Sb: transição metal-isolante induzida pela dopagem e fotocondutividade persistente** / Tese de doutorado – São Carlos – UFSCar, março de 2019.
- [60] Estácio P. de Araújo, Adryelle N. Arantes, Ivani M. Costa, Adenilson J. Chiquito. **Reliable Tin dioxide based nanowire networks as ultraviolet solar radiation sensors**. Sensors and Actuators A: Physical, Volume 302, 2020, 111825, ISSN 0924-4247, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.111825>.
- [61] de Araújo, E.P.; Arantes, A.N.; Costa, I.M.; Chiquito, A.J. **A Study of Visible-Blind Properties of a SnO₂'s Nanowires Network Photodetector**. Eng. Proc. 2021, 6, 40. <https://doi.org/10.3390/I3S2021Dresden-10149>.
- [62] M.O. Orlandi, E.R. Leite, R. Aguiar, J. Bettini, E. Longo. **Growth of SnO nanobelts and dendrites by a self-catalytic VLS process**. J. Phys. Chem. B 110 (2006) 6621–6625, <http://dx.doi.org/10.1021/jp057099m>.
- [63] V.L. Rideout. **A review of the theory and technology for ohmic contacts to group III-V compound semiconductors**. Solid State Electron. 18 (1975) 541–550. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(75\)90031-3](https://doi.org/10.1016/0038-1101(75)90031-3).
- [64] A.J. Chiquito, C.A. Amorim, O.M. Berengue, L.S. Araujo, E.P. Bernardo, E.R. Leite. **Back-to-back Schottky diodes: The generalization of the diode theory in analysis and extraction of**

electrical parameters of nanodevices. J. Phys. Condens. Matter. 24 (2012).
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/22/225303>.

[65] Huang, Jiarui & Wang, Junhai & Zhukova, Anna & Romyantseva, Marina & Gaskov, Alexander & Yu, Kun & Gu, Cuiping & Liu, Jinhuai. (2009). **High-Sensitivity Humidity Sensor Based on a Single Sb-Doped SnO₂ Whisker.** Sensor Letters. 7. 1025-1029. 10.1166/sl.2009.1229.

[66] Shin, G., Yoon, C.H., Bae, M.Y., Kim, Y.C., Hong, S.K., Rogers, J.A. and Ha, J.S. (2011), **Stretchable Field-Effect-Transistor Array of Suspended SnO₂ Nanowires.** Small, 7: 1181-1185.
<https://doi.org/10.1002/sml.201100116>

[67] Na, Junhong & Huh, Junghwan & Park, Sung & Kim, Daell & Kim, Dong Wook & Lee, Jae Woo & Hwang, Insung & Lee, Jong-Heun & Ha, Jeong & Kim, Gyu. (2010). **Degradation pattern of SnO₂ nanowire field effect transistors.** Nanotechnology. 21. 485201. 10.1088/0957-4484/21/48/485201.

[68] Huixuan Liu. **Double-gate SnO₂ nanowire electric-double-layer transistors with tunable threshold voltage.** Appl. Phys. Lett. 106, 233114 (2015) <https://doi.org/10.1063/1.4922453>

[69] Huh, Junghwan & Joo, Min-Kyu & Jang, Doyoung & Lee, Jong-Heun & Kim, Gyu. (2012). **Reduced charge fluctuations in individual SnO₂ nanowires by suppressed surface reactions.** Journal of Materials Chemistry. 22. 10.1039/C2JM35361J.

[70] Cheng, Yi et al. **Characterizing individual SnO₂ nanobelt field-effect transistors and their intrinsic responses to hydrogen and ambient gases.** Materials Chemistry and Physics 137 (2012): 372-380.

[71] Keiper, Timothy & Barreda, Jorge & Zheng, Jim & Xiong, Peng. (2016). **Modulation of electronic properties of tin oxide nanobelts via thermal control of surface oxygen defects.** Nanotechnology. 28. 055701. 10.1088/1361-6528/28/5/055701.

[72] Gunawan, Oki & Pae, Seong & Bishop, Douglas & Lee, Yun Seog & Virgus, Yudistira & Jeon, Nam & Noh, Jun & Shao, Xiaoyan & Todorov, Teodor & Mitzi, David & Shin, Byungha.. **Carrier-Resolved Photo Hall Measurement in World-Record-Quality Perovskite and Kesterite Solar Absorbers.** arXiv (2018)

[73] Ivani M. Costa, Estácio P. de Araujo, Adryelle N. Arantes, Maria A. Zaghete and Adenilson J. Chiquito. **Unusual effects of nanowire-nanowire junctions on the persistent photoconductivity in SnO₂ nanowire network devices.** Nanotechnology 32, 015702 (2021);

[74] Shi. Haiping, Cheng. Baochang, Cai. Qiangsheng, Su. Xiaohui, Xiao. Yanhe and Lei Shuijin, **Surface state controlled ultrahigh selectivity and sensitivity for UV photodetectors based on individual SnO₂ nanowires.** J. Mater. Chem. C, 2016,4, 8399-8406.
<http://dx.doi.org/10.1039/C6TC02420C>

- [75] W., & Chu, K. Kim, S. (2009). **ZnO nanowire field-effect transistor as a UV photodetector; optimization for maximum sensitivity**. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 206(1), 179-182. <https://doi.org/10.1002/pssa.200824338>
- [76] - Xuan P. A. Gao, Gengfeng Zheng, and Charles M. Lieber. **Subthreshold Regime has the Optimal Sensitivity for Nanowire FET Biosensors**. *Nano Letters* 2010 10 (2), 547-552. DOI: 10.1021/nl9034219
- [77] Bongsik Choi, Jae-Hyuk Ahn, Jieun Lee, Jinsu Yoon, Juhee Lee, Minsu Jeon, Dong Myong Kim, Dae Hwan Kim, Inkyu Park, Sung-Jin Choi. **A bottom-gate silicon nanowire field-effect transistor with functionalized palladium nanoparticles for hydrogen gas sensors**. *Solid-State Electronics*, Volume 114, 2015, Pages 76-79, ISSN 0038-1101, <https://doi.org/10.1016/j.sse.2015.07.012>.
- [78] Lin Gan, Meiyong Liao, Huiqiao Li, Ying Ma and Tianyou Zhai. **Geometry-induced high performance ultraviolet photodetectors in kinked SnO₂ nanowires**. *J. Mater. Chem. C*, 2015,3, 8300-8306 DOI <https://doi.org/10.1039/C5TC01178G>
- [79] Junebeom Han, Jonghun Lee, and Sanghyun Ju. **Fabrication of flexible ultraviolet photodetectors using an all-spray-coating process**. *AIP Advances* 6, 045218 (2016) <https://doi.org/10.1063/1.4948460>
- [80] Wu, Jyh Ming and Cheng-Hsiang Kuo. **Ultraviolet photodetectors made from SnO₂ nanowires**. *Thin Solid Films*, Volume 517, Issue 14, 2009, Pages 3870-3873, ISSN 0040-6090, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.01.120>.
- [81] Hu L, Yan J, Liao M, Wu L, Fang X. **Ultrahigh external quantum efficiency from thin SnO₂ nanowire ultraviolet photodetectors**. *Small*. 2011 Apr 18;7(8):1012-7. <https://doi.org/10.1002/sml.201002379>
- [82] Liu, Z., Zhang, D., Han, S., Li, C., Tang, T., Jin, W., Liu, X., Lei, B. and Zhou, C. **Laser Ablation Synthesis and Electron Transport Studies of Tin Oxide Nanowires**. *Adv. Mater.*, 15: 1754-1757. <https://doi.org/10.1002/adma.200305439>
- [83] Daell Kim, Yong-Kwan Kim, Sung Chan Park, Jeong Sook Ha, Junghwan Huh, Junhong Na, and Gyu-Tae Kim. **Photoconductance of aligned SnO₂ nanowire field effect transistors**. *Appl. Phys. Lett.* 95, 043107 (2009) <https://doi.org/10.1063/1.3190196>
- [84] Jae-Hun Kim, Ali Mirzaei, Hyoun Woo Kim, Ping Wu, Sang Sub Kim. **Design of supersensitive and selective ZnO-nanofiber-based sensors for H₂ gas sensing by electron-beam irradiation**. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 293, 2019, Pages 210-223, ISSN 0925-4005, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.113>.
- [85] Chen Y, Qin H, Cao Y, Zhang H, Hu J. **Acetone Sensing Properties and Mechanism of SnO₂ Thick-Films**. *Sensors (Basel)*. 2018;18(10):3425. Published 2018 Oct 12. doi:10.3390/s18103425

[86] Lipeng Qin and Jiaqiang Xu and Xiaowen Dong and Qingyi Pan and Zhixuan Cheng and Qun Xiang and Feng Li. **The template-free synthesis of square-shaped SnO₂ nanowires: the temperature effect and acetone gas sensors.** Nanotechnology, 19 185705, 2008 <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/18/185705>

[87] Suparat Singkammo, Anurat Wisitsoraat, Chakrit Sriprachuabwong, Adisorn Tuantranont, Sukon Phanichphant, and Chaikarn Liewhiran. **Electrolytically Exfoliated Graphene-Loaded Flame-Made Ni-Doped SnO₂ Composite Film for Acetone Sensing.** ACS Applied Materials & Interfaces 2015 7 (5), 3077-3092 DOI: 10.1021/acsami.5b00161

[88] Tan, W.; Ruan, X.; Yu, Q.; Yu, Z.; Huang, X. **Fabrication of a SnO₂-Based Acetone Gas Sensor Enhanced by Molecular Imprinting.** Sensors 2015, 15, 352-364. <https://doi.org/10.3390/s150100352>