

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

SIMONE MACÊDO RIBEIRO

**NANOFIOS DE  $SnO_2$ : ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS  
SENSORES DE OZÔNIO.**

SÃO CARLOS-SP  
2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

SIMONE MACÊDO RIBEIRO

**NANOFIOS DE  $SnO_2$ : ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS  
SENSORES DE OZÔNIO.**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Física, ao Departamento de Física da  
Universidade Federal de São Carlos,  
para obtenção do título de Mestre em  
Física.

Orientador: Adenilson José Chiquito

São Carlos-SP  
2025



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Física

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Simone Macêdo Ribeiro, realizada em 26/02/2025.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Adenilson Jose Chiquito (UFSCar)

Prof. Dr. Rafael Aparecido Ciola Amoresi (UJI/Espanha)

Profa. Dra. Riama Coelho Gouveia (IFSP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Física.

Aos meus pais, Renilda e Genivaldo e à minha avó Ildete.

## AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus por estar presente em todos os momentos da minha vida e por me conceder capacidade de finalizar este trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Adenilson José Chiquito pela oportunidade, pela paciência em me ensinar e sanar as minhas dúvidas, pela confiança, incentivo e aprendizado. Sou grata pelas orientações, por me introduzir ao incrível mundo do NanOLaB e por sempre se fazer presente em toda a minha trajetória.

Aos meus pais, Renilda e Genivaldo, pelo amor e apoio incondicionais que sempre me ofereceram, tornando possível a realização dos meus objetivos. Vocês sempre acreditaram em mim e torceram pelo meu sucesso, e essa conquista é dedicada a vocês.

À minha avó, Ildete, por acreditar no meu potencial, e a toda a minha família pelo apoio.

Aos meus amigos, pelo apoio constante e pela amizade ao longo dessa jornada.

Aos amigos que fiz na Pós-Graduação, especialmente Rafael, Lucas, Alexandre, José Romário e Natan, minha gratidão. Sem a ajuda e a parceria de vocês, nada disso seria possível.

Aos colegas do NanOLab com quem tive a oportunidade de compartilhar experiências, aprendizados e por tornar os dias mais divertidos.

Agradeço a Universidade Federal de São Carlos e ao Programa de Pós-Graduação em Física pela qualidade do curso e a oportunidade de crescimento na minha carreira acadêmica em Física.

Às agências governamentais, CAPES e FAPESP pelo apoio Financeiro.

*A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original*

*Albert Einstein.*

## RESUMO

Este trabalho envolve a produção, caracterização e otimização de dispositivos eletrônicos baseados em nanofios de  $\text{SnO}_2$  visando o estudo das propriedades de transporte eletrônico e de detecção de ozônio nestes dispositivos. As superfícies dos nanofios de  $\text{SnO}_2$  são as responsáveis por conferir ao material qualidades de sensoriamento de diferentes espécies químicas como o ozônio. Neste trabalho foram investigadas as propriedades eletrônicas de dispositivos baseados em um único nanofio e rede de nanofios e suas respostas quando submetidos a diferentes ambientes nos quais foram controlados o tempo de exposição e a quantidade do gás de interesse em temperatura ambiente. As amostras de  $\text{SnO}_2$  foram caracterizadas usando-se imagens de microscopia eletrônica as quais mostraram a formação de nanofios distribuídos aleatoriamente sobre os substratos de crescimento com comprimentos da ordem de dezenas a centenas de micrômetros e larguras típicas entre dezenas de nanômetros até micrômetros. Os padrões de difração de raios-X confirmaram a fase isomorfa ao  $\text{SnO}_2$  com simetria tetragonal, do tipo rutila e grupo espacial  $P42/mnm$  para todas as amostras. Experimentos de transporte foram conduzidos para analisar os mecanismos de transporte: foram observados os mecanismos de Ativação térmica (altas temperaturas) e *Hopping de alcance variável* (baixas temperaturas). Os resultados, quanto à detecção de ozônio, mostraram que o tempo de resposta à exposição ao gás em temperatura ambiente foi rápida ( $t < 2$  min) em comparação com dados da literatura, além de demonstrar alta sensibilidade de detecção. Para otimizar o ganho do dispositivo, a iluminação dos dispositivos com Luz Ultravioleta se mostrou muito eficaz no processo de “limpeza” dos sensores após cada ciclo de exposição ao ozônio. Em comparação com dados da literatura, os dispositivos aqui desenvolvidos demonstram grande eficácia ao trabalhar em temperatura ambiente, com respostas expressivas e com alta reprodutibilidade para concentração de ozônio da ordem de centenas de ppb. Além disso, o processo para a fabricação das amostras e dispositivos é de baixo custo e facilmente escalável.

**Palavras-chave:** Dióxido de Estanho; Nanofios; Ozônio; Dispositivos; Sensores.

## ABSTRACT

This work involves the production, characterization and optimization of electronic devices based on  $\text{SnO}_2$  nanowires in order to study the electronic transport and ozone detection properties of these devices. The surfaces of  $\text{SnO}_2$  nanowires are responsible for giving the material sensing qualities for different chemical species, such as ozone. This work investigated the electronic properties of devices based on a single nanowire and a network of nanowires and their responses when subjected to different environments in which the exposure time and the amount of the gas of interest at room temperature were controlled. The  $\text{SnO}_2$  samples were characterized using electron microscopy images which showed the formation of randomly distributed nanowires on the growth substrates with lengths in the order of tens to hundreds of micrometres and typical widths between tens of nanometres and micrometres. X-ray diffraction patterns confirmed the  $\text{SnO}_2$  isomorphous phase with tetragonal symmetry, rutile type and P42/mnm space group for all samples. Transport experiments were conducted to analyze the transport mechanisms: Thermal activation (high temperatures) and *Variable Range Hopping* (low temperatures) were observed. The results, in terms of ozone detection, showed that the response time to exposure to the gas at room temperature was fast ( $t < 2$  min) compared to literature data, as well as demonstrating high detection sensitivity. In order to optimize the device's gain, illuminating the devices with Ultraviolet Light proved to be very effective in the process of "cleaning" the sensors after each ozone exposure cycle. In comparison with data from the literature, the devices developed here demonstrate great efficiency when working at room temperature, with expressive responses and high reproducibility for ozone concentrations in the order of hundreds of ppb. In addition, the process for manufacturing the samples and devices is low-cost and easily scalable.

**Keyword:** Tin dioxide; Nanowires; Ozone; Devices; Sensors.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do processo de crescimento das nanoestruturas via mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS). Fonte: Adaptado de: [32].....	21
Figura 2: Diagrama de fase binário. Fonte: [33]. .....	22
Figura 3: Nanopartículas de ouro. Imagem obtida por microscópio eletrônico de varredura (SEM, do inglês, Scanning Electron Microscope). .....	24
Figura 4: Imagem da disposição dos substratos e pó de estanho sobre o cadinho de alumina.....	24
Figura 5: Sistema de crescimento. a) Reator de crescimento. Fonte: [34]; b) Variação de Temperatura e Pressão na câmara com relação ao tempo. ....	26
Figura 6: Estrutura do $SnO_2$ . Fonte: [40]. .....	27
Figura 7: Ilustração da Lei de Bragg na difração de raios X. Fonte: [44].....	29
Figura 8: Dispositivo com uma rede de nanofios. a) Rede de nanofios de $SnO_2$ crescidos no substrato como retirados do reator; b) máscara de sombra para contatos elétricos; c) Contatos elétricos na rede de nanofios realizados por meio de evaporação em ambiente de alto vácuo.....	32
Figura 9: Microscópio com micromanipulador.....	33
Figura 10: Sistema para avaliação das propriedades de transporte de portadores em função da temperatura. ....	34
Figura 11: Mecanismos de transporte – (1) ativação térmica, (2) <i>hopping</i> para vizinho próximo, (3) <i>hopping</i> de alcance variável. Fonte: [51].....	36
Figura 12: Ilustração do processo adsorção do gás $O_3$ em um nanofio de $SnO_2$ . $O_3^-$ : Moléculas de ozônio que ganharam elétrons; $e^-$ : Elétrons; $\Phi$ : Curvamento das bandas em função do nível de Fermi; BC: Banda de Condução; BV: Banda de Valência. ....	39

Figura 13: Mecanismos de a) adsorção e b) dessorção. $O_3$ : Moléculas de ozônio; $O_3^-$ : Moléculas de ozônio que ganharam elétrons; $e^-$ : Elétrons; $h^+$ Buracos; BC: Banda de Condução; BV: Banda de Valência.....	40
Figura 14: Configuração esquemática do sistema de controle de exposição ao ozônio.....	42
Figura 15: Configuração real do sistema de controle de exposição ao ozônio. ....	42
Figura 16: Curva de calibração de concentração de ozônio para diferentes fluxos de teste. ....	43
Figura 17: Rede de nanofios de $SnO_2$ sobre os substratos e ao redor do cadinho assim que retirado do reator. No detalhe, uma imagem obtida por microscópio eletrônico de varredura. ....	45
Figura 18: Padrão de difração de raios X das amostras de $SnO_2$ . A imagem de Microscopia eletrônica foi repetida aqui de modo a facilitar a análise dos dados. ...	46
Figura 19: Amostras de redes de $SnO_2$ com deposição de contatos metálicos de paládio ( $Pd$ ) e níquel ( $Ni$ ), respectivamente, montados nos suportes para os experimentos.....	47
Figura 20: Corrente em função da tensão aplicada à temperatura de 300 K: a) Dispositivos com contatos ôhmicos de $Pd$ e $Ni$ ; b) Dispositivos com contatos ôhmicos de $Pd$ e $Ni$ irradiados com Luz UV.....	48
Figura 21: Curva de resistência em função da temperatura na configuração 2 pontas (mesmos terminais para aplicação de corrente e medida da tensão resultante). ....	50
Figura 22: Mecanismos de transporte. a) Ativação térmica e b) <i>Hopping</i> .....	51
Figura 23: Resistência em função da temperatura com o ajuste do comportamento da resistência. ....	52
Figura 24: Resistência em função do tempo referentes a detecção de ozônio (em diferentes concentrações) e limpeza com $N_2$ . a) Rede de nanofios de $SnO_2$ com contatos de $Pd$ ; b) com contatos de $Ni$ .....	54

Figura 25: Um ciclo de exposição ao ozônio e o ajuste referente ao tempo característico de resposta à exposição ao ozônio e decaimento quando o ozônio é retirado e apenas o fluxo de  $N_2$  permanece sobre o sensor. .... 56

Figura 26: Resistência em relação ao tempo referentes a detecção de ozônio (em diferentes concentrações) e limpeza com  $N_2 + UV$ . a) Rede de  $SnO_2$  com contatos de  $Pd$ ; b) Rede de  $SnO_2$  com contatos de  $Ni$ . No painel a) são mostradas também a sequência usada em cada ciclo com relação à inserção de ozônio (pulsos quadrados em vermelho) e de limpeza (pulsos quadrados em azul). O mesmo procedimento foi usado para todos os experimentos. .... 58

Figura 27: Um ciclo de exposição ao ozônio e o processo de limpeza e os ajustes associados. .... 60

Figura 28: Tempos característicos com relação à detecção de  $O_3$ . a) tempos característicos de resposta do sensor ao ser desligada a Luz UV e inserido o ozônio na câmara; b) tempos característicos de decaimento, quando é retirado o ozônio e a Luz UV é ligada. .... 61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros para o crescimento dos nanofios de $SnO_2$ .....	25
Tabela 2: Tempo característico dos processos de adsorção e dessorção nos dispositivos com contatos de diferentes metais. ....	57
Tabela 3: Tempos característicos associados aos processos de adsorção e dessorção pelos processos de $O_3$ e $N_2 + UV$ , para dispositivos com contatos de $Ni$ e $Pd$ .....	60
Tabela 4: Tabela sobre sensores de ozônio resistivos baseados em diferentes materiais de óxido metálico. Fonte: [1].....	63

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	15
1.1 OBJETIVOS .....	18
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E METODOLÓGICA</b> .....	20
2.1 SÍNTESE DOS NANOFIOS.....	20
<b>2.1.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	23
2.2 SEMICONDUTOR: $SnO_2$ .....	26
2.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL .....	28
<b>2.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)</b> .....	28
<b>2.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</b> .....	29
2.4 FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS .....	30
<b>2.4.1 DISPOSITIVOS COM REDE DE NANOFIOS</b> .....	31
2.5 CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS.....	32
<b>2.5.1 EXPERIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA</b> .....	33
<b>2.5.2 MECANISMOS DE TRANSPORTE</b> .....	34
2.6 DETECÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS: OZÔNIO.....	38
<b>2.6.1 CONFIGURAÇÃO DO SENSOR E DO SISTEMA DE EXPOSIÇÃO AO OZÔNIO</b> .....	41
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	44
3.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL .....	44
3.2 DISPOSITIVOS.....	46

3.3 PROCESSO DE DETECÇÃO DE OZÔNIO .....	53
<b>CONCLUSÕES</b> .....	65
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	67

## 1 INTRODUÇÃO

O ozônio é um forte agente oxidante comumente utilizado para a esterilização de salas de operação em hospitais, em pisciculturas e para a desinfecção, desintoxicação e desodorização de água de esgoto. Por exemplo, na Europa Ocidental se utiliza ozônio para tratamento de 95% da água potável [1]. Com a emergência da pandemia de Covid 19, a esterilização com ozônio mostrou-se uma alternativa viável para a desinfecção de áreas restritas. Este gás também tem um efeito fundamental na manutenção da vida terrestre, na chamada camada de ozônio, porque absorve a radiação ultravioleta solar (entre 200 e 300 nm). Por outro lado, o grande potencial oxidante do ozônio pode também se tornar nocivo se em grande quantidade no ambiente; por exemplo, um ser humano exposto a uma concentração de ozônio que varia entre 0,1 a 1 ppm pode ter dores de cabeça, irritações no sistema respiratório e queimaduras nos olhos. Segundo resoluções internacionais (2002/3/EG) [2], a concentração máxima permitida desse gás no ambiente é de  $240 \text{ g/m}^3$  ( $\sim 120 \text{ ppb}$ ) e em ambiente de trabalho não deve ultrapassar  $200 \text{ g/m}^3$  ( $\sim 100 \text{ ppb}$ ). A norma brasileira N15 [3], já adverte que a concentração de ozônio é permitida no limite máximo de 0,08 partes por milhão (ppm) em um período máximo de 48 horas por semana no ambiente de trabalho. É importante destacar também que o ozônio é instável e se transforma em oxigênio após um tempo de meia vida de 1 hora em temperatura ambiente. Este gás pode ainda reagir facilmente com outros átomos doando um oxigênio livre, como acontece quando de sua reação com nitrogênio, cloro e hidrogênio [4] fazendo com que sua concentração varie muito de um lugar para outro e com o tempo.

Com base nesse panorama, o desenvolvimento de dispositivos que possam monitorar baixas concentrações de ozônio (ppb) é de fundamental importância. Atualmente, os dispositivos de monitoração deste gás comumente encontrados no mercado são grandes e de alto custo, o que torna inviável sua instalação em grandes quantidades e em ambientes variados. Muitos desses dispositivos são fabricados com policristais, dos quais tornam suas superfícies não uniformes com qualidade inferior em relação aos fabricados com micro ou nanofios e ainda há outros que não trabalham em temperatura ambiente. Estes sensores também não são rápidos para detectar o gás ao qual foi projetado. A detecção do sinal ao gás varia entre 10 a 300

min [57, 72]. Estes dispositivos têm limitações que podem envolver instabilidade, reprodutibilidade de ciclos de operação e a necessidade de sistemas de operação em elevadas temperaturas. O desenvolvimento de um dispositivo menor, mais barato, com baixo consumo de energia e confiavelmente sensível é de grande interesse.

O interesse em dispositivos para a detecção de diferentes tipos de sinais iniciou-se na década 1970, quando sensores semicondutores de gases combustíveis, sensores de oxigênio e sensores de umidade eram utilizados apenas como protótipos. Em 1991, Yamazoe demonstrou que reduzir o tamanho do elemento transdutor aumentaria consideravelmente o desempenho de sensores. Algumas décadas depois, com o avanço na obtenção de diferentes materiais e o consequente incremento no desempenho dos sensores, novos tipos de dispositivos e arquiteturas foram surgindo, permitindo a enorme gama de sensores que se tem atualmente [5, 6].

Ao receber um estímulo, o elemento sensor produz sinais como tensões, correntes ou cargas elétricas, que são proporcionais à intensidade do estímulo físico detectado. Um sensor deve ser caracterizado por alguns parâmetros que determinam seu desempenho: a sensibilidade, que é a capacidade em captar o estímulo para o qual foi construído; seletividade, ou seja, a capacidade de separar diferentes tipos de estímulos e estabilidade, tanto durante a detecção como ao longo do tempo de sua utilização [5]. Com a necessidade de tornar os sensores mais sensíveis, seletivos e estáveis tendo em vista as vantagens tecnológicas, se tornou cada vez mais crescente a busca para construção de modelos com estas características e a nanotecnologia é uma saída interessante para essa evolução, graças à possibilidade de controlar materiais em escalas atômicas e moleculares, tornando-se uma solução promissora para a criação de sensores mais eficazes, precisos e confiáveis [7, 8]. A importância da nanotecnologia nesse contexto é baseada nas seguintes características: aumento da superfície de contato dos materiais com o ambiente; o controle das propriedades dos materiais em escala nanométrica possibilita uma maior proporção entre superfície e volume, o que aumenta significativamente a sensibilidade dos sensores; possibilita a funcionalização de nanomateriais na capacidade de distinguir entre diferentes substâncias químicas; destaca-se o fato de que nanomateriais apresentam alta resistência mecânica, térmica e química, possuindo uma durabilidade maior em diversos ambientes. Outra vantagem é a possibilidade de miniaturização, sem perda de desempenho, permitindo o

desenvolvimento de dispositivos portáteis e integráveis a uma variedade de aplicações, como monitoramento ambiental e diagnóstico médico [7]. Além disso, sensores baseados em nanotecnologia apresentam resposta mais rápida a mudanças nas condições ambientais, o que os torna ideais para situações que exigem detecção em tempo real [8].

O dióxido de Estanho ( $SnO_2$ ) é muito interessante para aplicação como sensor. Este semicondutor do tipo-n, tem um *gap* relativamente grande (3.4 a 3.7 eV) e uma estrutura tetragonal do tipo rutila e se sobressai entre os óxidos metálicos semicondutores por ter um estado de oxidação mais estável, tanto quimicamente quanto termicamente, sendo um dos mais empregados na construção de sensores de gás além de ter sido o primeiro a ter uma relevância no mercado [9].

Aliado este fato e às potenciais vantagens do óxido de estanho ( $SnO_2$ ) no desenvolvimento de novos sensores de gás baseados em nanoestruturas, este material se destaca especialmente por ser um ótimo candidato para aplicações de sensoriamento de ozônio [10]. Uma das alternativas de nanoestruturas bastante utilizada para a fabricação e *design* de diferentes dispositivos é aquela na qual os materiais são produzidos na forma de nanofios.

Os nanofios podem ter caráter semicondutor ou metálico, serem maleáveis ou rígidos e ainda, condutores ou não de calor [11]. Dentre estes, tem sido dada muita atenção aos nanofios de semicondutores como o germânio [12, 13], silício [14], fosfeto de índio ( $InP$ ) [15] e também aos óxidos condutores transparentes (TCO's – *Transparent Conductive Oxides*) de *gap* de energia largo tais como o ITO ( $In_2O_3$  dopado com estanho) [15], óxido de índio ( $In_2O_3$ ) [67], dióxido de estanho ( $SnO_2$ ) [16] e óxido de zinco ( $ZnO$ ) [17]. Em comparação com os materiais geralmente utilizados para fabricação de dispositivos, semicondutores na forma de nanofios possuem várias vantagens [18-25]: podem ser funcionalizados com moléculas biológicas ou químicas para aplicações médicas e de sensoriamento, permitem a miniaturização de fontes emissoras de luz como os LEDs e lasers, possibilitam o desenvolvimento de novas tecnologias em aplicações como células solares, e ainda, podem ser usados como sensores de gases visto que possuem um área superficial extremamente grande, possibilitando a transferência de elétrons entre moléculas gasosas e a superfície dos nanofios.

Um fato fundamental para a efetividade dos nanofios em aplicações como sensores de gás é a alteração da condutividade intrínseca do material em função do

estado de carga da superfície a qual é geralmente afetada pela presença de espécies químicas adsorvidas. É interessante destacar que essas propriedades não somente fazem dos nanofios materiais que podem ser aplicados diretamente como os elementos ativos de um determinado sensor, mas também podem ser usados para aumentar a eficiência de sensores já existentes [26-29]. Os efeitos da alteração das cargas na superfície dos nanofios são bastante significativos, como foi mostrado recentemente: a desordem superficial produzida durante a síntese dos nanofios nos sistemas baseados em  $In_2O_3$  e  $SnO_2$  (devido às vacâncias de oxigênio ou dopagem) torna aleatório o potencial a que estão sujeitos os elétrons próximos à superfície [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 nanofio e mais, esta desordem e a depleção associada são, na verdade, a base da operação dos sensores desenvolvidos a partir de nanoestruturas. Dentro desse panorama, a seguir serão apresentados os objetivos deste trabalho, os conceitos importantes interligados ao desenvolvimento do trabalho, a metodologia empregada desde o crescimento das amostras e sua caracterização, os mecanismos de transporte eletrônico e da detecção dos sensores e finalmente, serão descritas a construção do dispositivo, sua operação e os resultados obtidos.

## 1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento e estudo de dispositivos eletrônicos baseados em nanofios tanto para o estudo dos processos de transporte em função das condições da superfície dos nanofios como para a consequente aplicação tecnológica no desenvolvimento de um sensor de ozônio com dimensões extremamente reduzidas. Os objetivos específicos são:

- Produzir nanofios de  $SnO_2$  de forma controlada usando o processo de crescimento baseado em deposição de vapores químicos (CVD, do inglês, *Chemical Vapor Deposition*);
- Investigar comparativamente as diferentes arquiteturas propostas para os sensores, tendo-se em vista o estabelecimento de um protocolo para

a detecção do ozônio;

- Escolher e produzir o dispositivo sensor numa arquitetura desejada: por exemplo, uma configuração de dispositivos de muitos nanofios, numa rede percolativa, ou ainda, utilizar de dispositivos baseados em micro/nanofios monocristalinos;
- Realizar um estudo sobre as propriedades de transporte nos dispositivos de um único nanofio e rede de nanofios, de modo a analisar suas características semicondutoras;
- Realizar medidas com sensoriamento de ozônio em diferentes quantidades para cada arquitetura de sensor escolhida e investigar os parâmetros obtidos.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E METODOLÓGICA

No presente capítulo serão apresentados a teoria associada aos métodos utilizados no processo de crescimento dos nanofios baseadas em dióxido de estanho e a construção e estudo dos dispositivos eletrônicos utilizando estas nanoestruturas. Serão apresentados os procedimentos metodológicos das sínteses dos nanofios, fabricação e detecção dos dispositivos, abrangendo equipamentos e materiais necessários. Além disso, serão abordadas as técnicas de caracterização a respeito das propriedades estruturais e eletrônicas dos nanofios de dióxido de estanho.

### 2.1 SÍNTESE DOS NANOFIOS

A formação de materiais nanoestruturados envolve dois processos fundamentais que são a nucleação e o crescimento de partículas. Para o crescimento de nanoestruturas unidimensionais, o crescimento anisotrópico do sistema é de fundamental importância. Entretanto, para muitos materiais que possuem uma estrutura cristalina isotrópica, a quebra de simetria é necessária durante a fase de nucleação para induzir um crescimento anisotrópico. Pensando nisso, vários métodos vêm sendo utilizados por diferentes grupos de pesquisa com o intuito de quebrar a simetria da semente, ou seja, o catalisador durante o processo de nucleação. Entre eles estão os métodos que utilizam diferentes tipos de moldes para direcionar o crescimento unidimensional, métodos de auto-organização dos materiais e métodos de crescimento a partir da fase vapor [9], ou ainda processos físicos como a epitaxia de feixe moleculares (*MBE - Molecular Beam Epitaxy*), deposição via laser pulsado (*PLD - Pulsed Laser Deposition*), dentre outras.

Neste projeto, o processo de crescimento será baseado em deposição de vapores químicos (CVD, do inglês, *Chemical Vapor Deposition*), sendo o método VLS (*vapor - líquido - sólido*) utilizado para preparação das amostras. Esta é uma técnica de baixo custo em relação às outras existentes e o método surgiu em 1964 com o R. S. Wagner e W.C. Ellis estudando o crescimento de estruturas de silício preparado com partículas de ouro [31].

Para o crescimento das nanoestruturas alguns processos são fundamentais e serão detalhados de acordo a Figura 1. Dentro da câmara de crescimento o gás  $O_2$  e vapor de  $Sn$  são simultaneamente conduzidos - geralmente por um gás de arraste inerte como o argônio - e se condensam sobre a superfície de um substrato convenientemente preparado com nanopartículas catalisadoras, como visto na Figura 1a. O catalisador atua como sítio preferencial para a adsorção do vapor de  $Sn$  e do gás  $O_2$ , ocorrendo uma reação de ambos dentro da nanopartícula, de forma que uma liga metálica líquida entre eles deve ser formada. Levando-se em conta que o processo de evaporação se dá de forma contínua, é esperado que ocorra um excesso dos reagentes dissolvidos nas nanopartículas catalisadoras e como esse processo é limitado em função do próprio volume da gota e da minimização de energia superficial, as nanopartículas tornam-se supersaturadas (Figura 1b). Com o contínuo aumento da concentração de  $Sn$  e  $O_2$  na nanopartícula, ocorre a nucleação (Figura 1c) e, finalmente, se observa a segregação do excesso de  $Sn$  e  $O_2$  com o conseqüente crescimento dos nanofios (Figura 1d). Uma vez que um primeiro núcleo é formado, o crescimento torna-se orientado por este e, assim, estruturas monocristalinas e com diâmetro bem definidos são crescidas.

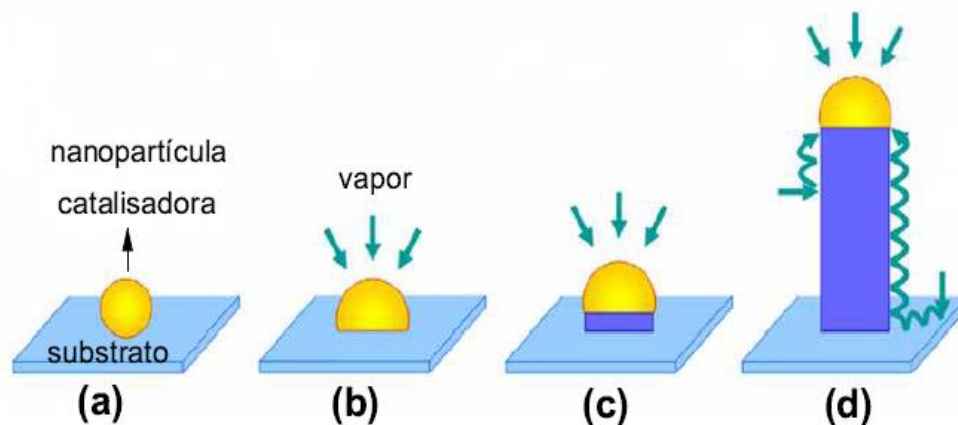


Figura 1: Esquema do processo de crescimento das nanoestruturas via mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS). Fonte: Adaptado de: [32].

O mecanismo de crescimento descrito na Figura 1, pode ser entendido levando em consideração um diagrama de fase binário como o da Figura 2. Este diagrama de dois elementos (A-B) é importante para ilustrar o processo geral de crescimento desde a composição até a temperatura adequada para síntese. Note que

por meio dele é possível ter um controle da temperatura e da quantidade de concentração atômica para ambos os elementos, de modo que se conheça as suas fases sólidas, líquidas e sólido-líquido.

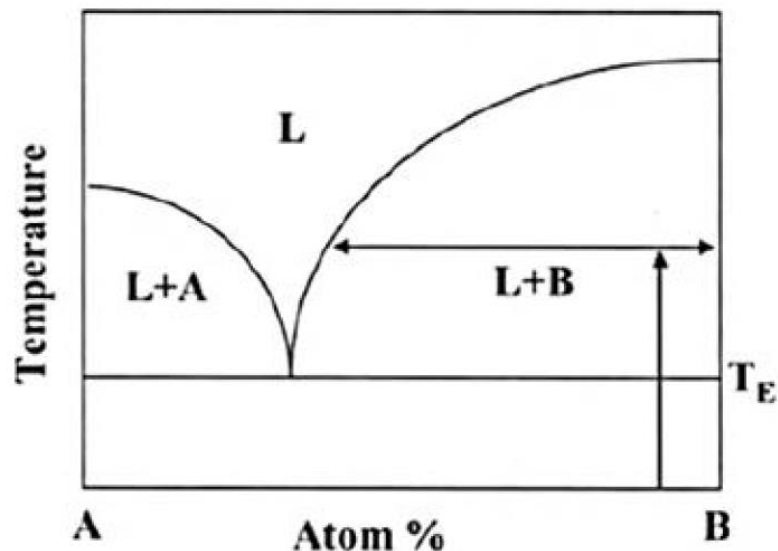


Figura 2: Diagrama de fase binário. Fonte: [33].

Conforme o diagrama, temos a região superior que representa a fase líquida (L) e a região inferior a fase sólida de ambos os elementos. A é uma composição específica de catalisador e B o semiconductor. As setas verticais e horizontais representam os máximos e mínimos respectivos as concentrações dos elementos com relação a temperatura. Note que em certas temperaturas à esquerda, passa a se ter uma região líquida + sólido A e a partir do momento que se percorre o eixo de concentrações à direita, ou seja, com a concentração A diminuindo, aparece uma região líquida + sólido B. Sendo assim, existirá uma temperatura mínima para o método VLS, na qual o catalisador se torna uma mistura líquida com o semiconductor em forma de vapor a ponto que atinjam a fase de nucleação e o crescimento do nanofio. Fisicamente o sistema tentará equilibrar as energias presentes, pois ocorrerão processos como a presença de uma alta energia livre de Gibbs e redução dessa energia com a formação do nanofio.

## 2.1.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A etapa inicial para crescimento dos nanofios no método VLS é a formação das nanopartículas catalisadoras em um substrato. Para isso, deposita-se um filme fino de um metal de interesse (geralmente ouro) sobre um substrato de silício (Si – Silicon Sense, tipo n) revestido com óxido de silício (Si/SiO<sub>2</sub> – espessura do óxido 500 nm) para em seguida submetê-lo a um tratamento térmico que irá produzir as nanopartículas. Entretanto, é necessário primeiro realizar a limpeza dos substratos eliminando qualquer contaminante que possa prejudicar a adesão da camada metálica ao substrato. Para este processo é utilizada uma sequência de limpeza baseado no mergulho dos substratos de silício em solventes orgânicos em ebulição por cerca de 10 minutos em cada: acetona, metanol, etanol; em seguida os substratos são colocados em água deionizada e imediatamente secos em fluxo de nitrogênio seco. Os substratos são então transferidos para uma evaporadora e em alto vácuo é realizada a deposição de ouro (Au) por meio de evaporação térmica (pressão da ordem de 10<sup>-6</sup> mbar). A espessura do filme metálico normalmente usado é de 5 Å para garantir a formação de nanopartículas como mostrado por estudos realizados ao longo dos anos no NanO LaB, como pode ser observado na Figura 3. De acordo o previsto, foram obtidas nanopartículas de ouro uniformemente distribuídas sobre todo o substrato com diâmetros de ~ 5 a 10 Å proporcionais à camada de ouro inicialmente depositada.

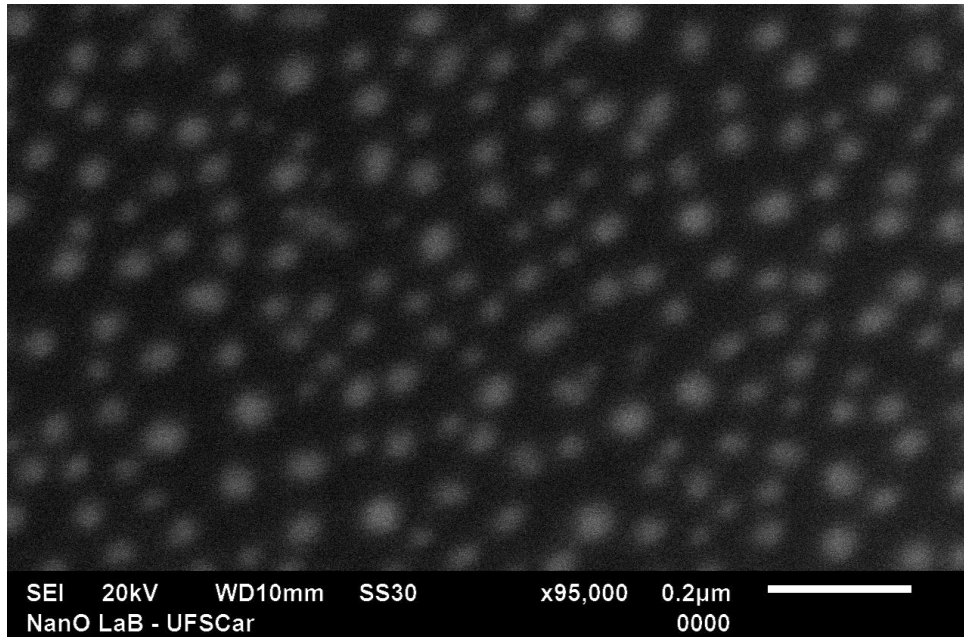


Figura 3: Nanopartículas de ouro. Imagem obtida por microscópio eletrônico de varredura (SEM, do inglês, *Scanning Electron Microscope*).

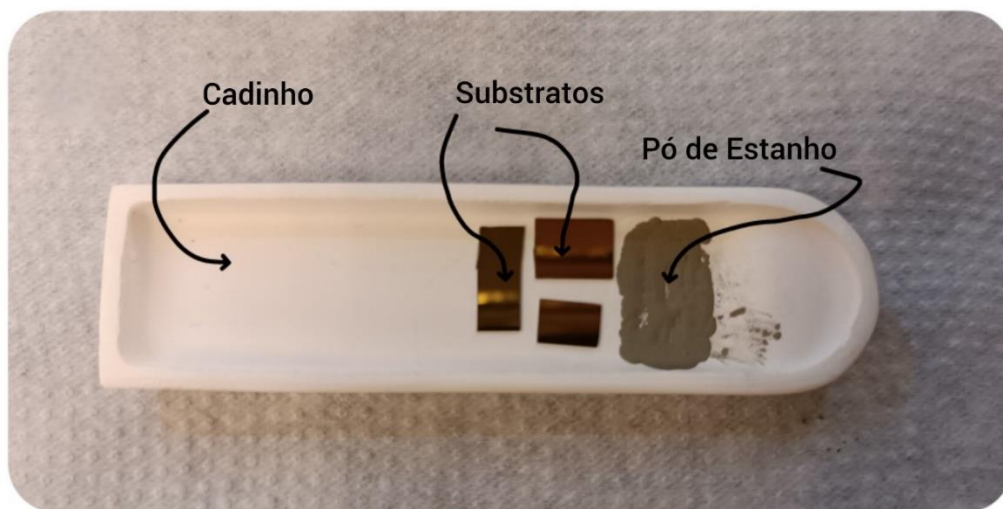


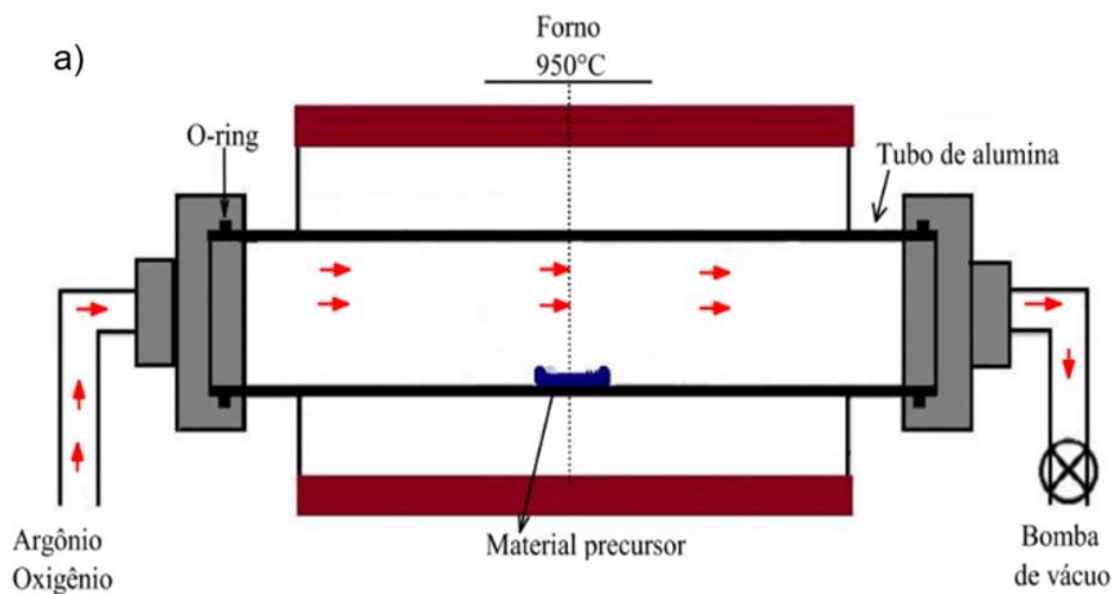
Figura 4: Imagem da disposição dos substratos e pó de estanho sobre o cadinho de alumina.

Posteriormente à evaporação da camada de ouro sobre os substratos, estes foram colocados em um cadinho de alumina, usado como suporte tanto dos substratos como do estanho em pó (Sigma-Aldrich, 99,99%), conforme Figura 4. É importante destacar que o tratamento térmico que converte o filme de ouro em nanopartículas de ouro como mostrado na Figura 3 é realizado durante o aumento da temperatura da câmara de síntese, a qual está em baixa pressão inicialmente. O cadinho é introduzido na região central da câmara de crescimento (alumina de alta

densidade) de um reator tubular como pode ser visto na Figura 5a. O sistema é então fechado, a câmara evacuada até uma pressão da ordem de  $10^{-2}$  mbar por uma bomba de vácuo convencional. Esse procedimento é duplamente importante porque 1) garante-se uma limpeza da câmara antes da injeção do oxigênio e a formação de vapor de estanho usado para o crescimento dos nanofios e 2) garante-se uma atmosfera limpa durante a formação das nanopartículas que ocorre até aproximadamente 400 °C. Após esse processo de limpeza e formação das nanopartículas, a temperatura da câmara é continuamente aumentada a uma taxa de 20°C/min e oxigênio ( $O_2$ ) e vapor  $Sn$  (gerado pelas altas temperaturas da câmara, da ordem de 950 °C) são inseridos na câmara como mostra detalhadamente a Figura 5b na qual se vê a variação da temperatura e pressão em cada fase do processo de crescimento. As condições e parâmetros típicos para o crescimento dos nanofios de  $SnO_2$  estão na Tabela 1.

Oxigênio ( $O_2$ )	Fluxo de 15 sccm
Argônio ( $Ar$ )	Fluxo de 100 sccm
Pressão	$\sim 10^{-1}$ mbar
Massa do $Sn$	$\sim 0,170$ mg

Tabela 1: Parâmetros para o crescimento dos nanofios de  $SnO_2$ .



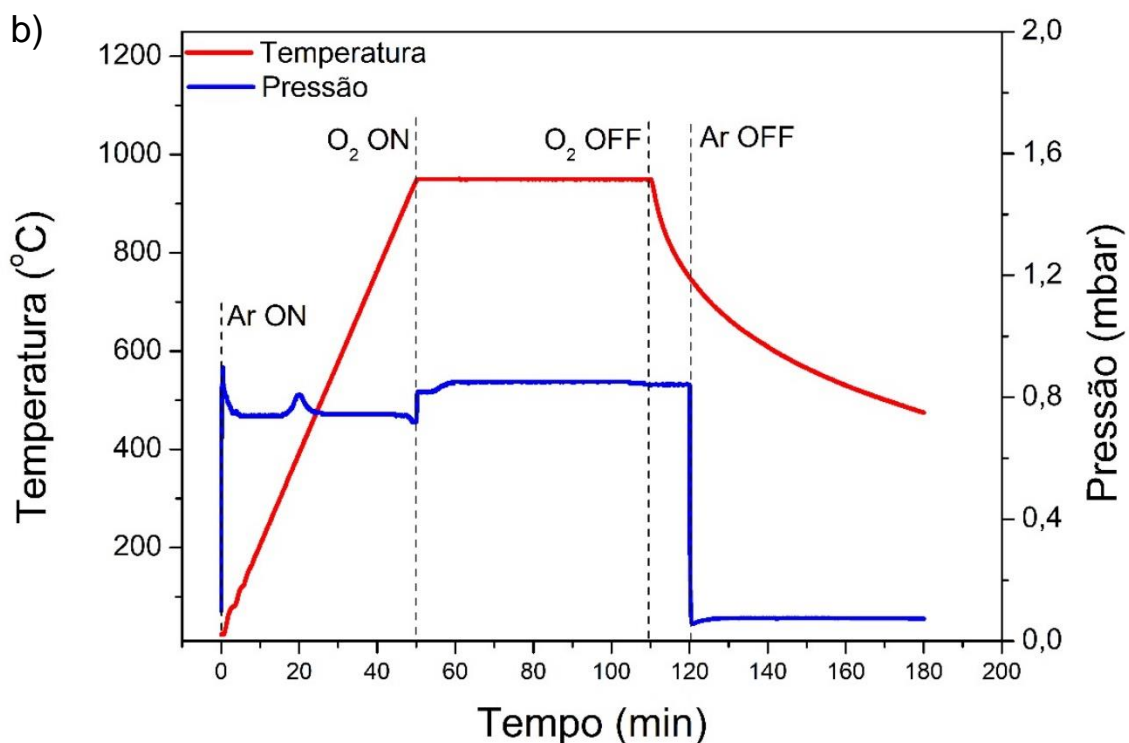


Figura 5: Sistema de crescimento. a) Reator de crescimento. Fonte: [34]; b) Variação de Temperatura e Pressão na câmara com relação ao tempo.

Como visto na Figura 5b, durante todo o processo são controlados a pressão e atmosfera, a própria temperatura em cada fase do crescimento: nos primeiros 50 minutos é realizado apenas a limpeza da câmara com Argônio e baixa pressão além da formação das nanopartículas de ouro. Em seguida, a temperatura aumenta para 950 °C, o fluxo de oxigênio é ligado e esta situação mantém-se durante 60 min. Este é o período no qual ocorre a formação dos nanofios; após finalizado o tempo de 60 minutos, o reator é resfriado naturalmente à temperatura ambiente para coleta do material. Após o crescimento observa-se que os substratos ficaram cobertos com uma rede de nanofios apresentando nanofios/microfios, conforme será apresentado na seção de resultados.

## 2.2 SEMICONDUTOR: $SnO_2$

O semicondutor  $SnO_2$  em escala unidimensional possibilita a construção de dispositivos com estruturas bem definidas, ampliando os limites de aplicações

eletrônicas como a sensibilidade, por exemplo, ou ainda um amplo estudo sobre as propriedades de transporte e contatos elétricos [46]. A capacidade de controlar com precisão as dimensões, a cristalinidade e a composição das nanoestruturas unidimensionais resultam em propriedades exclusivas, viabilizando uma gama de aplicações que não seriam possíveis com materiais de dimensões macroscópicas [46, 47].

O dióxido de estanho,  $\text{SnO}_2$ , faz parte da classe dos óxidos condutores transparentes (TCO's – *Transparent Conductive Oxides*), que são caracterizados por serem materiais que unem uma baixa resistência elétrica com alta transparência óptica na região do visível [9, 35, 36]. Este material é um semiconductor do tipo-n de *gap* largo (3,7 eV), bastante estável e assim, favorecendo o seu uso para sensores de gás [35, 37], tendo sido o primeiro óxido condutor transparente a ter relevância no mercado [38-41]. O  $\text{SnO}_2$  sua estrutura é tetragonal do tipo rutila com átomos de Sn coordenado a 6 de O como pode ser observado na Figura 6, com os respectivos parâmetros de rede.

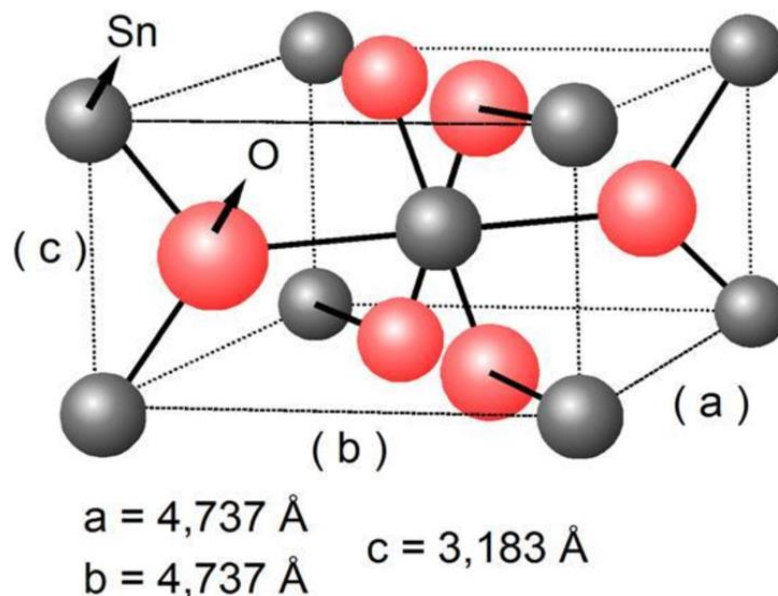


Figura 6: Estrutura do  $\text{SnO}_2$ . Fonte: [40].

Um das características também dos TCO's são a alta condutividade elétrica dada a defeitos intrínsecos do material, conhecidos como vacâncias de oxigênio. O  $\text{SnO}_2$  é um exemplo disso, em sua forma estequiométrica e *gap* de grande valor é classificado como isolante, porém a não-estequiometria é dada graças às vacâncias de oxigênio e/ou a átomos de estanho intersticiais com valores baixos de energia de formação, fazendo dele um bom condutor [9, 35, 38, 43].

## 2.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

As propriedades estruturais dos nanofios de  $\text{SnO}_2$  foram investigadas utilizando técnicas como difração de raios-X e microscopia de varredura, as quais serão brevemente descritas a seguir.

### 2.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica utilizada para estudar as propriedades de materiais como formação de fases, estrutura do cristal e orientação cristalina, sejam estas na forma de pó ou sólidas. A difração é determinada pela estrutura do material e pelo comprimento de onda utilizado. De acordo com os estudos, quando os comprimentos de onda são significativamente maiores que a constante de rede do cristal, como ocorre com comprimentos de onda visíveis, a superposição das ondas espalhadas pelos átomos do material resulta em um único feixe difratado. No entanto, quando o comprimento de onda é comparável ou menor que a constante de rede, surgem feixes difratados em múltiplas direções [44, 45].

Fisicamente é o resultado de interferências construtivas e destrutivas causadas pela interação entre os raios X incidentes e a amostra como descrito pela Lei de Bragg, expressa por

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

sendo  $d$  a distância entre planos cristalinos,  $\theta$  ângulo referente ao feixe incidente,  $n$  um número inteiro e  $\lambda$  comprimento de onda relativo à radiação incidente. A diferença de caminho entre ondas refletidas por planos cristalinos sucessivos deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda para que ocorra interferência construtiva, resultando em um feixe difratado observável conforme Figura 7.

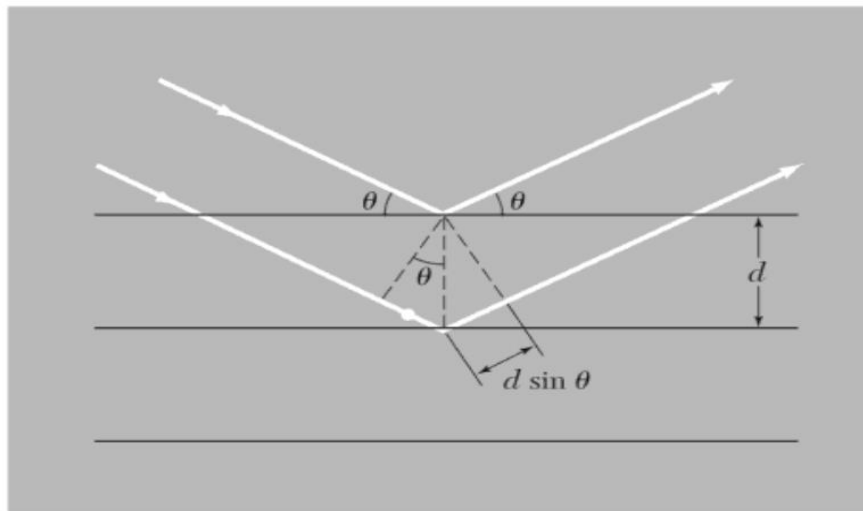


Figura 7: Ilustração da Lei de Bragg na difração de raios X. Fonte: [44].

O feixe difratado é evidenciado por meios de máximos no padrão de difração em função do ângulo de espalhamento  $2\theta$ , sendo que as posições dos máximos indicam a interação dos feixes de raios X com a estrutura cristalina, determinando precisamente em quais planos do cristal houve difração. Os difratogramas apresentados neste trabalho foram realizados em um difratômetro Shimadzu (XRD 6100, 40 kV, 30 mA, radiação  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54 \text{ nm}$ ) pertencente ao Departamento de Física da UFSCar. O intervalo de ângulos usados durante o procedimento de análise compreende valores entre  $0^\circ$  e  $60^\circ$ , faixa suficiente para a caracterização do dióxido de estanho.

### 2.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (SEM, do inglês, *Scanning Electron Microscope*) é uma das técnicas mais amplamente utilizadas para a caracterização

de nanomateriais e nanoestruturas devido à sua alta resolução, que pode chegar a alguns nanômetros. Ele é utilizado para fornecer informações topográficas e de composição química da superfície de diversos materiais [45].

O microscópio eletrônico de varredura, consiste em um canhão de elétrons, um sistema de lentes eletromagnéticas, bobinas de varredura e detectores de elétrons. As imagens de MEV são produzidas varrendo a amostra com um feixe de elétrons emitido termicamente por um filamento de tungstênio ou hexaboreto de lantânio. O feixe passa pelo conjunto de lentes e é orientado por bobinas para varrer a superfície da amostra. No conjunto de detectores são captados elétrons secundários e/ou retroespalhados, obtendo-se ampliações de centenas de milhares de vezes. Os elétrons secundários são elétrons emitidos após interação inelástica com os átomos da amostra, os retroespalhados são aqueles elétrons primários que sofrem espalhamento elástico e mantêm essencialmente a energia dos elétrons incidentes.

As imagens de MEV podem ser usadas para analisar morfologia e microestrutura dos nanomateriais, por exemplo. Elas foram obtidas utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6510 instalado no NanO LaB, que possibilitou a verificação da formação dos nanofios e suas respectivas nanopartículas, como também a sua distribuição nos substratos.

## 2.4 FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Para estudar as propriedades eletrônicas de nanoestruturas e suas aplicações é necessária a construção de dispositivos com nanofios. As possíveis arquiteturas para tanto podem ser compostas por um único nanofio, um microfio ou uma rede de nanofios. Para a sua construção é fundamental que se estabeleça contatos elétricos entre as nanoestruturas e os equipamentos de medida. Dessa forma, foram construídos dispositivos do tipo metal-semicondutor-metal (MSM) detalhados a seguir.

### 2.4.1 DISPOSITIVOS COM REDE DE NANOFIOS

Os dispositivos com rede de nanofios permitem uma gama de aplicações [48, 49] diretas, dentre as quais o sensoriamento de gás vem se tornando cada vez mais investigados. A arquitetura em rede é vantajosa porque aumenta a área ativa do dispositivo, incorporando múltiplos nanofios, e aprimora o tempo de resposta quando exposto a fatores de excitação [9, 48]. Há o inconveniente de junções múltiplas entre nanofios que podem conferir uma resistência alta em algumas situações, mas ainda assim tem se tornado uma alternativa viável para a fabricação de dispositivos práticos.

Uma rede de nanofios semicondutores oferece maior durabilidade e resistência tanto na construção como na reprodução de medidas [9]. Tal como os dispositivos de um único nanofio/microfio, a rede de nanofios permite estudar as propriedades elétricas como o transporte eletrônico, o comportamento do contato metal-semicondutor, assim como o sensoriamento de gás.

Para a construção desses dispositivos é necessário a deposição de um metal sobre pontos específicos da rede de nanofios crescidos nos substratos. É interessante destacar que o substrato com os nanofios assim que retirado do reator (Figura 8a) pode ser usado diretamente para a fabricação deste tipo de dispositivos, otimizando em muito o processo de produção/obtenção de dispositivos e dados experimentais para a sua caracterização. Com o auxílio de uma máscara de sombra conforme a Figura 8b pode-se definir diretamente os contatos elétricos via evaporação metálica. Desse modo, são formados contatos elétricos sobre toda a área que abrange os nanofios no substrato, de acordo com a Figura 8c. Além disso, é possível em um único substrato definir diferentes dispositivos, com distâncias diferentes entre os contatos e ainda, definir dispositivos com contatos elétricos construídos com diferentes metais.

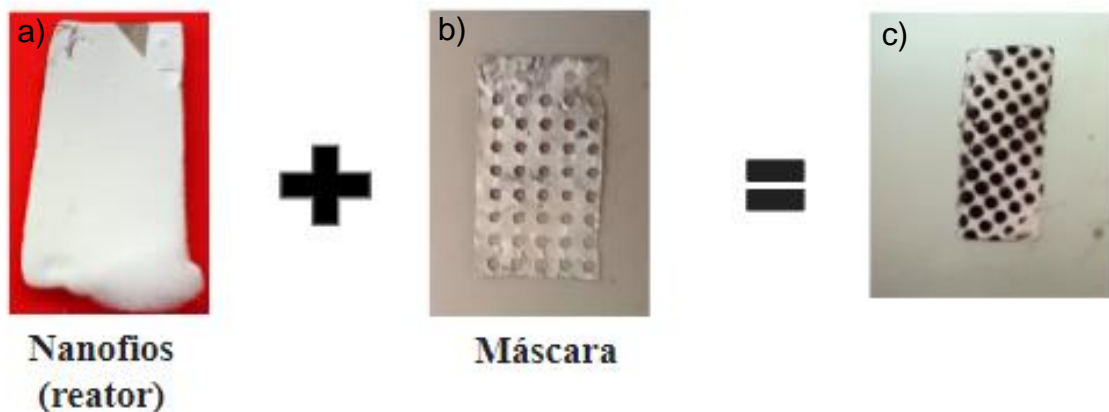


Figura 8: Dispositivo com uma rede de nanofios. a) Rede de nanofios de  $\text{SnO}_2$  crescidos no substrato como retirados do reator; b) máscara de sombra para contatos elétricos; c) Contatos elétricos na rede de nanofios realizados por meio de evaporação em ambiente de alto vácuo.

Os metais evaporados nas amostras crescidas foram paládio ( $\text{Pd}$ ) e níquel ( $\text{Ni}$ ) dos quais se obteve os melhores resultados para análise. Os dispositivos foram definidos por evaporação usando feixe de elétrons (Edwards 306 e-Beam) com aproximadamente 75 nm de espessura.

## 2.5 CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS

Com base nos dispositivos mencionados na seção anterior, foram realizadas investigações das propriedades elétricas dos nanofios de dióxido de Estanho. Sendo assim, foram observadas as características elétricas dos contatos de modo a verificar seu carácter ôhmico e o estudo dos mecanismos de transporte eletrônico nas nanoestruturas como confirmação do comportamento semicondutor e dos mecanismos envolvidos no transporte de cargas nos nanofios.

A seguir, serão discutidos os procedimentos necessários para estas análises e alguns conceitos relacionados aos contatos metal-semicondutor. Uma investigação mais detalhada e teoricamente embasada será realizada com os resultados apresentados em seções posteriores.

## 2.5.1 EXPERIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Após serem realizados os contatos elétricos nas amostras, uma pré-caracterização inicial nas amostras foi realizada. O sistema usado para verificação dos contatos elétricos é composto por um microscópio associado a um micromanipulador conforme a Figura 9. Os dados obtidos foram curvas I x V (corrente *versus* tensão) em temperatura ambiente. Nessa caracterização obtêm-se como resultados curvas que definem a qualidade e o tipo do contato elétrico obtido.



Figura 9: Microscópio com micromanipulador.

O sistema utilizado para experimentos envolvendo transporte eletrônico, ou seja, para a investigação do caráter semicondutor das amostras, está representado na Figura 10. Ele é composto por uma fonte de corrente/tensão (Keithley 2400) e/ou um eletrômetro (Keithley 6517B), um criostato de ciclo fechado de Hélio (Janis CCS 400H) que varia a temperatura da amostra/dispositivo entre 8 K a 400 K (em ambiente de vácuo,  $10^{-6}$  mbar) com a ajuda de um controlador de temperatura LakeShore 335.

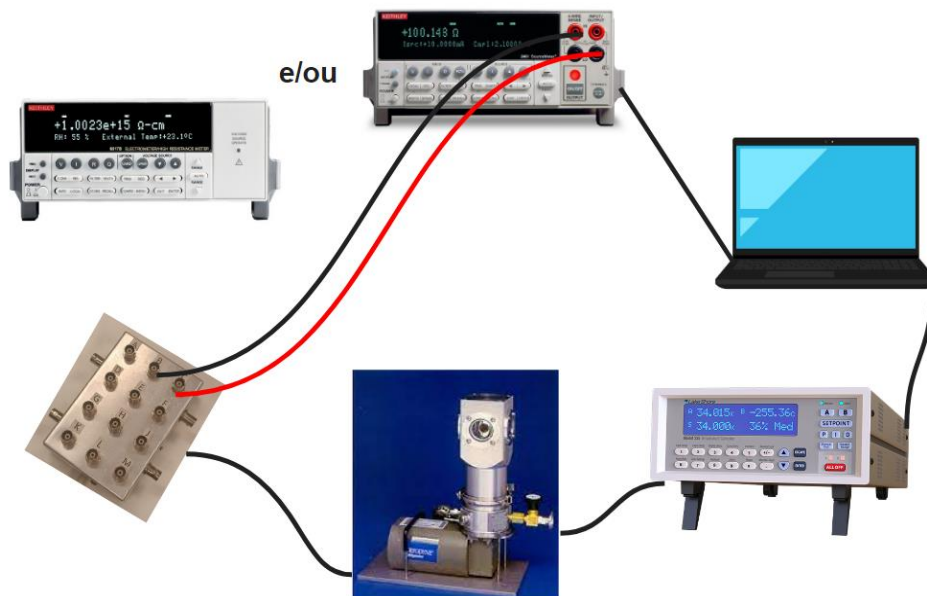


Figura 10: Sistema para avaliação das propriedades de transporte de portadores em função da temperatura.

Este sistema é muito útil para análise de transporte eletrônico de portadores nos dispositivos, visto que podem ser realizadas caracterizações diretas de resistência ou corrente como função da temperatura ( $R \times T$  ou  $I \times T$ ) ou curvas de corrente versus tensão ( $I \times V$ ) para diferentes temperaturas, dentre outras funcionalidades.

## 2.5.2 MECANISMOS DE TRANSPORTE

De forma geral, em semicondutores não é possível apontar somente um tipo de mecanismo de transporte de portadores, mas, usualmente, mais de um será responsável pelas condutividades/resistividades das amostras, governando o comportamento destas propriedades [50]. Os diferentes mecanismos de transporte podem surgir como o resultado da presença de defeitos na rede cristalina, sejam intencionais, como aqueles originados pela dopagem, ou não intencionais como as vacâncias de oxigênio como no caso do  $\text{SnO}_2$ . De maneira simples, três processos podem ser observados em semicondutores: a ativação térmica, *hopping* para vizinhos próximos (NNH, do inglês, *nearest-neighbor hopping*) e *hopping* de alcance variável (VRH, do inglês, *variable-range hopping*) os quais serão descritos a seguir. Estes tipos de mecanismos de transporte estão ilustrados na Figura 11, na qual pode-se

visualizar (1) ativação térmica, (2) *hopping* para vizinho próximo, (3) *hopping* de alcance variável.

A ativação térmica (mecanismo 1, Figura 11) é um mecanismo que ocorre por meio de excitação térmica, através da qual portadores são excitados entre diferentes níveis. Essa excitação pode ser entre um estado localizado e as bandas de energia do material ou entre bandas do material semiconductor se a temperatura for suficientemente alta para tanto. A resistividade ( $\rho$ ) em função da temperatura ( $T$ ) neste caso é dada por,

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (1)$$

sendo  $\rho_0$  a resistividade residual,  $\Delta E$  é a energia de ativação e  $k_B$  a constante de Boltzmann.

Considerando uma energia térmica não suficiente para excitar os portadores localizados para os estados estendidos (bandas de energia) do material, diferentes processos dependentes da temperatura podem ser observados. Estes mecanismos também contribuem para o transporte de portadores no material e são caracterizados por “saltos” (*hopping*) dos portadores entre níveis discretos que porventura existam no material. Nestas condições, os processos de *hopping* são caracterizados por saltos dos portadores entre os níveis localizados, saindo de um estado ocupado para um livre, em razão da sobreposição finita das funções de onda que descrevem os portadores nos níveis vizinhos. Para a quantificação da condutividade por *hopping* supõe-se que os níveis próximos têm energias diferentes, ou de outra forma, níveis com a mesma energia estão distantes infinitamente um do outro (sem essa hipótese poderia haver a formação de um estado contínuo se a densidade de níveis localizados for alto o suficiente); como resultado, os saltos são assistidos por emissão ou absorção de fônons [9, 51, 52] em níveis de energia nas vizinhanças do nível de Fermi do material. Dois tipos de *hopping* podem ser descritos: aquele entre vizinhos próximos (NNH) e aquele de alcance variável (VRH) no qual os saltos podem ocorrer para vizinhos não necessariamente próximos.

No caso do mecanismo NNH (mecanismo 2, Figura 11) deve haver uma distribuição de um grande número de níveis de energia localizados e próximos, ou seja, vizinhos que estejam livres para que ocorra a transição entre níveis vizinhos

[52]. Este mecanismo é um tipo de ativação térmica entre diferentes níveis, mas com interação colombiana envolvida entre os portadores em níveis localizados distintos. Entretanto, em temperaturas menores a maioria dos níveis eletrônicos estarão ocupados e a disponibilidade de níveis de energia vazios para que uma transição possa ocorrer diminui. Nesta situação, o mecanismo VRH (mecanismo 3, Figura 11) passa a ser importante: neste processo ao invés do portador saltar para o nível vizinho mais próximo espacialmente, o salto será para próximo em energia, mas podendo estar distante espacialmente. A distância do salto é dependente da temperatura que estabelece a razão entre estados preenchidos e vazios (ainda nas vizinhanças do nível de Fermi) e assim, também determina a distância entre dos saltos [51]. Para determinar a condutividade, supõe-se que a função de onda que descreve o portador tem caráter localizado, ou seja,  $\psi = \exp(-ar)$ , sendo  $\alpha^{-1}$  o comprimento de localização dos portadores.

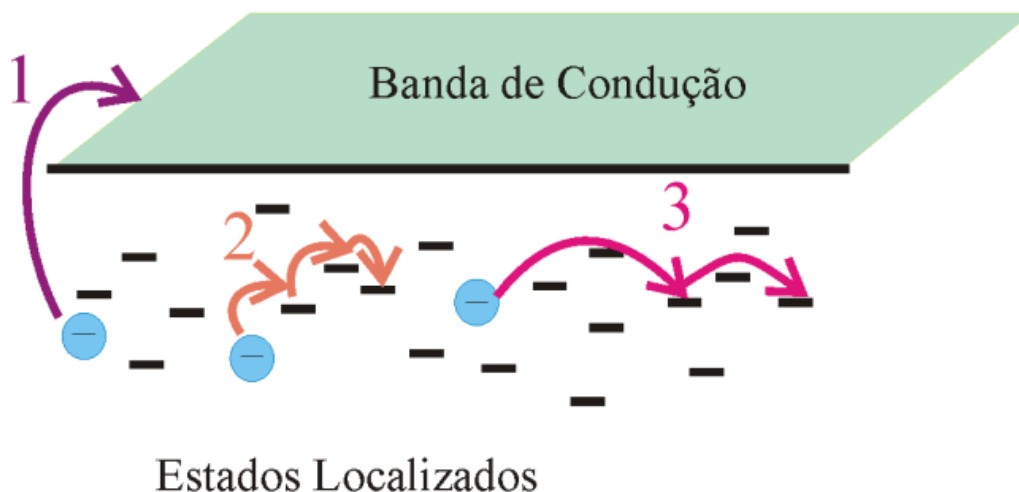


Figura 11: Mecanismos de transporte – (1) ativação térmica, (2) *hopping* para vizinho próximo, (3) *hopping* de alcance variável. Fonte: [51].

Para determinar a separação média entre os níveis de energia próximos ao nível de Fermi pode-se usar a densidade de estados,

$$\Delta E \simeq \frac{3}{4\pi N(E_F)R^3}, \quad (2)$$

sendo  $N(E_F)$  a densidade de estados no nível de Fermi,  $R$  o espaçamento médio entre os estados e  $\Delta E$  o espaçamento entre os níveis de energia. Dessa forma, quanto mais

distante o portador salta, menor será a barreira de energia a ser superada. No entanto, a probabilidade para que haja transição entre dois níveis é proporcional à integral da superposição entre as funções de onda que descrevem os dois níveis. Com muitos estados contribuindo, haverá várias superposições e assim pode-se definir um conjunto de estados comunicantes ao redor do nível de Fermi [53], ou seja,

$$P \propto \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (3)$$

Quando  $\Delta E/k_B T \ll 2\alpha R$ ,  $P$  é máximo para um  $R$  mínimo: temos o caso NNH, ou seja, o transporte de portadores ocorre de um nível para outro vizinho próximo [53]. Logo, deve-se ter uma distância considerável para que todo o termo à direita da Equação 3 seja máximo. Derivando a expressão e a igualando a zero, obtém-se um valor mínimo, do qual é obtido uma expressão para a distância de salto que o elétron salta para participar do processo de condução ( $R_{hopping}$ ) para uma dada temperatura,

$$R_{hopping} = \left(\frac{9}{8\pi\alpha N k_B T}\right)^{\frac{1}{4}}. \quad (4)$$

Sendo assim, a resistividade pode ser escrita como,

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}, \quad (5)$$

onde  $T$  é a temperatura e  $T_0 = 16\alpha^3/k_B N(E_F)$  é uma constante. O expoente da temperatura  $\left(\frac{1}{4}\right)$  previsto por Mott representa um sistema tridimensional. Ele previu o mecanismo VRH considerando que a densidade de estados próxima a energia de Fermi é constante [53]. Para o caso de sistemas bidimensionais o expoente será  $\left(\frac{1}{3}\right)$  e  $\left(\frac{1}{2}\right)$  para sistemas unidimensionais. Diante disso, a Equação 5 pode ser escrita de forma geral como

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_m}{T}\right)^m, \quad (6)$$

sendo  $m = 1/(d + 1)$  e  $T_m$  uma constante característica de cada dimensionalidade.

## 2.6 DETECÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS: OZÔNIO

O mecanismo de detecção em sensores de gás baseados em estruturas de óxidos metálicos pode ser compreendido por processos adsorção e dessorção compreendendo a interação entre espécies químicas e superfície de um sólido. Desta maneira, os átomos de uma substância são atraídos e aprisionados na superfície do material, formando uma ligação química ou física, aumentando assim a concentração de moléculas na superfície.

Existem dois tipos principais de adsorção: a química (quimissorção) e a física (fisissorção) nas quais estão envolvidos os elementos adsorvatos e adsorventes. Os adsorvatos são substâncias líquidas ou gasosas que ficam retidas na superfície e os adsorventes são sólidos que retém a substância. Em nosso caso estes correspondem às moléculas de ozônio e a superfície do semicondutor de  $SnO_2$  respectivamente. A quimissorção é baseada em forças covalentes fortes, formando ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato e a fisissorção envolve interações fracas causadas por meio de forças de Van der Waals, entre o adsorbato e a superfície, de modo que não há transferência de carga ou modificações da superfície [25].

As superfícies dos nanofios de  $SnO_2$  podem adsorver moléculas de gases como  $O_2$ ,  $O_3$  (devido a sua afinidade por elétrons) por exemplo, tornando-o mais resistivo e criando uma camada superficial carregada. De acordo com Capone e Siciliano [25], o oxigênio adsorvido causa um efeito nas propriedades elétricas do semicondutor tipo n que é a alta resistência.

O tipo de interação que ocorre é do tipo dipolo-dipolo (Figura 12), ou seja, são forças atrativas entre as moléculas de gás e o semicondutor: a estrutura na superfície dos semicondutores iônicos (ou materiais de uma forma geral) apresenta defeitos, sendo assim, pode haver uma interação eletrostática com as moléculas no ambiente. Visto que alguns óxidos metálicos como o  $SnO_2$  são semicondutores iônicos, o estanho faz o papel do cátion capturando elétrons adicionais (chamados de aceitadores) e o oxigênio dos ânions que cedem elétrons (chamados de doadores).

De acordo com os cálculos de Madelung, este efeito eletrostático gera os estados superficiais intrínsecos [25].

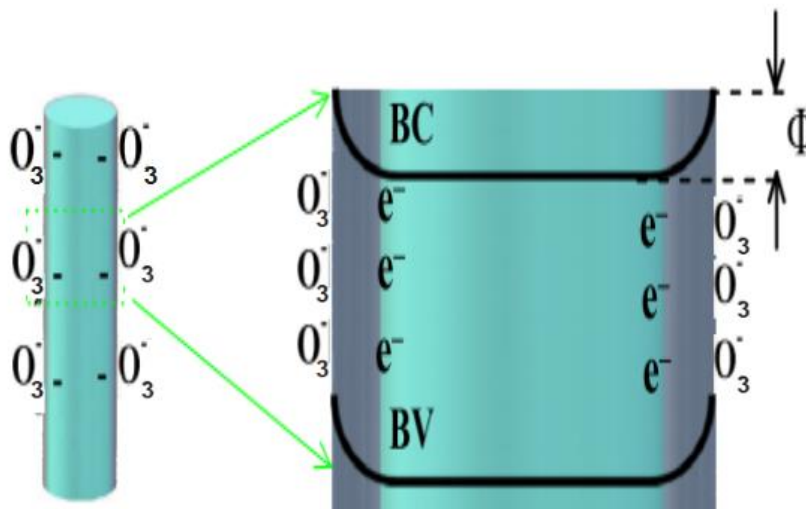
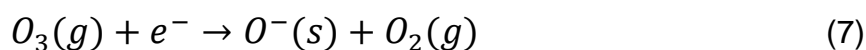


Figura 12: Ilustração do processo adsorção do gás  $O_3$  em um nanofio de  $SnO_2$ .  $O_3^-$ : Moléculas de ozônio que ganharam elétrons;  $e^-$ : Elétrons;  $\Phi$ : Curvamento das bandas em função do nível de Fermi; BC: Banda de Condução; BV: Banda de Valência.

Ao introduzir um gás no sistema, como o ozônio (Figura 13a), suas moléculas são capazes de serem adsorvidas pela superfície dos nanofios de  $SnO_2$ , de modo que se combinam com os elétrons livres próximos formando uma camada sobre a superfície do material. Dessa forma, tem-se uma redução na concentração de portadores e conseqüentemente na condutividade do nanofio.

É observado que o  $O_3$  interage diretamente com a superfície do  $SnO_2$ , em vez de reagir com o oxigênio previamente adsorvido quimicamente na amostra durante o processo de crescimento [54, 56]. Este mecanismo de detecção é dado pela equação de reação



Após esta reação, a menos que o sistema sofra uma agitação térmica para que haja a dessorção do ozônio, é necessário um certo tempo para que isso aconteça naturalmente. Uma outra alternativa possível é acrescentar uma/ou mais variáveis no próprio sistema que agilizem esse processo. Por exemplo, um fluxo de um gás inerte como o Nitrogênio ( $N_2$ ), e/ou exposição a uma radiação na faixa do comprimento de onda UV (ultravioleta) (Figura 13b).

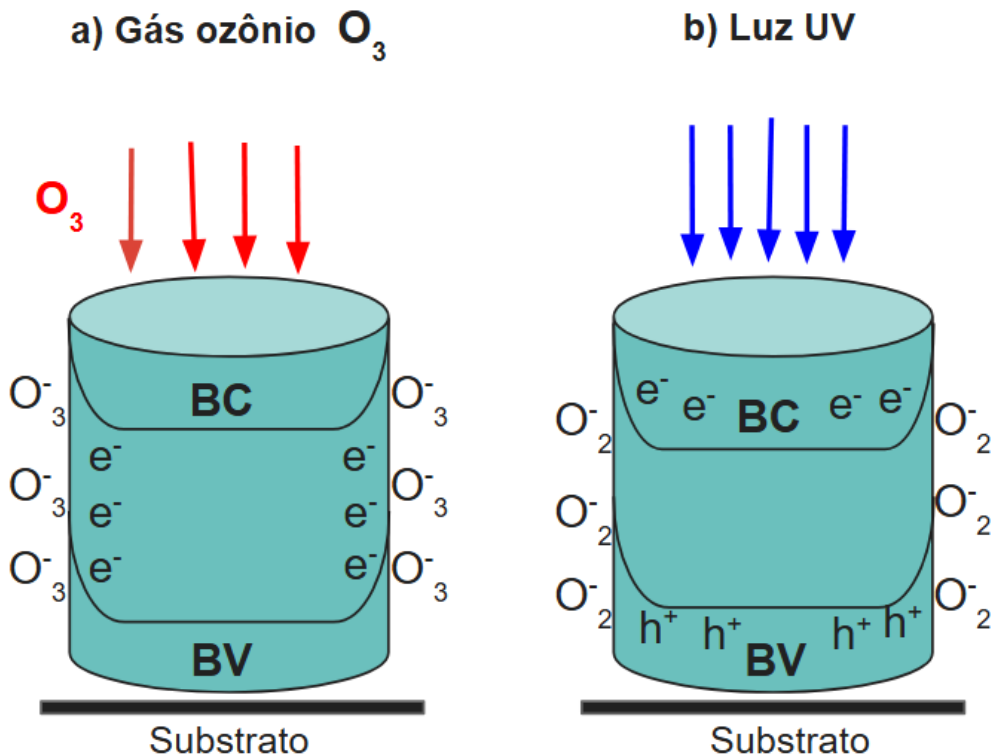


Figura 13: Mecanismos de a) adsorção e b) dessorção.  $O_3$ : Moléculas de ozônio;  $O_3^-$ : Moléculas de ozônio que ganharam elétrons;  $e^-$ : Elétrons;  $h^+$  Buracos; BC: Banda de Condução; BV: Banda de Valência.

Quando expomos a superfície do dispositivo a um determinado comprimento de onda como o UV (devido à grande energia de gap do  $SnO_2$ , 3.4 a 3.7 eV) a situação pode ser revertida: são gerados pares elétron-buraco de modo que esses buracos se deslocam para superfície, recombinando com os elétrons presos às moléculas de ozônio, sendo liberados posteriormente e neutralizando a carga da camada superficial. Levando em conta a presença de vacância de oxigênio nos nanofios há a formação de estados eletrônicos no *gap* do material que por sua vez estão em ressonância com a banda de condução ou de valência [9], permitindo que diferentes energias possam também ser detectadas pelos dispositivos. O *gap* de energia e os níveis de defeitos influenciam indiretamente nas propriedades de detecção de gás, principalmente para os sensores de ozônio com processos de adsorção e dessorção [1]. Com esse processo, o nanofio volta a ter elétrons não-ligados à superfície, resultando em um aumento da condutividade. Esses efeitos superficiais dependentes de variações induzidas por gás são de fisissorção e considerados reversíveis na variação da condutividade elétrica quando expostos a gases deste tipo [25].

### **2.6.1 CONFIGURAÇÃO DO SENSOR E DO SISTEMA DE EXPOSIÇÃO AO OZÔNIO**

Ao produzir o dispositivo de nanofios de  $\text{SnO}_2$  para ser utilizado na detecção de ozônio algumas considerações devem ser feitas em relação ao sistema de exposição ao ozônio. A configuração usada está ilustrada nas Figuras 14 e 15 e foi especialmente desenvolvida para este trabalho. O sistema permite a liberação/interrupção do ozônio em intervalos definidos pelo usuário, bem como permite a exposição do sensor à Luz UV para se aproveitar ao máximo o controle dos processos de adsorção e dessorção do ozônio na superfície do sensor.

A Figura 14 ilustra um esquema do funcionamento do sistema de teste de gases: o sistema é completamente automatizado permitindo o controle dos intervalos de exposição do sensor ao gás de teste ou ao gás de limpeza, bem como controlando a exposição à Luz UV quando necessário. A Figura 15 evidencia alguns dos elementos do sistema de caracterização dos sensores. Destacam-se: a entrada e a saída de gases, a câmara utilizada para a realização de detecção com janela de safira com transparência à Luz UV que permite a excitação dos sensores; a fonte de Luz UV acoplada externamente, servo motor para a interrupção da iluminação se necessário, o dispositivo dentro da câmara e os aparelhos necessários para controle de fluxo de gás e da iluminação bem como para a aplicação de corrente/tensão e leitura dos dados de resistência.

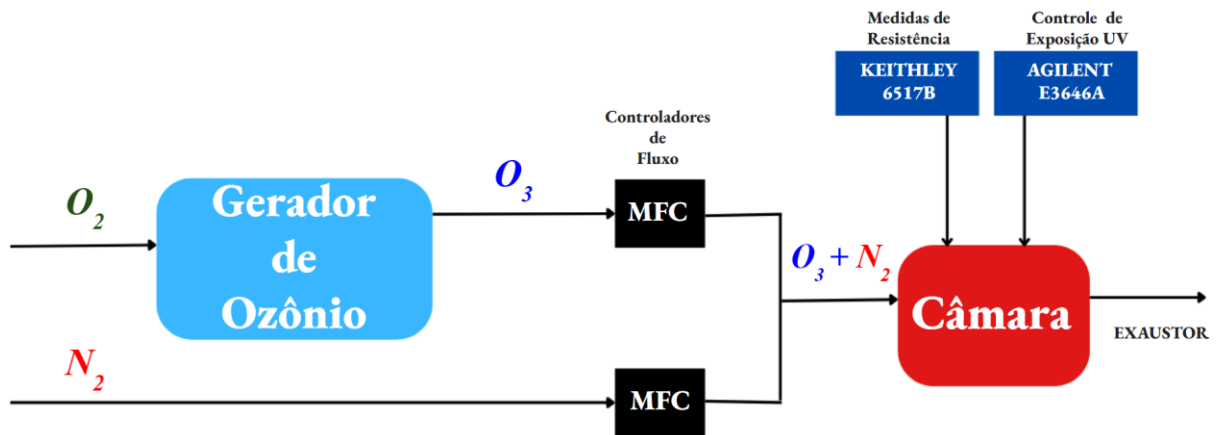


Figura 14: Configuração esquemática do sistema de controle de exposição ao ozônio.

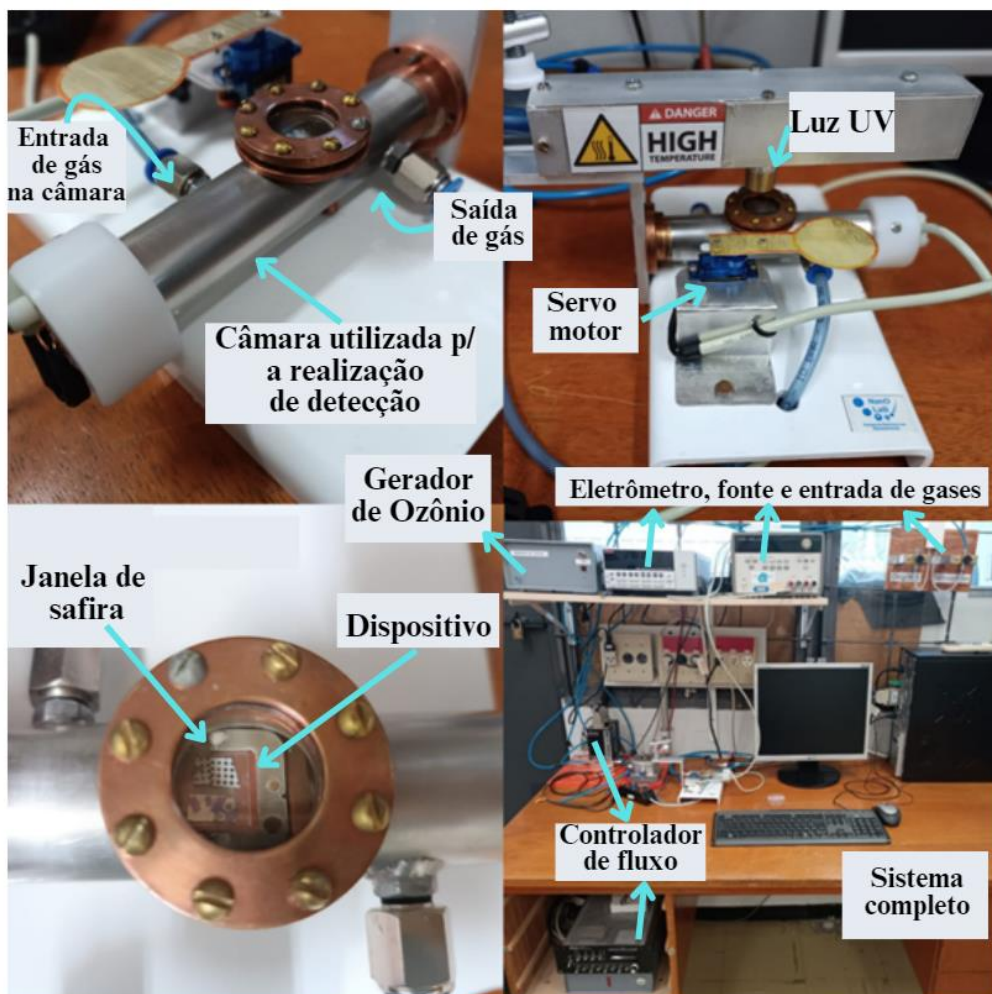


Figura 15: Configuração real do sistema de controle de exposição ao ozônio.

Estudos [54-58] indicam que a sensibilidade dos sensores pode diminuir drasticamente com o aumento da temperatura ainda que alguns somente conseguem operar satisfatoriamente em regime de altas temperaturas ( $T > 200$  °C). Algumas

destas pesquisas mostram testes de variações de temperatura entre 25°C e 250°C, e relatam que se pode obter no máximo uma sensibilidade boa em torno de 150°C, decaindo conforme o aumento da mesma. Neste trabalho, em temperatura ambiente (25°C), foi possível obter bons resultados e uma alta sensibilidade com as redes de nanofios de  $\text{SnO}_2$ .

Dada a toxicidade do ozônio procurou-se operar no limite inferior possível do equipamento usado para determinar qual a menor concentração detectada pelos sensores desenvolvidos. Como a intenção era determinar a quantidade de ozônio em uma atmosfera não estática, usou-se um sensor de ozônio comercial para realizar uma calibração entre fluxo e concentração de ozônio na câmara de teste. Os fluxos utilizados foram de 10 sccm, 5 sccm, 2 sccm e 1 sccm, separadamente. A relação de concentração em (ppm - parte por milhão) por fluxo (sccm - centímetro cúbico por minuto), com erro de  $\pm 0.1$  é dada pela curva na Figura 16.

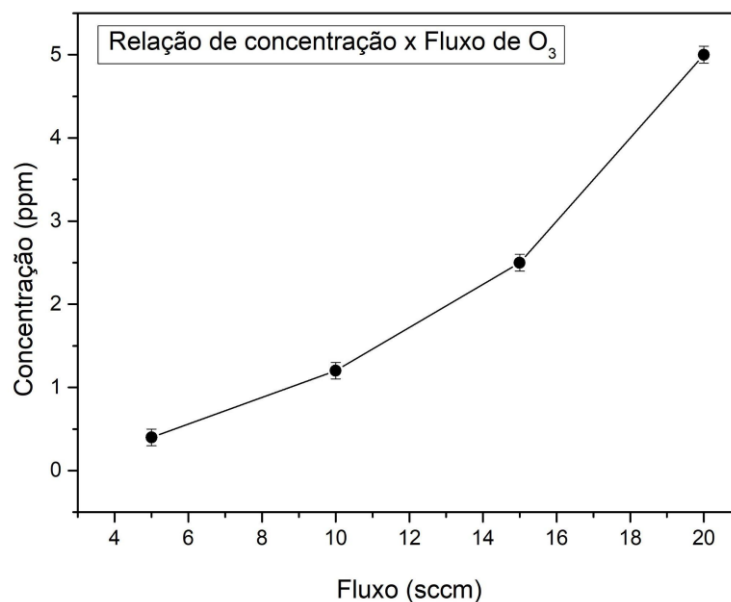


Figura 16: Curva de calibração de concentração de ozônio para diferentes fluxos de teste.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados resultados referentes às propriedades elétricas de dispositivos baseados em nanofios  $\text{SnO}_2$  bem como a resposta destes dispositivos como sensores de ozônio. Serão abordadas etapas importantes como a caracterização elétrica dos nanofios, as características dos dispositivos em relação ao tipo de contato metal-semicondutor obtido e aos possíveis mecanismos de transporte eletrônico. Por fim, os resultados referentes a detecção de ozônio e suas particularidades serão apresentados.

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Após o crescimento dos nanofios conforme descrito no Capítulo 2, observa-se que os substratos ficaram cobertos com uma “rede de nanofios” apresentando nanofios/microfios, conforme Figura 17. O rendimento é alto, sendo que a “rede” de nanofios tem entre 5 e 10  $\mu\text{m}$  de espessura, incluindo formações que se assemelham a pequenos novelos sobre os substratos. Imagens destas nanoestruturas (Figura 17) obtida por microscopia eletrônica revelam nanofios (seções transversais da ordem de 25 a 650 nm) e microfios ( $\sim 1$  a 1,5  $\mu\text{m}$ ) e comprimentos da ordem de centenas de nanômetros ( $\sim 100$  nm) chegando, em alguns casos, à micrômetros ( $\sim 40$   $\mu\text{m}$ ). Em seguida, para analisar as propriedades do material como formação de fases e estrutura do cristal, as amostras foram analisadas por difração de raios-X (DRX).

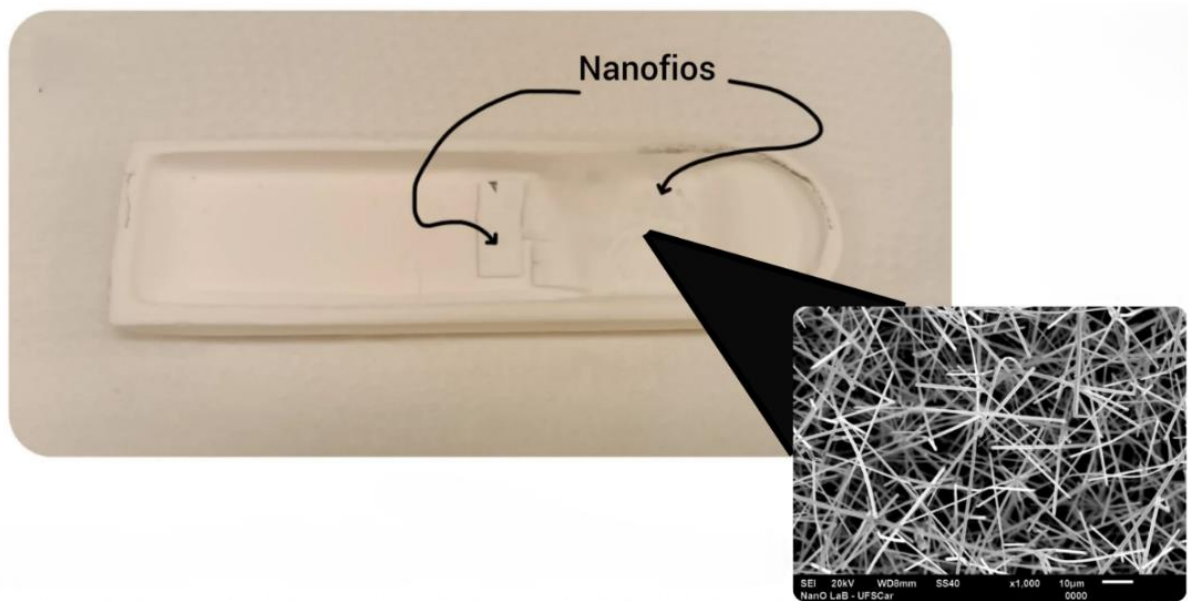


Figura 17: Rede de nanofios de  $\text{SnO}_2$  sobre os substratos e ao redor do cadinho assim que retirado do reator. No detalhe, uma imagem obtida por microscópio eletrônico de varredura.

A Figura 18 mostra os padrões de DRX medidos em temperatura ambiente para as amostras de  $\text{SnO}_2$ . As amostras apresentam fase isomorfa ao  $\text{SnO}_2$  com estrutura tetragonal, do tipo rutila e grupo espacial  $P42/mnm$  (JCPDS: 41-1445 [68]). Os valores dos parâmetros de rede são  $a = 4.7382 \text{ \AA}$  e  $c = 3.1871 \text{ \AA}$ . O difratograma obtido da amostra de  $\text{SnO}_2$ , mostrou picos estreitos e intensos, o que caracteriza a alta cristalinidade da amostra; além disso, os picos correspondem apenas à fase tetragonal, indicando a pureza de estrutura. Há diversos planos onde houve difração, indicando uma amostra policristalina por se tratar de um conjunto de nanofios com as mais diversas orientações (veja detalhe na Figura 17).

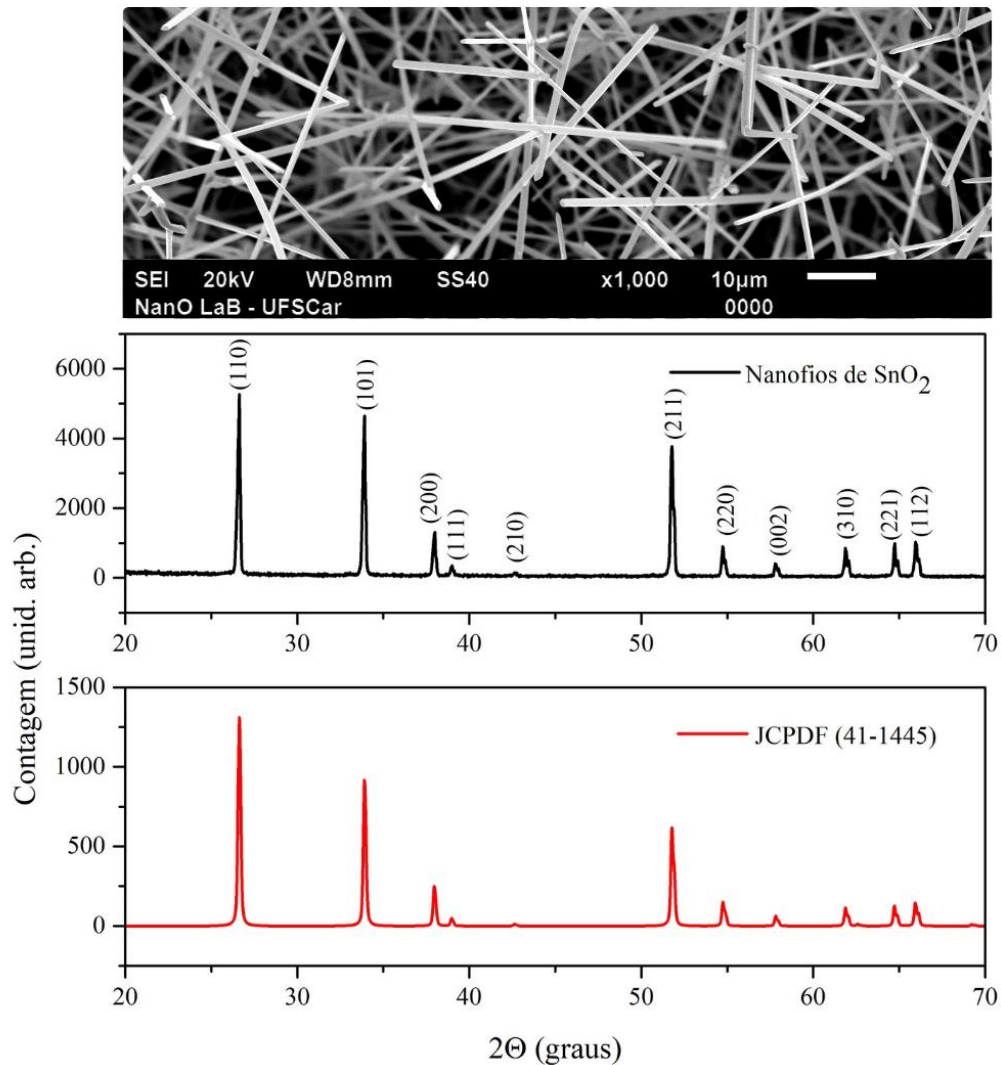


Figura 18: Padrão de difração de raios X das amostras de  $\text{SnO}_2$ . A imagem de Microscopia eletrônica foi repetida aqui de modo a facilitar a análise dos dados.

### 3.2 DISPOSITIVOS

Após o crescimento das amostras foram construídos dispositivos com rede de nanofios com contatos elétricos de paládio ( $\text{Pd}$ ) e com níquel ( $\text{Ni}$ ) conforme descrito na seção 2.4.1. Na Figura 19 estão os dispositivos já devidamente colocados nos suportes para a caracterização.

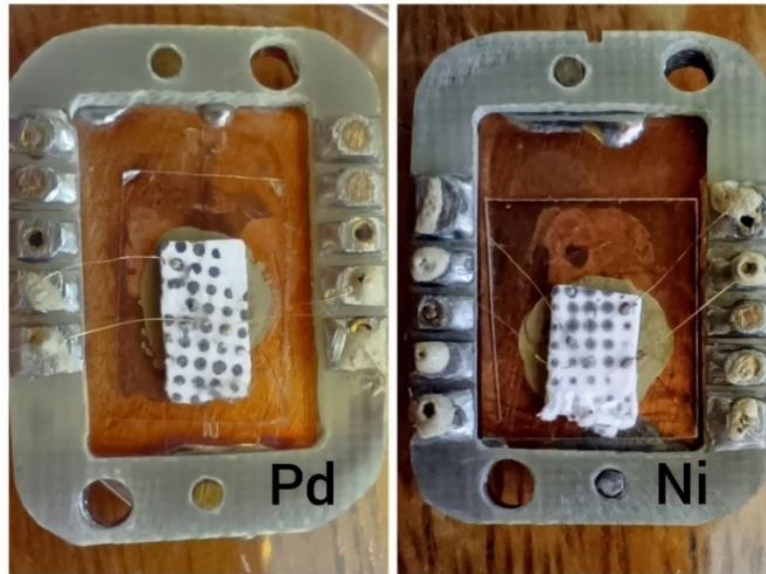


Figura 19: Amostras de redes de  $\text{SnO}_2$  com deposição de contatos metálicos de paládio ( $\text{Pd}$ ) e níquel ( $\text{Ni}$ ), respectivamente, montados nos suportes para os experimentos.

Em seguida, foram realizadas nos dispositivos caracterizações  $I \times V$  em temperatura ambiente, para a análise do comportamento dos contatos metal-semicondutor. O contato elétrico entre um metal e um semicondutor pode apresentar dois tipos de comportamento: ôhmico ou retificador (Schottky), dependendo de algumas propriedades desses materiais e especialmente das características das interfaces *metal-semicondutor* [9, 60, 61].

Existem duas características fundamentais dos contatos ôhmicos [9, 62]: a resistência do dispositivo é independente da direção da corrente, e a curva de corrente versus tensão é linear. Por isso, é possível identificar esse tipo de contato de forma simples, analisando apenas as curvas  $I \times V$ .

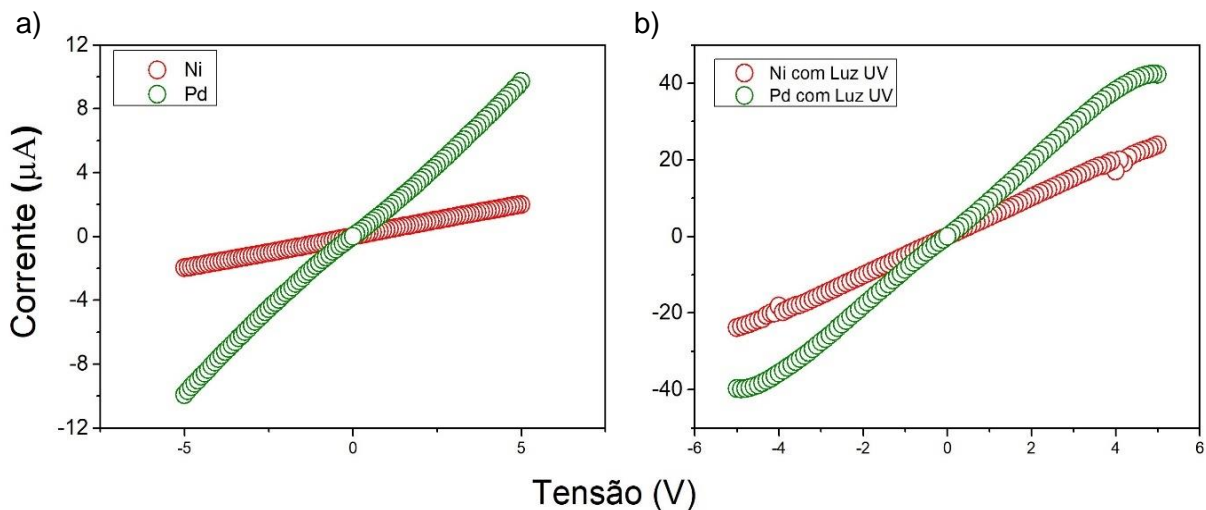


Figura 20: Corrente em função da tensão aplicada à temperatura de 300 K: a) Dispositivos com contatos ôhmicos de *Pd* e *Ni*; b) Dispositivos com contatos ôhmicos de *Pd* e *Ni* irradiados com Luz UV.

De acordo com a Figura 20, observa-se curvas de corrente em função da tensão aplicada ( $V = \pm 5V$ ) em temperatura ambiente (no escuro e sob iluminação UV) para os dispositivos de rede de nanofios de ambos os metais. Nota-se em ambas as situações, Figura 20a e 20b, que mesmo com os nanofios tendo contatos elétricos de diferentes metais, ainda apresentaram características semelhantes – ôhmicas, com ou sem iluminação. A única diferença importante é que a corrente para a amostra com contatos de paládio é maior em ambos os casos. A junção metal semicondutor pode interferir de diferentes formas no dispositivo final ainda que a deposição dos metais em ambos os dispositivos foram as mesmas. Uma das possíveis alterações é a do nível de corrente devido aos estados de superfície [60]. O experimento sob iluminação foi realizado para garantir que os dispositivos, operando como sensores, continuem a apresentar características ôhmicas uma vez que durante os testes com ozônio, iluminação será usada.

Os resultados indicam a possibilidade de o tipo de metal não ser a causa principal do comportamento do contato metal-semicondutor. As propriedades dos contatos são dependentes em grande parte da química interfacial [61, 63, 64]. É importante observar que a desordem natural da superfície pode aprisionar cargas, dispersando-as pelos estados da interface. Entretanto, mesmo nessas condições, a relação entre corrente e tensão continua sendo útil para a extração de parâmetros elétricos desses dispositivos [61]. Em nosso caso, entretanto, não há preocupação

quanto a esse comportamento visto que os dispositivos se comportaram como ôhmicos.

Após esta análise, os dispositivos também foram caracterizados quanto aos possíveis mecanismos de condução de corrente através de curvas de resistência em função da temperatura entre 13 e 300 K. O dispositivo escolhido, apenas por conveniência, foi aquele com contatos de paládio em função da maior corrente nele observada.

Para investigar os mecanismos de condução em um semicondutor é necessário verificar de que forma a condutividade/resistividade se modifica com a variação da temperatura. Em semicondutores, a condutividade aumenta conforme a temperatura aumenta ao contrário dos metais [65]. A dependência da condutividade com a temperatura é dominada pelo aumento do número de portadores excitados termicamente, que acabam contribuindo para a condução de corrente, prevalecendo sobre os efeitos do aumento concorrente de espalhamento [9].

Com relação aos processos experimentais de medição, foram efetuados experimentos de duas pontas, ou seja, os mesmos terminais para alimentação (corrente) e medição (tensão) levando-se em conta a alta resistência dos dispositivos. Na Figura 21, está uma curva de resistência em função da temperatura (corrente aplicada de 10  $\mu$ A para a realização do experimento).

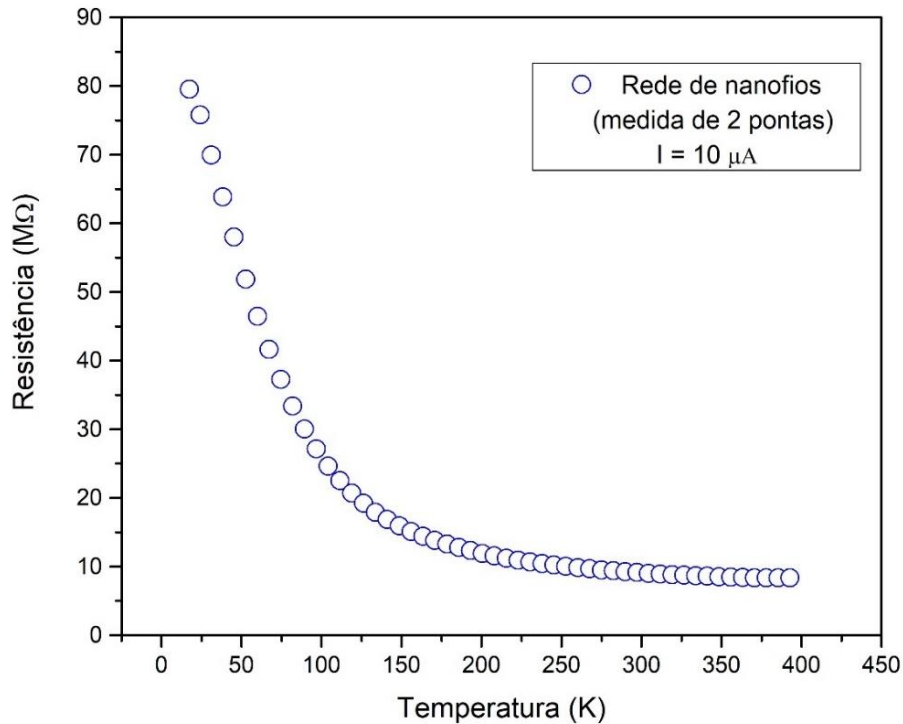


Figura 21: Curva de resistência em função da temperatura na configuração 2 pontas (mesmos terminais para aplicação de corrente e medida da tensão resultante).

A curva característica de resistência em função da temperatura mostrada na Figura 21 evidencia diretamente o caráter semicondutor do material com o decréscimo monotônico da resistência conforme a temperatura aumenta. Para descrever o mecanismo responsável por este comportamento, inicialmente pensou-se em utilizar ativação térmica para analisar a curva, mas sem sucesso: apenas na região de altas temperaturas (Figura 22a) o comportamento observado foi de ativação térmica enquanto na região de baixa temperatura o comportamento foi de *hopping*, conforme Figura 22b.

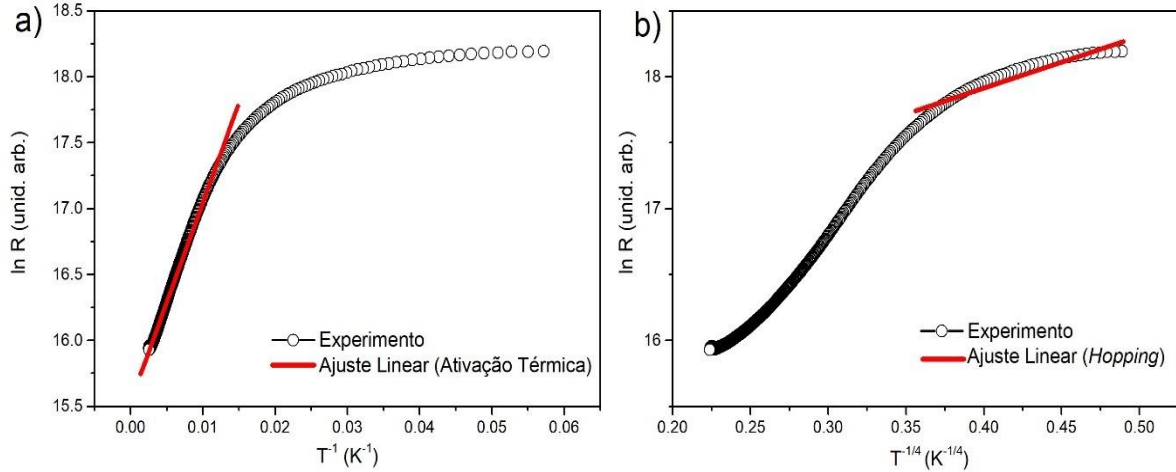


Figura 22: Mecanismos de transporte. a) Ativação térmica e b) *Hopping*.

Assim, levando em conta que nenhum dos mecanismos empregados (ativação térmica e *hopping*) consegue explicar totalmente o comportamento da curva de resistência em função da temperatura e sabendo de antemão [9] que o mecanismo *hopping* também é possível nestas estruturas optou-se por um modelo que considerasse ambos os mecanismos, ativação térmica e *hopping* ao mesmo tempo. A condutividade total em um material semiconductor é dada diretamente pela soma das condutividades associadas a cada mecanismo presente, fornecendo portadores livres com a variação da temperatura. Levando em conta que a resistência foi a grandeza observada, a resistência total pode ser escrita como um acoplamento de resistências/resistividades associadas a cada mecanismo presente, ou seja,

$$R = \frac{R_{AT} \cdot R_H}{R_{AT} + R_H} \quad (9)$$

onde  $R_{AT}$  é a resistência associada à ativação térmica e  $R_H$  aquela associada ao *hopping*. Ambas as contribuições podem ser escritas diretamente como

$$R_{AT}(T) = R_{AT0} \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (9a)$$

e

$$R_H(T) = R_{H0} \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (9b)$$

pois a diferença entre as resistividades e as resistências efetivamente medidas é apenas geométrica.

Conforme mostra a Figura 23, o modelo ajustou-se muito bem aos dados experimentais, fornecendo parâmetros como a energia média de ativação térmica em altas temperaturas para a rede de nanofios ( $\Delta E = 18 \text{ meV}$ ) e temperaturas típicas associadas ao mecanismo *hopping*  $T_0 \approx 31.6 \text{ K}$ .

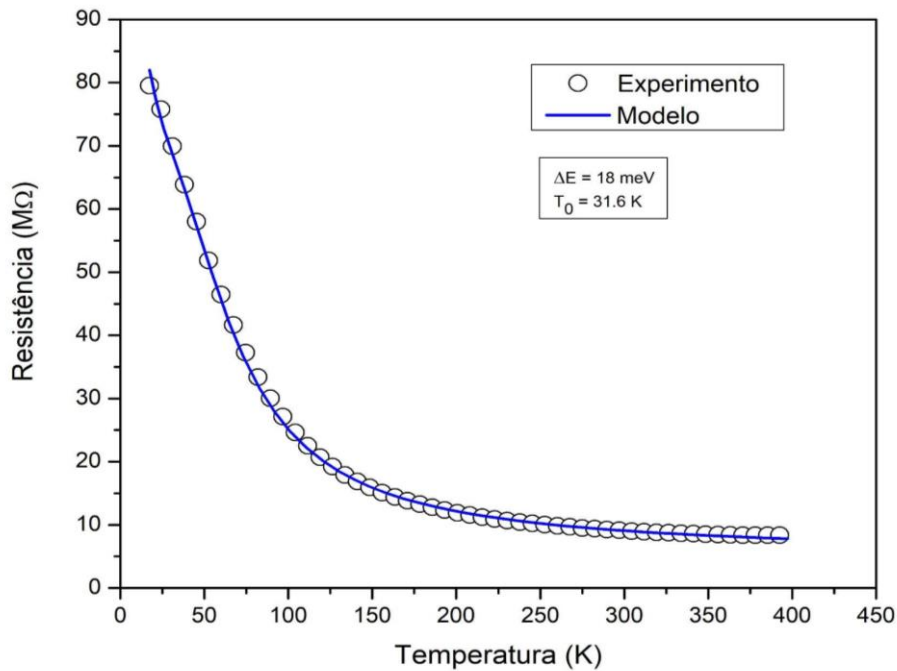


Figura 23: Resistência em função da temperatura com o ajuste do comportamento da resistência.

Colocando esta temperatura na equação experimental para a distância média de *hopping*, dada por:

$$R_{Hopping}^{Experimental} = \frac{1}{\alpha} \left( \frac{9}{8\pi\beta} \right)^{\frac{1}{4}} \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (10)$$

e usando  $T = 13 \text{ K}$  (início da medida) encontra-se  $R_{Hopping}^{Experimental} = 14 \text{ \AA}$  e para  $T = 300 \text{ K}$  (fim da medida) encontra-se  $R_{Hopping}^{Experimental} = 8 \text{ \AA}$ . Com estes dados é possível concluir que realmente os dois mecanismos, *hopping* e ativação térmica estão presentes na amostra atuando nas regiões de baixas ( $\sim 13 - 77 \text{ K}$ ) e altas ( $\sim 77 - 300 \text{ K}$ ) temperaturas, respectivamente. Para essa conclusão é interessante comparar

a distância de *hopping* com o raio de Bohr do  $\text{SnO}_2$  ( $r_B = 2.3 \text{ nm}$ ): somente na região de baixas temperaturas é que valores da mesma ordem de  $r_B$  foram obtidas. Para altas temperaturas,  $R_{\text{Hopping}}^{\text{Experimental}} \ll r_B$  o que não tem sentido físico. Estes valores são os que foram obtidos considerando o limite de temperaturas dos equipamentos utilizados para as medidas experimentais. Realizando uma projeção, em torno de 1 a 2 K encontra-se o raio de *hopping* um pouco maior que o raio de Bohr, o que garante o *hopping* na região de baixas temperaturas. Ao especificar as regiões de *hopping* e ativação térmica apenas para fins de visualização não se anula o fato de ambos os mecanismos atuarem em toda a faixa de temperatura usada como levado em consideração pelo modelo utilizado. Sendo assim, através dos ajustes nota-se uma tendência dos mecanismos exibirem suas contribuições mais significativas nas faixas de temperaturas indicadas.

### 3.3 PROCESSO DE DETECÇÃO DE OZÔNIO

Após o preparo das amostras e caracterizações como dispositivo conforme descrito anteriormente, a etapa seguinte foi a realização dos testes dos dispositivos operando, de fato, como sensores. As amostras utilizadas foram as redes de nanofios, conforme ilustrado na Figura 19, para os testes individuais. As concentrações de ozônio utilizadas para os testes foram 0,1; 0,2; 0,4; 1,2 ppm.

Inicialmente, foram realizados os testes com ozônio e  $\text{N}_2$  como gás de limpeza, sem a presença da Luz UV, com a finalidade de verificar a eficiência do sensor com estes parâmetros e para fins comparativos ao introduzir a iluminação com UV. Conforme mostra a Figura 24, pode-se observar o comportamento dos sensores em relação ao ozônio e  $\text{N}_2$  referentes a detecção do gás e limpeza do mesmo, respectivamente, para ambas as amostras.

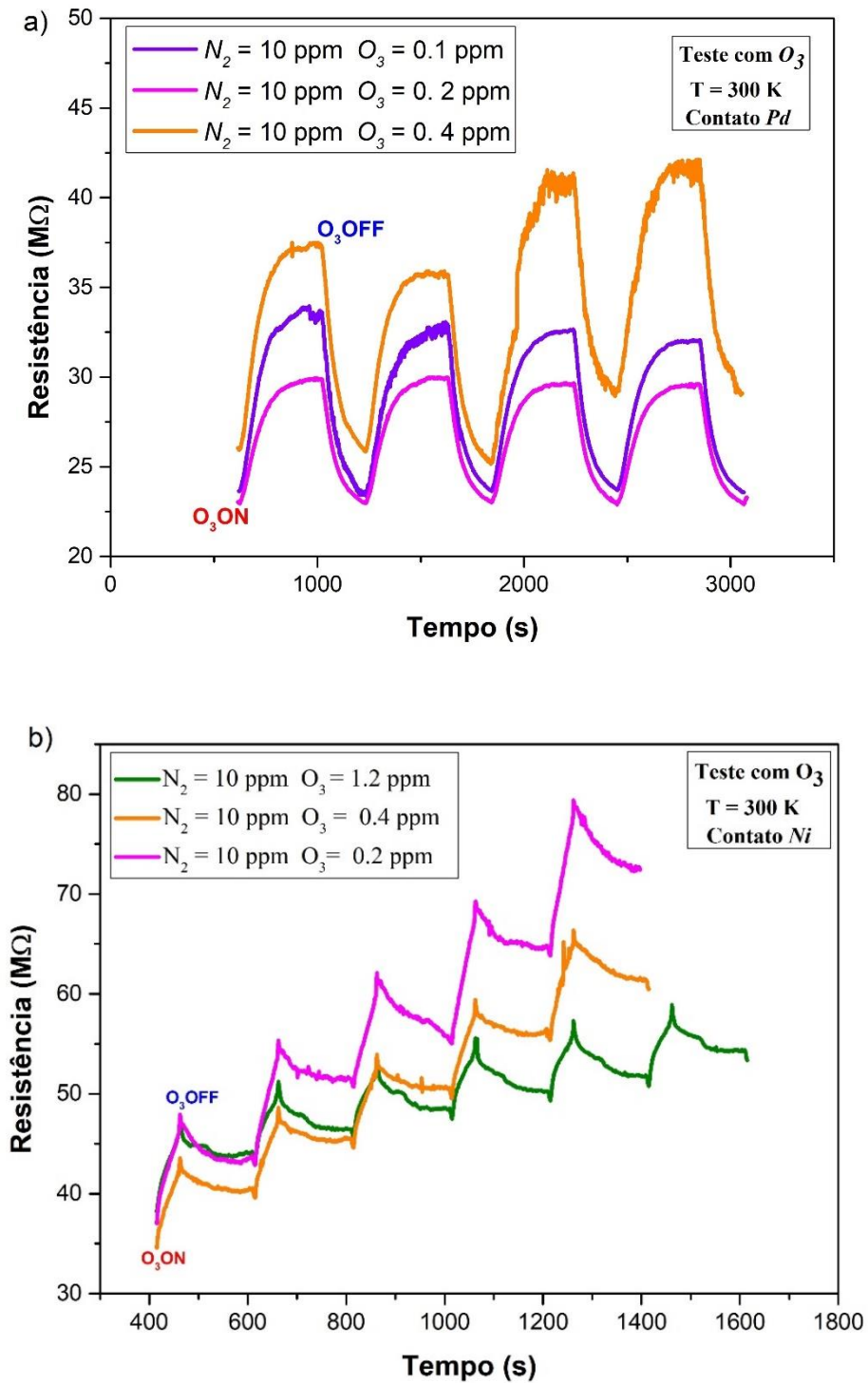


Figura 24: Resistência em função do tempo referentes a detecção de ozônio (em diferentes concentrações) e limpeza com  $N_2$ . a) Rede de nanofios de  $SnO_2$  com contatos de  $Pd$ ; b) com contatos de  $Ni$ .

De fato, após o dispositivo se submetido ao ozônio há um aumento da resistência, devido à interação das moléculas de ozônio com a superfície do semiconductor. Quando o fluxo de ozônio é interrompido e é introduzido o  $N_2$ , ocorre o

processo de desorção, mencionado no capítulo anterior. Esta sequência se repete em todas as concentrações testadas, mas se nota que a transição do estado ON (ozônio) para o OFF (apenas nitrogênio) não é muito efetiva e bem determinada. Em termos de detecção do ozônio, não há dúvidas de que os dispositivos têm a capacidade de determinar a sua presença na câmara, mas qualidade do sinal não é muito expressiva, além de apresentar um comportamento de fundo que varia com o tempo.

As medidas realizadas com metais diferentes demonstraram que a rede de nanofios com maior resistência é aquele com contatos de níquel (em acordo com as caracterizações  $I \times V$ ). As diferentes resistências iniciais das amostras, para ambas as concentrações, podem estar relacionadas ao fato de as medições terem sido realizadas sequencialmente, sem tempo suficiente para a recuperação da resistência aos níveis anteriores. Deve-se notar, entretanto que as curvas na Figura 24b foram tratadas matematicamente para uma melhor visualização dos resultados: manteve-se a curva como foi obtida na concentração de 1,2 ppm, enquanto que da curva para a concentração de 0,4 ppm foram subtraídos 30 M $\Omega$  e da curva para concentração de 0,2 ppm, 90 M $\Omega$ , de modo a aproximar os pontos iniciais o máximo possível. O objetivo foi apenas analisar a variação relativa das resistências. Essas alterações, no entanto, não alteraram o fato de que o valor inicial da resistência dos dispositivos não influencia efetivamente a medição e que os dispositivos com níquel apresentaram uma resistência muito maior que no caso dos fabricados com paládio. Apesar disso, todas as medidas apresentam uma variação de resistência em torno de 10 M $\Omega$  entre os estados ON e OFF o que aponta que o tipo do metal escolhido para os contatos metálicos não interfere no processo de detecção. O que se diferencia entre os dados experimentais é o formato das curvas que pode ser referente às diferenças nas superfícies dos nanofios em cada dispositivo.

Para extrair informações quantitativas sobre o funcionamento dos dispositivos como sensores, na Figura 25, encontra-se um ajuste referente ao tempo de resposta do dispositivo quando sujeito ao ozônio (curva em vermelho) e quando o ozônio é retirado da câmara (curva em azul) para o dispositivo com contato de níquel. Para determinar estes tempos característicos dos dispositivos, utilizou-se as equações (11) e (12) que representam crescimento e decrescimento exponenciais, ou seja,

$$R(t)^r = R_0^r \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau^r}\right) \right) \quad (11)$$

e

$$R(t)^d = R_0^d \exp\left(-\frac{t}{\tau^d}\right). \quad (12)$$

Visto que as curvas têm um comportamento exponencial, da curva de resistência  $R(t)$  em função do tempo determina-se o tempo característico de adsorção ( $\tau^r$  – resposta ao ozônio) e dessorção ( $\tau^d$  – decaimento na resistência em função da retirada do ozônio).  $R_0$  é uma resistência característica do dispositivo.

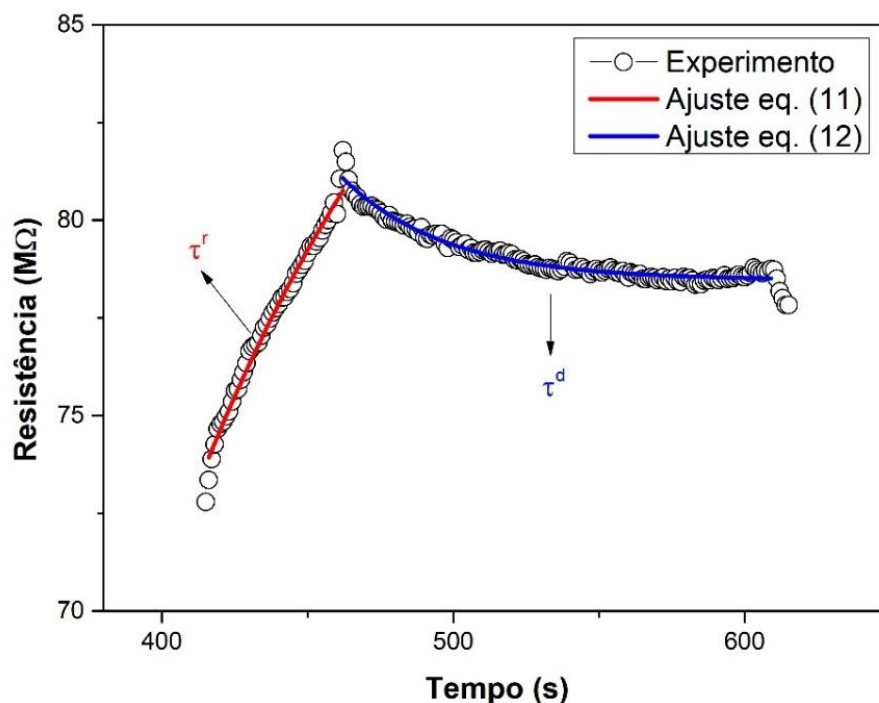


Figura 25: Um ciclo de exposição ao ozônio e o ajuste referente ao tempo característico de resposta à exposição ao ozônio e decaimento quando o ozônio é retirado e apenas o fluxo de  $N_2$  permanece sobre o sensor.

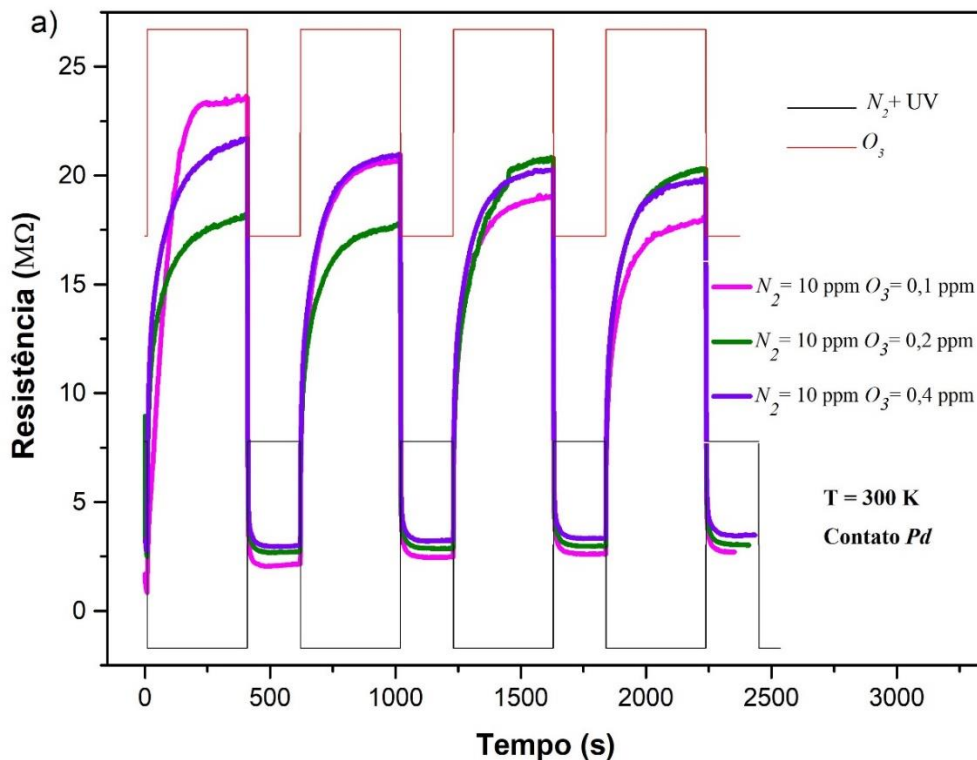
Os tempos médios de resposta de adsorção (subida da curva) e dessorção (decaimento da curva) referentes aos dispositivos com contatos de  $Pd$  e  $Ni$  estão na Tabela 2. A variação percentual de resistência em relação à presença do ozônio nos experimentos com diferentes contatos metálicos foi entre 9,8% até 221%.

Resposta (s)	Decaimento (s)
$\tau_{Pd}^r = 92.9$	$\tau_{Pd}^d = 63.9$
$\tau_{Ni}^r = 93.3$	$\tau_{Ni}^d = 35.5$

Tabela 2: Tempo característico dos processos de adsorção e dessorção nos dispositivos com contatos de diferentes metais.

Nota-se que os dispositivos de *Pd* e *Ni* têm respostas muito próximas na detecção do ozônio, em contrapartida para a resposta ao gás nitrogênio (quando o ozônio é retirado). Diante desses resultados, viu-se a necessidade de um novo processo para otimizar o processo de dessorção que melhorasse essa limpeza dos sensores após a exposição ao ozônio. Dessa forma, levando em conta os efeitos da iluminação com luz na região do ultravioleta em excitar a formação de pares elétron-buraco e nesse processo facilitar (Figura 13) a dessorção do ozônio da superfície dos nanofios, alterações no sistema de testes de gases foram realizadas para o acoplamento de uma fonte de UV, já ilustrada nas Figura 14 e 15.

A Figura 26 ilustra as curvas obtidas com os diferentes dispositivos no processo de detecção de ozônio e limpeza agora usando-se  $N_2 + Luz\ UV$ . No primeiro gráfico (Figura 26a) vê-se os resultados para dispositivo com contatos de *Pd*.



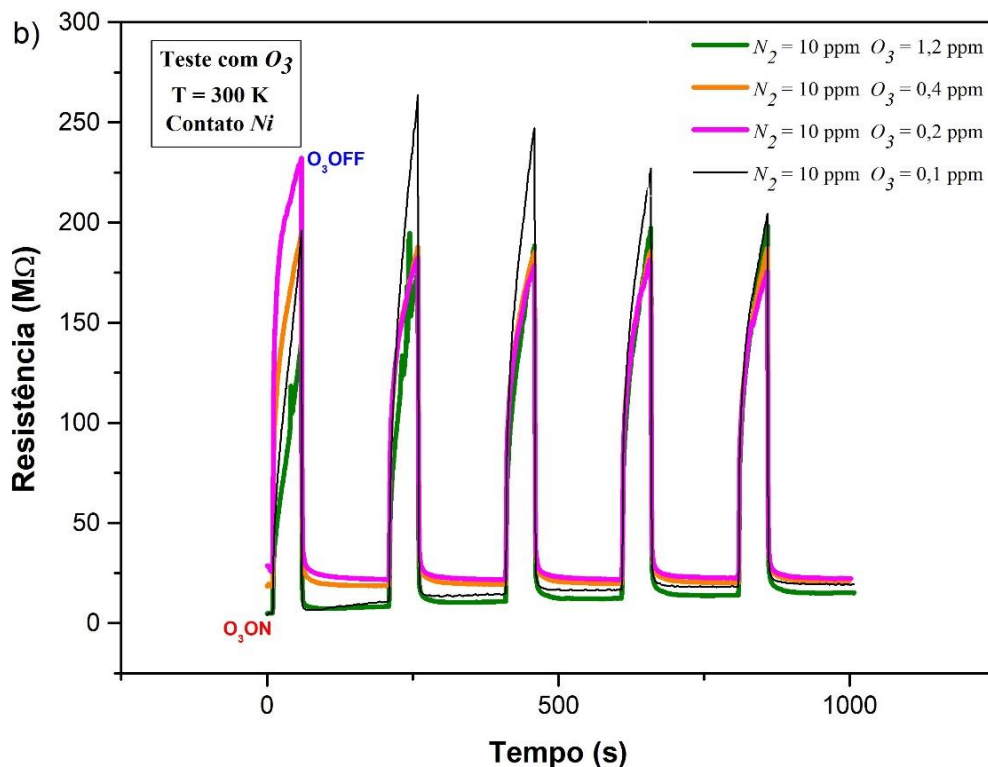


Figura 26: Resistência em relação ao tempo referentes a detecção de ozônio (em diferentes concentrações) e limpeza com  $N_2 + UV$ . a) Rede de  $SnO_2$  com contatos de  $Pd$ ; b) Rede de  $SnO_2$  com contatos de  $Ni$ . No painel a) são mostradas também a sequência usada em cada ciclo com relação à inserção de ozônio (pulsos quadrados em vermelho) e de limpeza (pulsos quadrados em azul). O mesmo procedimento foi usado para todos os experimentos.

Ao iluminar o dispositivo com UV é notória a efetividade da limpeza no sistema, e consequentemente, a resistência responde instantaneamente em função da presença da iluminação. Isto comprova que Luz UV é um fator importante e bastante interessante e efetivo para processos de limpeza em sensores de ozônio. A Figura 26b demonstra um comportamento análogo para o dispositivo de  $Ni$ .

Para a análise destas curvas, na Figura 27, encontra-se um exemplo de ajuste que foi realizado para todos os dispositivos sob teste. A curva em vermelho representa os tempos característicos de desligamento da iluminação e resposta da amostra ao ozônio, enquanto a curva azul os tempos característicos de decaimento referente à limpeza com  $N_2 + Luz UV$ . Estes tempos característicos associados aos processos descritos acima foram obtidos por meio das equações (13) e (14)

$$R(t)^r = R_0^r \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1^r}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2^r}\right) \right) \quad (13)$$

e

$$R(t)^d = R_1^d \exp\left(-\frac{t}{\tau_1^d}\right) + R_2^d \exp\left(-\frac{t}{\tau_2^d}\right), \quad (14)$$

onde  $R_0$ ,  $R_1$  e  $R_2$  são as resistências características dos processos,  $\tau_1^r$  e  $\tau_2^r$  tempos referentes à Luz UV e resposta ao ozônio e  $\tau_1^d$  e  $\tau_2^d$  tempos de decaimento característicos associado aos processos de limpeza (desligamento da Luz UV e retirada de ozônio). Conforme explicado no capítulo anterior, ao realizar os testes de detecção, primeiramente o dispositivo é submetido ao  $N_2$  + Luz UV para limpeza inicial para em seguida ser liberado o ozônio (desligando-se a iluminação) e esse processo é repetido para os vários ciclos. Porém, agora há dois tempos envolvidos em cada parte do ciclo: quando há a exposição ao ozônio, deve-se considerar o tempo de resposta do sensor ao desligamento da Luz UV denotado por  $\tau_1^r$  e o tempo de detecção do ozônio (ligação entre as moléculas de ozônio e o  $SnO_2$ ) denotado por  $\tau_2^r$ . Dados os fenômenos físicos distintos que guiam os processos mencionados,  $\tau_1^r < \tau_2^r$ . Por outro lado, quando se entra no processo de dessorção do  $O_3$  também identifica-se dois tempos referente ao decaimento da curva. O  $\tau_1^d$  está relacionado a mudança abrupta no acúmulo de portadores ao acionar Luz UV junto com o  $N_2$  enquanto o  $\tau_2^d$  ao processo dessorção do ozônio [46, 66], e nesse caso,  $\tau_1^d < \tau_2^d$ .

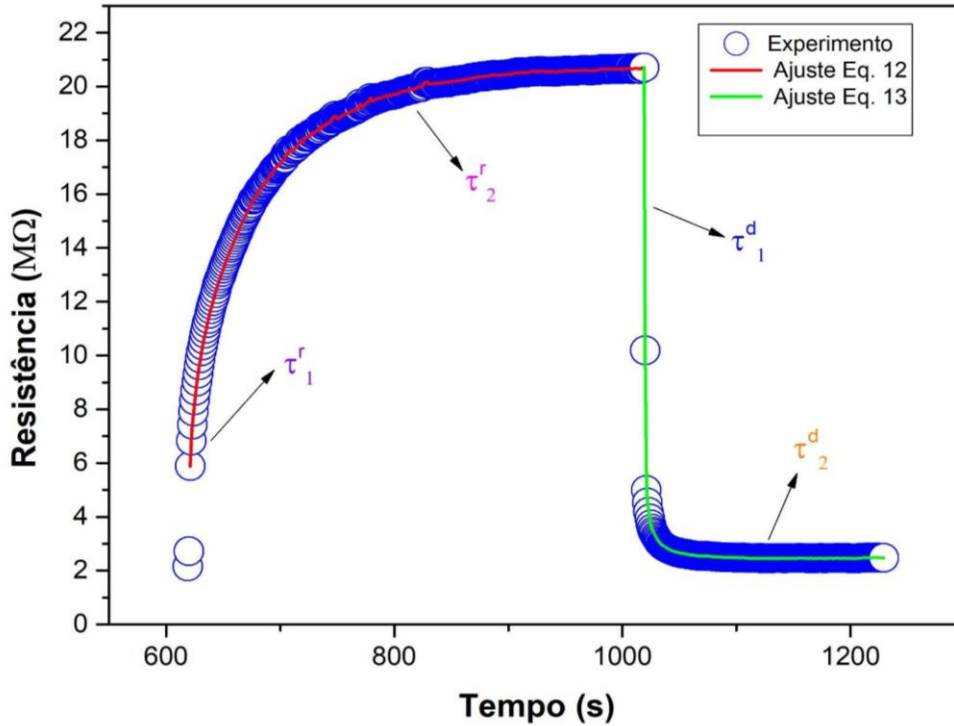


Figura 27: Um ciclo de exposição ao ozônio e o processo de limpeza e os ajustes associados.

A Tabela 3, apresenta os tempos de resposta para a adsorção (Resposta 1 e 2) e para a dessorção (Decaimento 1 e 2) dos dispositivos com contatos de *Pd* e *Ni* obtidos conforme realizados os ajustes.

Resposta 1 (s)	Resposta 2 (s)	Decaimento 1 (s)	Decaimento 2 (s)
$\tau_{1(Pd)}^r = 7.9$	$\tau_{2(Pd)}^r = 81.5$	$\tau_{1(Pd)}^d = 1.02$	$\tau_{2(Pd)}^d = 16.6$
$\tau_{1(Ni)}^r = 11.9$	$\tau_{2(Ni)}^r = 73.08$	$\tau_{1(Ni)}^d = 0.3$	$\tau_{2(Ni)}^d = 11.5$

Tabela 3: Tempos característicos associados aos processos de adsorção e dessorção pelos processos de  $O_3$  e  $N_2 + UV$ , para dispositivos com contatos de *Ni* e *Pd*.

Deste modo, pode-se destacar o aumento da sensibilidade do dispositivo em relação aos estados ON (ozônio) e OFF quando da utilização da Luz UV juntamente com o nitrogênio para a limpeza dos sensores. Ao fazer uma comparação das respostas do sensor referente ao processo de limpeza, torna-se notório o aperfeiçoamento da técnica quando se utiliza tanto o  $N_2$  combinado com a Luz UV. A associação acima auxilia na rápida dessorção do ozônio, sendo um fator importante para aplicações deste dispositivo. Na Figura 28, pode-se comparar os tempos

característicos de resposta (Figura 28a) e decaimento (Figura 28b), com relação a concentração de  $O_3$  medida. É evidente que as curvas são praticamente constantes, o que nos mostra a constância das respostas das amostras independentemente da variação de concentração. Isto evidencia a estabilidade das amostras, ou seja, independente da concentração a qual ela é submetida, sua resposta é estável.

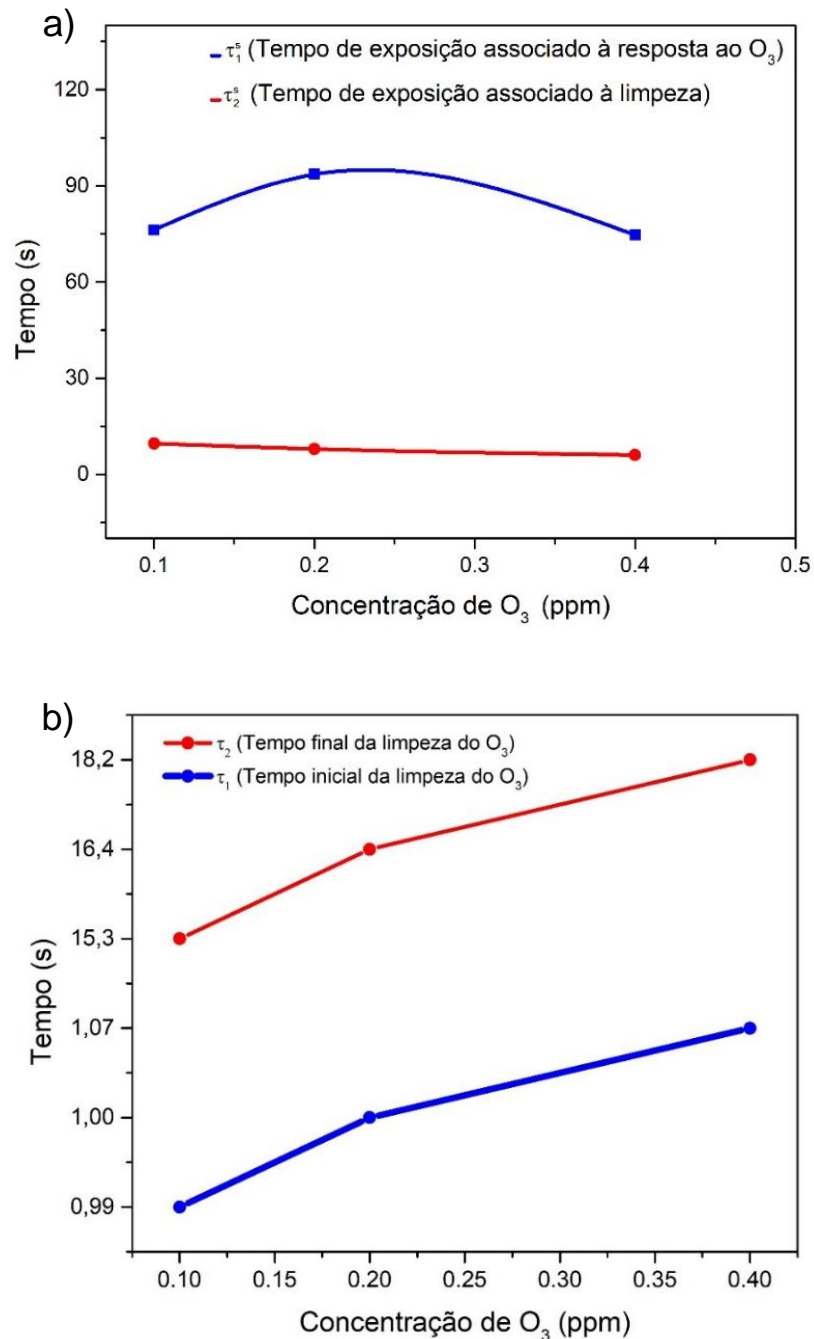


Figura 28: Tempos característicos com relação à detecção de  $O_3$ . a) tempos característicos de resposta do sensor ao ser desligada a Luz UV e inserido o ozônio na câmara; b) tempos característicos de decaimento, quando é retirado o ozônio e a Luz UV é ligada.

Com relação à literatura [1, 54-57], sobre o comportamento dos sensores em diferentes temperaturas, constata-se que a temperatura ambiente seria a ideal para os processos de detecção, na qual tem-se bons resultados como a reprodutibilidade, estabilidade, rápida detecção e respostas constantes em relação a altas temperaturas (cerca de 350 °C). Isso mostra a efetividade dos dispositivos aqui produzido em temperatura ambiente com tempos de respostas mínimos comparados aos demais, tornando-se adequados para aplicações que demandam medições instantâneas. Além do mais, um sensor que trabalha em temperatura ambiente tem muitas vantagens no que diz respeito a praticidade, eficiência energética e aplicações.

Algumas dessas vantagens são o Baixo consumo de energia, ou seja, sensores que trabalham em temperatura ambiente não necessitam de sistemas de aquecimento ou resfriamento; Maior durabilidade, visto que os processos de aquecimento/resfriamento com o tempo causam desgaste nos equipamentos reduzindo sua vida útil; Praticidade, dado que esses sensores são mais compactos, leves, de fácil transporte e permite que trabalhe em diversas condições climáticas; Custo benefício, sensores que dispensam sistemas de controle de temperatura costumam apresentar um custo mais acessível. Além do mais, o material ( $\text{SnO}_2$ ) utilizado neste trabalho possui vantagens atraídas ao fato de ser nanométrico, com propriedades únicas dos materiais nanoestruturados e mais barato do que os outros existentes no mercado. Em razão disso, sensores de ozônio que operam em temperatura ambiente são mais vantajosos para as diversas aplicações.

Assim como o  $\text{SnO}_2$  existem outros materiais que podem ser detectores de ozônio. Alguns exemplos desses sensores resistivos de ozônio, baseados em diferentes óxidos metálicos estão na Tabela 4. Ao analisar os dados dessa tabela, vê-se respostas de sensores de diferentes materiais para ozônio, crescidos por vários métodos, operando na faixa de altas temperaturas 40-500 °C e também na ambiente, com bom nível de detecção. Mas estes sensores têm um tempo de resposta relativamente grande em comparação aos tempos obtidos neste trabalho. Nota-se que os sensores desta pesquisa trabalham na mesma faixa de detecção (ppb) e mais que os da Tabela 4, operando em temperatura ambiente e sendo eficientemente mais rápido.

Material	Método de Preparação	Temp. de Operação (°C)	Faixa de Detecção (ppb)	Tempo de Resposta	Refs.
$In_2O_3$	Sputtering (RF)	40-500	0 - 150	30 min – 2 h	[69]
$In_2O_3$	Sol-gel	200	20 - 85	< 5 min	[70]
$WO_3$	Sol-gel	220	0 - 175	1-2 min	[71]
$SnO_2$	Crescimento epitaxial e oxidação a vácuo	400	50 - 100	300 min	[57]
$SnO_2$	-	350	50 - 135	< 10 min	[72]
Nanotubos de Carbono	CVD	Temperatura ambiente	6 - 383	< 3 min	[73]
$SnO_2$	CVD	Temperatura ambiente	100 - 1200	73 - 94 seg	Este trabalho

Tabela 4: Tabela sobre sensores de ozônio resistivos baseados em diferentes materiais de óxido metálico. Fonte: [1].

É importante destacar que na literatura encontram-se aplicações de dispositivos feitos com  $SnO_2$  tanto para detecção de ozônio quanto outros gases. O que mais se discute são parâmetros de temperatura, porosidade, métodos de crescimento e a dependência destes sensores a esses parâmetros. As múltiplas técnicas de crescimento produzem semicondutores com qualidades e especificidades únicas. Dentre as técnicas de crescimento existentes sol-gel, spray-pirólise, CVD (utilizada neste trabalho) entre outras, são produzidos materiais com diferentes tamanhos, formatos e porosidades. Apesar de não ser o objetivo deste trabalho aprofundar-se nesses aspectos, de acordo com as refs. [54, 56] a porosidade dos filmes é um fator importante para o desempenho dos dispositivos. Sejam eles filmes finos ou espessos a qualidade de detecção pode variar. Porém com os resultados apresentados através da técnica CVD, temos um dispositivo sensível, com uma camada homogênea que garante resultados significativos em comparação aos já existentes.

Outro grande diferencial deste trabalho foi o método de limpeza do elemento sensor: para que amostra pudesse voltar ao estado original, foi necessário utilizar algum componente que produzisse essa “limpeza” no semicondutor, ou seja, a dessorção das moléculas de  $O_3$ . Inicialmente, a utilização do  $N_2$  funcionou bem para

evidenciar o resultado esperado, porém a Luz UV tornou-se uma peça-chave para que esta limpeza fosse mais efetiva. Este método permitiu agilidade e eficiência nos experimentos, visto que possibilitou o uso sequencial de um mesmo dispositivo em várias séries de medidas, já que o sensor voltava ao seu estado original prontamente. Além disso, como mencionado anteriormente, sabe-se que o ozônio é um agente oxidante utilizado em muitos meios de esterilização, por exemplo, ambientes hospitalares. Sendo assim, pode-se visualizar uma aplicação tecnológica imediata do sensor assim como da Luz UV para estes ambientes.

Vale a pena ressaltar que alguns equipamentos foram criados especialmente para a execução deste trabalho, sendo eles a câmara na qual a amostra é colocada junto com o servo motor e o próprio gerador de ozônio que está em processo de patente. Diante disso, pode-se dizer além de alcançar os objetivos propostos, este trabalho de pesquisa proporcionou resultados significativos que podem contribuir tanto para o avanço do conhecimento específico na área como na produção de um sistema de detecção de ozônio de resposta rápida, simples de produzir e de baixo custo.

## CONCLUSÕES

Ao desenvolver cada fase desta dissertação, desde o crescimento dos nanofios de dióxido de estanho, a realização de medidas de transporte eletrônico até os testes dos dispositivos como sensor de gás de ozônio, foram obtidos resultados significativos que colaboraram para o entendimento das propriedades dos nanofios a respeito das propriedades eletrônicas, estruturais, características elétricas bem como o próprio sensoriamento de ozônio.

Em suma, foram sintetizados nanofios de  $\text{SnO}_2$  pelo método VLS, com o uso do catalisador metálico ouro. Os nanofios apresentaram estrutura tetragonal da fase rutila, características típicas do material. Ainda, as imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura apontaram nanofios de dióxido de estanho com comprimentos da ordem de centenas de nanômetros a dezenas de micrômetros. Os dispositivos construídos apresentaram contatos ôhmicos no quais foram estudados no formato de rede de nanofios, com contatos metálicos de níquel e paládio.

Ao analisar as propriedades elétricas/eletrônicas, encontramos:

1. As amostras crescidas têm caráter semicondutor e os mecanismos de transporte predominantes são a ativação térmica e o VRH, sendo que um modelo foi apresentado com sucesso para descrever a dependência da resistência/resistividade dos dispositivos em toda a faixa de temperaturas sem qualquer necessidade de suposição de faixas de temperatura na qual um ou outro processo seria o dominante. Foi possível identificar os mecanismos de ativação térmica (pelos dados, predominante em alta temperatura,  $T \sim 77 - 300 \text{ K}$ ) e *hopping* (predominante em baixa temperatura,  $T \sim 13 - 77 \text{ K}$ ) e obter através dos ajustes a energia de ativação térmica dos nanofios e o comprimento médio de *hopping*.

2. Tratando dos resultados referentes a detecção de gás, os dispositivos responderam efetivamente ao ozônio em temperatura ambiente. A detecção do  $\text{O}_3$  ocorre em um tempo bastante rápido (73 a 94 segundos) com uma boa estabilidade e reprodutibilidade durante os experimentos, comparado aos dados na literatura. Os dispositivos também se mostraram bastante sensíveis ao  $\text{O}_3$  indicando uma independência dos contatos metálicos utilizados. Para aumentar a efetividade do

mecanismo de limpeza dos sensores foi utilizado a combinação de  $N_2$  e iluminação com Luz UV. Essa combinação foi crucial para que o sistema mostrasse uma relação ON/OFF extremamente alta e reprodutível. Ainda foram identificados os tempos associados tanto à detecção/dessorção do ozônio e como aos efeitos da Luz. Estes tempos, bem diferentes, permitem perceber claramente os processos que estão ocorrendo em cada ciclo dos experimentos. Todos os experimentos evidenciam o quão eficiente pode ser um sensor de nanofios de  $SnO_2$  produzido para detecção de  $O_3$  em contrapartida aos já existentes como o  $In_2O_3$ , visto ainda o baixo custo e a fácil reprodução.

Diante dos resultados foi possível cumprir os objetivos deste projeto ao produzir nanofios de  $SnO_2$ , caracterizá-los como dispositivos e ainda realizar testes como sensores de gás. Foi evidenciado que o material utilizado é uma ótima alternativa para aplicabilidade no mercado e para mais estudos.

## REFERÊNCIAS

- [1] WANG, Chunyu. *Metal organic chemical vapor deposition of indium oxide for ozone sensing*. 2010. Tese (Doutorado) – Universidade de Freiburg (Breisgau), 2009.
- [2] CONSELHO DIRETOR. 2002/3/EG de 12 de fevereiro de 2002, níveis de ozônio permitidos no ambiente. 2002.
- [3] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Norma sobre limites de exposição ao ozônio. NBR 15: 2024. Rio de Janeiro: ABNT, 2024.
- [4] KOIKE, K.; INOUE, G.; FUKUDA, T. Explosion hazard of gaseous ozone. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 32, n. 3, p. 295-299, 1999.
- [5] YAMAZOE, N. Toward innovations of gas sensor technology. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 108, n. 1-2, p. 2-14, 2005.
- [6] HUANG, J.; WAN, Q. Gas sensors based on semiconducting metal oxide one-dimensional nanostructures. *Sensors*, v. 9, n. 12, p. 9903-9924, 2009.
- [7] WHITESIDES, G. M. The 'right' size in nanobiotechnology. *Nature Biotechnology*, v. 21, n. 10, p. 1161-1165, 2003.
- [8] WANG, J. Nanomaterial-based electrochemical biosensors. *Analyst*, v. 130, n. 2, p. 162-173, 2005.
- [9] COSTA, Ivani Meneses. *Transporte eletrônico em nanofios de SnO<sub>2</sub> dopado com Sb: transição metal-isolante induzida pela dopagem e fotocondutividade persistente*. 2019. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.
- [10] HERNANDEZ-RAMIREZ, F. et al. Insight into the role of oxygen diffusion in the sensing mechanisms of SnO<sub>2</sub> nanowires. *Advanced Functional Materials*, v. 18, n. 19, p. 2990-2994, 2008.
- [11] RAO, C. N. R.; VENKATARAGHAVAN, R.; VIDHYADHARAN, A.; REDDY, M. V. *Nanostructured materials: principles and applications*. 1. ed. Boston: Springer, 2006.
- [12] SEIFNER, M. S. et al. Direct synthesis of hyperdoped germanium nanowires. *ACS Nano*, v. 12, n. 2, p. 1236-1241, 2018

- [13] SISTANI, M. et al. Room-temperature quantum ballistic transport in monolithic ultrascaled Al–Ge–Al nanowire heterostructures. *Nano Letters*, v. 17, n. 8, p. 4556-4561, 2017.
- [14] SANDU, G. et al. Kinked silicon nanowires-enabled interweaving electrode configuration for lithium-ion batteries. *Scientific Reports*, v. 8, n. 1, p. 9794, 2018.
- [15] KAMIMURA, H. et al. Optical and transport properties correlation driven by amorphous/crystalline disorder in *InP* nanowires. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 28, n. 47, p. 475303, 2016.
- [16] TIEN, L.-C.; HSIEH, Y.-Y. Defect-induced ferromagnetism in undoped *In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* nanowires. *Materials Research Bulletin*, v. 60, p. 690-694, 2014.
- [17] COSTA, I. et al. Sb doping of VLS synthesized *SnO<sub>2</sub>* nanowires probed by Raman and XPS spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, v. 695, p. 125-130, 2018.
- [18] COSTA, I. et al. Metal to insulator transition in Sb doped *SnO<sub>2</sub>* monocrySTALLINE nanowires thin films. *Journal of Applied Physics*, v. 120, n. 22, 2016.
- [19] APPELL, D. Nanotechnology: Wired for success. *Nature*, v. 419, n. 6907, p. 553-556, 2002.
- [20] DUAN, X.; LIEBER, C. M. General synthesis of compound semiconductor nanowires. *Advanced Materials*, v. 12, n. 4, p. 298-302, 2000.
- [21] DE FRANCESCHI, S. et al. Single-electron tunneling in *InP* nanowires. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 2, p. 344-346, 2003.
- [22] DUAN, X. et al. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. *Nature*, v. 409, n. 6816, p. 66-69, 2001.
- [23] DUAN, X.; HUANG, Y.; LIEBER, C. M. Nonvolatile memory and programmable logic from molecule-gated nanowires. *Nano Letters*, v. 2, n. 5, p. 487-490, 2002.
- [24] CHANG, Y. et al. Synthesis, optical, and magnetic properties of diluted magnetic semiconductor *Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O* nanowires via vapor phase growth. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 19, p. 4020-4022, 2003.
- [25] CAPONE, S.; SICILIANO, P. Gas sensors from nanostructured metal oxides. In: Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. v. 3, p. 769–804. California: American Scientific Publishers, 2004.

- [26] SHAVANOVA, K. et al. Application of 2D non-graphene materials and 2D oxide nanostructures for biosensing technology. *Sensors*, v. 16, n. 2, p. 223, 2016.
- [27] WANG, L. et al. Functionalized  $MoS_2$  nanosheet-based field-effect biosensor for label-free sensitive detection of cancer marker proteins in solution. *Small*, v. 10, n. 6, p. 1101-1105, 2014.
- [28] NAMDARI, P.; DARAEE, H.; EATEMADI, A. Recent advances in silicon nanowire biosensors: synthesis methods, properties, and applications. *Nanoscale Research Letters*, v. 11, p. 1-16, 2016.
- [29] SARKAR, D. et al.  $MoS_2$  field-effect transistor for next-generation label-free biosensors. *ACS Nano*, v. 8, n. 4, p. 3992-4003, 2014.
- [30] SIMON, R. et al. Disorder induced interface states and their influence on the Al/Ge nanowires Schottky devices. *Journal of Applied Physics*, v. 114, n. 24, 2013.
- [31] WAGNER, A. R.; ELLIS, S. W. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, v. 4, n. 5, p. 89-90, 1964.,
- [32] WU, Y.; YANG, P. Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth. *Journal of the American Chemical Society*, v. 123, n. 13, p. 3165-3166, 2001.
- [33] WANG, Z. *Nanowires and Nanobelts: Materials, Properties and Devices*. New York: Springer, 2006.
- [34] ARAÚJO, E. P. *Sensores baseados em nanofios semicondutores de  $SnO_2$ : fotodetector de luz UV e sensor de gás*. 2022. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022.
- [35] BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, v. 79, p. 47-154, 2005.
- [36] COUTTS, T. J. et al. Characterization of transparent conducting oxides. *MRS Bulletin*, v. 25, p. 58-65, 2000.
- [37] KUMAR, Manjeet et al.  $SnO_2$  based sensors with improved sensitivity and response-recovery time. *Ceramics International*, v. 40, p. 8411-8418, 2014.
- [38] CHOPRA, K. L.; MAJOR, S.; PANDYA, D. K. Transparent conductors: a status review. *Thin Solid Films*, v. 102, p. 1-46, 1983.
- [39] TRANI, F. et al. Density functional study of oxygen vacancies at the  $SnO_2$  surface and subsurface sites. *Physical Review B*, v. 77, p. 245410, 2008.

- [40] COMINI, E. et al. UV light activation of tin oxide thin films for  $\text{NO}_2$  sensing at low temperatures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 78, p. 73-77, 2001.
- [41] KOLMAKOV, A. et al. Detection of CO and  $\text{O}_2$  using tin oxide nanowire sensors. *Advanced Materials*, v. 15, p. 997-1000, 2003.
- [42] RAVARO, Leandro Piaggi. *Influência da acidez da suspensão coloidal para a geração de defeitos pontuais e emissão no infravermelho em  $\text{SnO}_2$  dopado com Er*. 2013. 144 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências, 2013.
- [43] KILIÇ, C.; ZUNGER, A. Origins of coexistence of conductivity and transparency in  $\text{SnO}_2$ . *Physical Review Letters*, v. 88, p. 095501, 2002.
- [44] KITTEL, Charles. *Introduction to Solid State Physics*. 8. ed. Hoboken: Wiley, 2005.
- [45] CAO, Guozhong. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. London: Imperial College Press, 2004.
- [46] ARAÚJO, Estácio P. de; ARANTES, Adryelle N.; COSTA, Ivani M.; CHIQUITO, Adenilson J. Reliable Tin dioxide based nanowire networks as ultraviolet solar radiation sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 302, p. 111825, 2020.  
Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424719319958?via=ihub>.  
Acesso em: 12 set. 2024.
- [47] PAN, Jun; SHEN, Hao; MATHUR, Sanjay. One-Dimensional  $\text{SnO}_2$  Nanostructures: Synthesis and Applications. *Journal of Nanotechnology*, v. 2012, p. 1-12, 2012. Disponível em:  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1155/2012/917320>. Acesso em: 12 set. 2024.
- [48] Kolmakov, A. et al., Detection of CO and  $\text{O}_2$  using tin oxide nanowire sensors. *Advanced Materials* 15, 997-1000 (2003).
- [49] Trani, F. et al., Role of surface oxygen vacancies in photoluminescence of tin dioxide nanobelts. *Microelectronics Journal* 40, 236-238 (2009).
- [50] NEAMEN, Donald A. *Introduction to Nanotechnology*. New York: McGraw-Hill, 2009.

- [51] GOUVEIA, Riama Coelho. *Nanofios de germânio: síntese, caracterização estrutural, propriedades elétricas e aplicações*. 2016. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/8133>.
- [52] GANTMAKHER, Vsevolod F. *Electrons and disorder in solids*. OUP Oxford, 2005.
- [53] SATO, T.; OHASHI, K.; SUGAI, H.; SUMI, T.; HARUNA, K.; MAETA, H.; MATSUMOTO, N.; OTSUKA, H. Transport of heavily boron-doped synthetic semiconductor diamond in the hopping regime. *Physical Review B*, v. 61, p. 12970–12976, maio 2000.
- [54] GADDARI, A. et al. A novel way for the synthesis of tin dioxide sol–gel derived thin films: Application to  $O_3$  detection at ambient temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 176, p. 811-817, 2013.
- [55] KOROTCENKOV, G. et al. Ozone sensors on the base of  $SnO_2$  films deposited by spray pyrolysis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 120, n. 2, p. 679-686, 2007.
- [56] BELAQZIZ, Mohamed et al. Enhanced room temperature ozone response of  $SnO_2$  thin film sensor. *Superlattices and Microstructures*, v. 71, p. 185-189, 2014.
- [57] BECKER, Th et al. Ozone detection using low-power-consumption metal–oxide gas sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 74, n. 1-3, p. 229-232, 1999.
- [58] RESCALLI, Andrea; MARZORATI, Davide; GELOSA, Simone; CELLESI, Francesco; CERVERI, Pietro. Temperature Modulation of MOS Sensors for Enhanced Detection of Volatile Organic Compounds. *Chemosensors*, v. 11, n. 9, p. 501, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/chemosensors11090501>. Acesso em: 13 set. 2024.
- [59] PANDIT, Nayeem Ahmad; AHMAD, Tokeer. Tin Oxide Based Hybrid Nanostructures for Efficient Gas Sensing. *Molecules*, v. 27, n. 20, p. 7038, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules27207038>. Acesso em: 13 set. 2024.
- [60] Sze, S.M., *Physics of Semiconductor Devices*. 2ed. New Jersey: Wiley, 1981.
- [61] CHIQUITO, Adenilson J.; AMORIM, Cleber A.; BERENGUE, Olivia M.; ARAUJO, Luana S.; BERNARDO, Eric P.; LEITE, Edson R. Back-to-back Schottky diodes: the generalization of the diode theory in analysis and extraction of electrical parameters of nanodevices. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 24, n. 22, p.

225303, 2012. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/24/22/225303/pdf> Acesso em: 4 maio 2012.

[62] Rezende, S. M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. 2.ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.

[63] BARDEEN, J. Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact. *Physical Review*, v. 71, p. 717, 1947.

[64] LU, G. N.; BARRET, C.; NEFFATI, T. Consequences of spatial distributions of the interface states on the Schottky barrier. *Solid-state electronics*, v. 33, n. 1, p. 1-9, 1990.

[65] Nussenzveig, H. M. *Curso de Física Básica 3: Eletromagnetismo*, São Paulo: Editora Blücher, 1997.

[66] KASTEN, Fritz; YOUNG, Andrew T. Revised optical air mass tables and approximation formula. *Applied optics*, v. 28, n. 22, p. 4735-4738, 1989.

[67] HERNANDEZ, J. A. et al. Thermoelectric properties and thermal tolerance of indium tin oxide nanowires. *Nanotechnology*, v. 29, n. 36, p. 364001, 2018.

[68] BAUR, W. *Acta Crystallographica Section A*, v. 9, p. 515, 1956.

[69] DOLL, Th et al. Conductivity and work function ozone sensors based on indium oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 49, n. 1-2, p. 63-67, 1998.

[70] ATASHBAR, M. Z. et al. Investigation on ozone-sensitive  $In_2O_3$  thin films. *Thin Solid Films*, v. 354, n. 1-2, p. 222-226, 1999.

[71] CANTALINI, C. et al. Characterization of sol-gel prepared  $WO_3$  thin films as a gas sensor. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, v. 17, n. 4, p. 1873-1879, 1999.

[72] BERRY, Laure; BRUNET, Jérôme. Oxygen influence on the interaction mechanisms of ozone on  $SnO_2$  sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 129, n. 1, p. 450-458, 2008.

[73] WONGWIRIYAPAN, Winadda et al. Ultrasensitive ozone detection using single-walled carbon nanotube networks. *Japanese journal of applied physics*, v. 45, n. 4S, p. 3669, 2006.