

**Nanotubos de Titanatos aplicados como  
sensores de gás.**

Diego Carvalho Barbosa Alves

Março de 2009

# Nanotubos de Titanatos aplicados como sensores de gás.

Diego Carvalho Barbosa Alves

Orientador: Prof. André Santarosa Ferlauto

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Física.

Março de 2009

*“Caia sete vezes, levante-se oito.”*

*“Há mais pessoas que desistem do que pessoas que fracassam.”*

*“Algo é só impossível até que alguém duvide e acabe provando o contrário.”*

*“A grandeza não consiste em receber honras, mas em merecê-las.”*

Proverbio japonês, Henry Ford, Albert Einstein e Aristoteles.

# Agradecimentos

Aos meus pais, D. Maria do Amparo por seu carinho e dedicação e o Sr. José de Ribamar por seus conselhos e votos de confiança...Aos meus irmãos...À minha namorada Thatyara por ser essa pessoa que eu tanto amo e que ainda teve a vontade e paciência de também ajudar nas revisões deste trabalho.

Aos professores que contribuíram positivamente para minha formação acadêmica. Em especial ao Prof. André S. Ferlauto pela orientação e paciência, assim como ao Prof. Rodrigo G. Lacerda por sua praticidade em resolver problemas, além da amizade que tenho com ambos.

A todos do grupo de Nanomateriais. Destacando aqueles que mais ajudaram quando entrei no Lab. e portanto, os que torrei mais a paciência: Além-mar, Leonardo Campos, Daniel Bretas, Marcos Henrique, Erick Ávila.

Aos meus companheiros e amigos que entraram nessa jornada juntamente comigo há dois anos atrás. A “cambada” de 11 piauíenses que estavam aqui no departamento e também a turma de mineiros e baianos. Em fim, procurei não citar nomes, pois são muitos, logo deixo registrado a todos os amigos que fizeram parte da minha vida durante esse tempo.

Ao SEFUFPI, que ainda continua ativo, sempre que possível...

À FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

# Resumo

Neste trabalho é investigada a utilização de nanotubos de titanatos de sódio e/ou hidrogênio (TNTs) como sensores de gás. Os TNTs foram sintetizados a partir do refluxo de uma suspensão de  $TiO_2$  (fase anatase) em solução aquosa de  $NaOH$  (10 M) por 24 hr, seguido de lavagem com água para neutralização. Medidas de difração de raios X e microscopias eletrônica de varredura e transmissão revelaram que o material produzido é o trititanato de sódio ( $Na_2Ti_3O_7$ ) e/ou hidrogênio e que sua morfologia consiste de um emaranhado de estruturas filamentosas em forma de tubo. Filmes de TNT foram preparados pela técnica de *tape casting* utilizando-se como pasta precursora uma mistura de TNTs com um aglutinante polimérico (fluoreto de polivinilideno) dissolvido em dimetilformamida.

Foi realizado um estudo sistemático da resposta elétrica de dispositivos formados por filmes de TNT (espessura de  $\sim 70\mu m$ ) depositados sobre *wafers* de silício oxidado com contatos interdigitados. Os dispositivos foram medidos sob atmosfera de  $H_2$  diluído em  $N_2$  em diferentes concentrações (100 a 5000 ppm) e em temperaturas de 20 a 250 °C. Para permitir a realização deste estudo foram implementadas diversas melhorias no aparato de medida previamente existente.

Os sensores apresentaram um desempenho bastante promissor com boa sensibilidade, estabilidade e reprodutibilidade. Um resultado interessante é que a maior sensibilidade medida foi a  $\sim 25$  °C. Para 100 ppm, um valor de sensibilidade de mais de 20 % foi encontrado. A sensibilidade dos filmes varia de maneira peculiar com a temperatura, com um máximo a  $\sim 25$  °C e outro a cerca de 150 a 180°C. A análise da dependência da condutividade dos filmes com a temperatura sugere que dois tipos de transporte elétrico ocorrem nos filmes. Para temperaturas ( $T$ ) maiores que 100 °C, observa-se um transporte termicamente ativado (energia de ativação de 0,56 eV) que pode ser atribuído a condução eletrônica. Para  $T < 100$  °C, a condutividade é influenciada pela fisissorção de moléculas de  $H_2O$  na superfície dos TNT, sugerindo que um transporte do tipo protônico está prevalecendo. Acredita-se que esta mudança de regime de condução pode estar associada às variações na sensibilidade dos filmes em função de  $T$  observadas.

# Abstract

In this work, the application of titanate nanotubes (TNTs) as gas sensors is investigated. TNTs were synthesized by refluxing a  $TiO_2$  (anatase) suspension in an aqueous  $NaOH$  (10 M) solution for 24 hr, followed by washing with water until neutralization. Characterization by X-ray diffraction and scanning and transmission electron microscopies revealed that the produced material is sodium trititanate ( $Na_2Ti_3O_7$ ) and that its morphology consists of entangled tubular filaments. TNT films were prepared by tape casting by using a mixture of TNT with a polymeric binder (polyvinylidene fluoride) and dimethylformamide.

A systematic study of the electrical response of devices made by TNT films deposited over  $Si/SiO_2$  wafers with interdigitated contacts was performed. The devices were measured in atmosphere of  $H_2$  diluted in  $N_2$ , with concentration ranging from 100 to 5000 ppm, and at temperatures ranging from 20 to 250 °C. In order to enable this study, several improvements in the measuring apparatus were implemented.

The sensors presented a very promising performance, showing good sensibility, stability and reproducibility. An interesting result is that the largest sensitivity was observed at  $\sim 25$  °C. For 100 ppm a value of 20 % for the sensitivity was obtained. The films sensitivity shows a peculiar dependence on temperature, presenting one maximum at 25 °C and a second one at 150-180 °C. The analysis of the temperature dependence of the film conductivity suggests that two kinds of electrical transport occur. For temperatures ( $T$ ) higher than 100 °C, a thermally activated electronic transport is dominant (activation energy: 0.56 eV). For  $T < 100$  °C, the conductivity seems to be influenced by the presence of water molecules physisorbed at the surface, suggesting that protonic transport is dominant at low  $T$ . Such change in the conduction mechanism might be associated with the variations on the TNT film sensitivity with  $T$ .

# Sumário

## Lista de Figuras

## Lista de Tabelas

|          |  |       |
|----------|--|-------|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>                                | p. 12 |
| 1.1      | Nanotubos de Titanatos - TNTs . . . . .          | p. 12 |
| 1.1.1    | Nanoestruturas . . . . .                         | p. 14 |
| 1.1.2    | Nanoestruturas de Titanatos . . . . .            | p. 15 |
| 1.2      | Sensores . . . . .                               | p. 17 |
| <b>2</b> | <b>Parte Experimental</b>                        | p. 24 |
| 2.1      | Titanatos: Preparação e Caracterização . . . . . | p. 24 |
| 2.2      | Filmes . . . . .                                 | p. 29 |
| 2.3      | Fabricação dos Dispositivos . . . . .            | p. 32 |
| 2.4      | Medidas Elétricas . . . . .                      | p. 34 |
| 2.4.1    | Instrumentação . . . . .                         | p. 34 |
| 2.4.2    | Medidas . . . . .                                | p. 37 |
| <b>3</b> | <b>Resultados e Discussões</b>                   | p. 39 |
| <b>4</b> | <b>Conclusões</b>                                | p. 48 |
| 4.1      | Perspectivas . . . . .                           | p. 49 |
|          | <b>Referências</b>                               | p. 50 |

|   |       |
|---|-------|
| <b>Apêndices</b>  | p. 53 |
| <b>Apêndice A – Instrumentação</b>  | p. 53 |
| A.1 Montagem do Forno . . . . .   | p. 53 |
| <b>Apêndices</b>  | p. 55 |
| <b>Apêndice B – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos Dispositivos</b> | p. 55 |



# Lista de Figuras

|     |   |       |
|-----|---|-------|
| 1.1 | Estrutura cristalina do $TiO_2$ nas fases a) anatase, b) rutilo, c) brookita. Figura retirada da referência [1]. . . . .  | p. 13 |
| 1.2 | Esquema mostrando a estrutura lamelar do titanato $Na_2Ti_3O_7$ . Figura retirada da referência [2]. . . . .  | p. 14 |
| 1.3 | Camada de oxido do tipo-n. Ilustrando uma das formas que as moléculas de $H_2$ são adsorvidas e a quantidade relativa de elétrons na camada do oxido antes e depois dessa adsorção. . . . .   | p. 19 |
| 1.4 | Desenho esquemático de duas morfologias de camadas. a) Camada compacta; gás interage na superfície geométrica. b) Camada porosa; gás interage com maior área superficial, acessando regiões abaixo da superfície geométrica. Figura retirada da referência [3]. . . . .   | p. 20 |
| 1.5 | Diferentes modelos de camadas e respectivas representações da geometria, estrutura de bandas e circuito elétrico equivalente. $E_c$ , $E_v$ , $E_F$ e $\lambda_D$ correspondem a energia fundo da banda de condução, topo da banda de valência, energia de Fermi e comprimento de Debye respectivamente. Figura modificada da referência [3]. . . . . | p. 21 |
| 2.1 | Recipiente com condensador de refluxo. . . . .  | p. 25 |
| 2.2 | Recipiente de teflon onde são sintetizados os TNTs. . . . .   | p. 25 |
| 2.3 | A1-Primeiro difratograma obtido. O asterisco indica um pico relativo à fase anatase do $TiO_2$ sugerindo que o material não foi convertido totalmente em titanato. A2-Difratograma dos TNTs após o ajuste dos parametros de crescimento. . . . .  | p. 26 |
| 2.4 | Difratograma de R-X dos TNTs para os sintetizados no Laboratório de Nanomateriais - UFMG. . . . .   | p. 27 |
| 2.5 | Difratograma de R-X dos TNTs, comparando materiais com alta, média e baixa concentrações de sódio em sua estrutura. Fig. retirada da ref. [4]. . .  | p. 27 |

|      |  |       |
|------|--|-------|
| 2.6  | Imagem de FEG-SEM da rede de TNTs. . . . .   | p. 28 |
| 2.7  | Imagem de TEM de um TNT, em destaque a direita é apresentado o resultado da FFT. No canto superior esquerdo, observa-se outro nanotubo. . . . .  | p. 29 |
| 2.8  | Esquema do processo de <i>tape casting</i> A) O TNT é colocado sobre o conjunto máscara-substrato. B) A lâmina de vidro é arrastada espalhando o TNT uniformemente. . . . .  | p. 31 |
| 2.9  | Geometria dos contatos interdigitados.. . . .  | p. 32 |
| 2.10 | Foto do dispositivo. O filme de TNTs aparece como um quadrado branco e está depositado sobre os contatos interdigitados. . . . .   | p. 33 |
| 2.11 | Forno com o controlador digital. Em destaque observa-se 3 partes; A: segunda parede de quartzo. B: tela metálica. C: tubo de quartzo. . . .  | p. 35 |
| 2.12 | Esquema do sistema de medidas. O ítem A indica o dispositivo e o ítem B indica o passante elétrico. . . . .  | p. 36 |
| 2.13 | Fotos com detalhes do passante/suporte construído. A) Conector USB. B) Flange de vedação. C) Base e portaamostra de MgO. . . . .   | p. 37 |
| 3.1  | Gráfico da corrente em função do tempo em uma medida típica. . . . .   | p. 40 |
| 3.2  | Sensibilidade em função do tempo. Mostra como o dispositivo responde para diferentes concentrações a uma temperatura constante. . . . .  | p. 41 |
| 3.3  | Sensibilidade em função do tempo. Sequência de pulsos com diferentes concentrações de gás para três temperaturas. . . . .  | p. 42 |
| 3.4  | Sensibilidade em função da concentração de $H_2$ para três temperaturas. . . .   | p. 43 |
| 3.5  | Sensibilidade em função da temperatura para uma única concentração de gás fixa 5000 <i>ppm</i> . . . . .   | p. 44 |
| 3.6  | Gráfico de Arrhenius da condutividade dos filmes determinada sob três atmosferas diferentes. O dispositivo exposto somente ao gás base, exposto a 5000 <i>ppm</i> de $H_2$ e exposto a 10000 <i>ppm</i> de água. . . . . | p. 47 |
| 3.7  | Gráfico de Arrhenius da condutividade de pastilhas de titanatos. Figura retirada da ref. [5] . . . . .   | p. 47 |
| A.1  | Esquema simplificado do circuito controlador do forno. . . . .   | p. 53 |

|     |  |       |
|-----|--|-------|
| B.1 | Imagem do dispositivo com um aumento de 30 vezes. Na parte inferior temos o contato de ouro e pode-se ver a solda de ouro (bem abaixo da figura) feita com o fio de ouro. Na parte superior temos o interdigitado com o filme de TNTs por cima . . . . . | p. 55 |
| B.2 | Imagem do mesmo dispositivo com um aumento de 10000 vezes. . . . .   | p. 56 |

# Lista de Tabelas

- 1 Tabela de constantes para o cálculo da condutividade . . . . . p.38
- 2 Tabela de materiais que foram utilizados na fabricação do forno . . . . . p.53

# 1 Introdução

Em nosso trabalho vamos estudar um metal óxido semiconductor nanoestruturado, os nanotubos de titanato (TNTs), pois são materiais relativamente novos e por isso existem grandes possibilidades de aplicações que podem ser realizadas de forma mais eficiente que os titanatos usuais, devido a sua nanoestrutura. Em nosso caso, vamos aplica-lo como sensores de gás.

Neste capítulo, vamos fazer algumas considerações sobre os TNTs, descreveremos brevemente sua história, os métodos de síntese, e suas aplicações. Uma revisão recente sobre as pesquisas acerca desse novo material é apresentada na referência [6]. Em seguida, vamos nos aprofundar na descrição de sensores de gás baseados em óxidos semicondutores.

No capítulo 2 apresentaremos a parte experimental, em que falaremos como foram produzidos os TNTs e de toda caracterização feita para o mesmo. Mostraremos o procedimento de montagem dos dispositivos, incluindo o aprimoramento do equipamento de medidas, direcionando-o ao sensoriamento de gases e como foram feitas tais medidas. Os resultados serão apresentados e discutidos no capítulo 3.

## 1.1 Nanotubos de Titanatos - TNTs

O titânio é o nono elemento mais abundante na Terra e o  $TiO_2$  (dióxido de titânio) é o composto mais comum do titânio [6]. Este material tem atraído muita atenção nos últimos tempos devido às suas interessantes propriedades ópticas, elétricas, eletroquímicas e de catálise. Devido ao seu alto índice de refração, o  $TiO_2$  é atualmente o pigmento branco mais utilizado na fabricação de tintas, polímeros, cosméticos e recobrimentos em geral [1]. O  $TiO_2$  pode ser considerado um semiconductor de banda larga com gap em  $\sim 3.2$  eV, e possui elevada foto-sensibilidade na faixa do ultravioleta (UV) o que o torna o material preferido para processos de foto-catálise. Exemplos da utilização do  $TiO_2$  para a catálise vão desde tratamento de esgotos e desinfecção (eliminação de bactérias) até

recobrimentos inteligentes que sejam auto-limpantes. Também pode ser utilizado como eletrodos em células solares, assim como material anti-corrosivo [7]. Além disso, sua não toxicidade e sua compatibilidade com o sangue humano, permite seu uso como biomaterial [8]. Além de todas essas aplicações, o  $TiO_2$  também tem sido utilizado com sucesso como sensor de gás, devido a dependência de sua condutividade elétrica em função da presença de gases oxidantes como o oxigênio, ou redutores como o monóxido de carbono.

O  $TiO_2$  pode ser encontrado na natureza em três fases estruturais: anatase (tetragonal), rutila (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). Elas diferem no modo como as unidades octaédricas se arranjam, como pode ser observado na Figura 1.1 [1]. Uma unidade octaédrica é o bloco básico da estrutura do  $TiO_2$ , formado por um átomo de titânio envolvido por 6 átomos de oxigênio.

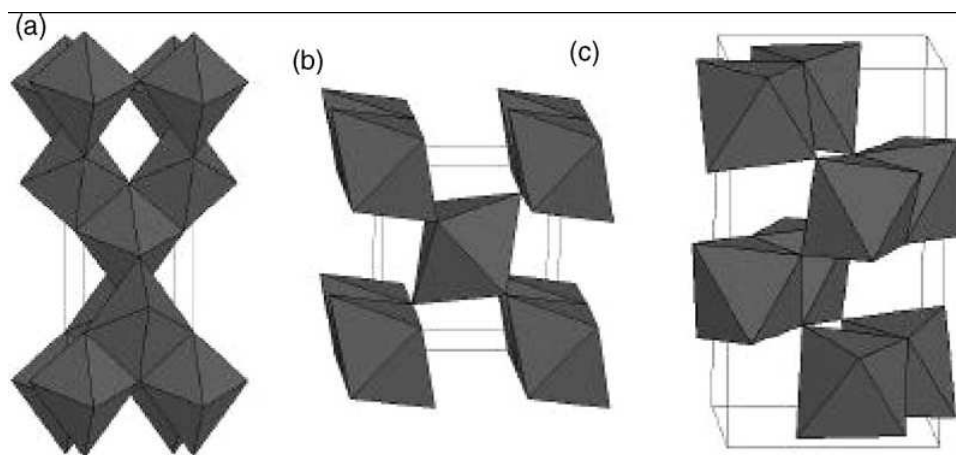


Figura 1.1: Estrutura cristalina do  $TiO_2$  nas fases a) anatase, b) rutila, c) brookita. Figura retirada da referência [1].

Os titanatos podem ser derivados do  $TiO_2$ , adicionando-se a sua estrutura átomos de outros elementos (em geral metais alcalinos). A maioria dos titanatos possui uma estrutura lamelar na qual os octaedros  $TiO_6$  se arranjam formando camadas compactas, sendo que cátions dos metais alcalinos se acomodam entre tais camadas. Assim a separação entre as camadas é definida pelo tamanho do cátion. Um exemplo de uma estrutura lamelar de um titanato é mostrado na Figura 1.2, correspondente à fase  $Na_2Ti_3O_7$ . Neste caso os octaedros formam camadas em “zigzag” e a distância interlamelar é  $\sim 0.84 \text{ nm}$ . Devido a sua estrutura lamelar, a troca iônica nos titanatos é bastante facilitada. Por exemplo, pode-se obter um titanato protônico do tipo  $H_2Ti_3O_7$  a partir do titanato de sódio. Nesta mudança a distância interlamelar se reduz para  $\sim 0.79 \text{ nm}$ .

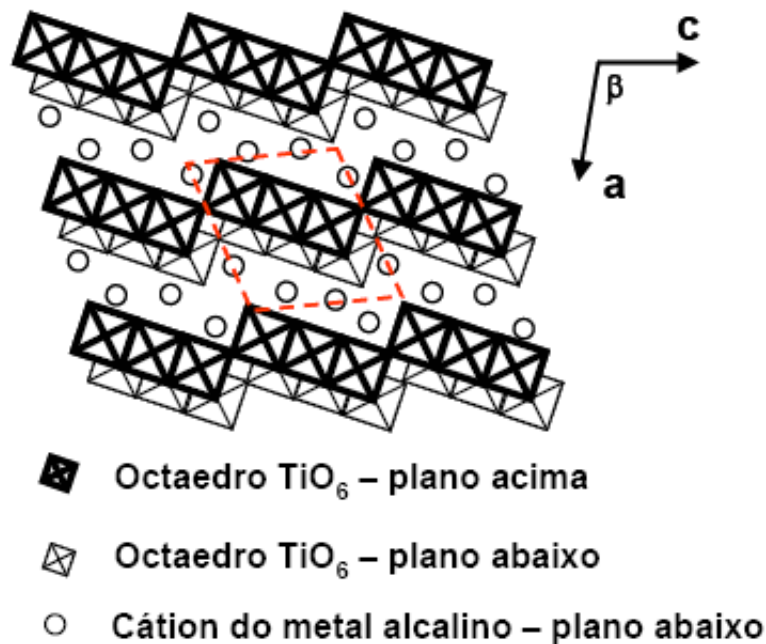


Figura 1.2: Esquema mostrando a estrutura lamelar do titanato  $Na_2Ti_3O_7$ . Figura retirada da referência [2].

### 1.1.1 Nanoestruturas

Podemos dizer que estamos na era “nano” dos dispositivos. Quando os materiais são reduzidos a dimensões nanométricas, eles tendem a apresentar propriedades químicas e físicas que diferem significativamente daquelas encontradas na fase sólida (*bulk*). A perspectiva de se explorar estas propriedades tem motivado inúmeras pesquisas nas áreas de nanociência e nanotecnologia, as quais abrangem a produção, a caracterização e a aplicação dessas nanoestruturas. Como resultado de grandes esforços ao longo dos anos, vários tipos de nanomateriais e nanoestruturas artificiais têm sido produzidos com um grau de controle cada vez maior. O aprimoramento e aumento da acessibilidade de técnicas de caracterização como, por exemplo, os microscópios eletrônicos, têm permitido um maior entendimento destas propriedades da matéria na escala nanométrica e proporcionado um grande auxílio no processo de síntese desses materiais.

As nanoestruturas podem apresentar diversas morfologias incluindo estruturas aproximadamente esféricas (nanopartículas), estruturas filamentosas (nanofios, nanofitas, etc), e lamelares (nanofolhas). Em particular, as nanoestruturas (quase-)unidimensionais (1D) como fios, bastões, fitas e tubos, podem ser consideradas como sistemas ideais para o estudo dos efeitos da redução de dimensionalidade e confinamento quântico em propriedades de transporte eletrônico e térmico. Além disso, devido à tendência de redução contínua do tamanho dos dispositivos eletrônicos visando o aumento de seu desempenho e redução de

custos, nanoestruturas 1D surgem como candidatas a unidades básicas para a fabricação dos mesmos [9, 10]. Apresentam uma grande área superficial por grama de material, para se ter uma idéia, 1 grama de *TNT* pode conter 434  $m^2$  de área [11]. A combinação de uma alta área superficial com um transporte elétrico (ou iônico) eficiente em uma direção, permite que as nanoestruturas 1D sejam utilizadas como sensores químicos e biológicos [12]. Dentre as nanoestruturas 1D, sem dúvida, as mais conhecidas e estudadas são os nanotubos de carbono [13]. Além destes, nanofios e nanotubos de óxidos semicondutores como *ZnO*, *SnO<sub>2</sub>* e *TiO<sub>2</sub>* também têm sido extensivamente estudados [7, 10, 14].

### 1.1.2 Nanoestruturas de Titanatos

Nanoestruturas de *TiO<sub>2</sub>* e de titanatos podem ser sintetizadas por vários métodos [1, 2], tais como o método sol-gel, síntese por combustão [15], deposição eletroquímica [16], deposição química de vapor (CVD), deposição física de vapor (PVD), anodização, tratamento hidrotérmico. Alguns destes métodos de síntese geralmente conduzem à formação de nanocristais esféricos ou similares. Depois da descoberta dos nanotubos de carbono em 1990 [13], as nanoestruturas unidimensionais passaram a ter maior relevância, por representarem uma nova classe de materiais com propriedades diferenciadas. Logo, vários grupos de pesquisa empenharam-se em preparar não apenas nanotubos a base de carbono, mas também baseados em outros materiais como os óxidos de titânio.

Em 1996, foi demonstrada uma técnica de síntese de nanoestruturas de *TiO<sub>2</sub>* utilizando nanoporos de alumina para formação de moldes que serviriam como guias na deposição eletroquímica de *TiO<sub>2</sub>*, resultando em nanotubos de 70-100  $nm$  de diâmetro interno [17]. Porém, o método de síntese por moldes é muito complexo e dispendioso, pois estes moldes necessitam ser destruídos ao final do processo de formação dos nanotubos, tornando-se inviável economicamente. Já em 1998, Kasuga e colaboradores demonstraram uma alternativa simples e eficiente para a produção de nanoestruturas 1D baseadas em *TiO<sub>2</sub>*. O método proposto baseia-se no tratamento hidrotérmico do dióxido de titânio em uma solução altamente alcalina (*NaOH*), assim são submetidos a um aquecimento sob pressão por um longo período de tempo [18]. O material resultante possuía morfologia bastante regular, consistindo de tubos com diâmetro de 7 a 10  $nm$  e comprimentos da ordem de 100  $nm$ . Tal trabalho pioneiro abriu as portas para muitos outros que têm investigado tanto a caracterização das nanoestruturas produzidas e os mecanismos envolvidos na síntese bem como a aplicação das mesmas.

Diversos trabalhos investigaram o papel dos parâmetros relevantes do processo de



síntese tais como temperatura, duração do tratamento, concentração da solução alcalina, fase do  $TiO_2$  utilizada como matéria prima, processos de lavagem e neutralização do material produzido, etc [18, 19, 20, 21]. Descobriu-se que tanto o rendimento do processo bem como a morfologia e a estrutura cristalina dos materiais resultantes são extremamente sensíveis aos parâmetros do processo. Por exemplo, a grande maioria dos autores reportaram que os melhores rendimentos na formação de TNTs são obtidos com concentrações de solução alcalina ( $NaOH$ ) em torno de 10-15  $M$  e com temperaturas entre 110 e 180  $^{\circ}C$ . Alguns autores relatam que temperaturas mais altas podem levar a formação de outras estruturas como nanofitas e nanofios [6, 21, 22].

Em todo caso, as condições experimentais são extremamente importantes na definição do produto final em qualquer tipo de síntese. Sabemos que, para reproduzir algo experimentalmente, deve-se recriar as mesmas condições as quais foram submetidas ao experimento escolhido para reprodução. Devido a isso, alguns resultados na literatura aparecem em relativo confronto.

Kasuga *et al.* originalmente propuseram que, após a reação de síntese pelo método hidrotérmico, o produto obtido era amorfo e somente após a lavagem ácida de 0.1  $M$  de  $HCl$  em água destilada é que os nanotubos seriam formados. Mais tarde esta proposta foi largamente questionada, por exemplo, Sun e Li [23] não usaram neutralização com ácido na lavagem, mas sim com etanol, alegando que esta mudança poderia influenciar a morfologia final do material, porém constataram que o estado final obtido era de nanotubos. Além de outros autores que constataram que a lavagem apenas com água também resultava na formação de TNTs. Observaram também, que ao se lavar o material resultante somente com água (ao invés de  $HCl$ ) o sódio era incorporado à estrutura, assim, formando um titanato com sódio ( $Na_2Ti_3O_7$ ) entre as unidade octaédricas lamelares da estrutura no lugar de hidrogênio ( $H_2Ti_3O_7$ ) [5, 23, 24]. Além disso, trabalhos mais recentes também mostram que a estrutura cristalina dos materiais produzidos (titanatos) se apresentaram bastante "maleáveis", podendo através de diferentes tratamentos se obter a conversão de titanatos para  $TiO_2$  anatase e ou rutila. Tal mudança pode também estar associada a mudanças na morfologia das nanoestruturas [4].

Apesar de todos os trabalhos já publicados, os mecanismos de formação dos nanotubos de titanato ainda não foram totalmente elucidados. Sabe-se que a combinação de alta pressão e temperatura potencializam o caráter corrosivo dos íons  $OH^-$  em solução, propiciando a dissolução do  $TiO_2$  que é convertido de algum modo nas nanoestruturas. Alguns trabalhos sugerem que inicialmente pequenas camadas em forma de folhas se des-

prendem dos grãos de  $TiO_2$  e depois se enrolam formando os tubos [25, 26]. Já outros autores acreditam que os tubos são formados diretamente a partir de ions de  $TiO_3^+$  em solução [27]

Independente dos mais variados tipos de nanoestruturas sintetizados, sempre se procura uma aplicabilidade posterior. Vamos nos atentar para os sensores de gás, partindo de uma forma geral tentando ilustrar a idéia de um sensor, assim como um pouco do mecanismo de condução já conhecido. Usaremos como exemplo o mais estudado sensor de óxidos semicondutores  $SnO_2$ .

## 1.2 Sensores

Os sensores no mundo moderno são de extrema utilidade e praticamente indispensáveis em carros, indústrias, hospitais, estabelecimentos comerciais e laboratórios para monitorar a presença (e concentração) de diversos tipos de gases. Portanto, cada vez mais as pesquisas nessa área buscam dispositivos mais precisos, rápidos, versáteis e baratos. Os principais parâmetros que definem a qualidade de um sensor comercial são seletividade, sensibilidade e estabilidade. Estas características estão diretamente relacionadas ao tipo de material de que o sensor é constituído e, portanto, o estudo de novos materiais ou combinações de materiais tem sido intenso. Embora existam uma variedade muito grande de sensores (sensor de movimento, ótico, térmico, etc.), vamos direcionar nossa atenção somente a sensores de gás baseados em óxidos semicondutores, pois estes estão relacionados ao tema deste trabalho.

Os sensores de gás baseados em óxidos semicondutores são atrativos comercialmente por seu relativo baixo custo e pela facilidade de produção em larga escala [28]. Diversos óxidos (e combinação de óxidos) têm sido estudados, dentre eles o  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$  [14, 29, 30, 31]. O mais popular dentre estes é sem dúvida o  $SnO_2$  por apresentar uma boa estabilidade química e alta capacidade de adsorver moléculas de gás [28]. Contudo, em geral os sensores de óxidos semicondutores operam em temperaturas acima de  $200\text{ }^{\circ}C$ . Isto gera algumas limitações principalmente no que se refere a alta potência gasta no aquecimento do elemento sensível. Além disso, a sensibilidade desses sensores ainda é limitada devido à reduzida razão entre a área superficial e o volume interagente desses materiais. A fim de superar essas limitações, a utilização de nanoestruturas de metal-óxidos semicondutores têm sido investigada, já que estas possuem grande área superficial, o que deve aumentar drasticamente a sensibilidade dos dispositivos, podendo inclusive reduzir a sua

temperatura de operação. O fato de tais estruturas possuírem dimensões nanométricas também deverá resultar em dispositivos menores, mais compactos e multifuncionais com capacidade de reconhecer diferentes gases. Em particular, trabalhos recentes mostram que nanoestruturas de  $TiO_2$  apresentam alta sensibilidade à gases como hidrogênio [14].

A sensibilidade está associada à variação das propriedades físicas ou químicas do material sensível quando exposto a um determinado gás. A seletividade é a capacidade de discriminar uma ou mais espécies em uma mistura de gases. Em muitos casos, um material apresenta a mesma resposta para diferentes tipos de gases. Isto é um problema que pode ser contornado adicionando elementos eletrônicos ou integrados ao dispositivo [3, 29]. A estabilidade é a reprodutibilidade das medidas ao longo do tempo de uso de um dispositivo, determinando o tempo de vida útil do mesmo. Em sensores comerciais, a sensibilidade em função da concentração do gás reativo tem um comportamento linear numa faixa limitada de concentração, pois todos os sensores apresentam um ponto de saturação e uma quantidade mínima de gás perceptível.

Inicialmente, vamos descrever a estrutura básica de um sensor constituído por um óxido (neste caso consideramos como exemplo o  $SnO_2$ ). Normalmente tais dispositivos são constituídos por uma camada de óxido depositada sobre um substrato. O substrato por sua vez é munido de eletrodos com a função de transportar a resposta elétrica gerada na camada reativa para um equipamento de medidas elétricas [31]. A resistência da camada do óxido é uma das principais características monitorada, de acordo com a alteração da resistência sabe-se a concentração de gás, se previamente calibrada. Os dispositivos geralmente são aquecidos por uma fonte de calor abaixo do substrato e isolados eletricamente para que alcancem sua temperatura ótima de operação.

Os óxidos semicondutores podem ser classificados como *tipo-n* ou *tipo-p*. Já os gases podem ser classificados como oxidantes ou redutores. Com o conhecimento de qual tipo de óxido é constituído o sensor, pode-se esperar duas respostas características dependendo do gás a que ele é submetido. Os óxidos do tipo-n mostram um aumento da resistência na presença de gases oxidantes e diminuição para gases redutores, já os óxidos do tipo-p apresentam o comportamento oposto [29].

Os fenômenos e os mecanismos envolvidos no processo de detecção em sensores de óxidos semicondutores são bastante complexos, no entanto podemos utilizar um modelo genérico para descrever o seu funcionamento. O desempenho de um sensor é governado essencialmente por três funções independentes: receptor, transdutor e utilidade que atuam quando a camada sensível entra em contato com um gás teste [30].

O receptor descreve a interação da superfície do óxido com as moléculas do gás. A interação a que nos referimos é a adsorção, que pode ocorrer fisicamente ou quimicamente [31, 32]. A adsorção física acontece devido a interação de Van der Waals entre o gás adsorvente e a camada considerada, portanto este tipo de adsorção pode ser facilmente desfeita. A molécula de gás salta através da superfície e gradativamente vai percebendo a interação até que finalmente seja adsorvida, este processo de adsorção é chamado de acomodação. Já a adsorção química ocorre usualmente por ligação covalente, portanto se apresenta mais forte e estável do que o caso anterior.

O transdutor representa a habilidade de conversão do sinal gerado pela interação físico-química ocorrida na superfície em um sinal elétrico. De maneira simplificada, pode-se considerar que tal interação resulta em uma modulação no número de portadores do semicondutor e conseqüentemente em uma mudança na resistência da camada ativa [31].

Quando um óxido semicondutor do tipo-n é exposto a oxigênio, as moléculas desse gás podem ser adsorvidas na superfície do óxido aprisionando um (ou dois) elétron e tornando-se espécies ionizadas. Dessa maneira, a densidade de portadores é reduzida, aumentando a resistência do dispositivo. Por outro lado, na presença de um gás redutor (por exemplo,  $H_2$  ou  $CO$ ), tais espécies de oxigênio ionizadas são consumidas, liberando de volta portadores para o semicondutor e resultando em uma diminuição na resistência do dispositivo [29], veja a Figura 1.3.

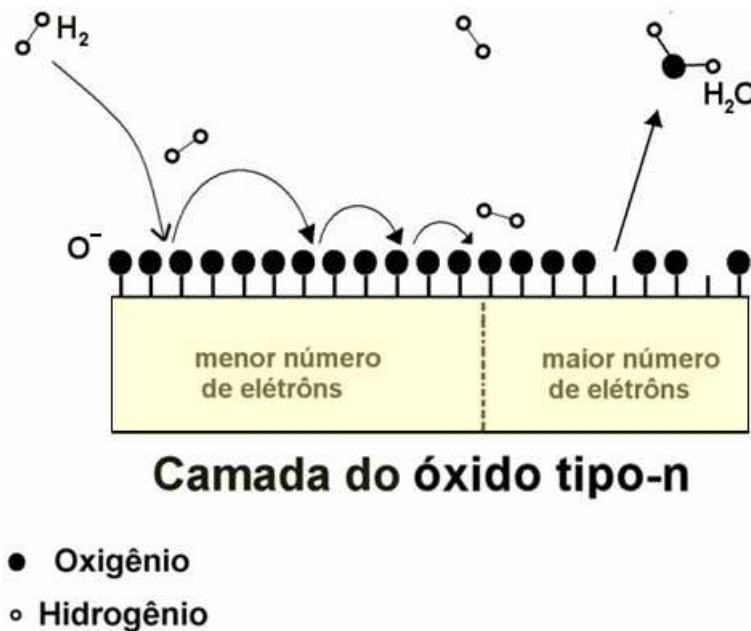
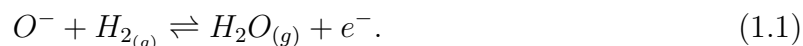


Figura 1.3: Camanada de oxido do tipo-n. Ilustrando uma das formas que as moléculas de  $H_2$  são adsorvidas e a quantidade relativa de elétrons na camada do oxido antes e depois dessa adsorção.

Este exemplo básico do tipo de reação que pode ocorrer na Figura 1.3 é dado pela equação 1.1, onde  $O^-$  é uma espécie ionizada de oxigênio adsorvida na amostra e  $e^-$  é a carga liberada para o semiconductor resultante da reação [33, 29].



Neste caso existe um equilíbrio dinâmico na reação. Quando o fluxo de  $H_2$  é retirado, a corrente retorna ao seu estado inicial, pois o oxigênio presente no ar é continuamente adsorvido na superfície, gerando novas espécies ionizadas que reaprisionam parte dos portadores de carga.

Este efeito de transdução é bem mais complexo em um dispositivo real e dentre outros fatores depende fortemente da morfologia da camada de óxido. Podemos classificar as camadas em dois tipos, camadas compactas ou porosas. Na Figura 1.4, é mostrada a representação de uma camada compacta no item a), cuja interação com o gás ocorre somente em sua superfície, indicando visualmente baixa reação com o gás. No item b) temos a representação de uma camada porosa, indicando que a interação não se dá somente na superfície, mas em grande parte de seu volume. Neste caso o gás reage com uma área de contato relativamente maior que no caso da camada compacta.

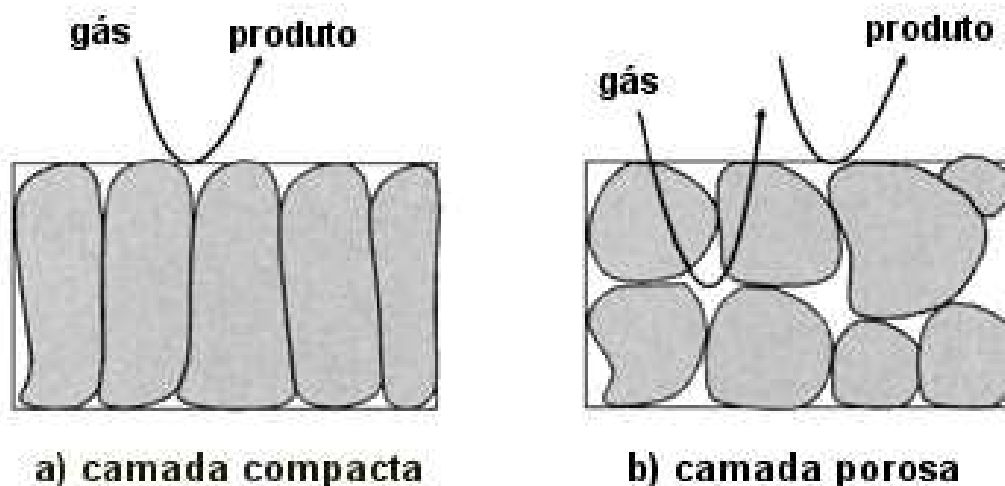


Figura 1.4: Desenho esquemático de duas morfologias de camadas. a) Camada compacta; gás interage na superfície geométrica. b) Camada porosa; gás interage com maior área superficial, acessando regiões abaixo da superfície geométrica. Figura retirada da referência [3].

No ponto de vista eletrônico, podemos observar na Figura 1.5 a associação de alguns modelos de camadas com suas respectivas representações de bandas de energia, juntamente com seus circuitos elétricos equivalentes.

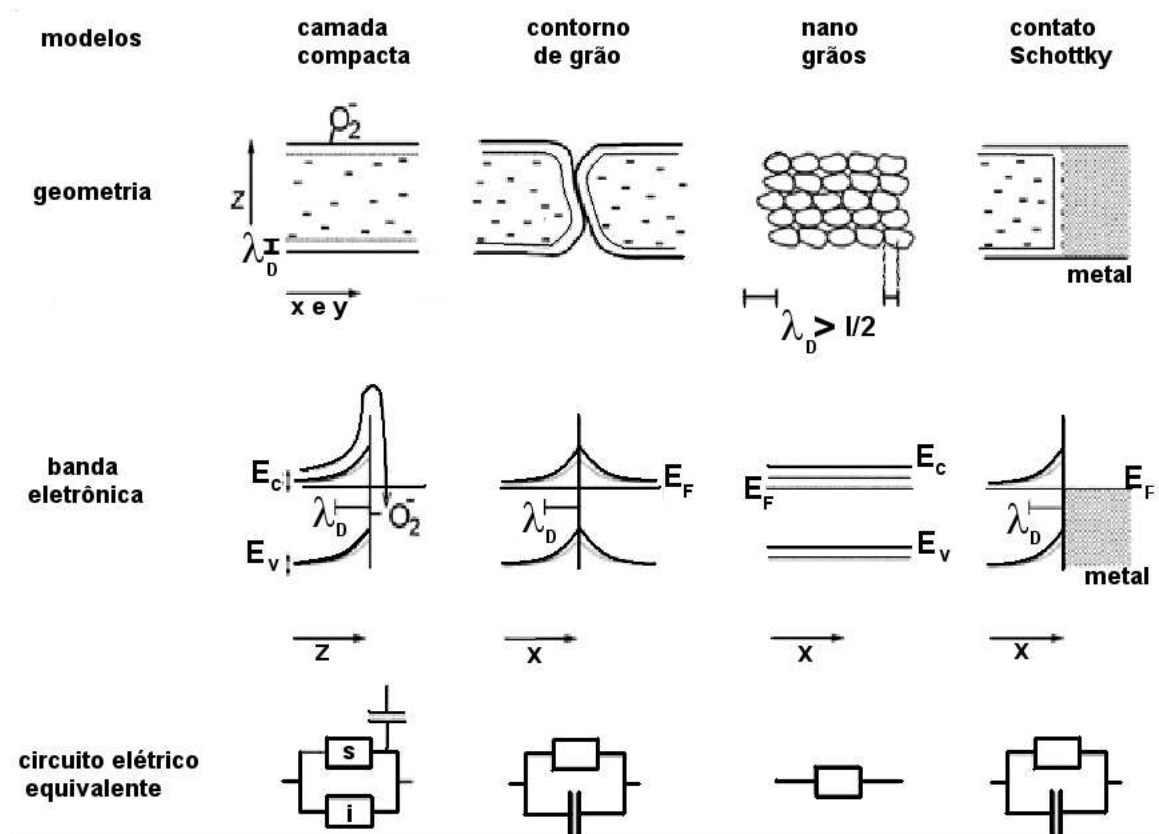


Figura 1.5: Diferentes modelos de camadas e respectivas representações da geometria, estrutura de bandas e circuito elétrico equivalente.  $E_c$ ,  $E_v$ ,  $E_F$  e  $\lambda_D$  correspondem a energia fundo da banda de condução, topo da banda de valência, energia de Fermi e comprimento de Debye respectivamente. Figura modificada da referência [3].

No caso de camadas compactas, a variação da resposta é devido à atividade na superfície geométrica da camada do óxido. Quando a molécula de gás é adsorvida na camada, forma-se uma camada de depleção que pode ser vista no diagrama de bandas na Figura 1.5. A região de depleção é determinada pelo chamado comprimento de Debye  $\lambda_D$ , que pode ser escrito como  $\lambda_D = (\varepsilon\varepsilon_0 k_b T / q^2 n_b)^{\frac{1}{2}}$ . Onde  $k_b$  é a constante de Boltzmann,  $\varepsilon$  é a constante dielétrica,  $q$  é a carga do elétron e  $n$  é a densidade de portadores de carga. É ele quem indica o quanto da camada está sendo influenciada eletronicamente pelo gás reagente. O circuito equivalente a esta configuração condiz com duas resistências em paralelo, uma representando o que ocorre na superfície (**s**) e a outra por onde passa o fluxo de cargas no interior da camada (**i**), ou seja, a condução é paralela à superfície.

Para camadas porosas, a situação pode ser bem mais complicada devido aos contornos de grão. A interação do gás reagente com a superfície de uma camada porosa é muito maior que no caso anterior. O grão é envolvido pelo gás reativo formando uma camada de depleção com espessura  $\lambda_D$ . Isto significa dizer que o transporte dos portadores de carga é diretamente influenciado pelo tamanho dos grãos.

Para grãos com diâmetro maiores que  $2\lambda_D$  (contorno de grãos), na região de contato grão-grão é formada uma barreira de potencial que deve ser vencida para que haja fluxo de corrente, ou seja, para que os portadores de carga passem de um grão para outro, eles necessitam de uma energia maior que o potencial ( $qV$ ). Este potencial corresponde a uma barreira tipo Schottky, que surge devido a adsorção das moléculas de gás na superfície dos grãos. O valor de  $qV$  pode ser alterado pela interação com o gás teste proporcionando variações de resistência em função do mesmo. O circuito RC pode ser associado à esta configuração de grãos. Pode-se mostrar que a barreira  $qV$  está associada a energia de ativação do transporte elétrico ao longo do filme [3], ou seja, a condutividade pode ser escrita como

$$\sigma = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{at}}{k_b T}\right) \quad (1.2)$$

Onde  $A$  é uma constante,  $k_b$ ,  $T$  e  $E_{at}$  são a constante de Boltzmann, temperatura e energia de ativação respectivamente. Esta relação indica que um variação na altura da barreira, devido a interação com o gás, leva a uma variação exponencial na resposta do sensor.

No caso de grãos com diâmetros menores que  $2\lambda_D$  (nano grãos), todo o grão é influenciado pelo gás. Por exemplo, o livre caminho médio dos portadores de carga tornam-se comparáveis com o tamanho dos grãos, logo a influência da superfície na mobilidade deve ser levada em consideração. Isto acontece porque o número de colisões sofridas pelos portadores de carga, na maioria dos grãos, torna-se comparável ao número de colisões ocorridas na superfície, podendo então ser influenciada por moléculas adsorvidas. Além disso a estrutura de bandas torna-se plana, implica que ao entrar em contato com um gás teste a banda de condução é deslocada por completo, facilitando ou dificultando o fluxo de corrente. O circuito de uma simples resistência pode equivaler a este caso.

Finalmente, a utilidade é a relação entre à acessibilidade do gás à camada do óxido e a velocidade das reações entre o gás reagente e a superfície do óxido. Observa-se que existe um compromisso entre a acessibilidade e as reações de superfície. Quanto mais o gás difundir para o interior da camada ativa maior será a superfície de interação mas, se a reação for muito rápida, a difusão do gás é limitada a uma pequena profundidade da camada como um todo. Uma situação ideal é que a taxa de reação seja da ordem da taxa de difusão, para que o gás reagente acesse e reaja em toda camada [30]. Este compromisso também se reflete na dependência da sensibilidade em função da temperatura. Ou seja para baixas temperaturas tanto a taxa de reação de superfície como a taxa de difusão são

baixas. Ao aumentar-se a temperatura, a sensibilidade atinge um máximo correspondente a situação ideal descrita acima e para temperaturas ainda maiores as taxas de reação se tornam tão elevadas que o gás não consegue penetrar na camada de óxido, reduzindo assim a sensibilidade. Além dos fatores termodinâmicos e cinéticos que regem as reações de superfície, a utilidade é bastante influenciada pela morfologia da camada de óxido. Assim, camadas porosas (ou grãos de tamanho nanométricos) favorecem a difusão do gás e por consequência podem deslocar a faixa de temperatura ótima de operação do dispositivo.



## 2 Parte Experimental

Este capítulo é dedicado ao trabalho experimental desenvolvido ao longo desses dois anos de mestrado. Estão incluídos desde a fabricação dos nanotubos de titanato (TNTs) até a montagem e caracterização dos protótipos de sensor de gás. Além disso, serão descritas as atividades de instrumentação que foram necessárias para o aprimoramento do sistema de medidas elétricas sob temperatura e atmosfera controladas. A infraestrutura resultante deste trabalho tem sido de fundamental importância para estudos com sensores por alunos e pesquisadores do Laboratório de Nanomaterias, bem como em colaboração com outros grupos do Departamento de Física da UFMG. Ressaltamos que uma dessas colaborações se deu com o trabalho realizado por Braulio S. Archanjo, aluno de doutorado da DF-POSGRAD-UFMG, que resultou em uma recente publicação na revista Langmuir.[34]

### 2.1 Titanatos: Preparação e Caracterização

Como já foi mencionado, o processo de síntese dos TNTs é relativamente simples. Embora o método hidrotérmico proposto por Kasuga já esteja consagrado na literatura [18, 35], por questões de ordem prática (falta de uma estufa dedicada), decidimos optar por um método similar ao proposto por Kasuga. Tal método consiste em tratar o  $TiO_2$  em uma solução de hidróxido de sódio em um sistema de refluxo.

Para este método, foi utilizado um recipiente de Teflon totalmente fechado, exceto por um pequeno orifício onde é conectado um condensador de refluxo resfriado a água (ver Figuras 2.1 e 2.2). Neste recipiente, é colocada uma solução de 10 *molar* de  $NaOH$  (80 *ml*) e aproximadamente 500 *mg* de  $TiO_2$  em pó na fase anatase (99% Sigma Aldrich). O uso do Teflon é necessário pois um recipiente de vidro seria atacado pela solução altamente concentrada de  $NaOH$ . O recipiente contendo a solução é então aquecido sobre um chapa aquecedora até a solução entrar em ebulição e mantido por um período de 24 horas sob constante agitação magnética. Na etapa final, o material resultante é lavado repetidas

vezes com água destilada até a neutralização da solução (redução do pH para 7). Concluído todo o processo, obtêm-se um pó branco.

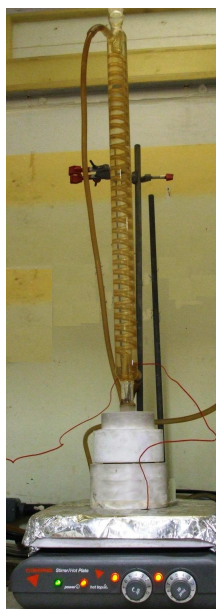


Figura 2.1: Recipiente com condensador de refluxo. Figura 2.2: Recipiente de teflon onde são sintetizados os TNTs.

Quando o material produzido é lavado somente com água, parte do sódio da solução permanece no mesmo, resultando em uma estrutura do tipo  $Na_2Ti_3O_7$  [4]. Por outro lado, quando o material resultante é lavado com uma solução diluída de  $HCl$ , obtém-se o titanato de hidrogênio ( $H_2Ti_3O_7$ ). Para este trabalho optamos por lavar o material produzido somente com água pois, de acordo com a literatura [4], estes resistem mais à temperatura que os lavados com solução de  $HCl$ .

Foi visto no capítulo anterior que não se sabe exatamente o que acontece no momento da formação dos nanotubos de titanatos. Como o foco deste trabalho é a aplicação dos TNTs, não vamos entrar em detalhes no que diz respeito ao processo de formação deste material. Sendo assim, uma vez que o produto da síntese encontrava-se disponível, foi necessário nos certificarmos que o material sintetizado tinha a estrutura de nanotubos, conforme era esperado. Tal caracterização foi feita com técnicas já bem conhecidas e ao utilizar cada uma delas procuramos obter o máximo de informação possível. Oportunamente, compararemos os resultados obtidos aos encontrados na literatura. Por se tratar de um material relativamente novo, é possível que algumas das comparações sejam feitas com o material tipo *bulk*.

A primeira caracterização realizada foi a difração de raios-X. Em um primeiro momento, as medidas foram feitas no Laboratório de Cristalografia (*ICEx - UFMG*). No

entanto, os difratogramas obtidos continham uma baixa razão de sinal/ruído (devido às limitações do equipamento, provavelmente baixa intensidade do feixe de raios-X ocasionando assim uma baixa contagem de fótons). Ainda assim foi possível se constatar a presença da fase anatase no material. Isto indica que nem todo o pó de  $TiO_2$  utilizado na síntese foi convertido em nanoestruturas de titanato. Este tipo de resultado nos auxiliou na otimização do processo de síntese. Como exemplo, a Figura 2.3 apresenta o difratograma das primeiras tentativas de síntese dos TNTs (curva A1). Todos os picos observados são referentes a fase do trititanato de hidrogênio (e/ou sódio) exceto o indicado pelo asterisco, que indica a presença da fase anatase do  $TiO_2$ , a qual ainda se encontra presente no material resultante. Nas primeiras tentativas utilizamos 2 g de  $TiO_2$  para uma solução de 80 ml de hidróxido de sódio. Ao reduzirmos a massa do  $TiO_2$  para 500 mg, mantendo fixos o restante dos parâmetros, conseguimos obter a conversão total do  $TiO_2$  em titanato, conforme indica o difratograma A2 da Fig. 2.3.

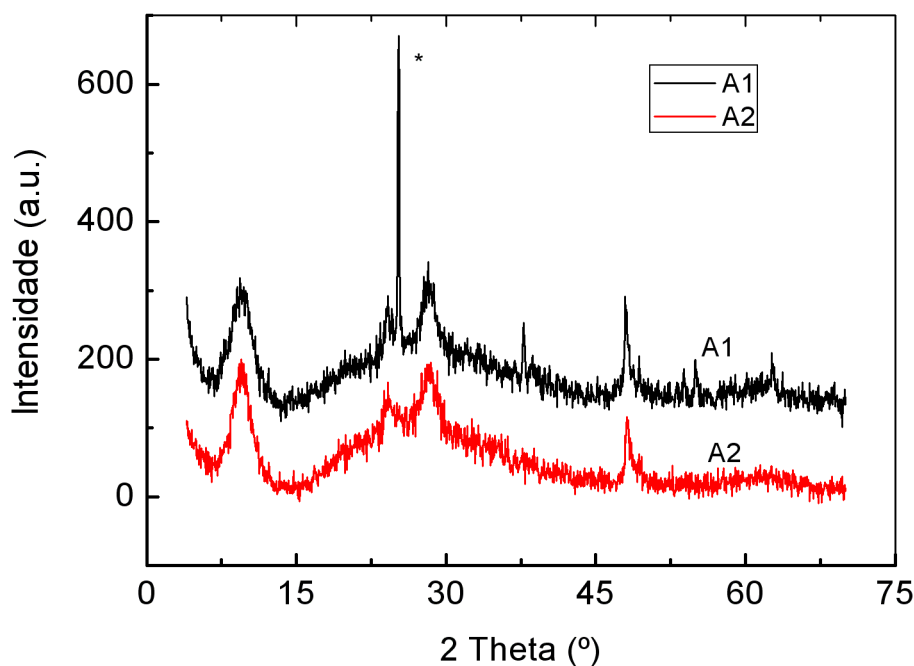


Figura 2.3: A1-Primeiro difratograma obtido. O asterisco indica um pico relativo à fase anatase do  $TiO_2$  sugerindo que o material não foi convertido totalmente em titanato.

A2-Difratograma dos TNTs após o ajuste dos parametros de crescimento.

Num segundo momento, realizamos este mesmo tipo de caracterização no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) - Linha XRD-2. O aparato experimental existente nessa linha é capaz de fornecer um feixe de raios-X cuja contagem de fótons é muito elevada, possibilitando uma medida relativamente mais rápida e com uma relação sinal/ruído

muito melhor. Comparamos os difratogramas obtidos com o banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e com a literatura, constatamos que se tratavam de fases de trititanato de hidrogênio e/ou sódio.

Nos gráficos das Figuras 2.4 e 2.5 destacamos um exemplo das comparações feitas. A Fig. 2.4 apresenta o difratograma do material obtido por nós, onde se pode observar os picos característicos da estrutura de trititanato (com os planos de reflexão associados indicados em cada pico). Este padrão é típico dos nanotubos de titanatos e foi observado por diversos autores [4, 36, 37, 6]. Já a Figura 2.5 contém três difratogramas obtidos no trabalho de Morgado e colaboradores referentes a amostras de nanotubos de titanatos com baixa, média e alta concentração de sódio, indicados por  $[TTNT/L, \dots/M, \dots/H.]$ , respectivamente [4]. A comparação das alturas relativas dos picos associados as reflexões (110) e (211) sugere que o material por nós obtido contém uma concentração elevada de sódio.

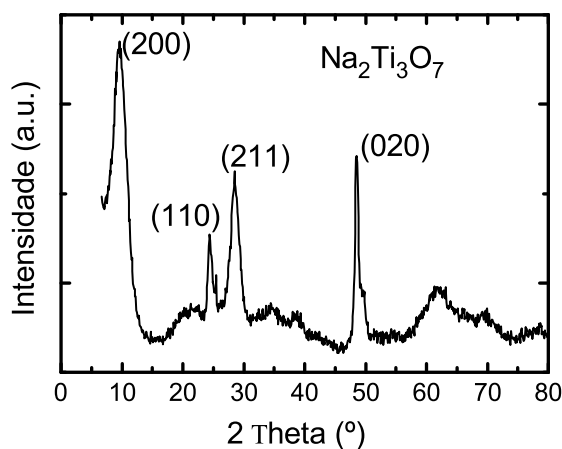


Figura 2.4: Difratograma de R-X dos TNTs para os sintetizados no Laboratório de Nanomateriais - UFMG.

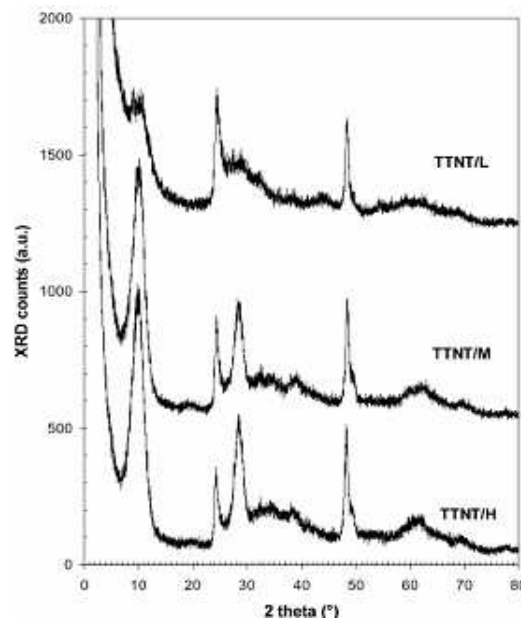


Figura 2.5: Difratograma de R-X dos TNTs, comparando materiais com alta, média e baixa concentrações de sódio em sua estrutura. Fig. retirada da ref. [4].

O passo seguinte foi utilizar os microscópios eletrônicos de varredura (SEM-FEG) e de transmissão (TEM) visando obter informações acerca da morfologia dos materiais que sintetizamos. Vale ressaltar que as imagens de SEM-FEG e TEM foram realizadas no LME (*Laboratório de Microscopia Eletrônica*) do LNLS com a ajuda do estudante Daniel Bretas Roa, hoje aluno de Doutorado do Departamento de Física da UFMG.

A Figura 2.6 apresenta uma imagem de FEG-SEM típica do material. Nela, ob-

servamos várias estruturas emaranhadas, formando uma espécie de rede entrelaçada de filamentos com comprimentos variados. Para ter certeza de que tais estruturas filamentosas se tratavam realmente de nanotubos, utilizamos a técnica de TEM. A Figura 2.7 mostra uma imagem de dois TNTs obtida pelo TEM. Analisando as imagens dos tubos, constatamos que os diâmetros das estruturas variam de  $25\text{ nm}$  a  $50\text{ nm}$  aproximadamente. É interessante observar que podemos identificar uma certa cristalinidade neste material. O espaçamento entre as “paredes” do tubo é de aproximadamente  $0.84\text{ nm}$ . Esse valor foi obtido utilizando-se um programa de tratamento de imagem chamado *imagej*, através da análise da transformada de Fourier das imagens.

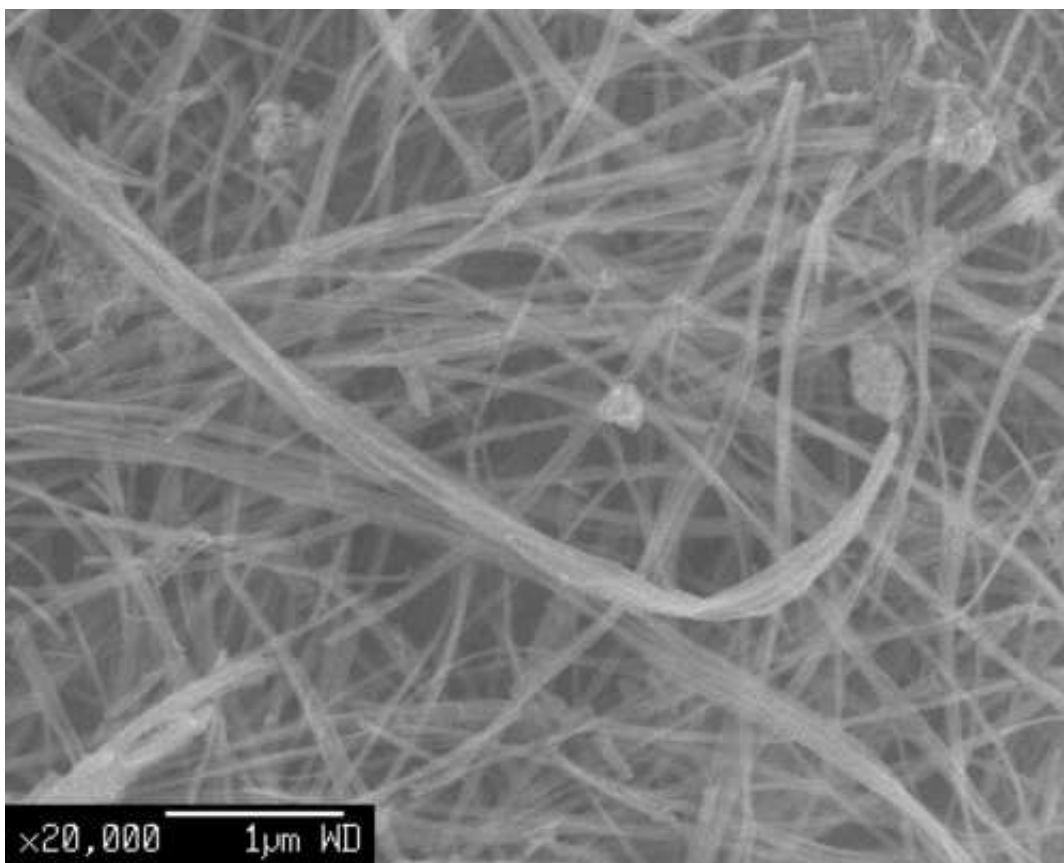


Figura 2.6: Imagem de FEG-SEM da rede de TNTs.

Ainda na figura 2.7 podemos observar um nanotubo bem ao centro da imagem principal. Escolhemos uma região deste nanotubo para fazer a transformada de Fourier da imagem, a qual é destacada no canto inferior da figura. Este procedimento foi repetido para vários tubos e constatamos que os tubos apresentavam os mesmos espaçamentos interplanares, mesmo que os diâmetros dos tubos fossem variáveis. No canto superior da mesma figura é mostrada a imagem de um outro tubo e nela é possível se ter uma idéia de que sua morfologia é o resultado de um enrolamento. Note que fica claro a existência de uma camada envolvendo o restante do tubo.



Tendo obtido um conhecimento considerável sobre o material em questão, pudemos dar início à segunda parte do processo experimental.

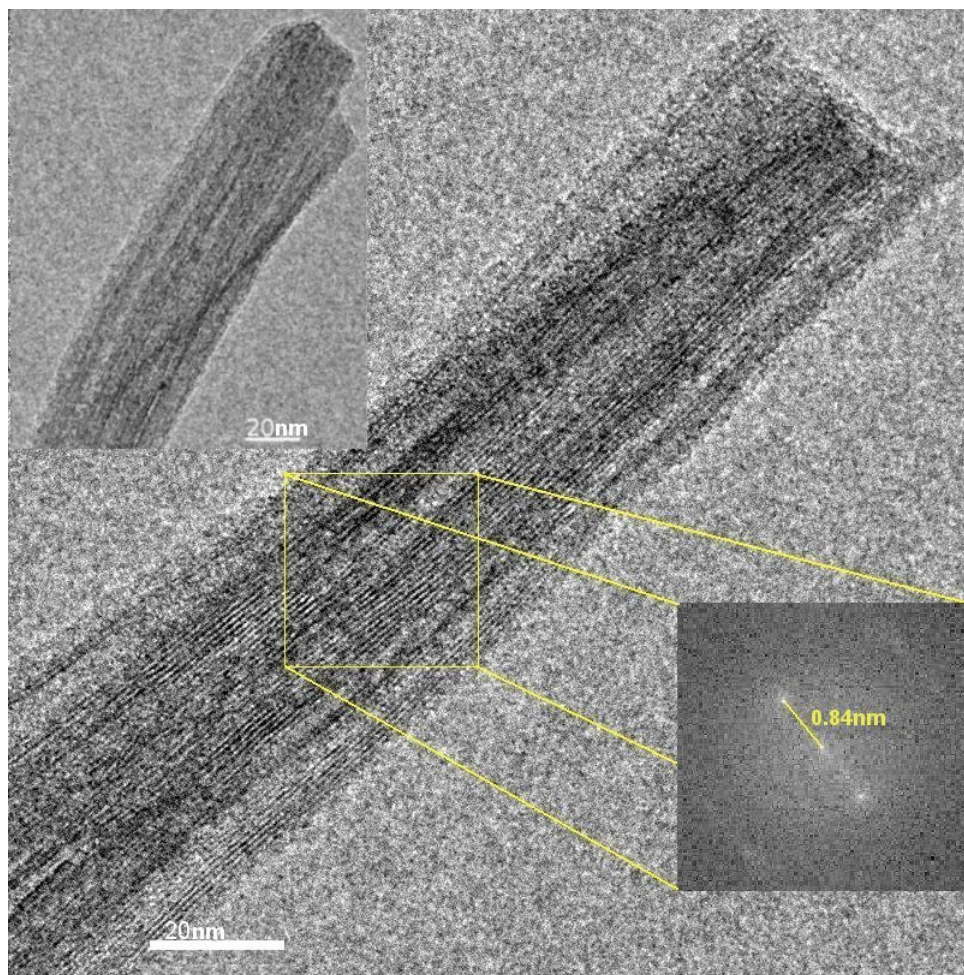


Figura 2.7: Imagem de TEM de um TNT, em destaque a direita é apresentado o resultado da FFT. No canto superior esquerdo, observa-se outro nanotubo.

## 2.2 Filmes

Nesta etapa do trabalho, investigamos diferentes maneiras de obter informação acerca do transporte elétrico dos materiais produzidos. Como buscávamos utilizar os TNTs como sensores de gás, optamos por preparar filmes do material sobre um substrato isolante com contatos elétricos previamente depositados, de forma a maximizar a área sensível exposta. Como o TNT é um material bastante novo, existem poucos trabalhos na literatura que investigam processos de formação de filmes de TNT. Por outro lado, existem várias técnicas bem estabelecidas para a formação de camadas (filmes grossos ou finos) a partir do pó dos

óxidos, tais como *tape casting*, *spin coating*, e *spray coating*. Assim, em uma investigação preliminar testamos cada uma delas.

A primeira técnica que utilizamos foi a *spray coating*. Esta consiste basicamente em borrifar com uma aerógrafo (ou atomizador) uma suspensão homogênea do pó de interesse sobre um substrato. Parâmetros como a distância e inclinação do aerógrafo ao substrato e a pressão do ar carregador influenciarão as propriedades finais dos filmes. Com esta técnica, é possível depositar filmes de espessura variável dependendo do número de aplicações realizadas.

No nosso caso, para obter uma suspensão homogênea tentamos dispersar os TNTs em diferentes solventes. A princípio, utilizamos álcool etílico absoluto, mas este não se mostrou um bom dispersante. Alguns trabalhos na literatura demonstram que a adição de um polímero, como o *polivinil butiral* (PVB), melhora a dispersão de nanotubos de titanatos [38]. Isto porque o PVB atua como estabilizante de coloides, ou seja, o entrelaçamento das cadeias poliméricas do PVB inibe a coagulação dos grãos de TNT. [39, 40]. Testamos então a adição de PVB à suspensão alcoólica como alternativa. Contudo, os resultados também não foram satisfatórios pois a maior parte dos nanotubos precipitava rapidamente após a interrupção da agitação. Em decorrência disso, decidimos testar outro solvente o *dimetilformamida* (DMF) e não constatamos mudanças significativas na estabilidade das suspensões. Finalmente, testamos outro polímero como estabilizante o *fluoreto de polivinilideno* (PVDF) [41] em solução de DMF. Mesmo com a precipitação de parte do material, uma pequena quantidade permanecia suspensa por um tempo bem superior ao das outras tentativas. Separamos o sobrenadante da suspensão resultante e utilizamos como "tinta" para o processo de spray. Com uma distância de aproximadamente 30 cm e alinhando o aerógrafo perpendicularmente ao plano dos substratos, demos início à deposição dos TNTs. Os filmes produzidos por este método, se apresentaram com ótima qualidade em termos de homogeneidade, espessura (filme fino), relativa aderência e quase transparência. Entretanto o processo é bastante demorado, portanto, continuamos com os testes para ter uma idéia geral e efetuar a escolha adequada.

A segunda técnica utilizada foi a *spin coating*. Neste caso, também se faz necessário o uso de uma suspensão homogênea, mas esta deve ter uma viscosidade adequada que permita que o filme se espalhe de forma homogênea sobre o substrato quando o mesmo for submetido a altas rotações. Para aumentar a viscosidade da suspensão adicionamos uma concentração maior de polímero. Fizemos várias tentativas de deposição variando a concentração da suspensão e a velocidade de rotação mas em nenhuma delas conseguimos

obter filmes contínuos, sempre formavam-se rachaduras por toda a superfície do filme, impedindo um caminho de condução.

Vale ressaltar ainda que os filmes formados pelas técnicas de *spray* e *spin coating* continham sempre uma quantidade bastante grande de polímero em relação ao TNT.

Devido as limitações que encontramos nos testes com as técnicas descritas acima, decidimos adotar a *tape casting* (também conhecida como *doctor blading*) para a formação dos filmes. Esta técnica permite a formação de camadas espessas (dezenas de micrometros) de maneira rápida e eficiente. Ela consiste basicamente em moldar uma pasta formada a partir do material de interesse sobre um substrato através de uma máscara. Em nosso caso, a pasta de TNT foi preparada de maneira relativamente simples. Uma solução base de PVDF em DMF proporção (1:1 em massa) é preparada previamente (chamada de solução  $T_1$ ). Em um almofariz, coloca-se cerca de 10 mg de TNTs e, em seguida adiciona-se 5 gotas da solução  $T_1$  e mistura-se vigorosamente de forma a obter uma pasta uniforme. No substrato de interesse é colocada uma máscara previamente moldada manualmente, a qual irá definir o formato geométrico do filme.

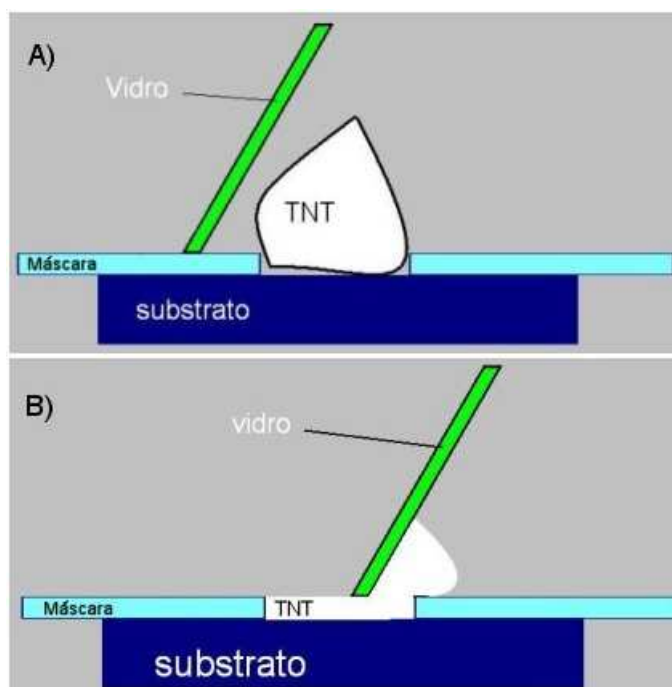


Figura 2.8: Esquema do processo de *tape casting* A) O TNT é colocado sobre o conjunto máscara-substrato. B) A lâmina de vidro é arrastada espalhando o TNT uniformemente.

O material utilizado como máscara foi uma película polimérica auto adesiva. Em seguida, deposita-se a pasta sobre o conjunto máscara-substrato e uma lâmina de vidro é arrastada por sobre o conjunto de forma a espalhar a pasta homogeneamente, resultando em um filme uniforme. A espessura do filme gerado será, portanto, definida pela espessura



da máscara (ver Figura 2.8). Finalmente, é necessário esperar a secagem completa do solvente, para permitir a aderência do filme no substrato, antes da retirada da máscara. Os filmes formados tinham aproximadamente  $70 \mu\text{m}$  de espessura e uma aderência bastante razoável à superfície depois de sofrer um tratamento térmico a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  sob atmosfera de  $\text{N}_2$  por uma hora. Lembramos que apenas algumas gotas da solução  $T_1$  em  $10 \text{ mg}$  de TNTs, temos uma pequena quantidade de polímero e considerando o tratamento térmico, consideramos que o polímero restante na pasta foi degradado.

## 2.3 Fabricação dos Dispositivos

Para se realizar as medidas elétricas era necessária a colocação de contatos metálicos. Decidimos formar os contatos previamente sobre um substrato isolante, ao invés de depositar os contatos sobre o filme já formado. Com o intuito de maximizar a área de interação do filme de TNT com o gás e ao mesmo tempo minimizar a resistência do dispositivos, escolhemos uma geometria do tipo “interdigitado” para utilizar como contato elétrico. Inicialmente as dimensões escolhidas foram:  $200 \mu\text{m}$  de comprimento e  $20 \mu\text{m}$  de largura de cada dedo e  $20 \mu\text{m}$  de separação entre os *dedos*. Porém, devido à dificuldades técnicas de se trabalhar com contatos pequenos, resolvemos adotar um padrão com dimensões de  $2800 \mu\text{m}$  de comprimento,  $100 \mu\text{m}$  de largura e  $100 \mu\text{m}$  de separação entre os *dedos* do interdigitado. Estruturas com estas dimensões podem ser facilmente definidas pela técnica de litografia ótica.



Figura 2.9: Geometria dos contatos interdigitados..

Utilizamos a infraestrutura da sala limpa do Departamento para a realização dos processos de litografia ótica necessários para a formação dos padrões interdigitados nos substratos. Como substratos, foram utilizados wafers de silício oxidado, com uma camada de  $1 \mu\text{m}$  de óxido. Depois de clivados e limpos, uma camada de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  de um polímero denominado fotoresiste (AZ-5214), sensível a luz ultravioleta, é depositada

sobre os substratos por *spin coating*. Em seguida, a máscara contendo o desenho desejado (ver Figura 2.9) é introduzida na foto-alinhadora e o substrato é posicionado de forma a ficar exatamente abaixo do desenho escolhido. Então, o substrato é exposto à luz ultravioleta sensibilizando o fotoresiste. Logo após, é feita a revelação, onde toda a região que foi sensibilizada é removida. Em seguida, é feita a evaporação dos metais que formarão os contatos elétricos. Foram depositadas uma camada de cromo com  $\sim 20 \text{ nm}$  de espessura seguida de uma camada de ouro com  $\sim 100 \text{ nm}$  de espessura. Finalmente, o fotoresiste é removido mergulhando-se o conjunto em um béquer com acetona, restando o filme de metal somente na região definida pela máscara.

Após a formação dos contatos, o filme dos TNTs é depositado por *tape casting* conforme descrito acima e ilustrado na figura 2.8, resultando em um dispositivo pronto para ser testado, conforme pode ser visto na Figura 2.10.

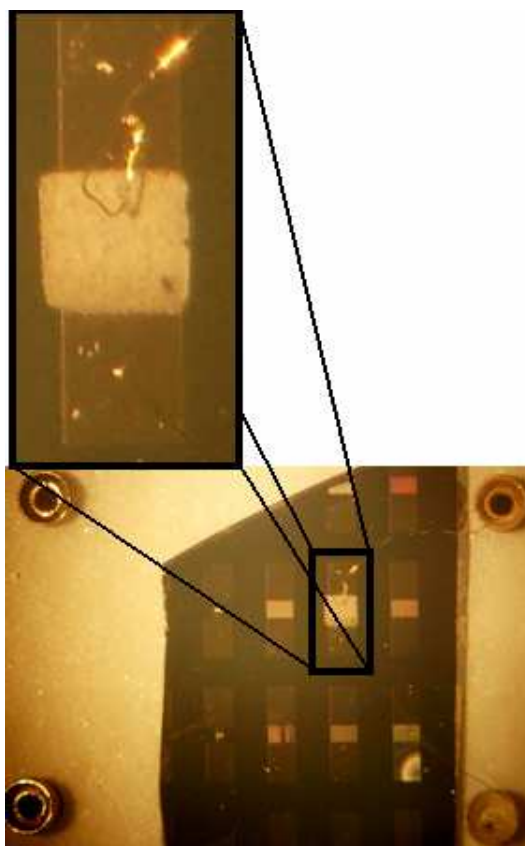


Figura 2.10: Foto do dispositivo. O filme de TNTs aparece como um quadrado branco e está depositado sobre os contatos interdigitados.

## 2.4 Medidas Eléctricas

Nesta seção vamos discutir como foram realizadas as medidas dos dispositivos. Será dado um destaque especial para as atividades de instrumentação que foram necessárias para aprimorar o aparato experimental já existente, de modo a permitir medidas com a precisão e reprodutibilidade adequadas.

### 2.4.1 Instrumentação

O equipamento adequado em uma experiência define a confiabilidade e eficiência dos resultados. Por exemplo, para medir o diâmetro de um nanotubo é necessário um instrumento com resolução de alguns nanômetros. Neste caso, o TEM seria a ferramenta indicada para obter a informação desejada e não um paquímetro. Tendo em vista este ponto, toda a infraestrutura foi baseada na idéia de como iríamos obter respostas para algumas perguntas tais como: Os TNTs preparados são sensíveis a gases? O quanto são sensíveis? Em qual temperatura eles têm maior eficiência como sensor?

Inicialmente, as medidas eléctricas eram realizadas em um sistema previamente construído por Além-Mar Gonçalves, aluno de mestrado do nosso grupo na época. Este sistema era constituído por um forno tubular com 300 W de potência, obedecendo a um controlador de temperatura analógico. No centro do forno era inserido um tubo de quartzo com  $\sim 3$  cm de diâmetro que possibilitava a passagem dos gases desejados durante as medidas. No tubo de quartzo também é encaixado o <sup>1</sup>*passante eléctrico* que também posiciona e suporta o dispositivo no centro do forno. Esse sistema era controlado por um software baseado em *LabView* que permitia o controle e monitoramento dos controladores de fluxo mássico de gás (MFCs) e a realização das medidas eléctricas. Estas eram feitas através de um eletrômetro (Keithley 6517) que permitia monitorar a variação da corrente  $I$  em função do tempo para uma tensão  $V$  fixa aplicada, realizar curvas  $I \times V$ , etc. Cada sequência de medida poderia ser realizada somente a temperatura constante.

Podemos citar alguns problemas deste sistema para medidas em dispositivos altamente resistivos, os quais promoveram nossa motivação em modificá-lo. Como o dispositivo a ser medido se localizava na parte interna do tubo de quartzo por onde passa um fluxo de gás, certamente a temperatura na região próxima ao dispositivo era menor que na região fora do tubo onde se encontrava o termopar que realizava o monitoramento da tempera-

---

<sup>1</sup>Passante eléctrico: haste a qual é inserida em um recipiente fechado, posicionado o dispositivo na parte inserida no recipiente, possibilitando a obtenção de informações eléctricas do mesmo.

tura. A temperatura nominal fornecida pelo controlador de temperatura não refletia a temperatura real na região em que dispositivo se encontram. Outro inconveniente, era o posicionamento aleatório do dispositivo no passante eléctrico/suporte. Isto limitava a reprodutibilidade das medidas. O sistema também não possuía isolamento eléctrico, por isso, o ruído causado pela corrente eléctrica passando pelos resistores de aquecimento interferia significativamente no sinal de medida. Esse ruído era da ordem de  $\mu A$ , o que impossibilitava a medida de dispositivos muito resistivos. Assim, para a realização de medidas mais precisas e sistemáticas foram necessárias diversas modificações no aparato existente.

A primeira modificação feita foi a inclusão de um novo controlador de temperatura com interface para o controle remoto via computador. Desse modo, o controle de temperatura também pode ser feito via software, possibilitando o controle das taxas de aquecimento e resfriamento e a realização de rotinas elaboradas para medidas com vários patamares de temperatura. Outra melhoria realizada foi a diminuição do ruído eléctrico, revestindo-se o tubo de quartzo com uma tela metálica devidamente aterrada, desta forma isolando-se a região de medida. Na Figura 2.11 pode-se observar o controlador, o forno logo acima e em destaque observa-se a tela metálica fixada entre dois tubos de quartzo.

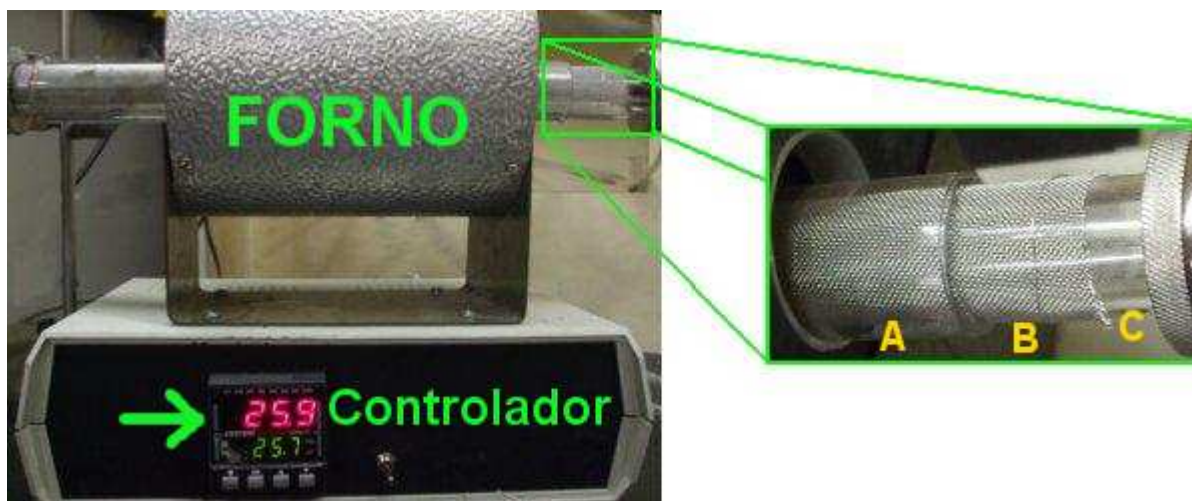


Figura 2.11: Forno com o controlador digital. Em destaque observa-se 3 partes; A: segunda parede de quartzo. B: tela metálica. C: tubo de quartzo.

A Figura 2.12 apresenta um esquema geral do sistema de medidas. O computador controla os dois MFCs, o forno e o eletrômetro. Os MFCs trabalham em conjunto de tal forma que o fluxo total inserido no tubo seja constante, ou seja, no caso do controle de dois gases, a soma dos fluxos sempre será igual a uma constante (previamente determinada). A

mistura dos gases é feita no início da linha, como mostra a Figura 2.12, percorrendo todo o sistema até a exaustão. Desta maneira, o momento da entrada e de saída de um gás teste será claramente notado na região interna do tubo. Além disso, pode-se observar na figura que o dispositivo é o primeiro a entrar em contato com o gás, reduzindo a possibilidade de que qualquer impureza que se encontre na haste do suporte seja arrastada e alcance o dispositivo.

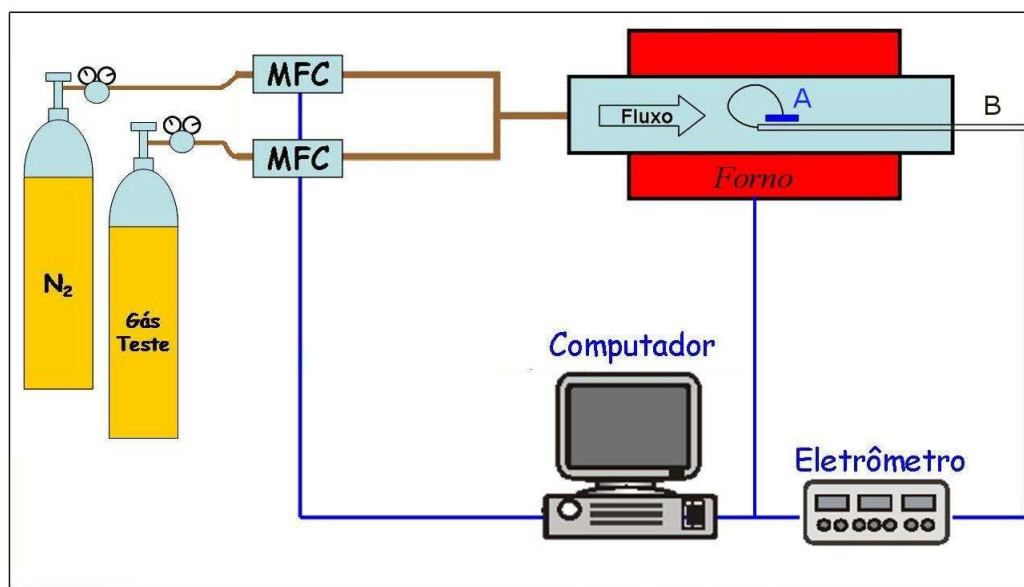


Figura 2.12: Esquema do sistema de medidas. O ítem A indica o dispositivo e o ítem B indica o passante elétrico.

Nosso sistema estava praticamente reconstituído com as novas melhorias, mas ainda faltava uma peça importante. Era necessário substituir o conjunto passante elétrico/suporte por um totalmente novo, que permitisse a fácil acomodação e troca dos dispositivos e mantivesse um baixíssimo nível de fugas. Como não tínhamos este passante e a aquisição de um talvez demorasse 6 meses, resolvemos construir uma peça que combinasse um passante elétrico com o suporte para medida no centro do tubo. Esta peça deveria atender a seguintes exigências básicas: ser mais resistiva que o material a ser medido (para evitar fugas de corrente), suportar temperaturas de até  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (para a realização de medidas de sensibilidade em uma ampla faixa de temperaturas), e isolar o tubo contra possíveis vazamentos de gás. Com base nestas exigências, resolvemos utilizar como haste do passante elétrico lâminas de vidro. O vidro foi escolhido por ser um material com resistividade elevada ( $\rho \sim 10^{13}\Omega \cdot \text{cm}$ ) e suportar temperaturas próximas de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Duas lâminas foram utilizadas na montagem da haste. Em uma delas foram feitos quatro canais por onde passam os fios, um em cada canal. Estes fios são prensados pela outra lâmina ficando

envolvidos pelo vidro. Em uma das extremidade da haste, foi colocada uma peça feita de um material refratário a base de  $MgO$  que serve como suporte a um porta-amostras, feito do mesmo material. Este material foi escolhido pelo mesmo motivo do vidro e por poder ser facilmente usinável e moldável antes da sua sinterização. A base contém quatro pontos que fazem o contato elétrico com os fios que passam pela haste até o passante. O porta-amostras, por sua vez, contém 4 pinos metálicos que se encaixam aos contatos da base. Dessa forma o porta-amostras pode ser facilmente removido da haste, permitindo a rápida troca de dispositivos, sem a alteração da estrutura principal do passante/suporte.

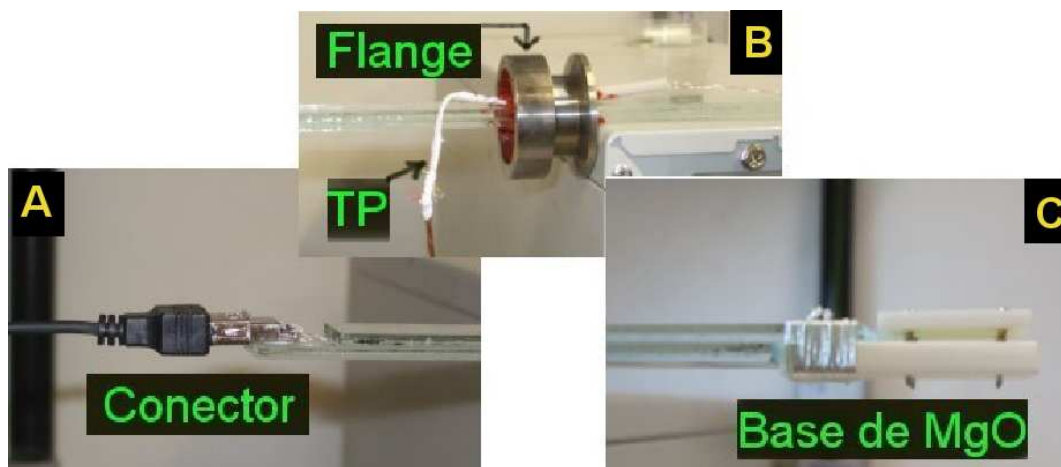


Figura 2.13: Fotos com detalhes do passante/suporte construído. A) Conector USB. B) Flange de vedação. C) Base e portaamostra de  $MgO$ .

Para se determinar a temperatura na região em torno da amostra, foi inserido um termopar na parte superior da base. Na outra extremidade, foi feita uma adaptação para uma conexão USB (Universal Serial Bus), que permite a ligação ao eletrômetro para coleta de dados. A resistência da haste completa é aproximadamente  $10^{12} \Omega$ , o que consideramos um valor razoável, uma vez que os dispositivos medidos apresentaram uma resistência de  $\sim 10^9 \Omega$ .

## 2.4.2 Medidas

Nesta seção será descrito o procedimento básico de como foram realizadas as medidas elétricas dos dispositivos estudados.

O sistema atual permite o fluxo de dois gases em conjunto. O chamado gás base  $N_2$  (gás inerte, usado para limpar a câmara e manter uma medida de base) e o gás teste (gás para o qual será medida a sensibilidade do dispositivo). A mistura é controlada pelos MFCs, que por sua vez obedecem aos comandos do software (LabView). Nas medidas, o

fluxo total foi mantido fixo para assegurar que a resistência do dispositivo não seja alterada pela variação total do fluxo. Sendo assim as alterações na resistência do dispositivo serão unicamente devido à mudanças na concentração do gás teste. Além disso, é possível adaptar o sistema para adicionar vapor de água ao sistema e assim controlar a umidade relativa na região da medida. Isto é feito utilizando-se um borbulhador ligado em série na tubulação do gás base, antes da mistura. A umidade relativa é medida através de um sensor posicionado na saída do tubo de quartzo.

O termopar posicionado debaixo da amostra fornece a temperatura dentro do forno, exatamente na região onde se encontra o dispositivo, então todas as referências à temperatura dizem respeito à temperatura real a qual o dispositivo estava submetido.

Todas as medidas foram feitas aplicando-se uma tensão fixa de 3 V. As medidas foram feitas em vários patamares de temperatura sendo que em cada patamar era realizada uma sequência de pulsos do fluxo do gás teste com diferentes concentrações. Assim, foi possível a investigação da dependência da sensibilidade do dispositivo em função da temperatura e da concentração.

A sensibilidade é definida como:

$$S \equiv \frac{I_{gt} - I_0}{I_0} \quad (2.1)$$

Onde  $I_0$  e  $I_{gt}$  são as correntes de base e de gás teste respectivamente. A corrente é coletada em medidas sob tensão fixa logo, se necessário, a resistência do dispositivo pode ser calculada facilmente,  $R = \frac{V}{i}$ . Sabendo-se o valor de R pode-se também estimar a condutividade do material levando-se em conta a geometria dos contatos interdigitados e a espessura do filme. resistividade, conforme o descrito pela equação 3.2.

$$\sigma = \rho^{-1} = N \left( R \cdot \frac{EL}{D} \right)^{-1} (\Omega \cdot cm)^{-1} \quad (2.2)$$

Onde R é a resistência média, E é a espessura do filme, L é o comprimento de cada dedo, D a separação entre os dedos e N o número de dedos dos contatos interdigitado (ver Fig. 3.8). Os valores utilizados utilizadas estão expostos na Tabela 2.

| Espessura [E (cm)] | Comprimento [L (cm)] | Distância [D (cm)] | Número [N] |
|--------------------|----------------------|--------------------|------------|
| $7 \times 10^{-3}$ | $28 \times 10^{-2}$  | $1 \times 10^{-2}$ | 14         |

Tabela 1: Tabela de constantes para o cálculo da condutividade

### 3 Resultados e Discussões

Antes de dar início a este capítulo, é importante informar que vários dispositivos foram fabricados e medidos, sendo que, muitas vezes para um mesmo dispositivo, uma certa medida foi repetida mais de uma vez. Apesar dos cuidados na confecção dos dispositivos, limitações experimentais impediram uma completa reprodutibilidade na dimensão dos filmes estudados bem como na geometria dos contatos e posição dos mesmos em relação ao filme. Além disso, com o tempo de manuseio, os filmes acabavam sendo levemente danificados. Portanto, dificilmente os dispositivos produzidos eram réplicas exatas. Por isso, o cuidado de realizar diversas medidas em diferentes dispositivos foi tomado, visando garantir que os resultados apresentados neste trabalho refletissem características comuns a todos os dispositivos fabricados e que portanto tais características pudessem ser atribuídas a propriedades intrínsecas do material estudado. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos, alguns deles se mostraram bem interessantes.

Começaremos mostrando um exemplo dos resultados brutos, isto é, do modo que são coletados durante as medidas elétricas. A Figura 3.1 apresenta um gráfico da corrente do dispositivo em função do tempo durante uma medida realizada a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O gás base  $N_2$  é sempre utilizado para “limpeza” da câmara antes de começarmos o experimento o qual tem início quando a corrente de base se apresenta relativamente estável. Quando o gás teste  $H_2$  é injetado na câmara, a corrente medida aumenta rapidamente e logo tende a saturação. O tempo de resposta<sup>1</sup> estimado é de cerca de 8 segundos. Já, quando o fluxo de  $H_2$  é cortado, a corrente volta para o valor base rapidamente. O mesmo comportamento é observado quando o pulso de fluxo de gás é repetido por mais duas vezes. Resultados análogos em relação a estabilidade e ao tempo de resposta dos dispositivos foram obtidos para temperaturas de medida até  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . As concentrações de  $H_2$  foram variadas na faixa de 100 a 5000 *ppm* e uma análise preliminar qualitativa destes resultados indica que o sensor de TNTs apresenta boa sensibilidade e estabilidade quanto à medidas de  $H_2$ , com um tempo de resposta da ordem de 8 – 9 segundos.

---

<sup>1</sup>O tempo de resposta foi definido como o tempo gasto até a corrente atingir 2/3 do valor máximo



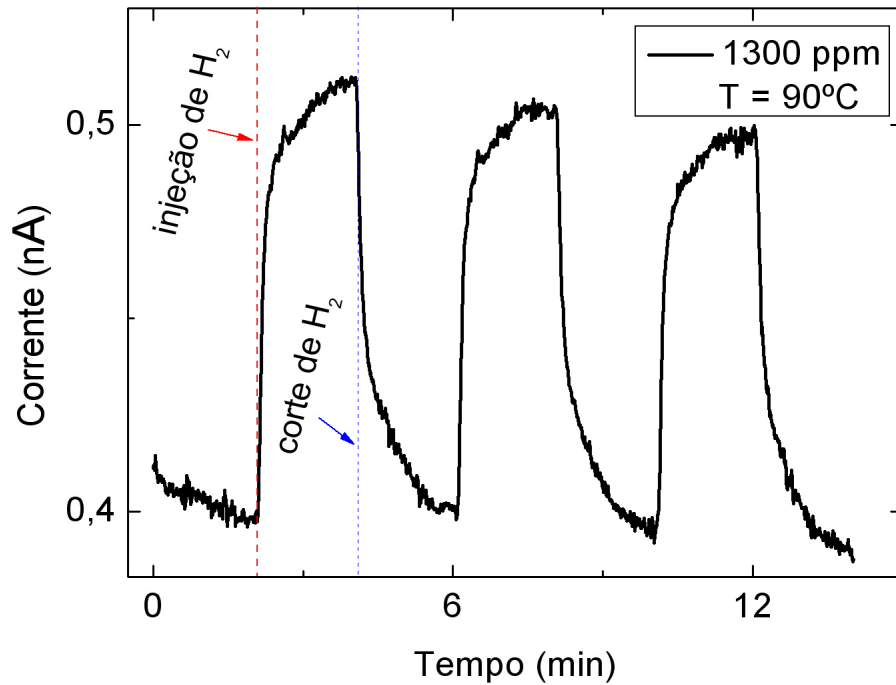
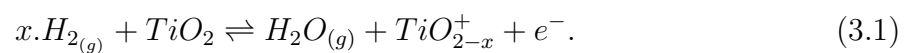


Figura 3.1: Gráfico da corrente em função do tempo em uma medida típica.

A resposta de aumento da corrente quando o  $H_2$  é introduzido pode ser facilmente explicada pelo fato do gás teste  $H_2$  ser redutor. Isto significa dizer que, quando moléculas de  $H_2$  são adsorvidas em uma estrutura do tipo-n  $Na_2Ti_3O_7$ , elas podem reagir com espécies previamente adsorvidas na superfície, como por exemplo, o oxigênio produzindo vapor d'água (que é liberado em forma de gás) e liberando elétrons para o material semiconductor, fazendo com que a corrente aumente [29], de forma similar ao discutido na seção 1.2 (Figura 1.3).

Outra possibilidade é que o  $H_2$  também pode reagir com átomos de oxigênio da estrutura do titanato em um processo de redução, gerando uma vacância de oxigênio e liberando um elétron, conforme descrito pela equação 3.2.



Tal tipo de reação é mais favorável em temperaturas mais altas e tende a ser menos reversível. De fato, observamos que se tratarmos os filmes de TNTs em temperaturas  $\geq 300$  °C por tempos longos na presença de  $H_2$ , a corrente base sofre um leve aumento e os filmes tendem a mudar de cor, passando de brancos para levemente acinzentados. Isto indica um aumento na presença de vacâncias de oxigênio na estrutura do material e por consequência aumento na densidade de portadores [42].

A partir dos dados semelhantes aos apresentados na Fig. 3.1 é possível calcular a sensibilidade ou a condutividade do dispositivo de acordo com as equações 2.1 e 2.2, respectivamente. Porém, como as medidas foram realizadas em diversas temperaturas a corrente de base muda consideravelmente caso a caso. Na maioria das análises, retiramos uma linha de base e calculamos a sensibilidade para comparação direta dos resultados obtidos. Como ilustração, a Figura 3.2 apresenta os resultados de uma sequência de pulsos com diferentes concentrações de  $H_2$ . Este tipo de medida foi utilizado para determinar a sensibilidade do dispositivo em função da concentração de gás teste a uma temperatura fixa. Neste caso, a temperatura selecionada foi de  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e obteve-se para a menor concentração de gás aplicada ( $100\text{ ppm}$ ) uma resposta de  $\sim 5\%$ .

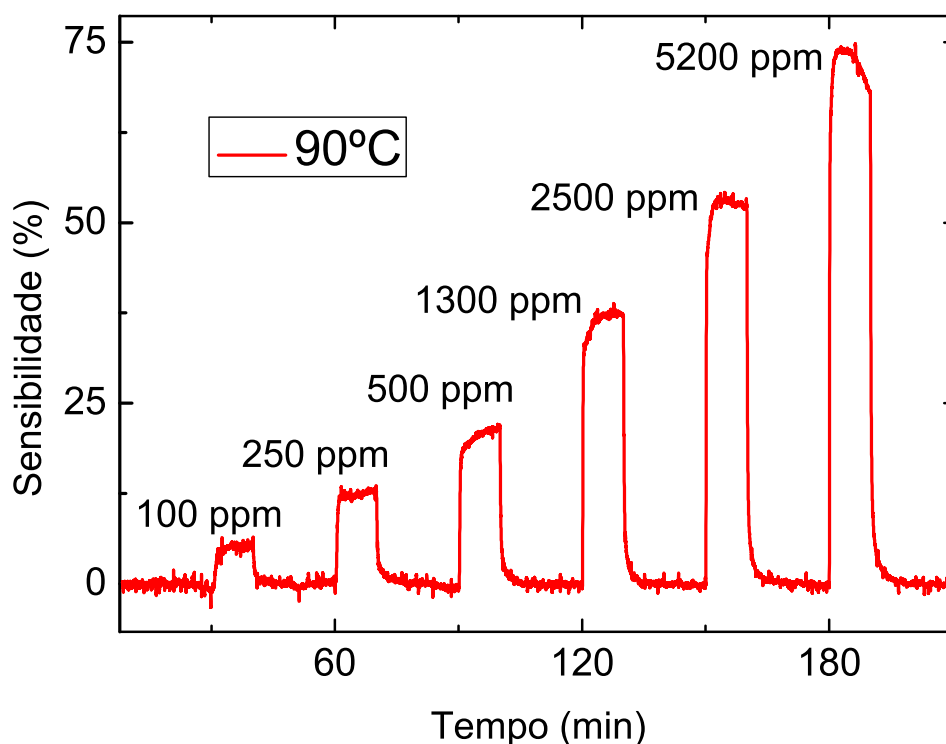


Figura 3.2: Sensibilidade em função do tempo. Mostra como o dispositivo responde para diferentes concentrações a uma temperatura constante.

Mas uma única medida não é suficiente para entender o comportamento do artefato em questão. Portanto, cada sequência de medida foi repetida para diversas temperaturas. Na Figura 3.3 é possível observar a dependência da resposta do sensor em função da concentração de gás para três temperaturas selecionadas. O sensor apresenta maior sensibilidade à temperatura ambiente ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), sendo que para a menor concentração de

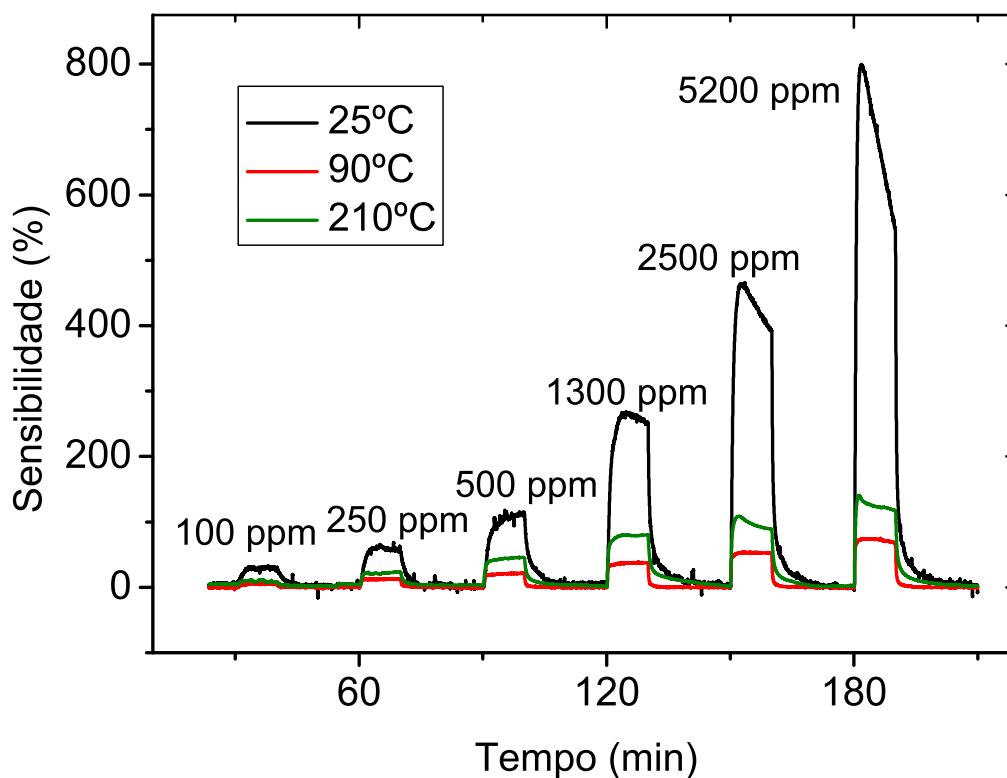


Figura 3.3: Sensibilidade em função do tempo. Sequência de pulsos com diferentes concentrações de gás para três temperaturas.

$H_2$  a qual o dispositivo foi submetido (100 ppm), sua resposta é um pouco maior que 30 %. Em todos experimentos realizados obtivemos sempre melhor resposta ao hidrogênio  $H_2$  na temperatura ambiente. Este é um resultado bem interessante se levarmos em consideração que a maioria dos sensores de gás feitos de óxidos semicondutores “ $SnO_2$ ”, tem a temperatura de operação acima de 200 °C [1, 31, 33].

A partir dos dados da Fig 3.3 pode-se construir um gráfico da sensibilidade em função da concentração de  $H_2$  para diferentes temperaturas, como o mostrado na Fig 3.4. Nele observa-se que a resposta do sensor é bastante linear para concentrações baixas (de 100 - 500 ppm). Esta região de resposta linear pode ser proposta como confiável no caso de uso deste protótipo como um equipamento comercial. Por outro lado, a resposta do sensor tende a saturar para altas concentrações de  $H_2$ . Esta saturação sugere que existe um limite máximo de sensibilidade para altas concentrações dependendo da temperatura a que se encontra o dispositivo. Com base nos resultados obtidos, a operação deste sensor para detecção de altas concentrações de  $H_2$  (> 5000 ppm) não seria indicada. No caso

de condições de temperatura ambiente ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) seria uma melhor opção, pois dispositivo se mostrou mais sensível e com uma maior faixa linear,  $\sim (100 - 2500\text{ ppm})$ , do que as demais temperaturas.

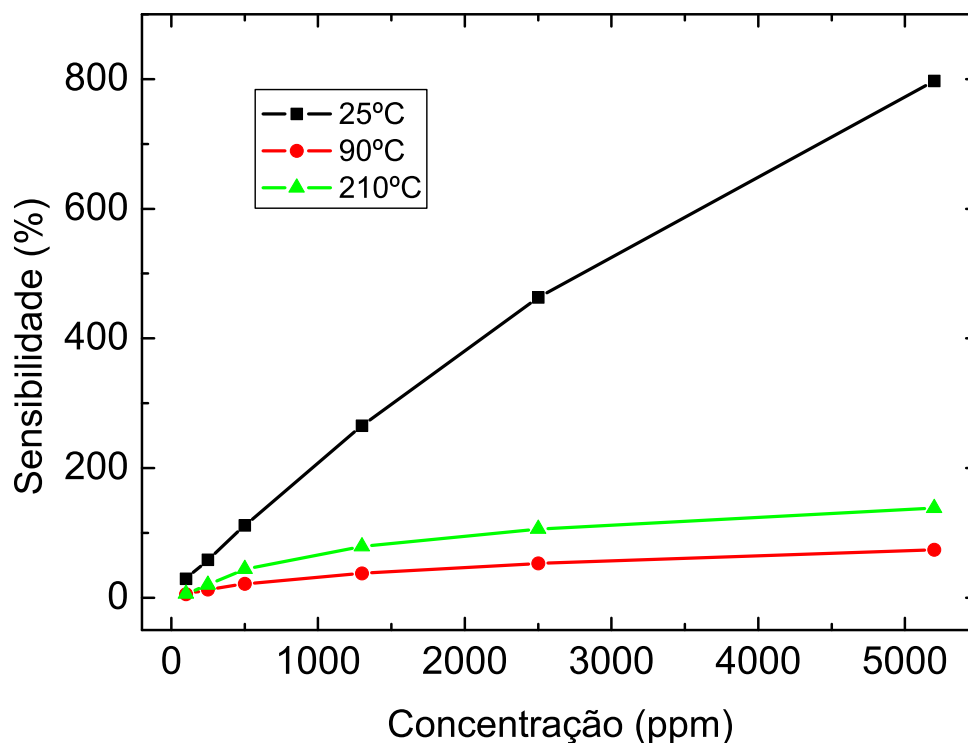


Figura 3.4: Sensibilidade em função da concentração de  $H_2$  para três temperaturas.

As Figuras 3.3 e 3.4 revelam também que a resposta do gás em função da temperatura para uma dada concentração de gás teste apresenta um comportamento no mínimo curioso. A sensibilidade tem seu maior valor a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e com o aumento da temperatura para  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  a mesma sofre uma queda acentuada. Porém ao se aumentar mais a temperatura, até  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a sensibilidade volta a subir. Com o intuito de investigar em mais detalhes este comportamento, o dispositivo foi medido à várias temperaturas aplicando-se uma concentração fixa de  $5000\text{ ppm}$  de gás teste. Como resultado, a Figura 3.5 apresenta a forma detalhada desta dependência. Observa-se um máximo nos valores de sensibilidade para baixas temperaturas e um outro máximo com menor intensidade é encontrado na faixa  $150-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Aqui vale ressaltar que em todos os dispositivos estudados, o comportamento mostrado na Fig. 3.5 se manteve, embora os valores de sensibilidade para baixas temperaturas ( $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) variassem significativamente, dependendo do ambiente em que

se encontrava anteriormente a amostra. Tais como ambiente com diferentes umidades.

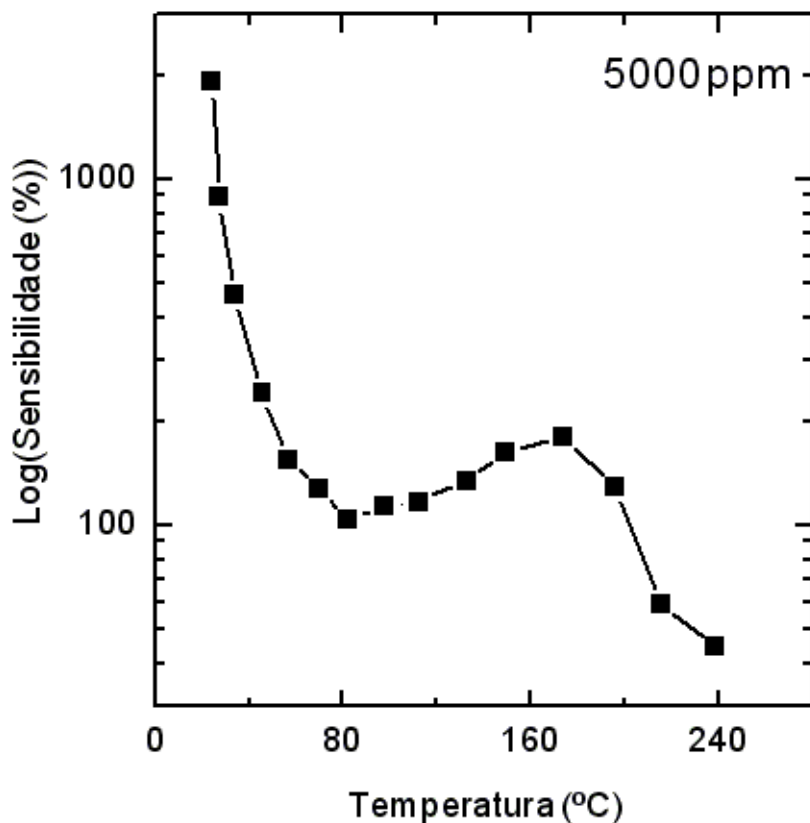


Figura 3.5: Sensibilidade em função da temperatura para uma única concentração de gás fixa 5000 ppm.

As causas deste comportamento ainda não são totalmente compreendidas por nós. É sabido que o tipo de interação entre espécies de gás adsorvidas e uma superfície depende da temperatura. Conforme discutido por Park e Akbar [43], para baixas temperaturas (em torno da temperatura ambiente) o tipo de interação preferencial é a adsorção física. Quando a temperatura é aumentada as espécies <sup>2</sup>fisissorvidas são removidas e a interação dominante torna-se a <sup>3</sup>quimissorção. Baseando-se nesse cenário, é razoável supor que para baixas temperaturas, o transporte elétrico nos TNTs e, por consequência, a resposta dos sensores sejam dominados por moléculas adsorvidas fisicamente na superfície dos TNTs. Podemos ir além e especular que, neste caso, esteja ocorrendo transporte do tipo protônico via moléculas de água presas à superfície (e/ou as camadas internas) dos tubos. Por outro lado, o comportamento à temperaturas mais altas pode ser atribuído a reações de

---

<sup>2</sup>adsorvidas fisicamente

<sup>3</sup>adsorvidas quimicamente

quimisorção como por exemplo as previamente descritas pelas equações 3.1 e 3.2. Assim, o máximo na sensibilidade para  $\sim 150-180$  °C corresponde a um comportamento mais típico dos sensores baseados em óxidos, conforme o discutido no capítulo 1.

Para tentar entender melhor o comportamento dos nossos dispositivos, resolvemos observar como a condutividade dos filmes variava com a temperatura. A Figura 3.6 apresenta um gráfico de Arrhenius da condutividade em função do inverso da temperatura para um dispositivo exposto a diferentes atmosferas. Inicialmente vamos analisar a condutividade dos filmes determinada em duas condições. A primeira corresponde ao filme exposto somente ao gás base  $N_2$  e a segunda corresponde ao filme exposto a uma mistura contendo uma concentração de 5000 ppm de  $H_2$ . As duas curvas são bastante semelhantes e em cada uma delas pode se observar dois regimes distintos.

Para temperaturas acima de 100 °C, é observado um regime onde o transporte é termicamente ativado. Através da análise das curvas, obtém-se um valor de  $\sim 0.56$  eV para a energia de ativação. Este regime pode ser atribuído à condução eletrônica e este valor de energia de ativação pode estar associado a estados de superfície, que servem como armadilha para o transporte eletrônico, ou a possíveis defeitos [5]. De fato, sabe-se que a mobilidade eletrônica em filmes porosos de  $TiO_2$  é associada a mecanismos de condução do tipo multi-armadilha e ou *hopping* [44]. Williams também propôs que para sensores baseados em filmes com grãos nanométricos (com diâmetro menor que o comprimento de Debye) a sensibilidade é controlada por estados de superfície [29].

Para temperaturas abaixo de 100 °C, a dependência do logaritmo da condutividade com o inverso da temperatura não é mais linear, o que sugere que deve haver uma mudança no regime dominante de condução. Como já foi discutido anteriormente, o transporte elétrico dos filmes em baixas temperaturas pode estar associado a presença de moléculas de água adsorvidas fisicamente nos TNTs. Para testar esta hipótese, decidimos medir a condutividade dos filmes em uma atmosfera úmida (cerca de 10000 ppm de vapor d'água, correspondendo a 40 % de umidade relativa a temperatura ambiente). Neste caso, observa-se na Fig. 3.6 que para altas temperaturas a resposta é análoga às outras condições mas para baixas temperatura a mudança no regime de condução é muito mais acentuada. Assim a condutividade dos filmes a temperatura ambiente em atmosfera úmida é cerca de 3 ordens de magnitude maior que para uma atmosfera inerte ( $N_2$ ). Este resultado veio a reforçar nossa hipótese, de que a condução neste caso é dominada por espécies adsorvidas fisicamente na superfície. Ou seja, a condução pode ocorrer não pelos TNTs, mas sim pelas moléculas de água impregnadas na superfície do filme. Por outro lado, foi observado

que a sensibilidade a  $H_2$  dos filmes de TNT em atmosfera úmida é muito menor do que em atmosfera seca. Isso indica que existe uma competição entre a adsorção das moléculas de  $H_2O$  e a interação das moléculas de  $H_2$  com a superfície dos TNTs.

Finalmente vale ressaltar que existem poucos trabalhos acerca do transporte elétrico dos nanotubos de titanato. A Fig. 3.7 apresenta resultados do trabalho de Thorne e colaboradores [5] que mediram a condutividade de pastilhas prensadas de TNT por impedância espectroscópica. É interessante notar que neste trabalho também foram observados dois regimes de condução, um atribuído ao transporte eletrônico com uma energia de ativação de  $\sim 0.57$  eV (na região II na Fig. 3.7) e outro atribuído a condução protônica para mais baixas temperaturas (na região I). Considerando que os materiais são os mesmos, embora as configurações e tipos de medidas sejam diferentes, o fato do valor da energia de ativação no regime de condução eletrônica ser praticamente o mesmo que o obtido neste trabalho, indica que este regime pode ser associado a uma característica intrínseca dos TNT. Por outro lado, a mudança aparente no regime de condução ocorre para temperaturas menores no nosso caso. Este fato pode ser atribuído a uma maior capacidade de retenção das moléculas da água nas pastilhas prensadas de TNT (no caso do trabalho referido) do que nos filmes de TNT por nós fabricados. A capacidade de condução protônica dos TNTs também foi demonstrada em outros trabalhos em medidas sob alta umidade relativa [36, 11].

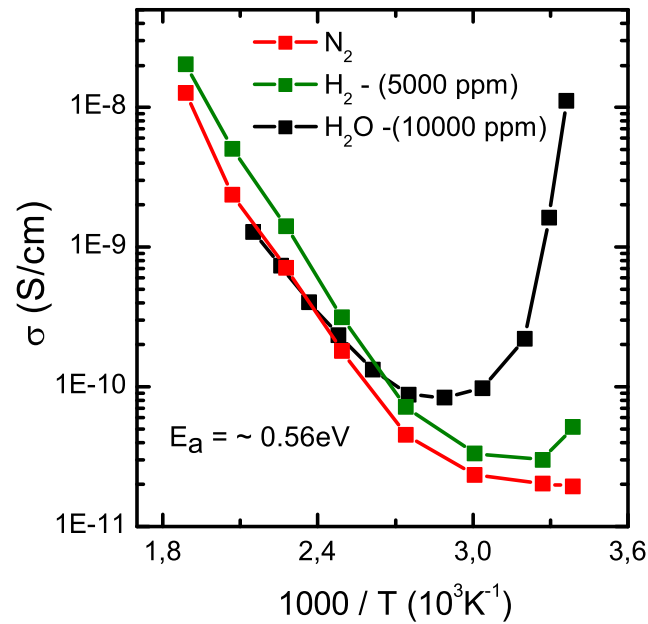


Figura 3.6: Gráfico de Arrhenius da condutividade dos filmes determinada sob três atmosferas diferentes. O dispositivo exposto somente ao gás base, exposto a 5000 ppm de  $H_2$  e exposto a 10000 ppm de água.

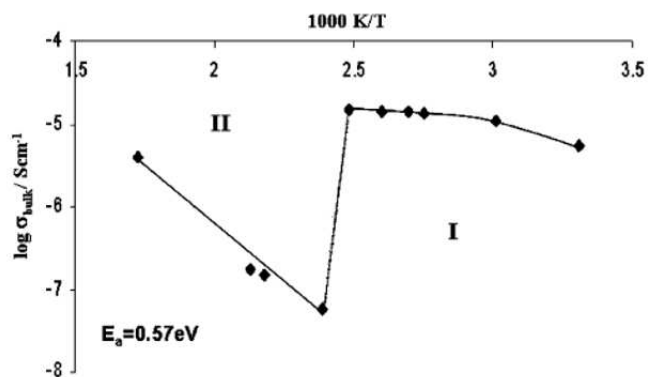


Figura 3.7: Gráfico de Arrhenius da condutividade de pastilhas de titanatos. Figura retirada da ref. [5]



## 4 Conclusões

Neste trabalho, nós descrevemos a preparação e caracterização de nanotubos de titanato (TNTs), bem como as etapas de manipulação necessárias para a montagem de um dispositivo que permitisse monitorar a presença de um gás. Em nosso caso o gás teste utilizado foi o hidrogênio,  $H_2$ . As medidas elétricas da resposta dos dispositivos foram obtidas a partir de um sistema de medidas que foi aprimorado neste trabalho, com melhorias como instalação de isolamento elétrico e de um novo passante elétrico. Tais melhorias permitiram sistematizar as medidas de propriedades elétricas do dispositivo em função da concentração de gás teste à temperaturas variadas.

Os dispositivos fabricados apresentaram boa sensibilidade, estabilidade e reprodutibilidade, indicando que este material pode ser bastante promissor nesta área de aplicação. Dentre os resultados apresentados, destaca-se a alta sensibilidade dos TNTs à temperatura ambiente  $\sim 25$  °C. Para a menor concentração de  $H_2$  testada (100 ppm), obteve-se uma variação de 20 % na resposta do sensor. Os resultados indicam que tais dispositivos devem ser sensíveis para concentração abaixo de 30 ppm.

A variação da sensibilidade em função da temperatura destes dispositivos também foi investigada. Constatamos que existem dois regimes de condução nos filmes de TNT. Para temperaturas abaixo de 100 °C, acredita-se que transporte é dominado por uma condução do tipo protônica devido à presença de moléculas de água, adsorvidas fisicamente na superfície dos TNTs. Já para temperaturas acima de 100 °C, as moléculas de água são removidas e o transporte dominante torna-se a condução eletrônica. Através da análise de um gráfico de Arrhenius foi possível se determinar a energia de ativação para a condução eletrônica, cujo valor é  $\sim 0.56$  eV. Acredita-se que este valor deve estar associado a estados de superfície.

## 4.1 Perspectivas

Existe uma grande quantidade de estudos que podem ser realizados como continuidade deste trabalho. Pode-se ampliar o estudo dos dispositivos como sensores, investigando-se a resposta dos mesmos em relação a presença de gases redutores como  $CO$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$  ou oxidantes como  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $NO_2$ . Pode-se investigar outras configurações para os dispositivos, como camadas mais finas de TNTs, ou até mesmo um dispositivo com apenas um nanotubo isolado. Pode-se também tentar dopar os TNTs com metais como platina  $Pt$ , paládio  $Pd$  ou nióbio  $Nb$  visando o aumento da sensibilidade do sensor [31, 3, 29]. Finalmente pode-se mudar o foco da aplicação, investigando a utilização dos TNTs em por exemplo transistores de efeito de campo, uma vez que já são utilizados nanofios de  $TiO_2$  neste segmento.

# Referências

- [1] O.Carp A.Reller, C.L.Huisman. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, **32**:33–177, 2004.
- [2] E.Morgado Jr. *Estudo de titanatos nanoestruturados obtidos por tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio alcalino*. Tese de Doutorado, D.Q. Pós Grad. UFRN, 2007.
- [3] N.Barsan U.Weimar. Conduction model of metal oxide gas sensors. *Journal of Electroceramics*, **7**:143–167, 2001.
- [4] E.Morgado Jr. M.A.S.de Abreu O.R.C.Praiva B.A.Marinkovic PaulaM.Jardim F.C.Rizzo, A.S.Araújo. A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. *Solid State Sciences*, **8**:888–900, 2006.
- [5] A.Thorne A.Kruth D.Tunstall J.T.S.Irvine, W.Zhou. Formation, structure, and stability of titanate nanotubes and their proton conductivity. *J. Phys. Chem. B*, **109**(12):5439–5444, 2005.
- [6] D.V.Bavykin J.M.Friendrich, Frank C. Walsh. Protonated titanates and  $\text{TiO}_2$  nanostructured materials: Synthesis, properties and applications. *Advanced Materials*, **18**:2807–2824, 2006.
- [7] A.P.Caricato S.Capone G.Ciccarella M.Martino R.Rella F.Romano J.Spadavecchia A.Taurino T.Tunno, D.Valerini.  $\text{TiO}_2$  nanoparticle thin film deposition by matrix assisted pulsed laser evaporation for sensing applications. *Applied Surface Science*, **253**:7937–7941, 2007.
- [8] S.C.Roy M.Paulose, C.A.Grimes. The effect of  $\text{TiO}_2$  nanotubes in the enhancement of blood clotting for the control of hemorrhage. *Biomaterials*, **28**:4667–4672, 2007.
- [9] M.Law J.Goldberger, P.Yang. Semiconductor nanowires and nanotubes. *Annual Review of Materials Research*, **34**:83–122, 2004.
- [10] J.M.Baik M.H.Kim C.Larson X.Chen S.Guo A.M.Wodtke, M.Moskovits. High-yield  $\text{TiO}_2$  nanowire synthesis and single nanowire field-effect transistor fabrication. *Applied Physics Letters*, **92**(242111), 2008.
- [11] M.Yamada M.Wei I.Honama, H.Zhou. One-dimensional proton conductor under high vapor pressure condition employing titanate nanotube. *Electrochemistry Communications*, **8**:1549–1552, 2006.
- [12] A.Kolmakov and M.Moskovits. Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures. *Annual Review of Materials Research*, **34**:151–180, 2004.

- [13] S.Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **354**:56–59, 1991.
- [14] O.K.Varghese D.Gong M.Paulose K.G.Ong, C.A.Grimes. Hydrogen sensing using titania nanotubes. *Sensors and Actuators B*, **93**:338–344, 2003.
- [15] G.Sivalingam K.Nagaveni M.S.Hedge, G.Madras. Photocatalytic degradation of various dyes combustion synthesized nano anatase  $\text{tio}_2$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, **45**:23–38, 2003.
- [16] I.Zhitomirsky. Cathodic electrosynthesis of titanium and ruthenium oxides. *Materials Letters*, **33**:305–310, 1998.
- [17] P.Hoyer. Formation of a titanium dioxide nanotube array. *Langmuir*, **12**(6):1411–1413, 1996.
- [18] T.Kasuga M.Hiramatsu A.Hoson K.Niihara, T.Sekino. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, **14**:3160–3163, 1998.
- [19] Y-F.Chen C-Y.Lee M-Y.Yeng, H-T.Chiu. Preparing titanium oxide with various morphologies. *Materials Chemistry and Physics*, **81**:39–44, 2003.
- [20] Z.-Y.Yuan B.-L.Su. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids and Surfaces A*, **241**:173–183, 2004.
- [21] L.Yu X.Zhang. Hydrothermal synthesis and characterization of vanadium oxide/titanate composite nanorods. *Materials Chemistry and Physics*, **87**:168–172, 2004.
- [22] P.Cevc-A.Jesih A.Gloter C.P.Ewels, D.A.P.Umek. Impact of structure and morphology on gas adsorption of titanate-based nanotubes and nanoribbons. *Chemistry of Materials*, **17**:5945–5950, 2005.
- [23] X.Sun Y.Li. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. *Chemistry:A European Journal*, (10).
- [24] M.Wang D.J.Guo, H.L.Li. High activity of novel pd/ $\text{tio}_2$  nanotube catalysts for methanol electro-oxidation. *Journal of Solid State Chemistry*, **178**:1996–2000, 2005.
- [25] J.Yang-Z.Jin X.Wang-W.Li J.Zhang-S.Zhang X.Guo, Z.Zhang. Study on composition, structure and formation process of nanotube. *Dalton Transactions*, **20**:3898–3901, 2003.
- [26] W.Wang-O.K.Varghese C.A.Grimes, M.Paulose. A study on the growth and structure of titania nanotubes. *Journal of Materials Research*, **19**(2):417–422, 2004.
- [27] J.Li-Z.Zhou L.Zhu K.Xu, H.Tang. Salt effects on crystallization of titanate and the tailoring of its nanostructures. *J. Phys. Chem. C*, **111**:16768–16773, 2007.
- [28] Vladimir M. Aroutiounian. Hydrogen detectors. *Int. Scientific Journal Altern Energy and Ecology.*, **3**:21–31, 2005.
- [29] D.E.Williams. Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors. *Sensors and Actuators B*, **57**, 1999.

- [30] Noboru Yamazoe. Toward innovations of gas sensors technology. *Sensors and Actuators B*, **108**:2–14, 2005.
- [31] M.J.Madou S.R.Morrison. *Chemical Sensing with Solid State Devices*. ACACEMID PRESS, INC.(LONDON)LTD., 1nd. edition, 1989.
- [32] Peter Atkins Julio de Paula. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 8nd edition.
- [33] Vladimir Aroutiounian. Metal oxide hydrogen, oxygen, and carbon monoxide sensors for hydrogen setups and cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**:1145–1158, 2007.
- [34] B.S.Archanjo G.V.Silveira A.B.Goncalves-D.C.B.Alves A.S.Ferlauto. R.G.Lacerda, B.R.A.Neves. Fabrication of gas nanosensors and microsensors via local anodic oxidation. *Langmuir*, **25**(1):602–605, 2009.
- [35] T.Kasuga M.Hiramatsu A.Hoson K.Niihara, T.Sekino. Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Advanced Materials*, **11**:1307–1311, 1999.
- [36] T.Kasuga. Formation of titanium oxide nanobubes using chemical treatments and their characteristic properties. *Thin Solid Films*, **496**:141–145, 2006.
- [37] E.Morgado Jr. M.A.S.de Abreu G.T.Moure-B.A.Marinkovic P.M.Jardim, A.S.Araújo. Characterization of nanostructured titanates obtained by alkali treatment of tio2-anatases with distinct cristal sizes. *Chem. Mater*, **19**:665–676, 2007.
- [38] J.X.Zhang Q.L.Lin K.H.Zuo, D.L.Jiang. Forming nanometer tio2 sheets by nonaqueous tape casting. *Ceramics International*, **33**(80):477–481, 2007.
- [39] J.Li X.Yang B.Chi NingWang, HongLin. Eletrophoretic deposition and property of titania nanotubes films. *Thin Solid Films*, **496**:649–652, 2006.
- [40] L.Weisensel P.Greil Z.Jingxian, J.Dongliang. Binary sovent mixture for tape casting of tio2 sheets. *J. of the European Ceramic Society*, **24**:147–155, 2004.
- [41] Sambadam Anandan\*. Viologen impregnated pvdf with tio2 nanofiller as a solid polymer eletrolyte for dye-sensitized solar cells. *Current Appl. Physics*, **8**:99–103, 2008.
- [42] F.D.Brandão K.W.H.Krambrock. *Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO2*. Dissertação de Mestrado, D.F. Pós Grad. UFMG, 2008.
- [43] C.O.Park S.A.Akbar. Ceramics for chemical sensing. *Journal of Materials Science*, **38**:4611–4637, 2003.
- [44] T.Dittrich J.Weidmann V.Y.Timoshenko A.A.Petrov F.Koch M.G.Lisachenko E.Lebedev. Thermal activation of the electronic transport in porous titanium dioxides. *Materials Science and Engineering B*, **69**:489–493, 2000.

## APÊNDICE A – Instrumentação

### A.1 Montagem do Forno

Neste apêndice vamos mostrar de forma simplificada a estrutura esquematizada do forno que construímos e utilizamos em nosso trabalho.

O material que utilizamos para sua formação está listado abaixo:

| MATERIAL                          | QUANTIDADES | MATERIAL      | QUANTIDADES |
|-----------------------------------|-------------|---------------|-------------|
| Controlador de temperatura        | 1 CPM45     | Refratário    | 1           |
| Relé de estado Sólido             | 1           | O-ring        | 2           |
| Resistência ( $\sim 418 \Omega$ ) | 1           | Fusível       | 1           |
| Tubos de quartzo                  | 2           | Tela metálica | 1           |
| Conector KF25                     | 2           | -             | -           |

Tabela 2: Tabela de materiais que foram utilizados na fabricação do forno

Um esquema simples do circuito do forno é mostrado na Fig. A1. O relé de estado sólido é ligado ao controlador de temperatura, o qual gerencia a passagem da corrente para as resistências do forno. Utilizamos um fusível de 4A como protetor do circuito.

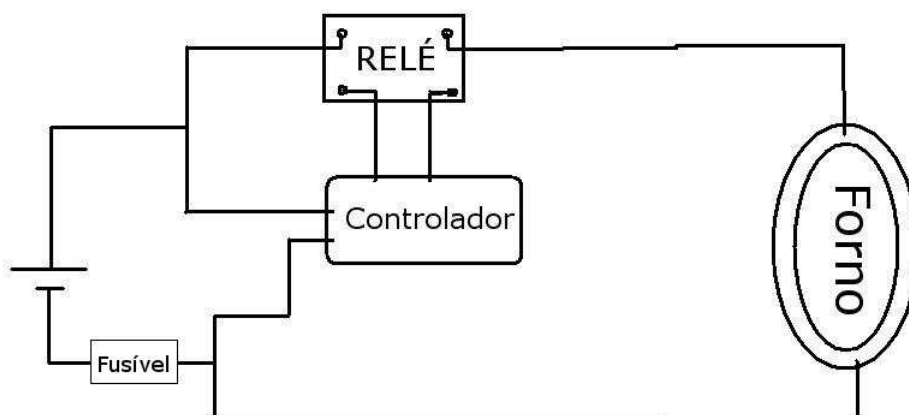


Figura A.1: Esquema simplificado do circuito controlador do forno.

Utilizamos o controlador de temperatura CPM45 da COMTEMP, o qual contém várias funcionalidades, como a possibilidade de se fixar a taxa de aquecimento, e 31 passos

(programas). Assim uma rotina completa de medidas em várias temperaturas pode ser previamente fixada, manualmente ou de forma remota, atendendo às nossas necessidades.

O forno foi configurado em uma geometria de um cilindro oco, com paredes revestidas por um material refratário. Na parte interna do refratário foram colocadas as resistências de aquecimento. O diâmetro da parte central foi ajustado para permitir a passagem de um tubo de quartzo. Decidimos colocar 2 tubos, um de 3 *cm* e um de 2.5 *cm* de diâmetro. Entre os tubos foi colocada uma malha de aço para que funcione como uma gaiola de Faraday, como mostra a Fig. 2.11, reduzindo assim boa parte dos ruídos elétricos, como os causados pela indução das resistências por exemplo.

## APÊNDICE B – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos Dispositivos

A seguir apresentamos mais imagens de MEV que permitem uma visão geral dos dispositivos produzidos

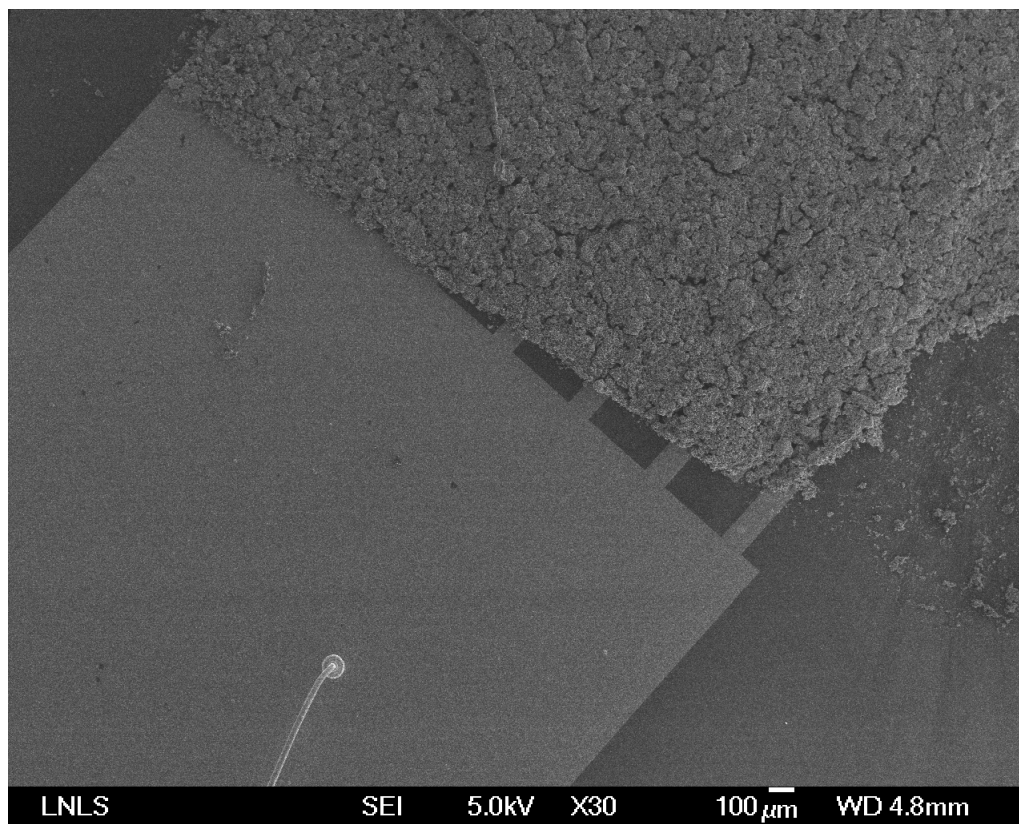


Figura B.1: Imagem do dispositivo com um aumento de 30 vezes. Na parte inferior temos o contato de ouro e pode-se ver a solda de ouro (bem abaixo da figura) feita com o fio de ouro. Na parte superior temos o interdigitado com o filme de TNTs por cima



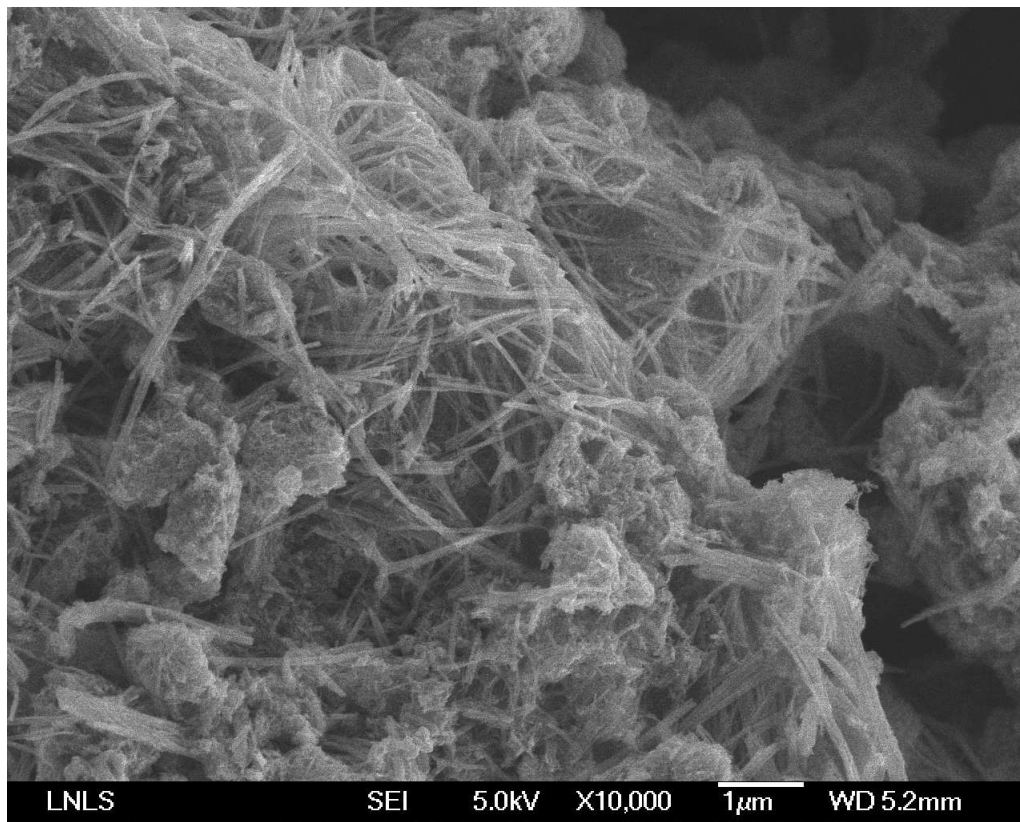


Figura B.2: Imagem do mesmo dispositivo com um aumento de 10000 vezes.