

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

DANILO FERNANDES DA SILVA

Síntese e caracterização de nano e microfios de óxidos metálicos semicondutores

Guaratinguetá

2017

Danilo Fernandes da Silva

Síntese e caracterização de nano e microfios de óxidos metálicos semicondutores

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Física - Bacharelado da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Física - Bacharelado .

Orientador: Prof^ª Dr^ª Olivia Maria Berengue

Guaratinguetá

2017

S586s	Silva, Danilo Fernandes da Síntese e caracterização de nano e microfios de óxidos metálicos semicondutores / Danilo Fernandes da Silva – Guaratinguetá, 2018. 70 f.: il. Bibliografia: f. 67-70 Trabalho de Graduação em Física – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018. Orientador: Prof^a. Dr^a. Olivia Maria Berengue 1. Antimônio. 2. Nanofios. 3. Filmes semicondutores I. Título CDU 546.86
-------	---

Pâmella Benevides Gonçalves
Bibliotecária/CRB-8/9203

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

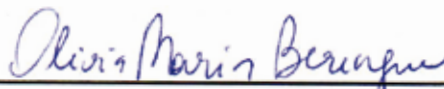
DANILO FERNANDES DA SILVA

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE DO
REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE "GRADUANDO EM FÍSICA -
BACHARELADO "

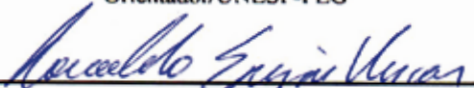
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE GRADUAÇÃO EM
FÍSICA - BACHARELADO

Prof Dr. MARCO AURÉLIO ALVARENGA MONTEIRO
Coordenador

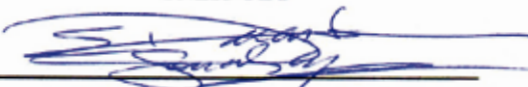
BANCA EXAMINADORA:



Profª Drª Olivia Maria Berengue
Orientador/UNESP-FEG



Prof Dr. Ronaldo Spezia Nunes
UNESP-FEG



Prof Dr. Eduardo Gonçalves Ciapina
UNESP-FEG

Dezembro , 2017

Guaratinguetá

2017

DADOS CURRICULARES

DANILO FERNANDES DA SILVA

NASCIMENTO 28/08/1992 - São Bernardo do Campo / SP

FILIAÇÃO João Bosco da Silva
Lúcia Helena Fernandes da Silva

2014 / 2017 Bacharelado em Física
Universidade Estadual Paulista - UNESP

2011 / 2013 Bacharelado em Física
Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI
(Não Concluído)

2007 / 2009 Técnico em Mecânica Industrial - Colégio
Técnico Industrial de Guaratinguetá
Instituição de Ensino

Dedico este trabalho à minha família que aos olhos de muitos parece incompleta porém aos meus está sempre preenchida.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer inicialmente ao meu pai, João Bosco, por todo tipo de apoio que ele me forneceu, muitas vezes me cobrando, mas sempre buscando meu melhor desempenho. Mesmo que minhas escolhas não tenham sido conforme as que ele tivesse planejado, ou muitas vezes existiu uma distância invisível entre nós, sempre notei sua presença me acompanhando em momentos de dificuldade. O aprendizado mais frequente que carrego das frases que ele me dizia achando que eu não iria escutar é "*a gente precisa acreditar, ter fé*", independente do que fé signifique para cada um.

Também gostaria de agradecer minha irmã, Déborah, que durante minha graduação se tornou alguém muito importante para mim. Acredito que somente agora resgatamos a ligação que tínhamos quando mais novos e a partir de então poderemos seguir lado a lado nossas vidas procurando sempre o melhor para nós e nossa família. Cada dia que passa mais eu dou valor à palavra irmandade.

Das pessoas que passaram por minha vida durante a graduação, gostaria de agradecer especialmente à Ravena. Nos conhecemos logo que vim para UNESP e sua companhia durante as aulas ou estudos fora da faculdade foram essenciais. Você me ajudou, mesmo sem saber, a não desistir.

Gostaria de agradecer a duas pessoas essenciais principalmente no fim dessa jornada de graduação: em primeiro lugar, a Prof^a Dr^a Olivia que me orientou desde que iniciei os estudos na UNESP. Lembro-me até hoje quando no fim de uma palestra sobre nanotecnologia, perguntei sobre a disponibilidade de me tornar um aluno de iniciação científica sob orientação dela e a partir deste dia começamos a trabalhar juntos o que me faz eternamente grato, afinal acompanhei a ideia da criação de um laboratório voltado para crescimento de cristais e essa ideia se tornou realidade com minha ajuda - onde parte dela só existiu porque passamos um final de ano colocando a mão na massa (corrida). E por fim, a Rosana que foi uma presença absurdamente importante desde o primeiro momento que tivemos contato. Logo quando ela chegou, fizemos uma visita aos microscópios óticos do departamento de materiais e comecei a aprender de perto informações e detalhes importantíssimos, além de ser uma ótima companheira de congressos.

A participação direta e indireta de todas as pessoas aqui listadas foi a base que, mesmo em momentos de dificuldade, me ajudou e me instigou a continuar até finalmente transformar todo esforço desses anos em um trabalho de graduação que será aqui apresentado.

Este trabalho contou com o apoio da seguinte entidade:

FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

“Stay gold, Ponyboy...Stay gold”
(S.E. Hinton)

RESUMO

Este trabalho foi motivado pelo estudo e produção de nano e microestruturas unidirecionais de óxido de antimônio (Sb_2O_3) buscando a definição de uma rota termodinâmica (que tem parâmetros termodinâmicos - temperatura, fluxo de gás de arraste, ... - como variáveis de controle da rota) para síntese reprodutível desses nano e microfios junto ao método de redução carbotérmica. Para análise das estruturas obtidas foram utilizadas técnicas de caracterização estrutural tais como Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV-EC), Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), Espectroscopia Raman e Termogravimetria. A partir do estudo das caracterizações das amostras obtidas foi possível criar rotas de síntese que reproduziram fios de Sb_2O_3 da ordem de micrometros de largura e comprimento, apresentando transparência ótica à luz visível, com geometrias de fase ortorrômbica e cúbica, confirmando os modos Raman ativos presentes na literatura, a menos de uma amostra que apresenta quebra de regras de seleção possivelmente associados a defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio).

PALAVRAS-CHAVE: Sb_2O_3 . Nanofitas semicondutoras. Crescimento vapor-sólido (VS). Redução carbotérmica.

ABSTRACT

This work was motivated by the production and study of unidirectional nano and microstructures of antimony oxide (Sb_2O_3) trying to set a thermodynamic route for a replicable synthesis of these nano and microwires associated with carbothermic reduction technique. For the analysis of these obtained structures structural characterization techniques were applied such as optical microscocopy, FEG-SEM, XRD, EDS, Raman Spectroscopy and Thermogravimetric analysis. From the study of these characterizations of the obtained samples it was possible to set routes that replicated Sb_2O_3 wires with width and length with sizes around micrometers, presenting optical transparency to the visible light, with cubic and orthorhombic phase geometry, confirming the Raman active modes shown in the bibliography, except one sample that shows a breakdown of Raman selection rule possibly associated with structural defects (oxygen vacancies).

KEYWORDS: Sb_2O_3 . Semiconductor nanobelts. Vapor-solid growth (VS). Carbothermical reduction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Estrutura Cristalina das diferentes fases do Sb_2O_3	17
Figura 2	Estruturas Cristalinas das fases $\alpha - Sb_2O_4$ e $\beta - Sb_2O_4$	18
Figura 3	Diagrama de fases do par $Sb - O$ em $850\ K$	19
Figura 4	Diagrama de Fases da Água. A linha pontilhada horizontal indica a pressão de $1\ atm$ e a vertical a temperatura de $20^\circ C$. O ponto triplo está representado por um círculo cheio e o ponto crítico por um círculo vazio	21
Figura 5	Diagrama de fases de um sistema binário arbitrário $A - B$. As letras α e β denominam fases sólidas distintas.	22
Figura 6	Gráfico de $s \times T$ mostrando descontinuidade da derivada de primeira ordem da função g	24
Figura 7	Descrição visual das supersaturações relevantes no sistema de fases S, C e K.	27
Figura 8	Variação das energias superficial, volumétrica e total em função do raio do núcleo	28
Figura 9	Curvas esquemáticas da energia livre em função do raio do núcleo para duas temperaturas diferentes. A variação na energia de ativação (ΔG^*) e o raio crítico do núcleo (r^*) estão indicados para cada temperatura	30
Figura 10	Nucleação heterogênea de um sólido a partir de um líquido. As energias interfaciais sólido-superfície (γ_{ST}), sólido-líquido (γ_{SL}) e líquido-superfície (γ_{IL}) estão representadas por meio de vetores. O ângulo de molhabilidade (θ) também está mostrado	31
Figura 11	Relação entre os valores de energia crítica homogênea e heterogênea	32
Figura 12	Representação esquemática da variação do ângulo de molhabilidade θ	32
Figura 13	Regiões de crescimento de acordo com a energia superficial	33
Figura 14	Representação esquemática do crescimento VLS	34
Figura 15	Dispositivo de Moagem desenvolvido pela equipe do LCCTnano	36
Figura 16	Gradiente de Temperatura do Forno	37
Figura 17	Montagem do Forno	37
Quadro 1	Parâmetros da Síntese 0	38
Quadro 2	Parâmetros da Síntese 1	39
Quadro 3	Parâmetros da Síntese 2	39
Quadro 4	Parâmetros da Síntese 3	39
Quadro 5	Parâmetros da Síntese 4	40
Quadro 6	Parâmetros da Síntese 5	40
Quadro 7	Parâmetros da Síntese 6	40
Figura 18	Montagem esquemática da posição dos substratos de Si dispostos no interior do cadinho	40

Quadro 8	Parâmetros da Síntese 7	41
Quadro 9	Posição dos substratos de Si no interior do cadinho. Medidas tomadas a partir de uma das extremidades do recipiente	41
Quadro 10	Parâmetros da Síntese 8	41
Quadro 11	Posição das pastilhas de $Sb_2O_3 + C$ da síntese 8. Medidas tomadas a partir de uma das extremidades do recipiente	42
Figura 19	Definição de regiões para estudo das amostras conforme posição de crescimento	42
Figura 20	Ilustração esquemática do dispositivo de compressão dos pós em pastilhas. O processo consiste em colocar o pó de $Sb_2O_3 + C$ no furo indicado e através do aperto de um parafuso allen neste furo, ocorria a compressão do pó. O dispositivo foi feito de aço inox para que não gerasse cavacos ou resíduos durante o processo evitando a contaminação das pastilhas	42
Figura 21	Transições entre estados vibracionais que caracterizam os espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Raman Anti-Stokes	44
Figura 22	Ilustração esquemática para medições paralela e perpendicular ao feixe de incidência do espectrômetro Raman	45
Figura 23	Diferença do caminho ótico numa rede cristalina unidirecional de distância a .	46
Figura 24	Representação da diferença de caminho ótico entre os planos cristalinos .	47
Figura 25	Ilustração esquemática da montagem do espectrômetro de raios-x por dispersão em energia	48
Figura 26	Ilustração esquemática da montagem da MEV	49
Figura 27	Montagem da Análise Termogravimétrica	50
Figura 28	Análise termogravimétrica do precursor $Sb_2O_3 + C$ (95 : 5 em massa) . .	51
Figura 29	Fios e fibras de dimensão micrométrica apresentando partículas acopladas por seu comprimento	52
Figura 30	Amostras tipo fibra. Houve a redução na dimensão da secção transversal das amostras, mas ainda com baixo rendimento e pouco comprimento . .	53
Figura 31	Micropartículas de geometrias bem definidas	54
Figura 32		54
Figura 33	Difração de Raios-X das amostras coletadas na síntese 3	55
Figura 34	Difração de Raios-X de amostra da síntese 4 com índices dos planos de crescimento	56
Figura 35	Espectro Raman das amostras coletadas da síntese 4	56
Figura 36	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia mostrando a relação em massa de $Sb : O$	57
Figura 37	Difração de Raios-X de amostra da síntese 5 com índices dos planos de crescimento	58
Figura 38	Espectro Raman das amostras coletadas da síntese 5	58

Figura 39	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia da amostra mostrando a relação em massa de $Sb : O$. À esquerda podemos observar a região analisada, com secção transversal circular, definidos micro-bastões (<i>micro-rods</i>)	59
Figura 40	Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras da síntese 6. A formação desses cristais parece indicar um empilhamento de menores partículas, buscando haver o crescimento unidirecional de uma forma não-homogênea.	60
Figura 41	Difração de Raios-X das amostras da síntese 6	60
Figura 42	Espectroscopia Raman das amostras da síntese 6. Imagens da orientação da amostra estão presentes no lado superior direito ilustrando o método explicado em 3.2.1.2	61
Figura 43	Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras da síntese 7	62
Figura 44	Difração de Raios-X das amostras da síntese 7	63
Figura 45	Síntese 7	63
Figura 46	Microscopia Eletrônica de Varredura apresentando um grande número de fios, comparado às sínteses anteriores	64
Figura 47	EDS das amostras da síntese 8, realizadas em duas regiões diferentes do material coletado	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

0D	zero-dimensional
1D	unidimensional
TCO	<i>Transparent Conductive Oxides</i>
LED	Dispositivo emissor de luz
VS	Vapor-Sólido
VLS	Vapor-Líquido-Sólido
EDS	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia
DRX	Difração de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-EC	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo
TG	Termogravimetria

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	MOTIVAÇÃO	16
1.2	TRIÓXIDO DE ANTIMÔNIO (Sb_2O_3)	17
1.2.1	Sb_2O_3 Nanoestruturado	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	TRANSIÇÕES DE FASE DE PRIMEIRA ORDEM	20
2.2	TEORIA DE NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA	24
2.2.1	Nucleação Homogênea	24
2.2.1.1	Análise dos Potenciais Químicos	25
2.2.1.2	Análise da Energia Livre de Gibbs para Formação de um Núcleo	27
2.2.2	Nucleação Heterogênea	30
2.3	CRESCIMENTO UNIDIRECIONAL	32
2.3.1	Processo Vapor-Líquido-Sólido (VLS)	33
2.3.2	Processo Vapor-Sólido (VS)	33
2.3.3	Redução Carbotérmica	34
3	METODOLOGIA	36
3.1	ROTA TERMODINÂMICA	36
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	43
3.2.1	Espectroscopia Raman	43
3.2.1.1	Efeito Raman	43
3.2.1.2	Configurações Experimentais para Espectroscopia Raman em Duas Polarizações	45
3.2.2	Difração de Raios-X (DRX)	46
3.2.2.1	Formulação de Von Loue e Bragg para a Difração de Raios-X por um cristal	46
3.2.3	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X	48
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC)	50
3.2.6	Termogravimetria (TG)	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1	Análise Termogravimétrica	51
4.2	SÍNTESE 1	52
4.3	SÍNTESE 2	52
4.4	SÍNTESE 3	54
4.5	SÍNTESE 4	55

4.6	SÍNTESE 5	57
4.7	SÍNTESE 6	59
4.8	SÍNTESE 7	61
4.9	SÍNTESE 8	64
5	CONCLUSÃO	66
	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

Existe um crescente interesse em se estudar sistemas de baixa dimensionalidade tais como os nanoclusters zero-dimensionais ($0D$) e nanofios unidimensionais ($1D$) a fim de possibilitar a manipulação das propriedades óticas e eletrônicas através do controle do seu tamanho físico, composição e estrutura cristalina. Um dos desafios atuais para o futuro da nanoeletrônica é produzir materiais de alta qualidade cristalina com controle de tamanho, para o desenvolvimento de dispositivos baseados em uma única nanoestrutura (IMRY, 1997; WAGNER, 1964; PAN; DAI; WANG, 2001; ORLANDI et al., 2005).

Grande atenção tem sido dada a nanofios de óxidos condutores transparentes (TCO's - *Transparent Conductive Oxides*) de *gap* de energia largo tais como o ITO (In_2O_3 dopado com estanho) (APPELL, 2002), In_2O_3 (DUAN; LIEBER, 2000), SnO_2 (FRANCESCHI et al., 2003) e ZnO (DUAN et al., 2001) que apresentam uma série de vantagens em relação a outros materiais normalmente usados para a fabricação de dispositivos: são maleáveis, podem ser facilmente funcionalizados com moléculas biológicas ou químicas para aplicações médicas e de sensoriamento, seu *gap* de energia largo e baixa dimensionalidade permite a miniaturização de fontes emissoras de luz como os LED's e *lasers*, sua transparência ótica e condutividade elétrica permite aplicações em células solares, e ainda, podem ser usados como sensores de gases já que a sua área superficial é muito grande, o que permite a transferência de elétrons entre moléculas gasosas e a superfície dos nanofios. Além disso, são sintetizados a baixo custo se comparado com aqueles nanofios sintetizados por técnicas como a epitaxia de feixes moleculares.

Os processos de condução em nanofios semicondutores é um tópico de grande interesse já que estes possuem seções transversais próximas de dimensões moleculares o que pressupõe que o transporte eletrônico nestas estruturas será dominado por processos quânticos. O problema se torna mais complicado quando se considera contribuições de processos de espalhamento com as interfaces e com defeitos ou impurezas: pode-se observar um coeficiente negativo de temperatura para a resistividade, indicando possíveis processos de localização/interação de cargas (CHIQUITO et al., 2007).

É importante ressaltar que existem algumas dificuldades para a produção e desenvolvimento de dispositivos com tais nanofios: reprodutibilidade no processo síntese, implementação de contatos elétricos para o posterior desenvolvimento de um dispositivo, dentre outras.

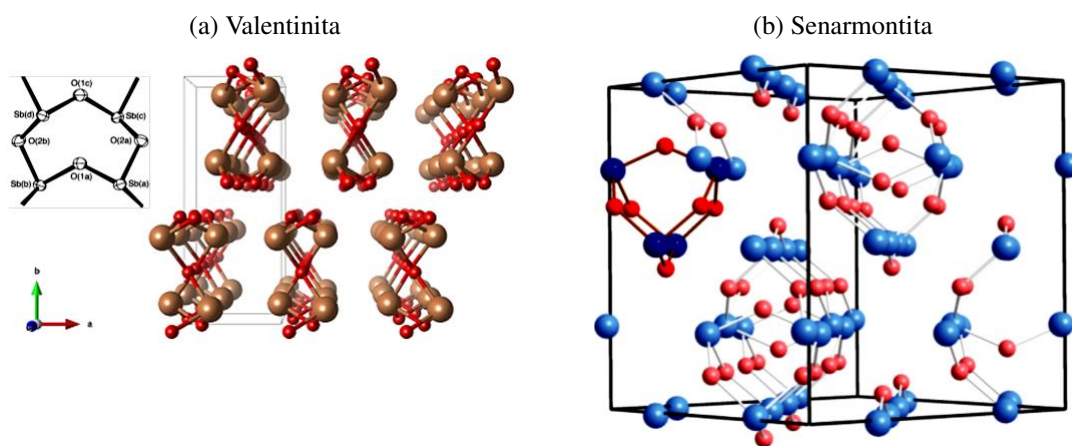
Pelo exposto acima, pode-se ver que os nanofios são sistemas bastante versáteis mas que ainda necessitam de grandes esforços científicos e tecnológicos para vencer as atuais barreiras à sua utilização.

1.2 TRIÓXIDO DE ANTIMÔNIO (Sb_2O_3)

O trióxido de antimônio, também chamado somente de óxido de antimônio, é um óxido metálico que tem sido utilizado como catalisador na produção de politereftalato de etileno e resinas de poliéster, produção de sensores de umidade devido sua alta condução protônica em meio aquoso, retardador de chamas, aglutinante, dentre outros (KAMBOUR; YOUK; MACKNIGHT, 2000) (DZIMITROWICZ; GOODENOUGH; WISEMAN, 1972) (BORYNIEC; PRZYGOCKI, 2001) (ZENG et al., 2004). Ele pode ser encontrado na fase sólida em diferentes fases cristalinas: senarmontita ($\alpha - Sb_2O_3$, fase cúbica), valentinita ($\beta - Sb_2O_3$, ortorrômbica) e $\gamma - Sb_2O_3$ (PEREIRA et al., 2012).

A senarmontita possui parâmetros de rede $a = 11,152 \text{ \AA}$ e pertence ao grupo espacial $F_{d\bar{3}m}$ (XU; SHI; TANG, 2005) (WEB MINERAL, 2017b), cristalizando-se em temperaturas abaixo de $570^\circ C$ (MATSUMOTO et al., 2011). A valentinita é a fase mais estável em altas temperaturas, acima de $600^\circ C$, possui como parâmetros de rede $a = 4,911 \text{ \AA}$, $b = 12,464 \text{ \AA}$ e $c = 5,412 \text{ \AA}$ (DENG et al., 2009) e pertence ao grupo espacial P_{ccn} (WEB MINERAL, 2017c). Nesta fase, ocorre o empilhamento que consiste de anéis formados por grupos de quatro pirâmides de Sb_2O_3 ligados entre si pelos centros de Sb por ligações covalentes (WELLS, 1984). A Figura 1 ilustra ambas as fases do Sb_2O_3 , valentinita e senarmontita

Figura 1 – Estrutura Cristalina das diferentes fases do Sb_2O_3



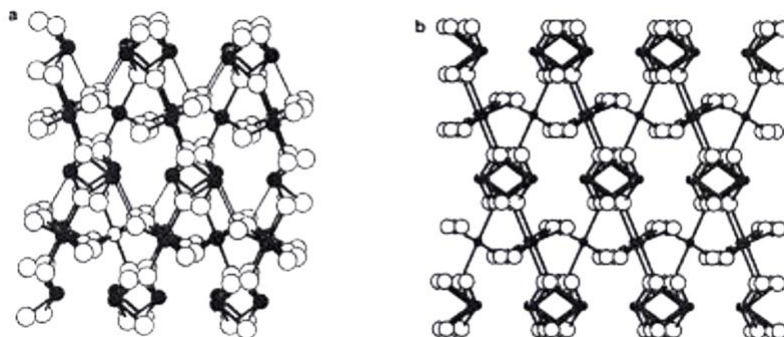
Fonte: Svensson (1974)

Fonte: Pereira et. al. (2012)

Além do trióxido de antimônio, é de interesse estudarmos os possíveis óxidos formados por ele, mais precisamente o tetróxido de antimônio. O Sb_2O_4 (conhecido como tetróxido de antimônio) é composto de uma mistura de valências dos íons Sb^{3+} e Sb^{5+} , em iguais proporções, apresentando mais de uma fase cristalina. A fase $\alpha - Sb_2O_4$ tem estrutura cristalina ortorrômbica (com parâmetros de fase $a = 5,436 \text{ \AA}$, $b = 4,81 \text{ \AA}$ e $c = 11,76 \text{ \AA}$) e grupo espacial P_{bn21} (WEBMINERAL, 2017). A fase $\beta - Sb_2O_4$ apresenta estrutura monoclinica (com parâmetros de fase $a = 12,06 \text{ \AA}$, $b = 4,832 \text{ \AA}$ e $c = 5,384 \text{ \AA}$) e faz parte do grupo espacial $C_{2/c}$ (WEB

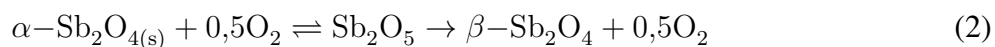
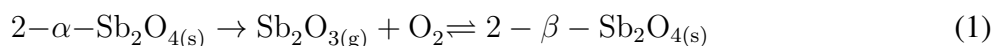
MINERAL, 2017a). As estruturas cristalinas para $\alpha - Sb_2O_4$ e $\beta - Sb_2O_4$ são mostradas respectivamente nos itens **a** e **b** da Figura 2

Figura 2 – Estruturas Cristalinas das fases $\alpha - Sb_2O_4$ e $\beta - Sb_2O_4$



Fonte: Noor (2007)

Podemos descrever as reações entre as fases $\alpha - Sb_2O_4$ e $\beta - Sb_2O_4$, respectivamente (NOOR, 2007)

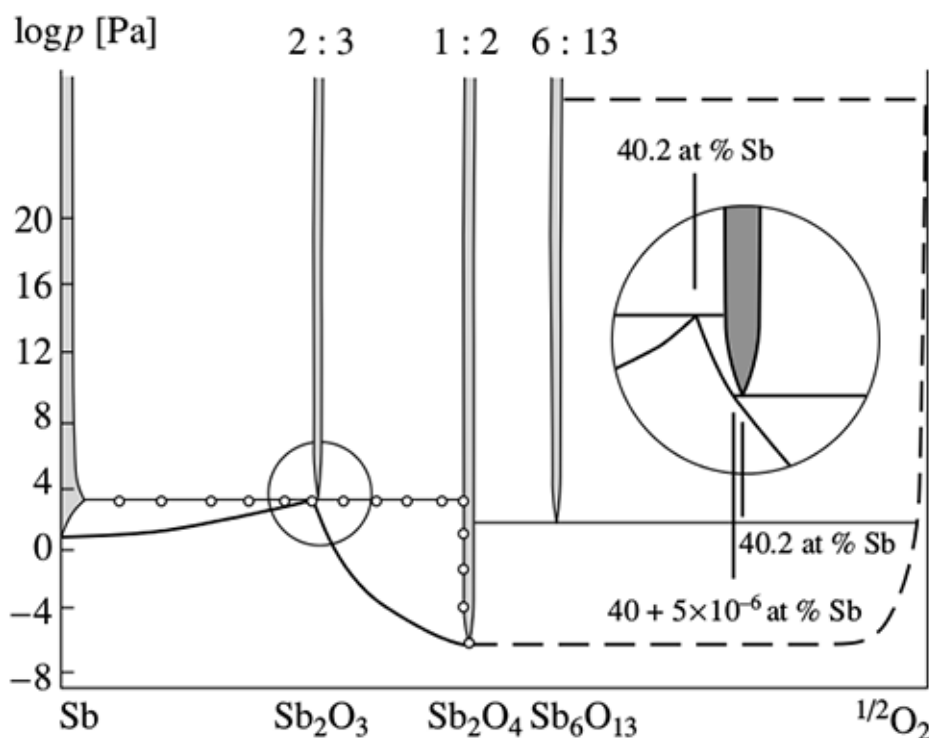


Além disso, sabemos que a fase $\alpha - Sb_2O_4$ pode ser obtida através da oxidação do Sb_2O_3 no ar e através do aquecimento prolongado de Sb_2O_5 hidratado em $800^\circ C$. Descrevendo essas reações em equações de formação do Sb_2O_4 , temos (NOOR, 2007)



Além das aplicações usuais comuns aos óxidos de *Sb*, a fase $\alpha - Sb_2O_4$ (associada a outro óxido) tem sido amplamente utilizada como catalisador na oxidação de propano para acrilonitrilo, na oxidação de propano ou propeno em ácido acrílico e para craqueamento de hidrocarbonetos e redução de hidrogênio e na produção de esmaltes cerâmicos. (KARIMPOUR; TADJARODI, 2017)

Por fim, é importante citar que óxidos de antimônio apresentam polimorfismo (SILVA, 2016). As fases formadas são funções da composição e pressão do sistema como é apresentado o diagrama de fases do par *Sb – O* à temperatura constante de $850\ K$ (apresentado na Figura 3). Notamos no eixo das abcissas os óxidos aqui citados Sb_2O_3 e Sb_2O_4

Figura 3 – Diagrama de fases do par $Sb - O$ em 850 K 

Fonte: Fornecido Pelo Autor (2016)

1.2.1 Sb_2O_3 Nanoestruturado

Como o foco deste trabalho é a discussão dos resultados obtidos de sínteses de Sb_2O_3 , é necessário conhecer algumas de suas características quando em escala nanométrica. O trióxido de antimônio possui índice de refração 2,09 em sua fase cúbica e 2,35 em sua fase ortorrômbica (CEBRIANO, 2015), sendo ele um semicondutor de *gap* largo (*gap* indireto de 3,3 eV) (CHEN; HUH; W.LEE, 2008) (SONG; ZHANG; WEI, 2012), com forte banda de absorção em 374 nm (DENG et al., 2009), (DENG et al., 2006). Os espectros de fotoluminescência de nanoestruturas de Sb_2O_3 podem apresentar ainda uma banda de absorção em 425 nm ($\approx 2,92\text{ eV}$) associada a defeitos relacionados a oxigênio introduzidas durante crescimento (CEBRIANO; MÉNDEZ; PIQUERAS, 2012b).

Com relação aos processos de síntese de Sb_2O_3 nanoestruturado, existem vários métodos sendo eles evaporação, transporte de vapor, processos químicos, dentre outros. A maioria dos trabalhos descrevem nanoestruturas ortorrômbicas (ZHANG et al., 2004) (DENG et al., 2009) (FAN et al., 2011) assim como, em menor número, estruturas cristalinas cúbicas (CEBRIANO; MÉNDEZ; PIQUERAS, 2012b) (XU; SHI; TANG, 2005) (SOM; KARMAKAR, 2010) (QURASHI, 2015). Em grande parte, sínteses de nanofios e nanofitas são realizados via processos químicos (WANG et al., 2004) (LI; LIU; WANG, 2014) (DENG et al., 2009) (QURASHI, 2015).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para entendermos melhor alguma forma de conseguirmos obter estruturas unidirecionais a partir de sínteses termodinâmicas, precisamos abordar os seguintes assuntos

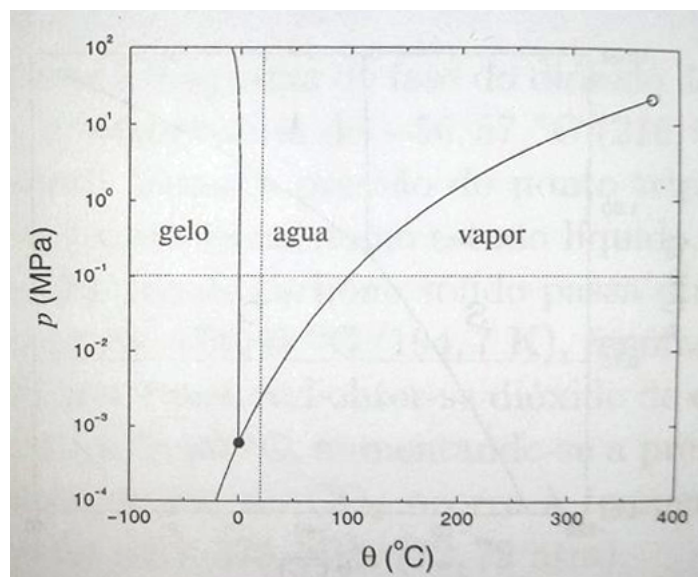
- **Transições de fase** - responsáveis pela descrição da física envolvida na troca de fase do material;
- **Teoria de nucleação** - que será base para compreensão da criação do núcleo primordial para haver cristalização;
- **Crescimento unidirecional** - fundamental para síntese de fios e fitas;
- **Processo VLS** - que descreve como o ocorre o crescimento unidirecional na presença de gotas catalíticas;
- **Processo VS** - descreve o crescimento unidirecional na ausência de gotas catalíticas a partir da formação do núcleo inicial necessário para cristalização, responsável pelas sínteses descritas nesse trabalho;
- **Redução carbotérmica** - método utilizado nas sínteses descritas nesse trabalho como uma ferramenta de redução da temperatura de fusão do pó precursor;

2.1 TRANSIÇÕES DE FASE DE PRIMEIRA ORDEM

Quando falamos sobre fases de um sistema, devemos ter em mente que elas descrevem "uma porção microscopicamente homogênea do sistema, caracterizada completamente pelas suas variáveis de estado e pelas suas variáveis de agregação"(GONÇALVES; BERENGUE, 2017), ou seja, uma região que descreve um sistema termodinâmico onde as moléculas que a constituem apresentam o mesmo tipo de agregação. Assim, quando falamos sobre transições de fase estamos nos referindo a mudança no tipo de agregação das moléculas do sistema devido a alteração de variáveis de estado. Tais mudanças que podem ser encontradas em diagramas que mapeiam as fases de uma substância, também conhecidos como diagramas de fase. Estes diagramas relacionam as fases presentes de um sistema termodinâmico em função das variáveis de estado e composição do material, buscando compreender o comportamento do sistema além de apresentar as condições de equilíbrio termodinâmico.

Para substância puras, o diagrama geralmente apresenta as fases do sistema descritas pelas variáveis de estado: pressão e temperatura. A Figura 4 ilustra esse tipo de diagrama

Figura 4 – Diagrama de Fases da Água. A linha pontilhada horizontal indica a pressão de 1 atm e a vertical a temperatura de 20 °C. O ponto triplo está representado por um círculo cheio e o ponto crítico por um círculo vazio

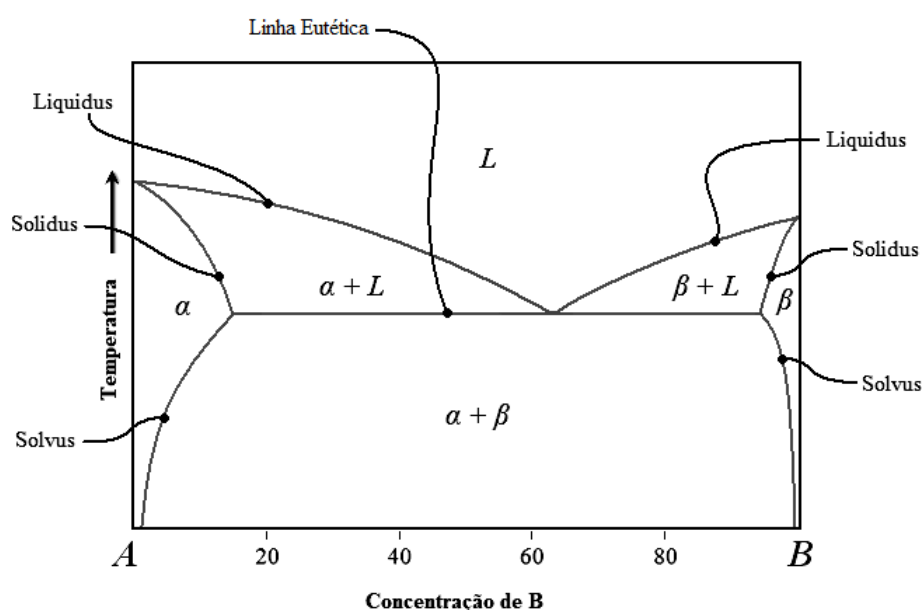


Fonte: Oliveira (2005)

A linha que delimita as regiões sob as quais múltiplas fases podem coexistir em equilíbrio são conhecidas como contornos de fase e é através da análise das condições de equilíbrio nestas linhas que conseguimos descrever as transições de fase. Notamos também na Figura 4 dois pontos importantes, o ponto triplo que descreve a coexistência de três fases distintas e o ponto crítico que não apresenta contornos de fase, de modo a não se distinguir fases nesse ponto.

Para sistemas binários (que é de nosso interesse, tendo em vista a composição do material escolhido neste trabalho), os diagramas de fase são apresentados relacionando-se concentração de um dos constituintes do material com uma variável de estado: pressão ou temperatura, mantendo um deles constante. A seguir, a Figura 5 mostra um exemplo de diagrama de fase que relaciona concentração do material B com a temperatura (à pressão constante) do par arbitrário $A - B$

Figura 5 – Diagrama de fases de um sistema binário arbitrário $A - B$. As letras α e β denominam fases sólidas distintas.



Fonte: Modificado de Engineering Archives (2012)

Notamos agora que os contornos de fase recebem denominações específicas sendo elas:

- *Liquidus* - linha que separa a fase líquida da região de fase sólida + líquida. Um sistema precisa ser aquecido acima da linha *liquidus* para ser completamente líquido assim como a solidificação começa a acontecer quando a temperatura abaixa tangenciando a linha *liquidus*;
- *Solidus* - linha que separa a fase sólida da região de fase sólida + líquida. Um sistema só é completamente sólido quando resfriado abaixo da linha *solidus*;
- *Solvus* - linha que separa fase sólida da união das fases sólida 1 + fase sólida 2 ($\alpha + \beta$), sendo cada uma das duas últimas, referente a duas microestruturas distintas;
- Linha eutética - linha horizontal em um diagrama de fase eutética binário que conecta os limites das linhas *solvus* e *solidus* em ambos os lados do diagrama além de conectar a linha *liquidus* de cada componente do sistema binário;

Podemos estudar transições de fase partindo das informações acima, sabendo que os contornos de fase possuem condições de equilíbrio para a coexistência de fases. Mais precisamente, analisaremos o potencial químico, uma forma de energia potencial associada às energias liberadas ou absorvidas em uma transição de fase. Isso porque a condição de equilíbrio e coexistência de fases nessa região faz com que os valores de potenciais químicos das diferentes fases coexistentes, seja igual. Associado com a energia livre de Gibbs ($G(p, T, N)$), buscamos encontrar uma

relação que possa descrever a variação dessas curvas de acordo suas variáveis (*i.e.* uma derivada de P com relação a T)

$$G(p, T, N) = \underbrace{U}_{TS - pV + \mu N} - TS + pV \rightarrow G(P, T, N) = \mu(p, V) \quad (1)$$

Supondo duas fases I e II separadas por um contorno arbitrário, a condição de coexistência de fases em um ponto (p_o, T_o) é tal que

$$\mu_I(p_o, T_o) = \mu_{II}(p_o, T_o) \quad (2)$$

Sabendo que as fases também coexistem num ponto infinitesimalmente próximo $(p_o + dP, T_o + dT)$, temos (SILVA, 2017)

$$\mu_I(p_o + dP, T_o + dT) = \mu_{II}(p_o + dP, T_o + dT) \quad (3)$$

Expandindo ambos os lados da igualdade em séries, em torno do ponto (p_o, T_o)

$$\mu_I(p_o, T_o) + \left(\frac{\partial \mu_I}{\partial p}\right)_{(p_o, T_o)} dP + \left(\frac{\partial \mu_I}{\partial T}\right)_{(p_o, T_o)} dT + \dots = \mu_{II}(p_o, T_o) + \left(\frac{\partial \mu_{II}}{\partial p}\right)_{(p_o, T_o)} dP + \left(\frac{\partial \mu_{II}}{\partial T}\right)_{(p_o, T_o)} dT + \dots \quad (4)$$

Para termos de primeira ordem, considerando $\mu_I(p_o, T_o) = \mu_{II}(p_o, T_o)$:

$$\left(\frac{\partial \mu_I}{\partial T}\right) - \left(\frac{\partial \mu_{II}}{\partial T}\right) = \frac{dP}{dT} \left[\left(\frac{\partial \mu_{II}}{\partial p}\right) - \left(\frac{\partial \mu_I}{\partial p}\right) \right] \quad (5)$$

Utilizando agora as seguintes relações da termodinâmica

$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \quad (6)$$

$$s = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p \quad (7)$$

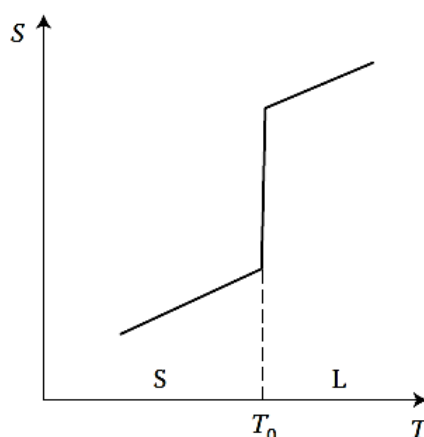
sendo g a função de Gibbs pelo número de partículas. Aplicando as relações 6 e 7 na igualdade 5, ficamos com

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{s_{II} - s_I}{v_{II} - v_I}} \quad (8)$$

conhecida como equação de Clausius-Clapeyron que nos permite definir a inclinação dos contornos de fase a partir dos parâmetros de temperatura e pressão. Isso é essencial para descrevermos as transições de primeira ordem.

Voltando às relações 6 e 7 é de grande importância ressaltar que em transições de primeira fase, a função g é contínua, porém suas derivadas de primeira ordem com relação aos parâmetros p, T são descontínuas, como podemos ver o exemplo abaixo o gráfico de $s \times T$, com $s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p$

Figura 6 – Gráfico de $s \times T$ mostrando descontinuidade da derivada de primeira ordem da função g



Fonte: Gonçalves; Berengue (2017)

Sabendo o que são transições de fase de primeira ordem, precisamos agora compreender as teorias de nucleação, uma vez que a formação de um núcleo a partir do vapor é necessário para a cristalização e futuramente o crescimento unidirecional.

2.2 TEORIA DE NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA

O estudo da teoria da nucleação tem como objetivo o entendimento do processo de criação do núcleo primordial que será o ponto guia do crescimento das estruturas unidirecionais. Dentro dessa seção serão discutidas a nucleação homogênea e heterogênea sendo a primeira subseção essencial para a compreensão do raio crítico e energia de ativação que servem de base para discussão da subseção seguinte que descreve a formação do núcleo das amostras presentes nesse trabalho.

2.2.1 Nucleação Homogênea

Para haver o crescimento destas estruturas, três etapas (BERENGUE, 2010), tornam-se necessárias durante o processo, sendo elas:

- Supersaturação da gota líquida;

- Nucleação;
- Cristalização;

A fim de que todas as etapas sejam completas, precisamos compreender que a superfície do líquido possui grande coeficiente de acomodação ¹ e, portanto, é sítio preferencial para deposição. O líquido se torna supersaturado de material fornecido pelo vapor e o crescimento do cristal ocorre por precipitação na interface sólido-líquido. O crescimento unidirecional é consequência de diferentes níveis de energia da interface sólido-líquido. Ou seja, alguns pontos desta interface apresentam maior facilidade de precipitação.

Uma forma de melhor compreender o que ocorre nesse estágio é analisarmos os potenciais químicos envolvidos, pois este parâmetro é definido como a variação na energia livre de Gibbs em relação a quantidade de matéria, a pressão e temperatura constantes. Já a energia livre de Gibbs mede o nível de espontaneidade de uma reação acontecer. Ou seja, estaremos aqui analisando o quão "fácil" é a transição de fase vapor-líquido-sólido acontecer, dando sequência à nucleação.

2.2.1.1 Análise dos Potenciais Químicos

Podemos descrever uma síntese a partir de três fases: fase de suprimento ou supersaturação (s), fase de nucleação (c) e fase cristalina (k). Para ocorrer a transição entre as fases de suprimento e nucleação, é necessário um limite superior relativo à acomodação na gota. Consideremos este limite a relação entre os potenciais químicos da fase de suprimento e a fase de nucleação

$$\mu_s \geq \mu_c \quad (9)$$

Enquanto (9) for verdadeiro, há acomodação. A partir do momento que $\mu_c > \mu_s$ não haverá mais acomodação na superfície da gota, afinal o potencial químico da fase de suprimento será inferior à nucleação.

A seguir, é necessário que ocorra supersaturação da atmosfera precursora. Esta pode ser definida como a diferença entre os potenciais químicos da fase de suprimento e a fase cristalina (MARKOV, 2003)

$$\Delta\mu_{sk} = \mu_s - \mu_k \quad (10)$$

¹ O termo "acomodação" descreve a facilidade de adsorção das partículas na fase vapor à gota - pois sua superfície é rugosa, criando sítios preferenciais para deposição do material. Este coeficiente parte de uma análise qualitativa do material, ou seja, ele não representa numericamente a propriedade de adsorção

A supersaturação da atmosfera somente ocorre quando o potencial químico da fase de suprimento é superior ao potencial químico da fase cristalina.

$$\Delta\mu_{sk} > 0 \quad (11)$$

A supersaturação da gota catalítica ocorre quando o potencial químico da fase de suprimento é superior ao potencial químico da fase de nucleação

$$\Delta\mu_{sc} = \mu_s - \mu_c \quad (12)$$

$$\mu_{sc} \geq 0 \quad (13)$$

(13) é verdadeira enquanto (9) se manter válida.

Porém a relação entre (10) e (12) deve respeitar as proporções entre as três fases, sabendo que o potencial químico da fase de suprimento é o maior entre os três por ser a fonte de material e o potencial químico da fase cristalina é o menor por ser o produto final do processo

$$\mu_s \geq \mu_c \geq \mu_k \quad (14)$$

E ainda

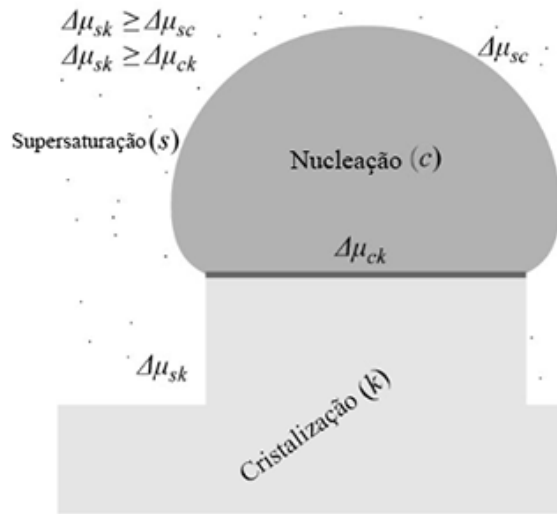
$$\mu_{sk} \geq \mu_{sc} \quad (15)$$

$$\mu_{sk} \geq \mu_{ck} \quad (16)$$

Podemos então concluir que as relações entre os potenciais demonstram a necessidade de duas supersaturações para o crescimento do cristal: a supersaturação sk e a supersaturação da gota sc . Além disso, por (14) garantimos que o potencial químico da fase de suprimento será o maior entre os três durante o processo, ou seja, enquanto (14), (15) e (16) forem válidos, há o crescimento cristalino.

A seguir as respectivas fases, supersaturações e potenciais químicos enunciados anteriormente que descrevem a teoria da nucleação homogênea

Figura 7 – Descrição visual das supersaturações relevantes no sistema de fases S, C e K.



Fonte: Adaptado de Wacaser et. al. (2009)

Entretanto ainda é necessário garantir a nucleação e esta será concluída pela análise da energia livre de Gibbs.

2.2.1.2 Análise da Energia Livre de Gibbs para Formação de um Núcleo

Para existir a formação do núcleo primordial a energia total necessária é dada por

$$\Delta G = \Delta\mu_{sup} + \Delta\mu_{vol} \quad (17)$$

onde $\Delta\mu_{sup}$ é a energia superficial e $\Delta\mu_{vol}$ é a energia volumétrica. Assumindo que os núcleos sejam esféricos de raio r , podemos escrever

$$\Delta\mu_{sup} = 4\pi r^2 \gamma \quad (18)$$

com γ sendo a energia superficial por unidade de área

$$\Delta\mu_{vol} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (19)$$

com ΔG_v sendo a energia livre de Gibbs por unidade de volume e descrita por

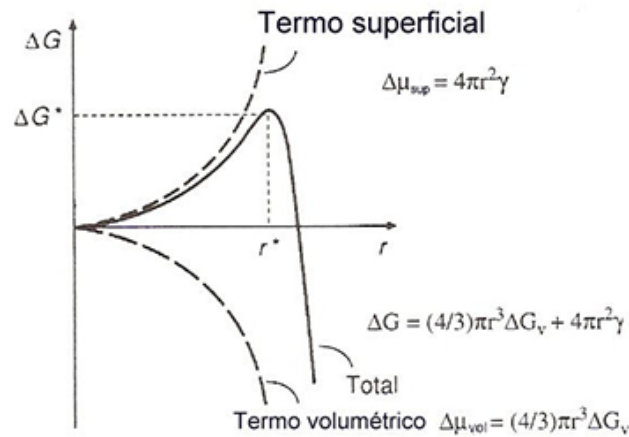
$$\Delta G_v = -\frac{kT}{\omega} \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) \rightarrow \Delta G_v = -\frac{kT}{\omega} \ln(1 + \sigma) \quad (20)$$

Sendo k a constante de Boltzmann, T a temperatura do núcleo, ω o volume atômico, C a concentração do reagente, C_0 a solubilidade e $\sigma = \frac{C-C_0}{C_0}$. Vale notar que para haver nucleação $C > C_0$, assim $\sigma > 0$.

Durante o processo, há a supersaturação da atmosfera precursora, ou seja, há um aumento de C . Com o aumento da concentração do reagente, há a diminuição da energia de Gibbs por unidade de volume. Porém ao mesmo tempo que há uma redução no valor da energia livre de Gibbs por unidade de volume - que é diretamente proporcional à energia volumétrica (Equação 19) -, a concentração de reagente influencia no raio do núcleo formado, afinal para que a nucleação ocorra, a energia livre de Gibbs por unidade de volume deve se mínima, para tanto, deve-se contrabalancear essa diminuição com o aumento da energia superficial. Com a queda da energia volumétrica e o crescimento da energia superficial, o núcleo só será estável quando seu raio r exceder um tamanho crítico r^* . Demais raios que não ultrapassem o valor r^* são dissolvidos na solução a fim de minimizar a energia livre de Gibbs.

A Figura 8 ilustra a relação entre as energias superficial e volumétrica com a energia total de nucleação além de apresentar o raio crítico r^* essencial para a limitação dos diâmetros das nanoestruturas

Figura 8 – Variação das energias superficial, volumétrica e total em função do raio do núcleo



Fonte: Cao (2004)

O raio crítico r^* (raio mínimo para ocorrer nucleação) é obtido por

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (21)$$

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \rightarrow 4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma = 0 \quad (22)$$

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \quad (23)$$

Substituindo-se o valor de (23) em (21) encontramos o valor da energia livre de Gibbs do raio crítico r^* , chamado energia de ativação

$$\Delta G^* = \frac{4}{3}\pi\Delta G_v \left(\frac{-2\gamma}{\Delta G_v}\right)^3 + 4\pi\gamma \left(\frac{-2\gamma}{\Delta G_v}\right)^2 \quad (24)$$

$$\boxed{\Delta G^* = \frac{-16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2}} \quad (25)$$

Podemos ainda relacionar a energia livre ΔG_v com parâmetros mensuráveis, como por exemplo a temperatura (CALLISTER, 2008)

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_f(T_f - T)}{T_f} \quad (26)$$

sendo ΔH_f o calor latente de fusão que é liberado durante o processo de solidificação e T_f a temperatura de solidificação em condições de equilíbrio da reação. Assim, podemos obter o o raio crítico em termos da temperatura, substituindo (26) em (23), obtendo

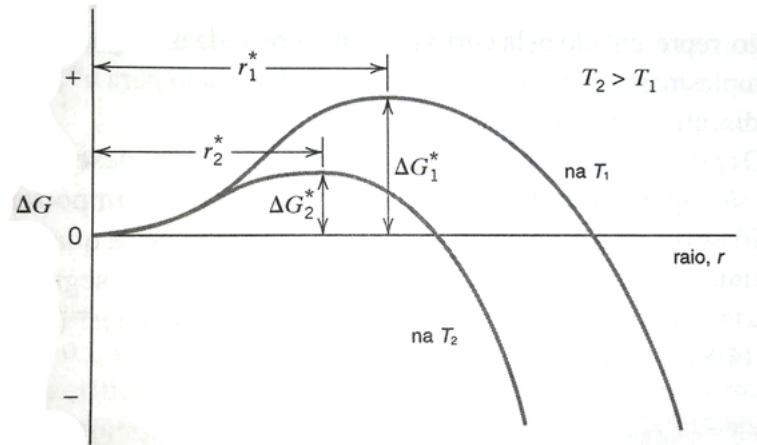
$$\boxed{r^* = \left(-\frac{2\gamma T_f}{\Delta H_f}\right) \left(\frac{1}{T_f - T}\right)} \quad (27)$$

e finalmente temos a energia de ativação em termos da temperatura

$$\boxed{\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma^3 T_f^2}{2\Delta H_f^2}\right) \frac{1}{(T_f - T)}} \quad (28)$$

Dessa maneira conseguimos analisar qual o comportamento da energia de ativação para diferentes temperaturas. A figura a seguir ilustra a relação entre duas temperaturas e a variação do raio crítico tal como ΔG^*

Figura 9 – Curvas esquemáticas da energia livre em função do raio do núcleo para duas temperaturas diferentes. A variação na energia de ativação (ΔG^*) e o raio crítico do núcleo (r^*) estão indicados para cada temperatura



fonte: Callister (2006)

"Fisicamente, isso significa que, com um abaixamento da temperatura em temperaturas abaixo da temperatura de solidificação em condições de equilíbrio (T_f), a nucleação ocorre de maneira mais imediata" (CALLISTER, 2006)

2.2.2 Nucleação Heterogênea

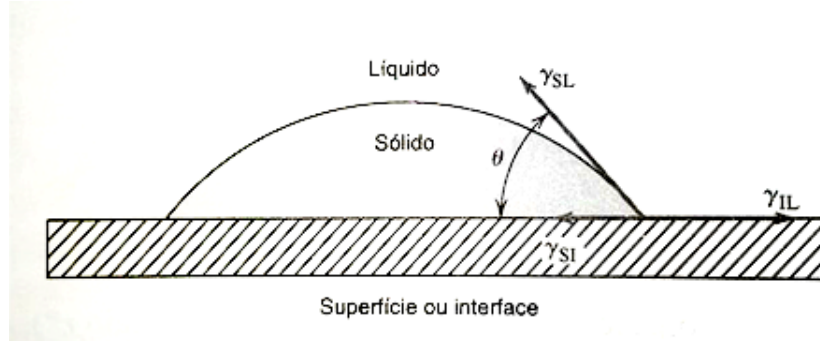
Como vimos anteriormente, é possível que haja a variação da energia de ativação pela alteração de parâmetros como a temperatura. Também é de conhecimento que esta energia é reduzida quando os núcleos se formam sobre superfícies (CALLISTER, 2006), isso altera o valor da energia livre de superfície γ , reduzindo-a. Por ser diretamente proporcional à energia de ativação isso favorece a formação de um *cluster* (embrião), tornando-se o núcleo primordial desse processo.

É necessário, portanto, reescrevermos a energia livre de superfície abrangendo a interação entre o *cluster* (sólido), a superfície de contato e a fase líquida

$$\gamma_{IL} = \gamma_{SI} + \gamma_{SL} \cos \theta \quad (29)$$

A imagem a seguir descreve vetorialmente as energias livres de interação existentes nas fronteiras entre duas fases, assim como o ângulo de molhabilidade θ (ângulo entre γ_{SI} e γ_{SL})

Figura 10 – Nucleação heterogênea de um sólido a partir de um líquido. As energias interfaciais sólido-superfície (γ_{SI}), sólido-líquido (γ_{SL}) e líquido-superfície (γ_{IL}) estão representadas por meio de vetores. O ângulo de molhabilidade (θ) também está mostrado



Fonte: Callister (2006)

Alterando-se a energia livre de superfície, utilizando a nova relação descrita na equação 29, conseguimos descrever o raio crítico e a energia de ativação em termos de γ_{SL}

$$r^* = -\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_v} \quad (30)$$

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3\Delta G_v^2} \right) f(\theta) \quad (31)$$

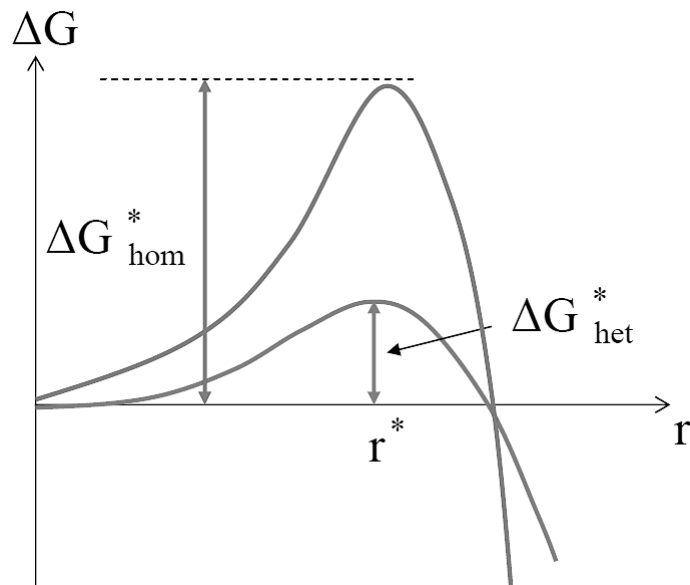
com $f(\theta)$ uma função arbitrária de θ e $0 \leq f(\theta) \leq 1$.

Comparando as relações de raio crítico descritas nas equações (23) e (30) e considerando $\gamma = \gamma_{SL}$ (sabendo que na nucleação homogênea a única energia livre superficial considerada é a interface sólido-líquido), conseguimos escrever a energia crítica heterogênea em termos da homogênea, da seguinte forma

$$\Delta G_{het}^* = -\Delta G_{hom}^* f(\theta) \quad (32)$$

que é essencial para compreensão da facilidade termodinâmica de nucleação heterogênea e é descrito graficamente na Figura 11

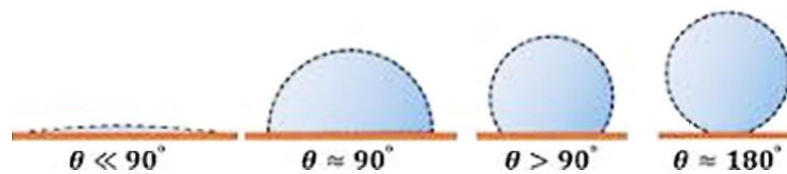
Figura 11 – Relação entre os valores de energia crítica homogênea e heterogênea



Fonte: Gonçalves; Berengue (2017)

A Figura 12 mostra esquematicamente o efeito da variação do ângulo de molhabilidade

Figura 12 – Representação esquemática da variação do ângulo de molhabilidade θ



Fonte: Gonçalves; Berengue (2017)

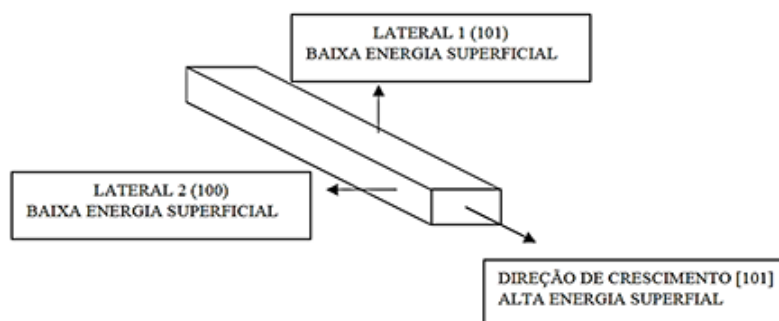
2.3 CRESCIMENTO UNIDIRECIONAL

Como foi descrito na seção 2.2.1.1, conseguimos notar a dependência direta da energia livre de Gibbs com a direção de crescimento. Isso porque existem regiões favoráveis para o crescimento durante a cristalização, sendo estas regiões relacionadas à quantidade de energia necessária do sistema para haver nucleação e por fim a cristalização. Temos, portanto um desenvolvimento natural na síntese quando as seguintes etapas ocorrem

- O crescimento é dado para a região da superfície de maior energia;
- Minimização da quantidade de área exposta;
- Redução da energia livre superficial

Quando reduz-se a energia livre superficial, naturalmente a energia livre de Gibbs vai caracterizar uma reação mais espontânea, e este processo se repete cristalizando-se unidirecionalmente o material. A imagem a seguir identifica as regiões de acordo com sua energia

Figura 13 – Regiões de crescimento de acordo com a energia superficial



Fonte: Gonçalves; Berengue (2017)

2.3.1 Processo Vapor-Líquido-Sólido (VLS)

Qualquer crescimento unidirecional com fase líquida intermediária e precursores fornecidos por uma fase vapor é considerado crescimento VLS (WACASER et al., 2009). Assim, o método Vapor-Líquido-Sólido (VLS) consiste em obter um crescimento a partir de uma atmosfera precursora utilizando gotas catalíticas (chamado catalisador - que age como um facilitador do processo - em fase líquida) sobre o substrato de crescimento. Tal crescimento é definido como a cristalização do precursor após sua nucleação, porém, é de extrema importância compreender os passos envolvidos no crescimento de uma nanoestrutura entendendo desde a composição da atmosfera precursora até o nanofio sintetizado.

É importante ressaltar que o método VLS apresenta duas desvantagens:

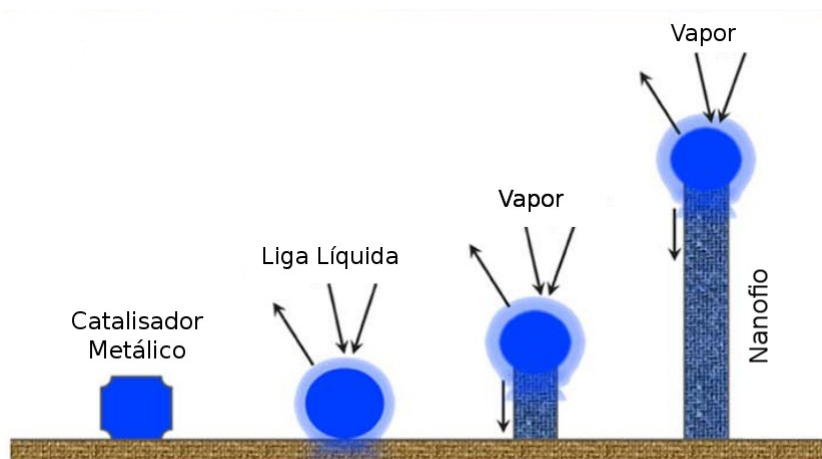
- necessidade de uma gota líquida metálica que atue como solvente na dissociação do vapor;
- possíveis contaminações causadas pelo metal da gota nas nanoestruturas sintetizadas;

As gotas catalíticas servem como sítio preferencial de adsorção da atmosfera do pó precursor, havendo mudança de fase após a supersaturação da gota líquida sendo esse o primeiro passo essencial para que haja a cristalização do material. A figura Figura 14 mostra esquematicamente as etapas desse processo

2.3.2 Processo Vapor-Sólido (VS)

Diferente do método anterior, no processo vapor-sólido o crescimento cristalino ocorre sem a presença de uma gota metálica líquida havendo formação de um núcleo primordial pela transição de fase do vapor do pó precursor, portanto esse processo ocorre de modo que as nanoestruturas

Figura 14 – Representação esquemática do crescimento VLS



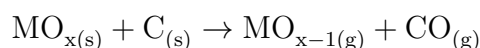
Fonte: Produzida Pelo Autor (2017)

crecem onde lhes é termodinamicamente favorável, em geral, nas paredes do tubo de alumina onde se processa a síntese (CÖLFEN; ANTONIETTI, 2008) (KOLASINSKI, 2006). No processo VS, as partículas do material a ser crescido são formadas diretamente pela adsorção do vapor em um plano cristalino preferencial da partícula. Sendo assim, propriedades superficiais se tornam essenciais para facilitar ou dificultar a deposição do vapor e assim a adsorção do mesmo, pois em superfícies lisas a interação com o vapor é fraca e a deposição da fase sólida se dá apenas em uma frente de deposição dirigida. Por outro lado, superfícies rugosas apresentam imperfeições que facilitam a deposição do vapor - como descrito anteriormente sobre a superfície da gota catalítica - garantindo uma interação vapor-sólido mais eficaz, tal característica favorece o crescimento de estruturas por esse método.

As estruturas crescidas a partir desse processo não apresentam esferas características na extremidade. Esse método elimina qualquer possibilidade de contaminação da nanoestrutura pelo catalisador.

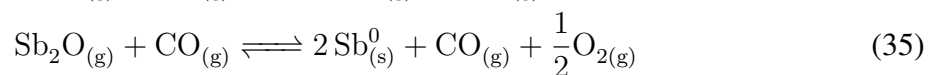
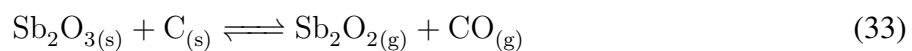
2.3.3 Redução Carbotérmica

A redução carbotérmica é um recurso utilizado quando se deseja reduzir a temperatura de evaporação de óxidos metálicos através da mistura do óxido desejado (MO_x) com alguma forma de carbono (negro de fumo, grafite, dentre outros). Essa mistura quando submetida ao aumento de temperatura no forno faz com que ocorra um aumento na pressão de vapor do óxido envolvido, favorecendo sua redução (SAMSONOV, 1973)



Para o Sb_2O_3 é possível que ocorram as seguintes equações de redução (PADILLA; CHAMBI;

RUIZ, 2014)



A síntese de nanofios pelo método de redução carbotérmica apresenta uma peculiaridade: uma mesma síntese pode resultar em nanoestruturas crescidas tanto pelo método VLS quanto VS (GONÇALVES, 2017), embora não as amostras crescidas e caracterizadas nesse trabalho não apresentaram crescimento VLS. Outra característica comum nessa síntese é o crescimento simultâneo de outras estruturas como nanofitas e partículas micro e nanométricas. (DAI et al., 2002) (WANG et al., 2002)

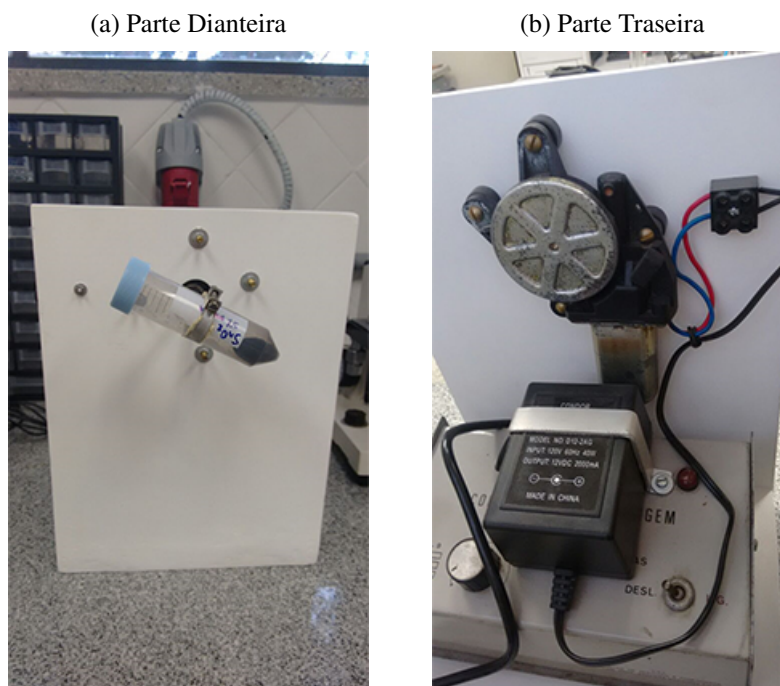
3 METODOLOGIA

Após a compreensão das teorias que descrevem as sínteses e a possibilidade do crescimento de nano e microestruturas, é necessária a definição de uma metodologia experimental que servirá de guia para uma análise dos fatores que influenciam as amostras. Iniciando-se com a descrição da rota termodinâmica proposta.

3.1 ROTA TERMODINÂMICA

Para se realizar as sínteses foi necessário o preparo do pó precursor (*Antimony* 99.9%, marca Sigma-Aldrich) junto a uma fonte de carbono (*Carbon*, marca Sigma-Aldrich) em uma proporção de 95 : 5 em massa a fim de se realizar redução carbotérmica - como foi explicado no tópico (2.3.3). Essa mistura inicial foi então colocada em um tubo Falcon e acoplado ao eixo de um moinho elaborado pela equipe do LCCTnano para, através de um processo de moagem, reduzir-se a dimensão dos pós e homogeneizar a mistura. O princípio desta moagem consiste em colocar esferas maciças de zircônia (ZrO_2) junto aos pós dentro do tubo Falcon para que elas se colidam durante a rotação do moinho. O dispositivo para moagem pode ser observado nas imagens abaixo

Figura 15 – Dispositivo de Moagem desenvolvido pela equipe do LCCTnano

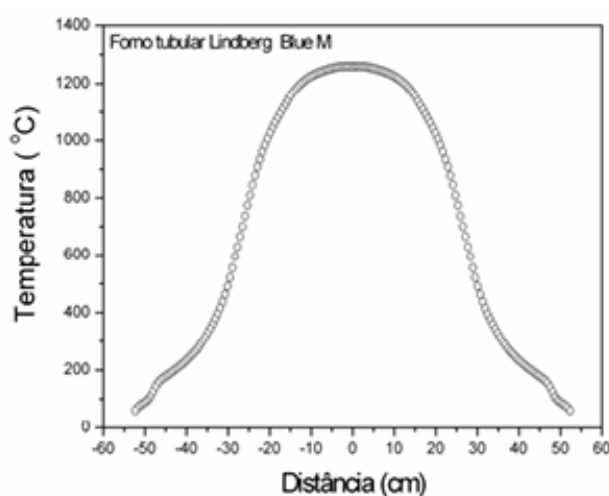


Fonte: Produção do Próprio Autor (2016)

Após o processo de preparo descrito acima, a mistura é pesada e colocada no cadinho. A

montagem inicial da síntese se dá pelo posicionamento do cadinho no interior de um tubo de cerâmica localizado no interior do forno Lindberg Blue m, como está ilustrado na Figura 17. O tubo tem como função possibilitar o transporte do vapor do óxido de uma região mais quente para uma mais fria do forno, favorecendo a mudança de fase e o processo de nucleação em um ambiente controlado (caracterizando a montagem como uma câmara de síntese). Podemos ver na Figura 16 como a região mais fria do forno se localiza nas extremidades e a mais quente no centro, dessa forma é justificada a posição do cadinho neste última região.

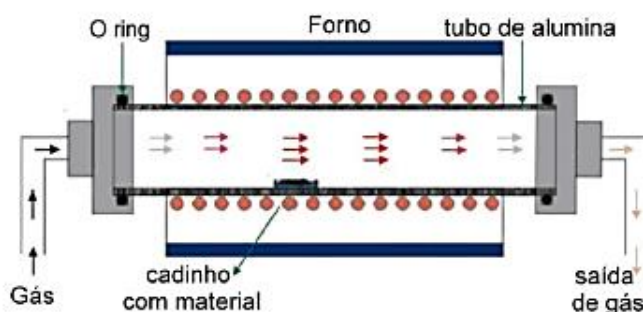
Figura 16 – Gradiente de Temperatura do Forno



Fonte: Berengue (2010)

O transporte é realizado por um fluxo de um gás de arraste que não compromete as reações ocorridas dentro do tubo (neste caso N_2 - Gás Nitrogênio Comprimido 2.2). A montagem do forno está ilustrada abaixo

Figura 17 – Montagem do Forno



Fonte: Berengue (2010)

Acoplado ao forno encontra-se um controlador que permite a definição de etapas do processo que serão caracterizadas por temperaturas e intervalos de tempo definidos pelo usuário. Programadas as etapas, define-se o fluxo de gás de arraste e então é iniciada a síntese. Terminada a

síntese retiram-se as amostras sólidas, encontradas nas paredes do tubo. Para isto, é utilizado um raspador em formato de tridente para facilitar a remoção do material. Este processo é essencial para obtermos o maior número de amostras sintetizadas. Colhido o material em uma placa de Petri, este então é levado para serem realizadas as caracterizações.

Este método foi considerado o padrão realizado nas primeiras amostras, variando-se as programações de temperatura que tínhamos para cada síntese. A partir das primeiras sínteses realizadas, buscou-se otimizar a programação analisando a taxa de evaporação do material em função da temperatura através de uma análise termogravimétrica, como será explicado no tópico 3.2.6. O espectro desta análise será apresentado no tópico 4.1. A seguir estão listadas as sínteses que serão analisadas neste trabalho (dispostas cronologicamente) descritas através de seus parâmetros que incluem massa, fluxo do gás de arraste, purga, programação das rampas de temperatura e o tempo de cada etapa além de observações e alterações relevantes que foram consideradas antes do início da síntese, logo após é apresentado na Figura 19 a definição de regiões no tubo de cerâmica que tinham por objetivo categorizar as amostras em função das diferentes posições de deposição e crescimento. A síntese 0 foi incluída para se comparar a evolução do processo experimental, uma vez que as amostras recolhidas nesse processo não foram caracterizadas.

Quadro 1 – Parâmetros da Síntese 0

Taxa de aumento de temperatura: 8,1 ° C/min
Tempo de aumento de temperatura: 2 horas
Temperatura Inicial: 25 ° C
Temperatura Patamar: 1000° C
Tempo Patamar: 2 horas
Tempo de resfriamento: 30 min
m = 0,5 g
Fluxo = 10 bolhas em 5 s
Purga de 20 min

Fonte: Produzido Pelo Autor (2017)

Na síntese 6 foram usados três cadinhos diferentes na síntese, um deles continha o pó precursor e outros dois continham substratos de Si com filme de Au e Si com *seeding* de diamante.

Quadro 2 – Parâmetros da Síntese 1

m = 0,495 g Fluxo = 10 bolhas em 4,9 s Purga de 20 min	Temperatura [°C]	Tempo de cada etapa [min]
	25 → 450	30
	450 → 750	60
	750 → 1000	30
	1000	10
	1000 → 25	30

Fonte: Produzido Pelo Autor (2017)

Quadro 3 – Parâmetros da Síntese 2

m = 0,510 g Fluxo = 20 bolhas em 10 s Purga de 15 min Alteração: reforço no sistema de vedação	Temperatura [°C]	Tempo de cada etapa [min]
	25 → 450	30
	450 → 750	30
	750 → 1000	30
	1000	10
	1000 → 25	30

Fonte: Produzido Pelo Autor (2017)

Quadro 4 – Parâmetros da Síntese 3

m = 0,501 g Fluxo = 20 bolhas em 10,75 s Purga de 15 min	Temperatura [°C]	Tempo de cada etapa [min]
	25 → 450	30
	450 → 1000	120
	1000	15
	1000 → 25	30

Fonte: Produzido Pelo Autor (2017)

Na síntese 7 foram utilizados substratos de silício (*Sb*) sem catalisadores, inclinados a 45° no cadinho em contato com o pó precursor. A posição dos substratos está descrita no Figura 19 e a disposição dos substratos foi feita como mostra a Figura 18

Quadro 5 – Parâmetros da Síntese 4

$m = 0,5 \text{ g}$ Fluxo = 20 bolhas em 10 s Purga de 40 min	Temperatura [°C]	Tempo de cada etapa [min]
	25 → 450	30
	450 → 750	30
	750 → 1000	30
	1000	30
	1000 → 25	30

Fonte: Produzido Pelo Autor (2017)

Quadro 6 – Parâmetros da Síntese 5

$m = 0,3 \text{ g}$ Fluxo = 10 bolhas em 5 s Purga de 30 min	Temperatura [°C]	Tempo de cada etapa [min]
	25 → 450	30
	450 → 750	60
	750 → 1000	30
	1000	10
	1000 → 25	30

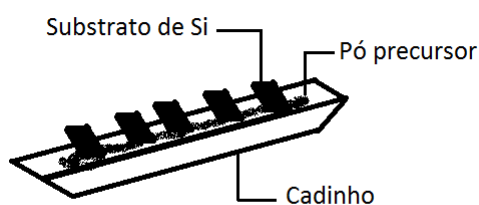
Fonte: Produzido Pelo Autor (2017)

Quadro 7 – Parâmetros da Síntese 6

$m = 1,5 \text{ g}$ Fluxo = 20 bolhas em 10 s Purga de 10 min	Temperatura [°C]	Tempo de cada etapa [min]
	17 → 300	15
	300	15
	300 → 600	15
	600	240
	600 → 17	10

Fonte: Produzido Pelo Autor (2017)

Figura 18 – Montagem esquemática da posição dos substratos de Si dispostos no interior do cadinho



Fonte: Gonçalves (2017)

Quadro 8 – Parâmetros da Síntese 7

$m = 0,3 \text{ g}$ Fluxo = 20 bolhas em 15 s Purga de 10 min	Temperatura [°C]	Tempo de cada etapa [min]
	25 → 500	30
	500 → 650	60
	650	10
	650 → 25	10

Fonte: Produzido Pelo Autor (2017)

Quadro 9 – Posição dos substratos de Si no interior do cadinho. Medidas tomadas a partir de uma das extremidades do recipiente

Pastilha	Posição [cm]	Temperatura [°C]
1	2,0	650
2	2,2	650
3	3,0	650
4	4,5	640
5	5,7	640
6	6,5	640

Fonte: Produzido Pelo Autor (2017)

Quadro 10 – Parâmetros da Síntese 8

$m = 0,02 \text{ g}$ Fluxo = 15 bolhas em 10 s Purga de 20 min Alteração: utilizaram-se pastilhas de óxido de antimônio	Temperatura [°C]	Tempo de cada etapa [min]
	25 → 450	30
	450 → 950	90
	950	10
	950 → 25	30

Fonte: Produzido Pelo Autor (2017)

Na síntese 8, foi utilizado um dispositivo elaborado pela equipe do LCCTnano (ilustrado na Figura 20) que foi desenvolvido a partir da ideia de se comprimir o pó em pastilhas (CEBRIANO; MÉNDEZ; PIQUERAS, 2012a) de modo a conseguir organizá-las em diferentes regiões do cadinho. As posições das pastilhas estão descritas abaixo

Quadro 11 – Posição das pastilhas de $Sb_2O_3 + C$ da síntese 8. Medidas tomadas a partir de uma das extremidades do recipiente

Pastilha	Posição [cm]	Temperatura [°C]
1	2,0	950
2	3,5	950
3	4,5	950
4	5,7	950
5	6,5	940

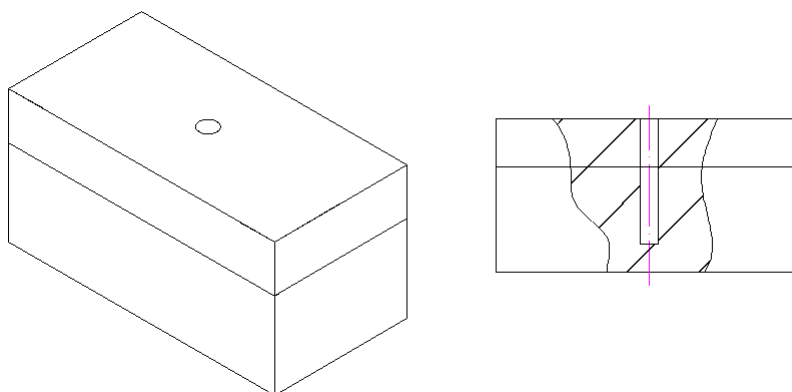
Fonte: Produzido Pelo Autor (2017)

Figura 19 – Definição de regiões para estudo das amostras conforme posição de crescimento



Fonte: Gonçalves (2017)

Figura 20 – Ilustração esquemática do dispositivo de compressão dos pós em pastilhas. O processo consiste em colocar o pó de $Sb_2O_3 + C$ no furo indicado e através do aperto de um parafuso allen neste furo, ocorria a compressão do pó. O dispositivo foi feito de aço inox para que não gerasse cavacos ou resíduos durante o processo evitando a contaminação das pastilhas



Fonte: Produção do Próprio Autor (2017)

Definidos os parâmetros de síntese é necessário conhecer as técnicas de caracterização que serão utilizadas nesse trabalho para analisar as amostras obtidas das sínteses descritas anteriormente.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os seguintes tópicos se dedicam a explicar as técnicas utilizadas para caracterização estrutural das amostras deste trabalho

3.2.1 Espectroscopia Raman

A fim de se medir propriedades físicas e químicas onde as energias estão diretamente relacionadas com comprimentos de onda, fez-se necessário o emprego de técnicas de caracterização capazes de descrever os fenômenos presentes no âmbito espectral da matéria. Em 1859, Gustav Kirchhoff e Bunsen inventam o espectroscópio que analisava o comportamento das linhas espectrais dos materiais fornecendo-se energia térmica à amostra e como resposta, esta emitia ondas com energia relacionada à diferença entre os níveis eletrônicos dos elementos que a compõe. Em 1871, John William Strutt (Lorde Rayleigh) partindo do princípio de análise do espectroscópio, fornece energia luminosa ao invés de energia térmica ao material, obtendo ainda linhas de espectro. Este fenômeno caracteriza o espalhamento elástico da luz e ficou conhecido como espalhamento Rayleigh. O espalhamento inelástico da luz somente foi previsto teoricamente a partir do avanço da física quântica, descrito por Adolf Smekal e verificado experimentalmente em 1928 pelo físico Chandrasekhara Venkata Raman.

Originalmente, Raman realizou o experimento utilizando um telescópio com intuito de focalizar a luz do Sol em uma amostra composta de um líquido purificado e um vapor de partículas. Com uma segunda lente que servia para observar a radiação espalhada, Raman notou que a radiação emitida pela amostra apresentava uma fluorescência de fundo, ou seja, independente da pureza das amostras essa característica continuou aparecendo. Partindo das teorias conhecidas da época, ele buscou conhecer o espectro dessa fluorescência e observando que este espalhamento tinha intensidade relativamente baixa e possuía polarização, a hipótese de fluorescência foi descartada e o fenômeno foi explicado pelo espalhamento inelástico da luz previsto por Smekal.

3.2.1.1 Efeito Raman

O efeito Raman, ou espalhamento Raman, descreve uma colisão inelástica entre um fóton incidente e uma partícula. O resultado desta colisão é uma mudança das energias vibracionais e rotacionais da partícula de uma quantidade ΔE_m . Portanto, para que haja conservação da energia do sistema deve existir uma emissão de um fóton de energia diferente do fóton inicial, tal que

$$\Delta E_m = h\nu_0 - h\nu_v = h\nu_m \quad (1)$$

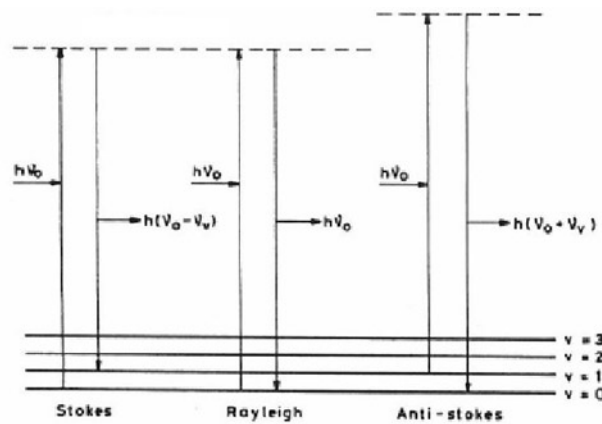
sendo ν_0 a frequência do fóton incidente, ν_v a frequência do fóton espalhado e ν_m a frequência de vibração do fônon gerado. Analisando a equação 1, podemos concluir que há três possibilidades

de ΔE_m :

- $\nu_0 > \nu_v$: Chamamos este caso de espalhamento Stokes;
- $\nu_0 = \nu_v$: Chamamos este caso de espalhamento Rayleigh;
- $\nu_0 < \nu_v$: Chamamos este caso de espalhamento Anti-Stokes;

Os três casos estão ilustrados abaixo na Figura 21

Figura 21 – Transições entre estados vibracionais que caracterizam os espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Raman Anti-Stokes



Fonte: Berengue (2008)

De acordo com a teoria clássica podemos explicar o espalhamento Raman analisando-se a descrição de um campo elétrico (E) de uma onda eletromagnética em função do tempo (t), dada por (AZEVEDO, 2016)

$$|E| = E_o \cos 2\pi\nu_o t \quad (2)$$

sendo E_o a amplitude de vibração e ν_o a frequência da onda eletromagnética (por exemplo um *laser*). Se utilizarmos esse feixe e irradiarmos uma molécula diatômica, um momento dipolo é induzido da seguinte forma

$$|P| = \alpha|E| = \alpha E_o \cos 2\pi\nu_o t, \quad (3)$$

com α definido como a constante de proporcionalidade, mais conhecida como polarizabilidade, que define a suscetibilidade da molécula a este campo. Quanticamente, essa grandeza é descrita como mostrado a seguir (SALA, 2008)

$$\alpha_{fi} = \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \int \psi_f Q_k \psi_i dQ_k, \quad (4)$$

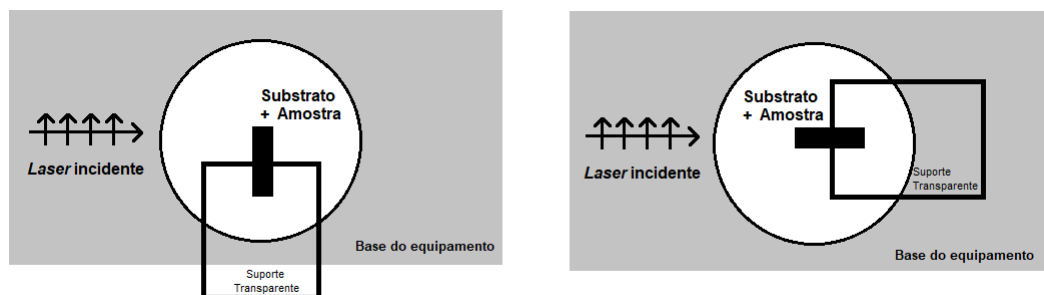
sendo Q_k as coordenadas normais associadas à partícula em questão, ψ_i e ψ_f funções de onda que descrevem o espalhamento. A derivada parcial de α com relação às coordenadas normais descreve os modos Raman ativos, sendo eles presentes somente quando $\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \neq 0$. A presença de modos Raman ativos torna possível uma caracterização estrutural dos materiais submetidos a essa técnica, pois os valores de pico presentes no espectro obtido são descritos devido a interação *laser* - amostra através das regras de seleção de cada material. As regras de seleção são responsáveis pela definição dos modos Raman ativo dado o grupo espacial ao qual a amostra pertence, assim como a quebra de regras de seleção caracteriza alterações na estrutura do material podendo estar relacionadas a impurezas, defeitos estruturais, efeitos quânticos de *redshift*, dentre outros.

3.2.1.2 Configurações Experimentais para Espectroscopia Raman em Duas Polarizações

Quando realizamos a Espectroscopia Raman, a polarização do feixe incidente utilizado para medições pode afetar o espectro medido, uma vez que temos diferentes direções de incidência na amostra variando-se a polarização do *laser*, podendo alterar os coeficientes de polarizabilidade dependendo da estrutura do material alterando-se os modos Raman ativos. Buscando analisar as possíveis variações do espectro Raman em diferentes polarizações a fim de analisar a qualidade e estrutura das amostras coletadas, foram realizadas medidas onde a amostra foi disposta paralelamente e perpendicularmente à polarização do feixe incidente, como mostra a Figura 22.

A montagem consistia de um apoio transparente que serviu de base para se colocar um substrato de silício contendo uma parte da amostra para se realizar a medida inicial (pegou-se apenas uma amostra utilizando-se uma pinça metálica, ou seja somente um fio, ou uma partícula, ...). Na primeira medida, a amostra estava disposta paralela à polarização do feixe incidente. Obtido o espectro, rotacionou-se a base transparente em 90° para que a amostra estivesse perpendicular à polarização do feixe.

Figura 22 – Ilustração esquemática para medições paralela e perpendicular ao feixe de incidência do espectrômetro Raman



Fonte: Produzido Pelo Autor (2017)

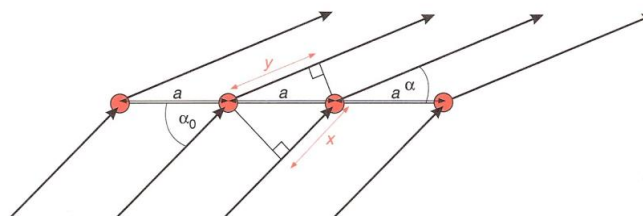
3.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

Wilhelm Röntgen, durante experiências com raios catódicos em 1895, descobriu o fenômeno dos raios-X. Max Von Loue, em 1912, provou que os raios-X eram ondas eletromagnéticas de comprimento da ordem de ângstrons ($\text{\AA}$). Portanto, podemos notar efeitos de difração quando tais raios são direcionados a corpos de prova pois, em ordem de grandeza, o comprimento de onda dos raios-X é comparável à distância entre átomos de uma rede cristalina. A difração de raios-X então tem como objetivo analisar estruturalmente a amostra com a vantagem de ser uma técnica não-destrutiva, sem necessidade de preparo específico das amostras ou ambiente de alto vácuo, podendo ser aplicado em diversos tipos de corpos de prova, seja pequenos cristais, pós ou filmes finos. A única exigência é que haja amostra suficiente para ser analisada (área superficial da amostra comparado ao porta amostra). Informações como fases cristalinas, composição química, orientação preferencial de crescimento, presença de defeitos, arranjos atômicos e até mesmo a determinação da espessura de alguns filmes finos são essenciais para a caracterização macroestrutural de materiais.

3.2.2.1 Formulação de Von Loue e Bragg para a Difração de Raios-X por um cristal

Von Loue assumiu que um cristal é composto de objetos microscópicos idênticos localizados nos sítios de uma rede cristalina (BLAKEMORE, 1985) que podem espalhar a radiação incidente em várias direções. Tal espalhamento resulta em regiões de interferência destrutiva e construtiva, destes últimos é possível notarmos máximos bem definidos no espectro resultante da interação entre o raio incidente e o cristal. Para exemplificar, utilizaremos uma rede cristalina unidirecional de átomos com uma distância a entre si, como ilustrado abaixo na Figura 23. Incide-se então um feixe paralelo de raios-x, com ângulo α_0 e espalhados com um ângulo α , o que gera uma diferença de caminho $\Delta = (y - x)$, ou seja $\Delta = a(\cos \alpha - \cos \alpha_0)$. A condição para interferência construtiva será verdadeira quando $\Delta = h\lambda$, com $h \in \mathbb{Z}$.

Figura 23 – Diferença do caminho ótico numa rede cristalina unidirecional de distância a



Fonte: Berengue (2008)

Ampliando o exemplo anterior para três dimensões (3D), com os parâmetros de rede (distância entre os átomos) a , b , c respectivamente, seguindo o modelo unidirecional, teremos três diferentes Δ :

$$\Delta = a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda \quad (5)$$

$$\Delta = b(\cos \beta - \cos \beta_0) = k\lambda \quad (6)$$

$$\Delta = c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = l\lambda \quad (7)$$

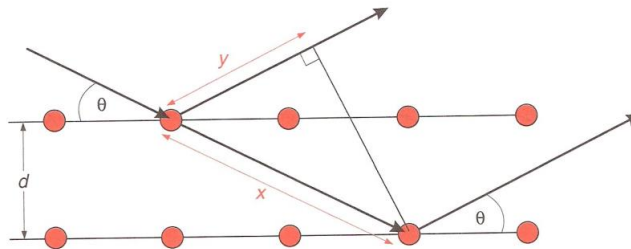
Chamamos os parâmetros **h**, **k**, **l** de índices de Miller. Estes parâmetros relacionam as intersecções do plano (hkl) com os eixos cristalográficos **a**, **b**, **c**, nas posições a/h , b/k , c/l .

Outra forma de analisar a diferença de caminho ótico dos raios-x com o cristal é a equação de Bragg dada por

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (8)$$

onde $n \in \mathbb{Z}$, **d** é a distância entre os planos cristalinos e θ é o ângulo que o raio incidente faz com o plano, como mostrado na Figura 24.

Figura 24 – Representação da diferença de caminho ótico entre os planos cristalinos



Fonte: Berengue (2008)

Na lei de Bragg assume-se que os planos de átomos responsáveis pelos picos de difração comportam-se como espelhos tal que o ângulo de incidência θ é igual ao ângulo de reflexão. Assim, na equação de Bragg, o número inteiro n refere-se a ordem de reflexão nos planos hkl . Assim, a equação de Bragg poderá ser re-escrita da seguinte forma:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (9)$$

onde d_{hkl} define uma ordem específica n de uma reflexão no plano hkl . Por exemplo, d_{101} , d_{303} , d_{404} seriam então os planos refletor de primeira, terceira e quarta ordem para reflexões 101. A distância entre os planos da rede é uma função dos índices de Miller que caracterizam os planos

e também dos parâmetros de rede da rede cristalina relacionados pelo vetor da rede recíproca $G(\vec{hkl})$, de forma que a equação geral é dada por

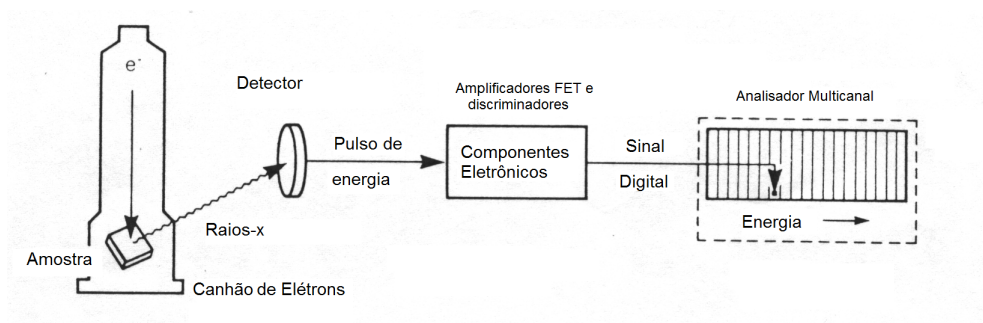
$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{G(\vec{hkl})} \quad (10)$$

3.2.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X

A espectroscopia de raios-x por dispersão em energia (EDS - *energy dispersive x-ray spectroscopy*) é uma técnica importante para a caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre uma amostra, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV, que será explicado na seção 3.2.4, mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5\mu m$), permitindo uma análise quase que pontual.

A figura abaixo demonstra o processo desde o canhão de elétrons à dispersão por energia, que nos gera o resultado da caracterização

Figura 25 – Ilustração esquemática da montagem do espectrômetro de raios-x por dispersão em energia



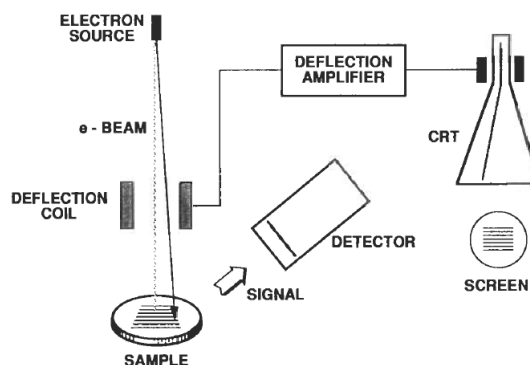
Fonte: Berengue (2008)

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) fez-se necessária quando o microscópio ótico tornou-se obsoleto no que diz respeito a maiores resoluções. Esta técnica oferece como resultado uma imagem da amostra na escala de nanômetros, enquanto o microscópio ótico apresenta a

resolução mil vezes menor (micrômetro). Na figura abaixo, temos uma ilustração esquemática da composição de um MEV:

Figura 26 – Ilustração esquemática da montagem da MEV



Fonte: Berengue (2008)

Ou seja, uma fonte emite elétrons altamente energéticos que são focados na amostra com o menor diâmetro possível através de um conjunto de lentes eletromagnéticas; este feixe de elétrons colimado se movimenta passando por cada ponto da superfície da amostra e produzindo uma imagem. Pelos mesmos motivos que a técnica anterior, a MEV também possui restrições quanto ao ambiente em que é realizado. Deste modo, sua montagem deve ser feita dentro de um ambiente controlado - de alto vácuo - para que não haja erros sistemáticos durante o processo. Entretanto, não é necessário uma preparação muito complicada das amostras. O resultado é obtido através de três interações: devido a elétrons secundários, elétrons retro-espelhados e à emissão dos raios-X. Ao incidirem na superfície da amostra, os elétrons interagem com a rede cristalina e como resultado tem-se a emissão de elétrons ou fótons da superfície. Em seguida, estes são coletados por detectores e transformados em sinal elétrico - que gera uma imagem no CRT (tubo de raios catódicos). Quando os elétrons primários, aqueles que não sofreram interação com a amostra, interagem com os núcleos atômicos, o espalhamento é elástico; se a interação se dá com os elétrons da amostra, caracteriza-se o espalhamento inelástico e, portanto, deve haver a transferência de energia do elétron incidente para aqueles da amostra. Se a transferência de energia for pequena, os elétrons excitados ficam presos à superfície da amostra; por outro lado, se a energia transferida é maior que a função trabalho do material, os elétrons escapam da superfície do sólido e são coletados pelos detectores de forma que a intensidade do sinal vai depender do ângulo de espalhamento e da superfície da amostra. Dependendo da energia com que os elétrons emergem do sólido, tem-se os elétrons secundários ($\approx 50\text{eV}$), ou os elétrons retro-espelhados ($> 50\text{eV}$). O sinal da emissão de raios-x será coletado em um detector que quantifica, portanto, a dispersão de energia de raios-x. Este detector produz um sinal que é proporcional ao número de fótons de raios-x produzidos na área de bombardeamento de elétrons, ou seja, teremos um o espectro de número de contagens de fótons versus energia dos raios-x, mapeando a presença de diferentes átomos na amostra. (BERENGUE, 2008)

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC)

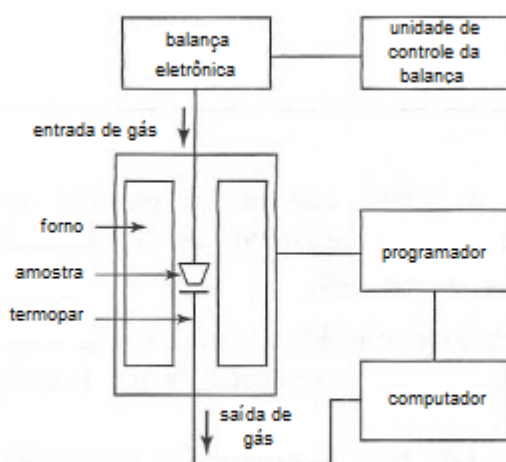
Diferente da técnica anterior principalmente por um único detalhe, a microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG ou FEG-SEM), utiliza-se de um canhão de emissão de campo a fim de aprimorar as imagens obtidas pela microscopia, ou mesmo adequar a caracterização tendo em vista suas vantagens:

- Proporciona uma corrente entre 100 e 1000 vezes mais intensa para um diâmetro do feixe substancialmente menor;
- Necessita um vácuo muito melhor ($10^{-8} Pa$ ou $10^{-10} Torr$);
- Filamento constituído por um monocristal de tungstênio em forma de fio, com uma de suas extremidades terminando em um cone com ponta de dimensões inferiores a $100 nm$;
- O campo na ponta atinge valores de $10V/nm$, fazendo com que a barreira potencial abaixe e se estreite permitindo tunelamento de elétrons (USP, 2016);

3.2.6 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica (TGA) ou termogravimetria (TG) destaca-se inicialmente por ser, dentre as técnicas citadas neste trabalho, uma técnica destrutiva de análise de amostras. Seu procedimento busca analisar o comportamento de uma amostra durante o aumento de temperatura, tornando-se necessário um ambiente controlado para realização do processo. Pesa-se a amostra, sólida, colocando-a em seguida dentro do forno cuja montagem está acoplada a um circuito programador que irá coletar as medidas realizadas pelo termopar e a balança eletrônica. A seguir, um diagrama ilustra a montagem do processo

Figura 27 – Montagem da Análise Termogravimétrica



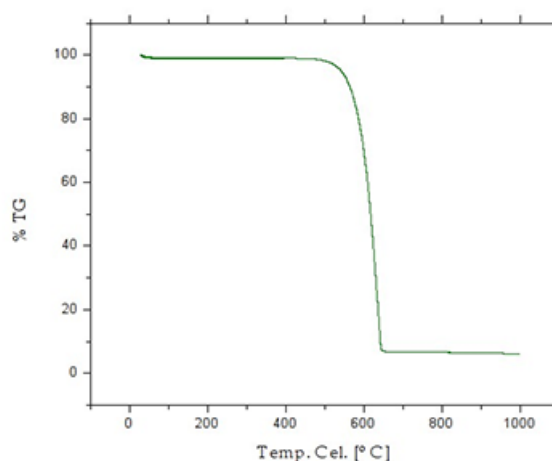
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Coletadas as amostras das sínteses descritas no tópico 3.1, foram feitas caracterizações através de técnicas como MEV-FEG, DRX, EDS, espectroscopia Raman e microscopia ótica. Medidas de microscopia ótica (utilizando-se uma lente de aumento de 40x) e termogravimetria foram realizadas no departamento de engenharia de materiais da Faculdade de Engenharia Campus Guaratinguetá - UNESP. As demais medidas foram feitas em parceria com o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE - São José dos Campos. As caracterizações por MEV-FEG e EDS foram realizadas no equipamento TESCAN, modelo MIRA 3. A difração de raios-X (DRX) foi realizada utilizando-se o difratômetro de raios-X Panalytical X'pert Pro com radiação K_{α} do cobre em um comprimento de onda de $1,5418 \text{ \AA}$. O espectro Raman foi obtido por medidas realizadas no espectrômetro Horiba LabRAM HR Evolution onde as amostras foram excitadas com o comprimento de onda $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ emitido de um *laser* de Ar^{+} à temperatura ambiente.

4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Para montagem das programações de temperatura descritas em 3.1, procurou-se estudar a taxa de evaporação do material. O espectro abaixo descreve a curva de evaporação total do precursor.

Figura 28 – Análise termogravimétrica do precursor $Sb_2O_3 + C$ (95 : 5 em massa)



Fonte: Silva (2016)

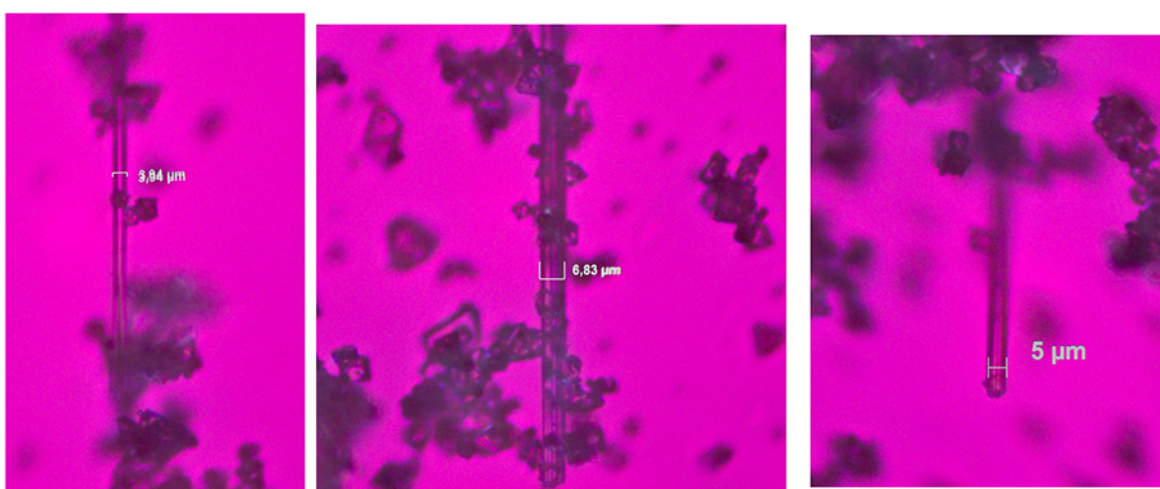
Analisando-se a inclinação do espectro encontrou-se uma taxa de evaporação de $17,71 \mu g/^{\circ}C$, além de notarmos o início da evaporação a partir de $450^{\circ}C$. Com esse resultado definiram-se rampas de temperatura em $450^{\circ}C$ alternando-se o tempo das etapas e temperatura de patamar para diferentes sínteses. Sabendo que a temperatura de evaporação do Sb_2O_3 é de $T_e = 1550^{\circ}C$

percebemos uma redução na temperatura de evaporação para $T_e = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, quando misturado com carbono, o que confirma a teoria da redução carbotérmica.

4.2 SÍNTESE 1

Houve a presença de fibras e fios ainda de grande tamanho (da ordem de milímetros) e com baixo rendimento, porém em quantidade suficiente para uma primeira caracterização via microscopia ótica apresentada a seguir na Figura 29

Figura 29 – Fios e fibras de dimensão micrométrica apresentando partículas acopladas por seu comprimento



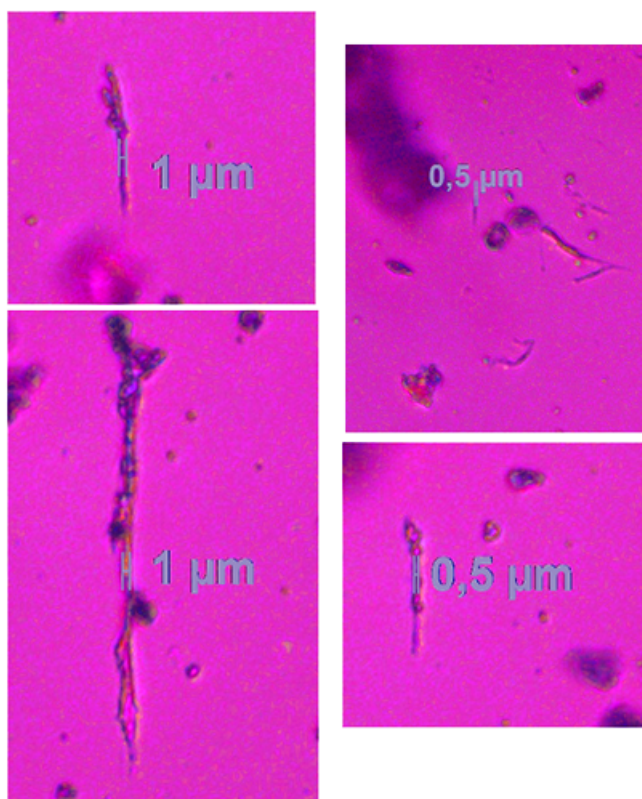
Fonte: Produzida Pelo Autor (2016)

Notamos que as amostras possuem comprimentos da ordem de milímetros e larguras da ordem de alguns micrômetros. Nota-se ainda, a formação de estruturas unidirecionais apresentando característica de transparência ótica para luz visível, possivelmente associada à fase ortorrômbica ($\beta - \text{Sb}_2\text{O}_3$) formada (CEBRIANO, 2015). Para verificar essa hipótese, medidas de raios-X e Raman devem ser realizadas.

4.3 SÍNTESE 2

Após as alterações feitas no conjunto experimental, uma nova síntese foi realizada em que notamos uma redução no tamanho das amostras com padrão tipo fibra e foram observados cristais micrométricos de geometria bem definida (caracterizados via microscopia ótica mostrados na Figura 30 e Figura 31). Para termos ideia do quanto de material precursor é consumido na síntese, pesamos o pó residual e sua massa foi de 0,017 g. Isso mostra que a metodologia de moagem de pós é bastante efetiva.

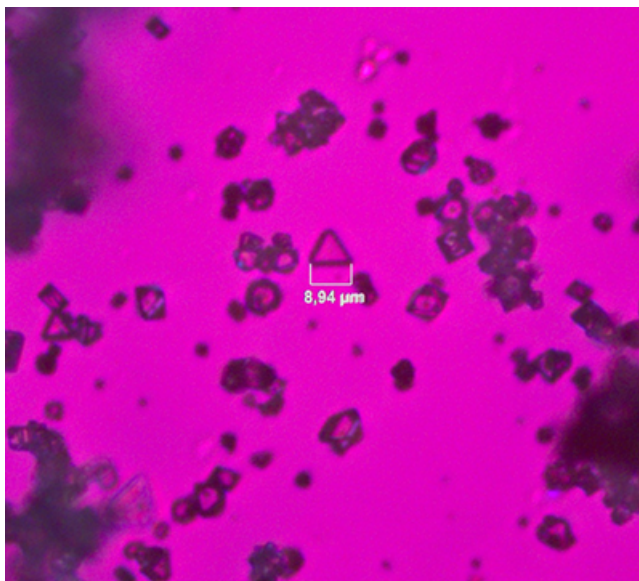
Figura 30 – Amostras tipo fibra. Houve a redução na dimensão da secção transversal das amostras, mas ainda com baixo rendimento e pouco comprimento



Fonte: Produzida Pelo Autor (2016)

Devido ao baixo fator de ampliação do microscópio ótico - comparando-se ao tamanho esperado das amostras -, não é possível uma descrição mais precisa das estruturas com relação à sua superfície, porém por ter apresentado baixo rendimento, outras técnicas de caracterização (como por exemplo MEV-EC) puderam ser realizadas.

Figura 31 – Micropartículas de geometrias bem definidas



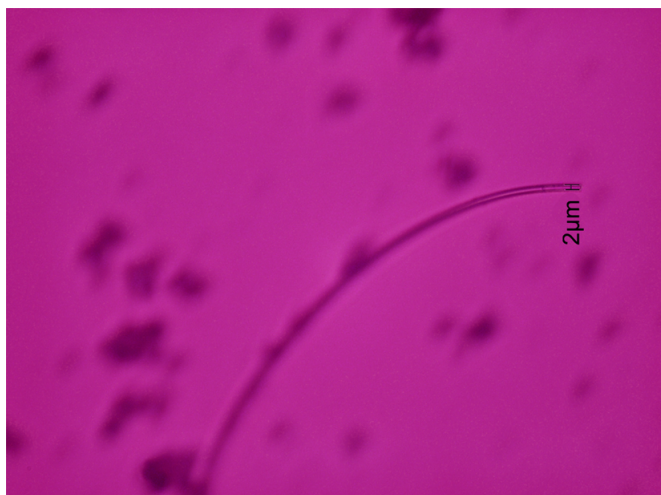
Fonte: Produzida Pelo Autor (2016)

Na Figura 31 observou-se micropartículas de Sb_2O_3 transparentes com tamanhos da ordem de alguns micrômetros e com geometria triangular. Esse resultado reproduz achados sobre estruturas na literatura, comprovando assim que nossa rota de síntese começa a retornar resultados consistentes e reprodutíveis.(XU; SHI; TANG, 2005)

4.4 SÍNTESE 3

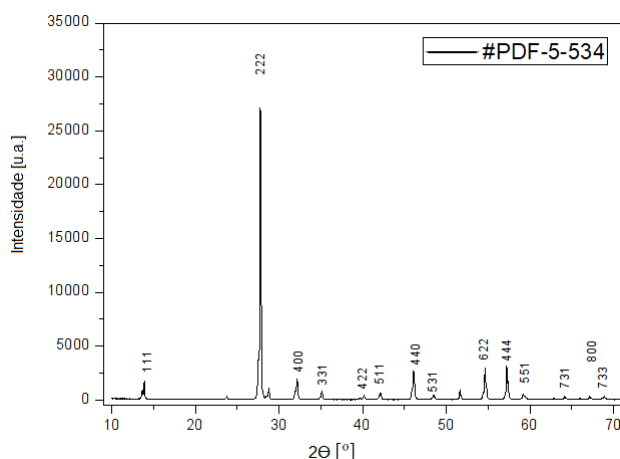
As amostras coletadas após a realização das etapas descritas para a síntese 3 mostram a presença de fios de comprimento e larguras micrométricas caracterizados via microscopia ótica (Figura 32), e com um rendimento superior à síntese anterior sendo possível a realização de uma difração de raios-X (DRX - Figura 33).

Figura 32



Fonte: Produzida Pelo Autor (2016)

Figura 33 – Difração de Raios-X das amostras coletadas na síntese 3



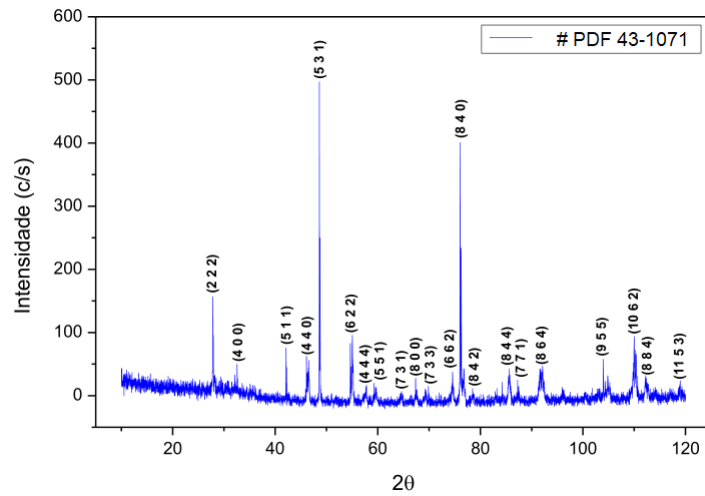
Fonte: Produzida Pelo Autor (2016)

A presença de transparência permaneceu, porém associada ao espectro obtido pelo DRX temos um melhor conhecimento sobre a fase destes microfios. Os planos de crescimento indicam que esta amostra apresenta geometria estrutural cúbica (# PDF 5 – 534), fase α do óxido de antimônio (PEREIRA et al., 2012) e que apresenta características de transparência (CEBRIANO, 2015) como reportado recentemente na literatura.

4.5 SÍNTESE 4

Após alterações realizadas em nossos aparatos experimentais, nova síntese foi realizada. Nesse caso, houve a presença de muitos cristais micrométricos junto a alguns fios que foram caracterizados via DRX a fim de se analisar os planos de crescimento, a qualidade e a fase da rede cristalina (apresentado na Figura 34). As amostras foram também caracterizadas via Espectroscopia Raman, buscando obter a confirmação da estrutura cristalina assim como a cristalinidade do material (Figura 35). Associou-se ainda a EDS procurando saber a proporção entre antimônio e oxigênio das amostras coletadas (apresentado na Figura 36).

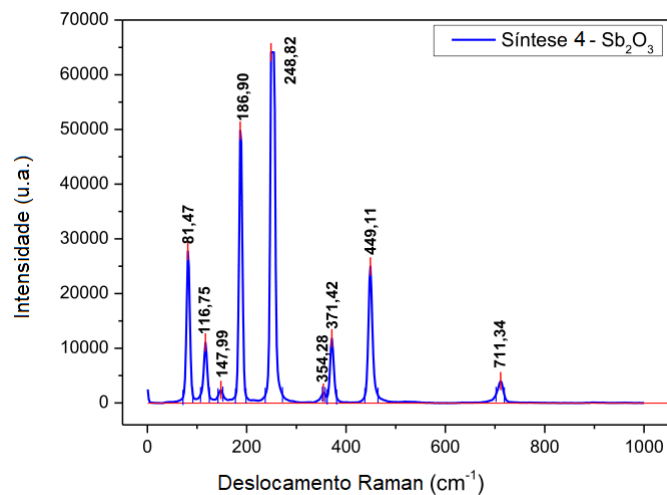
Figura 34 – Difração de Raios-X de amostra da síntese 4 com índices dos planos de crescimento



Fonte: Alterado de Gonçalves (2017)

A apresentação de picos estreitos e definidos indicam boa qualidade cristalina, além de ser possível notar a presença de muitos planos de crescimento, dentre eles temos dois picos com maior intensidade de forma a possivelmente termos uma direção preferencial de crescimento em [531]. A indexação dos planos mostra que essa amostra apresenta geometria estrutural cúbica (# PDF 43 – 1071).

Figura 35 – Espectro Raman das amostras coletadas da síntese 4



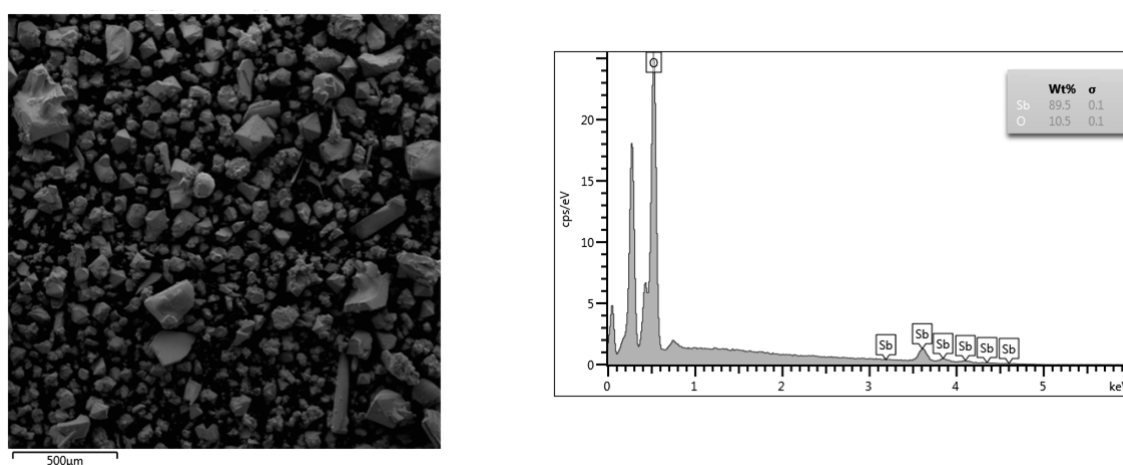
Fonte: Alterado de Gonçalves (2017)

A partir do espectro Raman obtidos das amostras de Sb_2O_3 , notamos picos em 81,47; 116,75 ; 147,99 ; 186,90 ; 248,82 ; 371,42 ; 449,11 e 711,34 identificados pelos seguintes modos Raman ativos (observado um *redshit* de 3 cm^{-1} dos valores do grupo espacial $F_{d\bar{3}m}$) (PEREIRA et al., 2012)

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2E_g + 5F_{2g} \quad (1)$$

O efeito de *redshift* nos espectros Raman geralmente é associado ao tamanho nanométrico de amostras e defeitos intrínsecos como vacâncias de oxigênio (ZENG et al., 2004), porém como nossas amostras apresentam dimensão micrométrica, este deslocamento possivelmente está associado a defeitos intrínsecos. Como o deslocamento medido foi na ordem de precisão do instrumento (2 cm^{-1}), foi possível confirmar a fase α do Sb_2O_3

Figura 36 – Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia mostrando a relação em massa de $\text{Sb} : \text{O}$



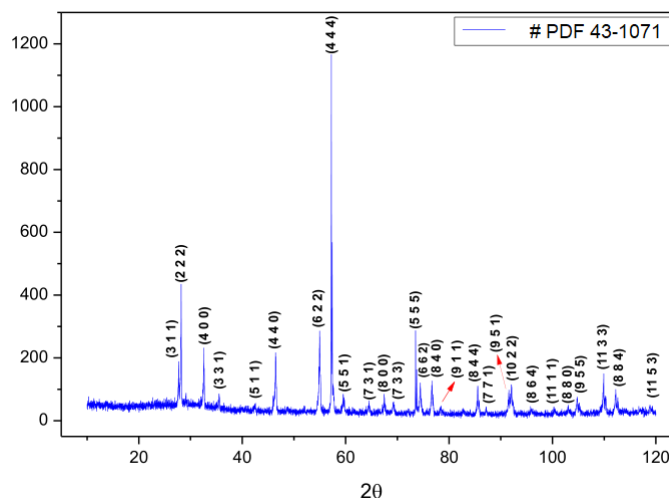
Fonte: Alterado de Gonçalves (2017)

A relação $\text{Sb} : \text{O}$ confirma a fase α do óxido de antimônio com uma pequena variação na porcentagem, sendo esperados 88.39 % para o antimônio e 11.61 % para o oxigênio. (WEB MINERAL, 2017b) Embora essa técnica não seja muito precisa, tendo em vista a região que é analisada em comparação com o tamanho das amostras, o resultado foi condizente com o esperado.

4.6 SÍNTESE 5

As amostras obtidas da síntese 5 foram caracterizadas via DRX (Figura 37), espectroscopia Raman (Figura 38) e EDS (Figura 39) apresentando micropartículas em sua maioria, sendo possível observar micro-bastões.

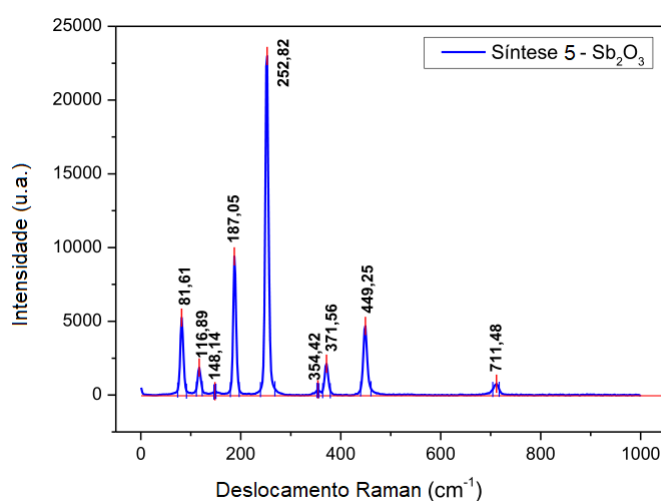
Figura 37 – Difração de Raios-X de amostra da síntese 5 com índices dos planos de crescimento



Fonte: Produzida Pelo Autor (2016)

Embora indexado com a mesma estrutura da síntese 4, ou seja, as amostras possuem fase cúbica, mas agora notamos a presença de um pico com maior intensidade em relação aos outros indicando possivelmente uma direção preferencial de crescimento no direção [444]. Mais uma vez observamos a grande qualidade cristalina das amostras.

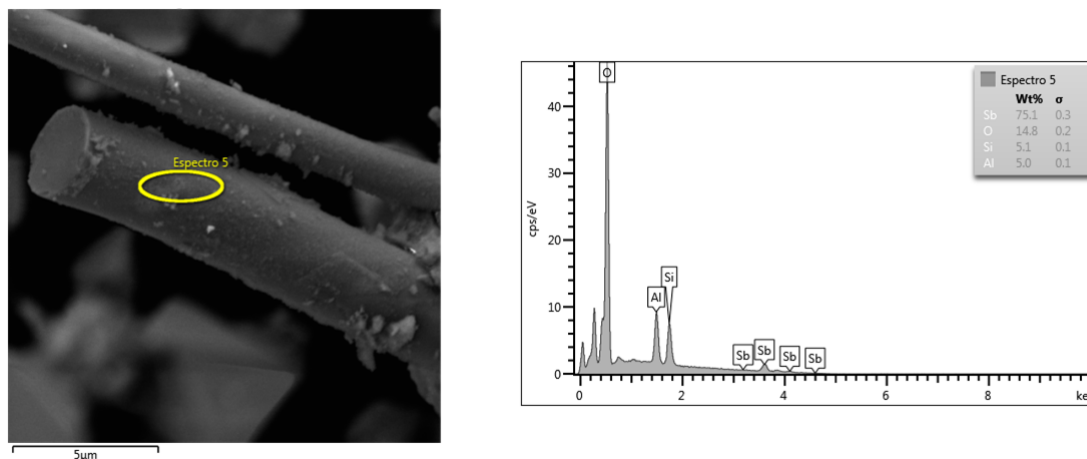
Figura 38 – Espectro Raman das amostras coletadas da síntese 5



Fonte: Alterado de Gonçalves (2017)

O espectro Raman obtido das amostras coletadas na síntese 5 revelou os modos Raman ativos da estrutura cúbica do Sb_2O_3 semelhantes aos dados apresentados na Figura 35, nas posições 81,61; 116,89 ; 148,14 ; 187,05 ; 252,82 ; 354,42 ; 449,25 e 711,48 , o que confirma que as amostras são realmente monocristalinas com fase cúbica.

Figura 39 – Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia da amostra mostrando a relação em massa de $Sb : O$. À esquerda podemos observar a região analisada, com secção transversal circular, definidos micro-bastões (*micro-rods*)



Fonte: Alterado de Gonçalves (2017)

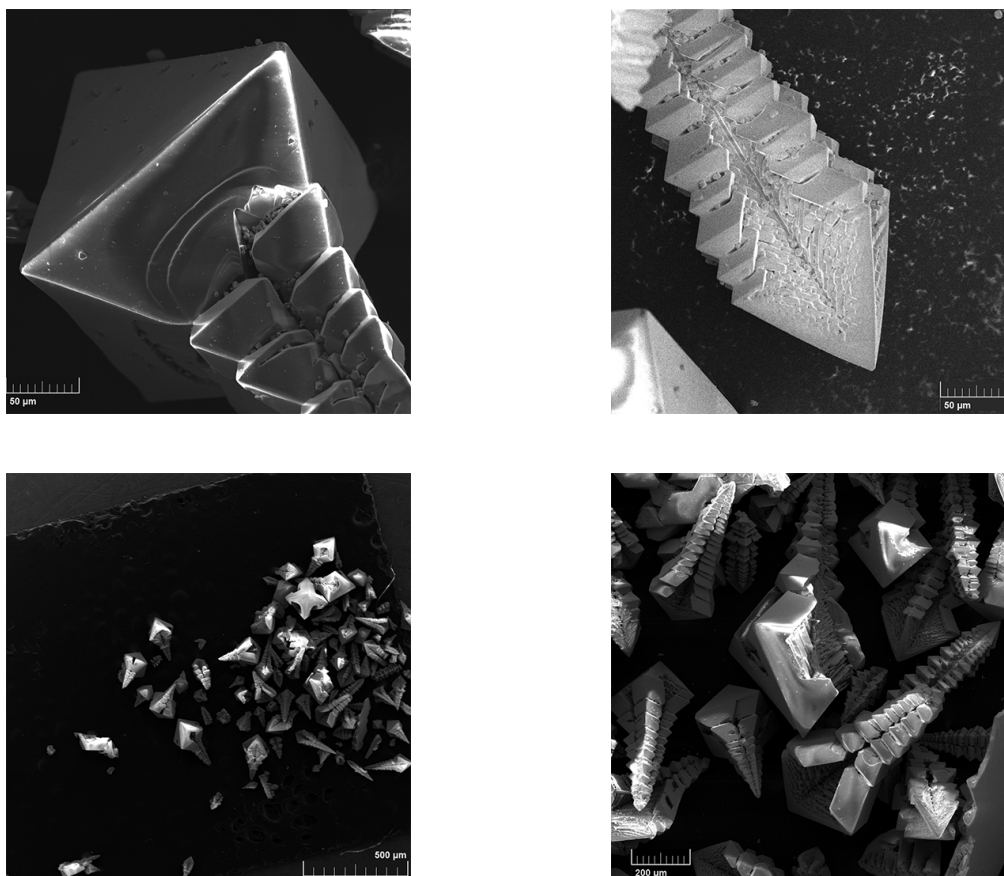
Essa análise não permite definir a estequiometria da amostra devido a presença de outros elementos como Al e/ou Si , categorizando uma possível contaminação da amostra. Provavelmente, ocorreu uma contaminação durante a retirada da amostra do forno: a ferramenta utilizada para essa finalidade é feita de Al e os substratos utilizados nas sínteses são de Si .

4.7 SÍNTESE 6

Nessa síntese houve a sobra de 0,12 g de pó precursor no cadinho e crescimento de cristais brancos e amarelos na região logo após o primeiro cadinho na parte superior do tubo. Notou-se crescimento de um filme espesso nas paredes do tubo e nos substratos que estavam na região 3 (descrita no tópico Figura 19). As amostras foram caracterizadas por DRX (Figura 41), espectroscopia Raman (Figura 42) e MEV-FEG (Figura 40).

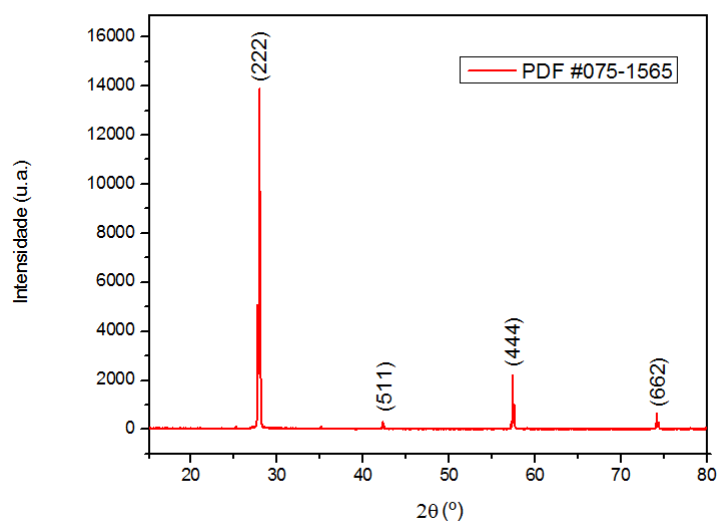
O crescimento das amostras nessa geometria que se assemelha ao formato de um pinheiro, indica uma formação parecida com os crescimentos de dendritos de Sb_2O_3 reportados por (CEBRIANO; MÉNDEZ; PIQUERAS, 2012b), dados pela cristalização do óxido de antimônio em regiões de baixa temperatura ($210^\circ C - 240^\circ C$). Essa faixa de temperatura é ainda menor que os valores esperados pra formação de nanopartículas de Sb_2O_3 (XU; SHI; TANG, 2005). Tais resultados reproduzem dados obtidos na literatura o que certamente viabiliza a rota para produção de Sb_2O_3 . A análise realizada utilizando o MEV-EC está representada na Figura 40.

Figura 40 – Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras da síntese 6. A formação desses cristais parece indicar um empilhamento de menores partículas, buscando haver o crescimento unidirecional de uma forma não-homôgenea.



Fonte: Produzido Pelo Autor (2017)

Figura 41 – Difração de Raios-X das amostras da síntese 6

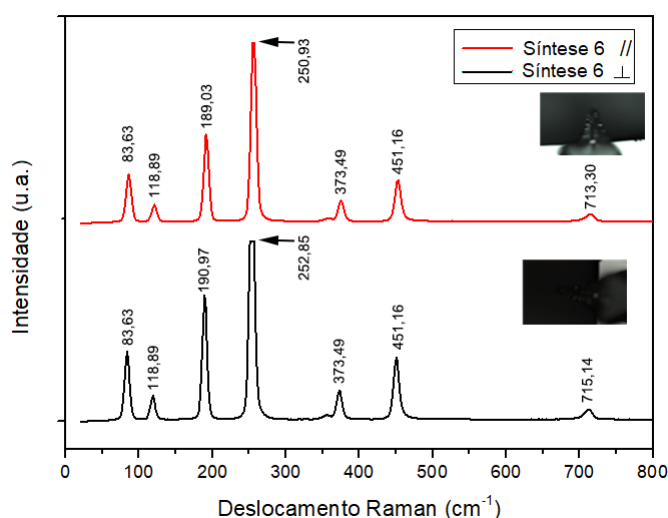


Fonte: Produzida Pelo Autor (2017)

O difratograma de raios-X apresenta picos bem definidos, o que nos mostra uma estrutura bem definida da rede cristalina, com uma possível direção de crescimento preferencial na direção [222]. Este espectro é característico de uma estrutura cúbica (PDF #075 – 1565) com crescimento possivelmente orientado unidirecionalmente.

A análise das amostras via espectroscopia Raman está apresentada na Figura 42

Figura 42 – Espectroscopia Raman das amostras da síntese 6. Imagens da orientação da amostra estão presentes no lado superior direito ilustrando o método explicado em 3.2.1.2



Fonte: Produzida Pelo Autor (2017)

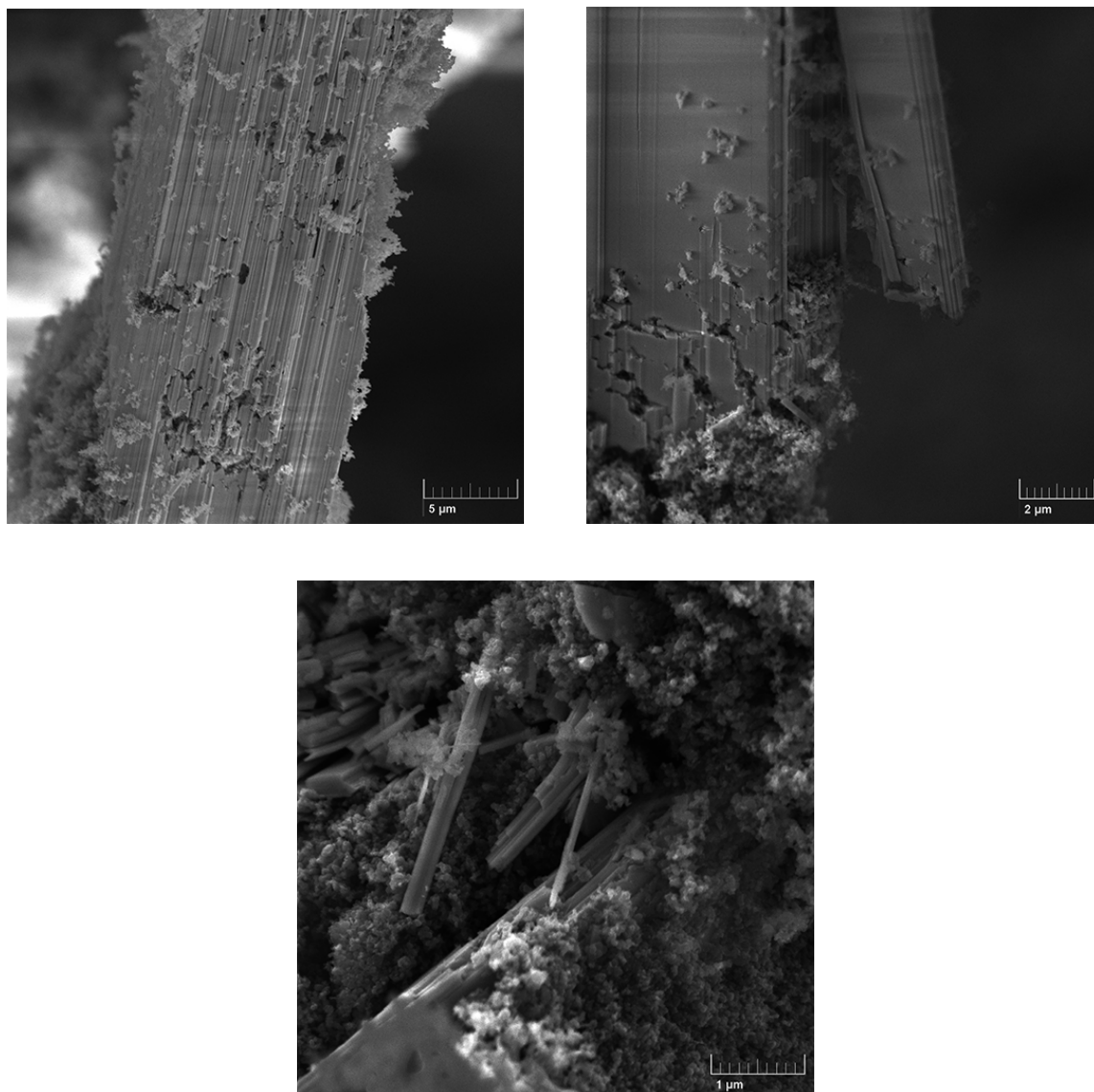
Notamos a presença de picos em 83,63 ; 118,89 ; 190,03 ; 250,93 ; 373,49 ; 451,16 e 713,30 para orientação paralela à polarização do *laser* e picos em 81,63; 118,89, 190,07, 252,85, 373,49, 451,16 e 715,14 para a orientação perpendicular ao feixe. Os modos Raman ativos presentes nessa caracterização se assemelham com os descritos anteriormente nas sínteses 4 e 5, nas duas polarizações, o que indica que não há quebra de regras de seleção para essas amostras.

4.8 SÍNTESE 7

Foi possível observar fios e fitas bem definidos no fundo do cadinho, sobre o pó, na região central. Também foram observados fios nas bordas e cristais nas bordas dos cadinhos, assim como cristais e uma camada indefinida nos substratos. Devido a maior presença de fios na região próxima ao fundo do cadinho, supôs-se que o crescimento preferencialmente ocorre com um fluxo menos intenso. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia DRX (Figura 44), Raman (Figura 45) e MEV-FEG (Figura 43).

Notamos a presença de microfita e partículas que supostamente indicam a formação de um grupo composto pela união de várias microfita em uma fibra que se separa em menores

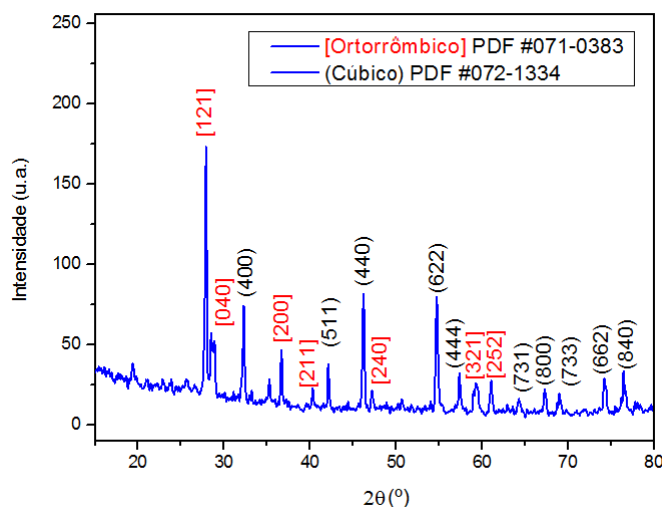
Figura 43 – Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras da síntese 7



Fonte: Produzido Pelo Autor (2017)

porções quando se fornecendo energia (CEBRIANO; MÉNDEZ; PIQUERAS, 2013) (neste caso, alterando-se os parâmetros de síntese buscando otimizar esse processo buscando um maior rendimento na produção de fios e fitas).

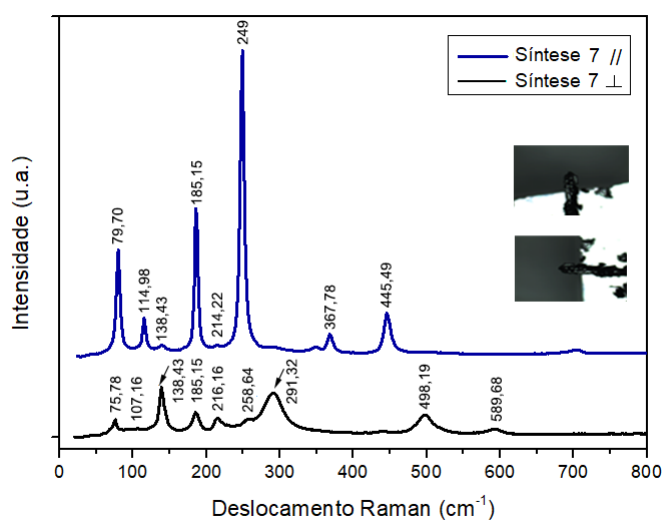
Figura 44 – Difração de Raios-X das amostras da síntese 7



Fonte: Produzida Pelo Autor (2017)

Quando analisamos o espectro DRX, notamos a presença de mais de uma fase nas amostras da síntese 7. Associamos à fase ortorrômbica os microfios crescidos nessa amostra observando portanto um possível crescimento preferencial na direção [121]. Dada a programação dessa síntese junto ao espectro Raman medido, os fios são compostos possivelmente pela fase β do Sb_2O_3 (Valentinita) (CEBRIANO, 2015)

Figura 45 – Síntese 7



Fonte: Produzida Pelo Autor (2017)

O espectro Raman apresenta os principais modos Raman ativos da fase β , sendo eles (BILBAO CRYSTALLOGRAPHIC SERVER, 2017)

$$\Gamma = 3A_g + 3B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g}, \quad (2)$$

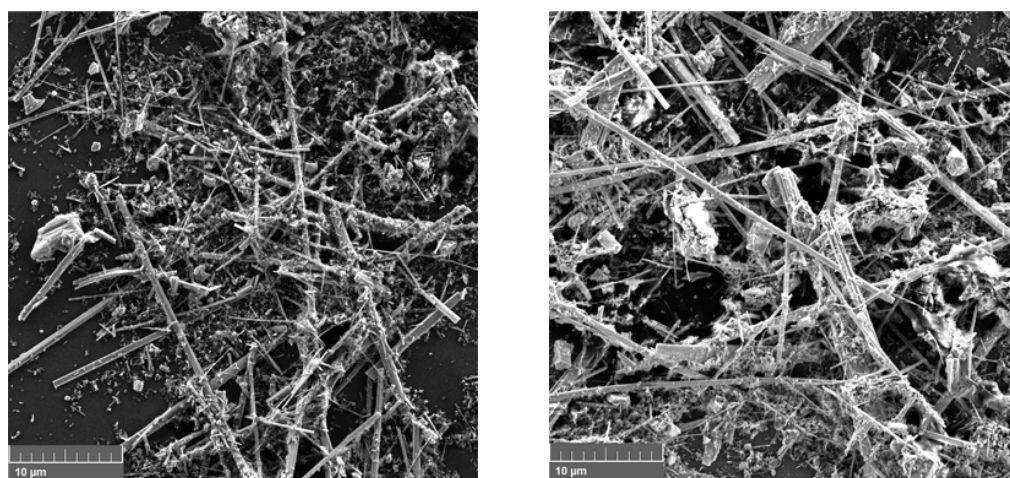
com picos estreitos e definidos em 79, 70 ; 114, 98 ; 138, 43 ; 185, 15 ; 214, 22 ; 249 ; 367, 78 e 445, 49 para orientação paralela ao *laser* e picos em 75, 78 ; 107, 16 ; 138, 43 ; 185, 15 ; 216, 16 ; 258, 64 ; 291, 32 ; 498, 19 e 589, 68 para a orientação perpendicular ao feixe. Ou seja, notamos uma quebra das regras de seleção, apresentando diferentes modos Raman ativos para diferentes orientação da amostra. Tais quebras de regra de seleção podem ser justificadas por defeitos intrínsecos na amostra, mais precisamente vacâncias de oxigênio. Para se confirmar essa hipótese, medidas elétricas deverão ser tomadas analisando a condutividade elétrica da amostra.

4.9 SÍNTESE 8

Parte do pó das pastilhas evaporou e criou um emaranhado de microfios na parede do tubo. Os fios são grandes e tem coloração amarelo translúcido - o que indica possivelmente uma mistura das fases α e β (CEBRIANO, 2015). Uma grande quantidade de pó também foi coletada, composta de cristais e fios. A pastilha da posição 4 (descrita no Quadro 11), localizada a 5,7 cm (950 °C) evaporou completamente.

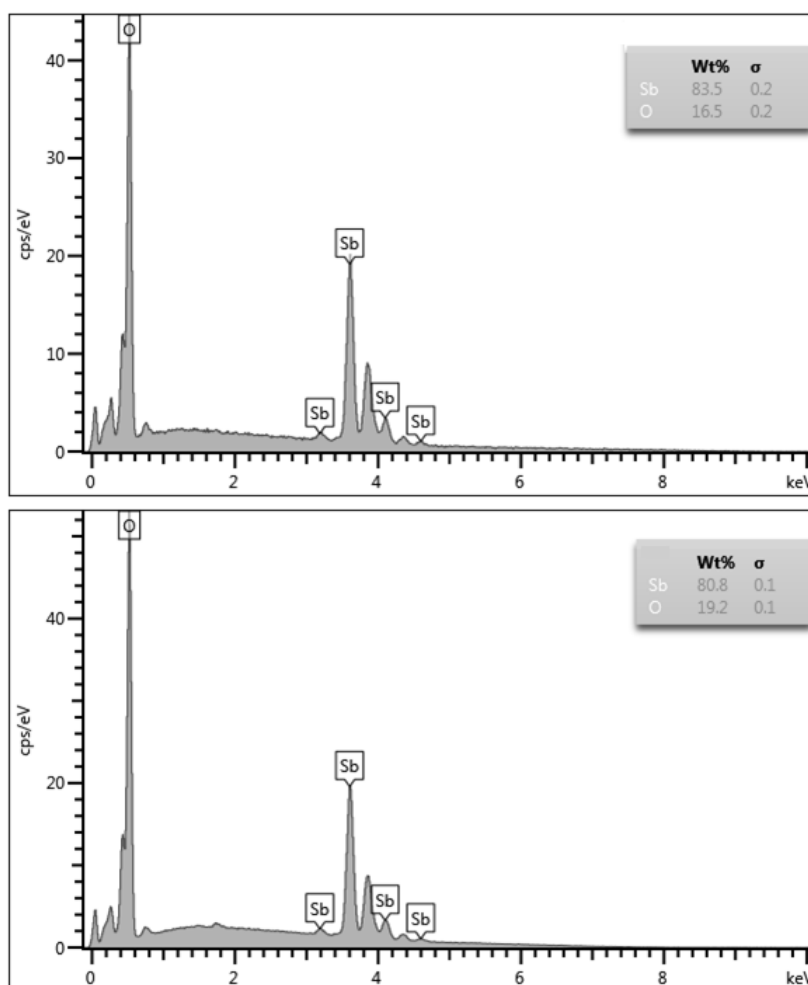
A amostra foi caracterizada inicialmente com o microscópio ótico e mostrou que o material translúcido que foi recolhido apresenta morfologia do tipo “ fibra ”. Fios muito finos e longos e muitos cristais foram observados, embora imagens iniciais não tenham sido registradas para apresentação neste trabalho. Notamos a presença de cristais na superfície de alguns fios (que pode ser melhor observado na caracterização realizada pelo MEV, na Figura 46). Caracterizações sobre a composição das amostras foram feitos através de medidas de EDS (Figura 47)

Figura 46 – Microscopia Eletrônica de Varredura apresentando um grande número de fios, comparado às sínteses anteriores



Fonte: Produzido Pelo Autor (2017)

Figura 47 – EDS das amostras da síntese 8, realizadas em duas regiões diferentes do material coletado



Fonte: Produzido Pelo Autor (2017)

Notamos que a amostra é composta somente de antimônio e oxigênio, assim como é possível observar duas proporções entre $Sb-O$, sendo elas 83,5% de Sb para 16,5% de O , fase $\beta-Sb_2O_3$ (WEB MINERAL, 2017c) e 80,8% de Sb para 19,2% de O , fase $\alpha-Sb_2O_3$ (WEB MINERAL, 2017b). Tais proporções confirmaram a hipótese inicial de mistura de fases.

5 CONCLUSÃO

Sínteses de microestruturas de Sb_2O_3 foram sintetizadas através do processo de transporte de vapor associado à redução carbotérmica onde as programações de rampas de temperatura foram adaptadas após a descoberta da taxa de evaporação do material, dada a $17,17 \mu g/^{\circ}C$. Amostras apresentando transparência foram caracterizadas por MEV e EDS confirmando a formação da fase $\alpha - Sb_2O_3$ em escala micrométrica. As difrações de raios-X mostram que o resultado das sínteses apresenta estrutura em sua maioria cúbica (para micropartículas) embora é de grande importância ressaltar a presença de amostras com estrutura ortorrômbica (microfios). Os espectros Raman representaram os picos Raman ativos encontrados nas bibliografias a menos de um grupo de amostras que apresentou quebra de regras de seleção, o que pode justificar defeitos na estrutura do material que estariam ligados à vacância de oxigênio. A confirmação dessa hipótese só pode ser concluída a partir de caracterizações elétricas da amostra.

Pode-se notar a evolução no processo de síntese a partir do aumento do rendimento de fios presentes nas amostras assim como a variação dos parâmetros de síntese através de resultados encontrados nas caracterizações anteriores.

REFERÊNCIAS

- APPELL, D. Nanotechnology: Wired for success. **Nature**, New York, v. 419, p. 553 – 555, 2002.
- AZEVEDO, H. M. C. de. **Efeito Raman**: Abordagem clássica e quântica das vibrações moleculares e a instrumentação aplicada na espectroscopia de espalhamento da luz. 2016. 30 f. Trabalho de Conclusão do Curso de Física - Universidade Estadual de Maringá, 2016.
- BERENGUE, O. M. **Técnicas experimentais de caracterização de materiais**. 2008. 9 f. Tese (Doutorado) — UFSCar, São Carlos - SP, 2008. Monografia não publicada.
- BERENGUE, O. M. **Estudo das propriedades estruturais e de transporte eletrônico em nanoestruturas de óxidos semicondutores e metálicos**. 2010. 120 f. Tese (Doutorado) — UFSCar, São Carlos - SP, 2010.
- BILBAO CRYSTALLOGRAPHIC SERVER. **Space group D^{10}_{2n}** . Disponível em: <<http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-sam>>. Acesso em: 25 de jun. 2017.
- BLAKEMORE, J. S. **Solid State Physics**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
- BORYNIEC, S.; PRZYGOCKI, W. Polymer combustion processes. 3. flame retardants for polymeric materials. **Progress in rubber, plastics and recycling technology**, London, v. 17, n. 1, p. 59–80, 2001.
- CALLISTER, W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia dos materiais, uma introdução** 7. ed. Brasil: LTC, 2008.
- CEBRIANO, T. **Síntesis, caracterización estructural y propiedades físicas de micro y nano estructuras de óxido de antimonio**. 2015. 206 f. Tese (Doutorado) — Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2015.
- CEBRIANO, T.; MÉNDEZ, B.; PIQUERAS, J. Micro- and nanostructures of sb_2o_3 grown by evaporation-deposition: Self assembly phenomena, fractal and dendritic growth. **Materials Chemistry and Physics**, New York, v. 135, n. 2, p. 1096–1103, 2012.
- CEBRIANO, T.; MÉNDEZ, B.; PIQUERAS, J. Study of luminescence and optical resonances in sb_2o_3 micro- and nanotriangles. **Journal of Nanoparticle Research**, New York, v. 14, n. 1215, 2012.
- CEBRIANO, T.; MÉNDEZ, B.; PIQUERAS, J. sb_2o_3 microrods: self-assembly phenomena, luminescence and phase transition. **Journal of Nanoparticle Research**, New York, v. 15, p. 1667, 2013.
- CHEN, X. Y.; HUH, H. S.; W.LEE, S. Hydrothermal synthesis of antimony oxychloride and oxide nanocrystals: $Sb_4o_5cl_2$, $sb_8o_{11}cl_2$, and sb_2o_3 . **Journal of Solid State**

Chemistry, New York, v. 181, n. 9, p. 2127 – 2132, 2008.

CHIQUITO, A. J. et al. Electron dephasing and weak localization in sn doped in₂o₃ nanowires. **Nano Letters**, New York, v. 7, n. 5, p. 1439 – 1443, 2007.

CÖLFEN, H.; ANTONIETTI, M. **Mesocrystals and nonclassical crystallization**. Inglaterra: John Wiley & Sons, 2008.

DAI, Z. R. et al. Tin oxide nanowires, nanoribbons, and nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, New York, v. 106, n. 6, p. 1274–1279, 2002.

DENG, Z. et al. Synthesis and purple-blue emission of antimony trioxide single-crystalline nanobelts with elliptical cross section. **Nano Research**, New York, v. 2, n. 2, p. 151 – 160, 2009.

DENG, Z. et al. A simple solution route to single-crystalline sb₂o₃ nanowires with rectangular cross sections. **Journal of Physical Chemistry**, New York, v. 110, n. 37, p. 18225 – 18230, 2006.

DUAN, X. et al. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. **Nature**, New York, v. 409, p. 66 – 69, 2001.

DUAN, X.; LIEBER, C. M. General synthesis of compound semiconductor nanowires. **Advanced Materials**, New York, v. 12, n. 4, p. 298 – 302, 2000.

DZIMITROWICZ, D. J.; GOODENOUGH, J. B.; WISEMAN, P. J. A.c. proton conduction in hydrous oxides. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 17, n. 8, p. 971–979, 1972.

FAN, G. et al. Synthesis of micro-sized sb₂o₃ hierarchical structures by carbothermal reduction method. **Materials Letters**, New York, v. 8, n. 30, p. 1141–1144, 2011.

FRANCESCHI, S. D. et al. Single-electron tunneling in in_p nanowires. **Applied Physics Letters**, New York, v. 83, n. 2, p. 344, 2003.

GONÇALVES, R. A. **Relatório: Síntese e caracterização resultados preliminares**. 2017. 41 f. 2017. (Relatório Interno não publicado).

GONÇALVES, R. A.; BERENGUE, O. M. **Crescimento de cristais: teoria da nucleação homogênea e heterogênea**. 2017. (Minicurso não publicado oferecido no I Workshop da Pós-Graduação em Física – UNESP).

IMRY, Y. **Introduction to mesoscopic physics**. New York: Oxford, 1997.

KAMBOUR, R. P.; YOUK, J. H.; MACKNIGHT, W. J. Polymerization of ethylene terephthalate cyclic oligomers with antimony trioxide. **Macromolecules**, New York, v. 33, n. 10, p. 3594–3599, 2000.

KARIMPOUR, M.; TADJARODI, A. Ethylenediaminetetraacetic acid-assisted synthesis of nano antimony oxide by microwave method. In: **The 18th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry**, Basel, 2017. v. 18, p. Section C: c003.

KOLASINSKI, K. W. Catalytic growth of nanowires: Vapor–liquid–solid, vapor–solid–solid, solution–liquid–solid and solid–liquid–solid growth. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, New York, v. 10, n. 3-4, p. 182 – 191, 2006.

LI, K.; LIU, H.; WANG, G. Sb₂O₃ nanowires as anode material for sodium-ion battery. **Arabian Journal for Science and Engineering**, Dharan, v. 39, n. 9, p. 6589 – 6593, 2014.

MARKOV, I. V. **Crystal growth for beginners**, Singapore: World Scientific, 2003.

MATSUMOTO, A. et al. Electronic structures of dynamically stable as₂O₃, sb₂O₃ and bi₂O₃ crystal polymorphs. **Physical Review B**, New York, v. 83, n. 21, p. 214110, 2011.

NOOR, N. M. **Characterisation of Antimony and Antimony-Bismuth Oxides Synthesised By Precipitation Technique**. 2007. 20 f. Dissertação (Mestrado) — Universiti Putra Malaysia, Malaysia, 2007.

ORLANDI, M. O. et al. Tin-doped indium oxide nanobelts grown by carbothermal reduction method. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, New York, v. 80, n. 1, p. 23–25, 2005.

PADILLA, R.; CHAMBI, L.; RUIZ, M. Antimony production by carbothermic reduction of stibnite the presence of lime. **J. Min. Metall. Sect. B-Metall.**, New York, v. 50, n. 1, p. 5–13, 2014.

PAN, Z. W.; DAI, Z. R.; WANG, Z. L. **Nanobelts of semiconducting oxides**. New York, v. 291. p. 1947–1949, 2001

PEREIRA, A. L. J. et al. Structural and vibrational study of cubic sb₂O₃ under high pressure. **Physical Review B**, New York, v. 85, n. 17, p. 174801–1 – 174801–11, 2012.

QURASHI, A. Facile catalyst-free straightforward thermal evaporation of ultra-long antimony oxide microwires: Synthesis and characterization. **Superlattices and Microstructures**, New York, v. 81, p. 161 – 166, 2015.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no inframvelho**. São Paulo: Editora Unesp, 2008.

SAMSONOV, G. V. **The oxide handbook**. Londres: Plenum Press, 1973.

SILVA, D. F. **Síntese e caracterização de nanofios semicondutores baseados em Óxidos**. 2016. 34 f. Relatório Final de Iniciação Científica. 2016.

SILVA, J. M. H. da. **Transições de fase de primeira ordem**. 2017. (Notas de aula não publicadas de mecânica estatística).

SOM, T.; KARMAKAR, B. Structure and properties of low-phonon antimony glasses and nano glass-ceramics in k₂O–b₂O₃–sb₂O₃ system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, New York, v. 356, n. 20, p. 987–999, 2010.

SONG, L.; ZHANG, S.; WEI, Q. Perfect, sectorial, branched sb_2o_3 microstructures consisting of prolate microtubes: Controllable seeded growth synthesis and optical properties. **Crystal Growth and Design**, New York, v. 12, n. 2, p. 764 – 770, 2012.

USP. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise química**. 2016. Disponível em: <<http://www.pmt.usp.br/pmt5858/1AULA.pdf>>. Acesso em: 29 jun. 2017.

WACASER, B. A. et al. Preferential interface nucleation: An expansion of the vls growth mechanism for nanowires. **Advanced Materials**, New York, v. 21, n. 2, p. 153 – 165, 2009.

WAGNER, W. C. E. R. S. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. **Applied Physics Letters**, New York, v. 4, p. 89, 1964.

WANG, D. et al. Synthesis of sno_2 nanoribbons by a carbothermal reduction process. **Journal Of Nanoscience and Nanotechnology**, New York, v. 2, n. 2, p. 125–128, 2002.

WANG, J. X. et al. Growth of sno_2 nanowires with uniform branched structures. **Solid State Communications**, New York, v. 130, n. 1-2, p. 89 – 94, 2004.

WEB MINERAL. **Clinocervantite mineral data**. Disponível em: <<http://www.webmineral.com/data/Clinocervantite.shtml#WL7jIPkrK01>>. Acesso em: 20 jun. 2017.

WEB MINERAL. **Senarmontite mineral data**. 2017. Disponível em: <http://webmineral.com/data/Senarmontite.shtml#Whdqd_mV7Dc>. Acesso em: 20 jun. 2017.

WEB MINERAL. **Valentinite mineral data**. 2017. Disponível em: <<http://webmineral.com/data/Valentinite.shtml#WhdqXPmV7Dc>>. Acesso em: 20 jun. 2017.

WEBMINERAL. **Cervantite mineral data**. 2017. Disponível em: <<http://www.webmineral.com/data/Cervantite.shtml#WL7h5PkrK00>>. Acesso em: 20 jun. 2017.

WELLS, A. F. **Structural inorganic chemistry**. Oxford: Clarendon Press, 1984.

XU, C. H.; SHI, S. Q.; TANG, Q. Synthesis of antimony oxide nanoparticles by thermal oxidation. **Nanotech**, Boston, v. 2, n. 1, p. 54 – 57, 2005.

ZENG, D. W. et al. Characteristics of sb_2o_3 nanoparticles synthesized from antimony by vapor condensation method. **Materials Letters**, New York, v. 58, n. 3-4, p. 312 – 315, 2004.

ZHANG, Y. et al. Shape-controlled growth of one-dimensional sb_2o_3 nanomaterials. **Nanotechnology**, New York, v. 15, n. 7, p. 762–765, 2004.