

CAMILA NARESSI ROMANO

**Síntese e caracterização de nanoestruturas
de óxido de estanho (IV)**

Camila Naressi Romano

**Síntese e caracterização de nanoestruturas
de óxido de estanho (IV)**

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

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Olivia Maria Berengue

Romano, Camila Naressi
R759s Síntese e caracterização de nanoestruturas de óxido de estanho (IV) /
Camila Naressi Romano – Guaratinguetá, 2018.
48 f. : il.
Bibliografia: f. 45-48

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade
Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Olívia Maria Berengue

1. Microscopia eletrônica de varredura. 2. Nanoestrutura.
3. Espectroscopia Raman. 4. Nanotecnologia. I.Título.

CDU 681.723


Luciana Máximo
Bibliotecária-CRB-8/3595

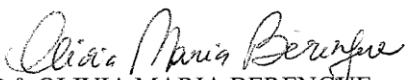
CAMILA NARESSI ROMANO

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO
COMO PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA
DE "GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO
DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof.^ª Dr.^ª OLIVIA MARIA BERENGUE
Orientadora/UNESP-FEG


Prof. Dr. EDUARDO GONÇALVES CIAPINA
UNESP-FEG


Prof. Dr. JOSÉ VITOR CANDIDO DE SOUZA
UNESP-FEG

Dezembro/2017

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por ter me dado minha família que sempre acreditou em mim e me acompanhou durante todos os desafios que já enfrentei, por ter colocado amigos maravilhosos na minha vida e por ter me dado saúde e força de vontade para correr atrás do que almejo,

à minha orientadora, *Profa. Dra. Olivia Maria Berengue* pela ajuda e incentivo que foi necessário para concluir esse trabalho. Com toda sua dedicação, paciência e amor pela pesquisa científica, ela me ensinou muito e, sem o seu auxílio, o estudo em questão seria muito mais difícil,

aos meus pais *Giseli e Vanderlei*, que sempre me apoiaram e me incentivaram a correr atrás dos meus sonhos com muita dedicação e persistência,

às Repúblicas Caipirinhas e Tudo Pela Dona pelo companheirismo, amizade, risadas e noites de estudos regadas a brigadeiro,

aos meus professores e funcionários da Faculdade de Engenharia do Campos de Guaratinguetá por todo aprendizado que me proporcionaram, por me ajudarem sempre que precisei e por serem sempre muito solícitos.

RESUMO

A presente pesquisa teve como principal objetivo a obtenção de nanoestruturas de óxido de estanho (IV) através da associação de mecanismos de crescimento por fase de vapor (Vapor-Líquido-Sólido, VLS, auto-catalítico e Vapor-Sólido, VS) e da redução carbotérmica, que necessita da presença de uma fonte de carbono para reduzir o estado de oxidação dos precursores, viabilizando a evaporação dos mesmos em temperaturas mais baixas. Para realizar a caracterização estrutural dessas nanoestruturas, foram utilizadas técnicas experimentais como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a Difratometria de Raios-X (DRX) e a Espectroscopia Raman. Com as imagens obtidas pelo MEV foi possível observar um crescimento misto de nanoestruturas: cresceram nanofios de SnO pelo mecanismo de crescimento VLS e nanofitas de SnO₂ pelo mecanismo VS. Através da análise de DRX foi possível afirmar que os nanofios de SnO apresentaram estrutura cristalina tetragonal e o SnO₂ cristalizou-se na fase rutila. Como o processo VLS é auto-catalítico, esperamos que a gota catalizadora observada na extremidade dos nanofios seja de estanho metálico e essa informação foi confirmada através da análise dos dados experimentais obtidos pelo DRX e pela espectroscopia de raios – x por dispersão em energia (EDS). As nanofitas de SnO₂, por sua vez, apresentaram um crescimento com morfologia de fita com espessuras de 9 até 50 nm como revelado pela microscopia eletrônica de varredura realizada em nossas amostras. Com a espectroscopia Raman dessa amostra foi possível confirmar, através dos modos Raman-ativos previstos, que as amostras são realmente de SnO e SnO₂ com efeitos de nanoestruturação.

PALAVRAS-CHAVE: Óxido de estanho. Redução carbotérmica. Vapor-Líquido-Sólido (VLS). Nanoestruturas. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Difratometria de Raios-X (DRX). Espectroscopia Raman.

ABSTRACT

The main objective of this monograph research was to obtain nanostructures of tin oxide (IV) through the association of growth mechanisms by vapor phase (Vapor-Liquid-Solid, VLS, self catalytic and Vapor-Solid, VS) and carbothermal reduction that requires the presence of a carbon source to reduce the precursors oxidation state, allowing their evaporation at lower temperatures. In order to do the structural characterization of these nanostructures, experimental techniques such as Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffractometry (XRD) and Raman Spectroscopy were used. With the images obtained by SEM it was possible to observe a mixed growth of nanostructures: SnO nanowires grew by the VLS mechanism and SnO₂ nanobelts grew by VS mechanism. Through the XRD analysis it was possible to affirm that the SnO nanowires have tetragonal crystalline structure and the SnO₂ crystallizes in the rutile phase. As the VLS process is self catalytic, we expected that the catalytic drop observed at the end of the nanowires were Sn metallic and it was confirmed through the analysis of experimental data obtained from XRD and Energy Dispersion X-ray Spectroscopy (EDS). SnO nanobelts, in turn, presented growth with tape morphology with thicknesses from 9 to 50 nm as revealed by scanning electron microscopy performed on their samples. With the Raman spectroscopy of these samples, it was possible to confirm, through the predicted active Raman modes, that the samples are actually SnO and SnO₂ with effects of nanostructure.

KEYWORDS: Tin oxide. Carbothermal reduction. Vapor-Liquid-Solid (VLS). Nanostructures. Scanning Electron Microscopy (SEM). X-Ray Diffraction (XRD). Raman spectroscopy.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	7
1.1	NANOTECNOLOGIA	7
2	SEMICONDUCTORES.....	9
2.1	ÓXIDOS SEMICONDUCTORES	11
2.1.1	Óxido de estanho.....	11
3	MÉTODOS DE SÍNTESE.....	13
3.1	EVAPORAÇÃO TÉRMICA	13
3.2	REDUÇÃO CARBOTÉRMICA	15
4	MECANISMOS DE CRESCIMENTO DE NANOESTRUTURAS	17
4.1	MECANISMO VLS (VAPOR-LÍQUIDO-SÓLIDO)	17
4.2	MECANISMO VS (VAPOR-SÓLIDO).....	18
5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE MATERIAIS.....	20
5.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	20
5.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	22
5.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN	24
5.3.1	Efeito Raman.....	24
6	EXPERIMENTAL.....	27
6.1	SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE SnO ₂ PELO MÉTODO DE REDUÇÃO CARBOTÉRMICA.....	27
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
7.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	31
7.2	ANÁLISE DA DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	38
7.3	ANÁLISE DA ESPECTROSCOPIA RAMAN	40
8	CONCLUSÕES.....	44
	REFERÊNCIAS.....	45

1 INTRODUÇÃO

Os nanomateriais, embora venham sendo cada vez mais estudados, ainda apresentam muitos desafios para a ciência em relação ao controle de suas estruturas. Atualmente, milhares de estudos são publicados com o propósito de explorar as estruturas e métodos de síntese desses materiais.

Nesse trabalho foram obtidas nanoestruturas cristalinas a partir do SnO_2 puro pelo método de redução carbotérmica. O SnO_2 é proveniente de um minério chamado de cassiterita, muito abundante no território brasileiro, e ele possui ótimas propriedades elétricas e ópticas, além de possuir diversas aplicações. Dessa forma, para a Ciência, é muito interessante analisar e estudar esse óxido semicondutor a fim de melhorar suas propriedades e, como consequência, obter melhores resultados para a sua utilização.

1.1 NANOTECNOLOGIA

A nanotecnologia é um campo de estudo que está sendo cada vez mais explorado ao longo dos anos e envolve conhecimento em diversas áreas como ciência dos materiais, química, física e biologia (ATWOOD, 2016).

Um nanomaterial é assim denominado quando, pelo menos uma das suas dimensões é da ordem de nanômetros, arbitrariamente uma das dimensões deve ser menor que 100 nm (POOLE; OWENS, 2003). Devido às suas dimensões, os elétrons podem ficar retidos em uma ou mais direções do material, conseguindo ocupar apenas alguns níveis de energia. (WANG; CAI; ZHANG, 2008).

Devido ao seu tamanho reduzido, as nanoestruturas possuem grande área de contato, boa reatividade e as diferentes morfologias das nanoestruturas permitem o estudo de diversas propriedades em sua superfície, como as propriedades elétricas, mecânicas, ópticas, magnéticas, catalíticas, eletrocatalíticas, entre outras, possibilitando uma vasta utilização nos setores de cosméticos, eletrônico, médico e ambiental (AITKEN; CHAUDHRY; BOXALL; HULL, 2006).

Os nanomateriais geralmente têm suas propriedades exploradas em uma variedade de produtos de consumo como pinturas, cosméticos, medicamentos, alimentos e loções bronzeadoras, bem como aplicações que liberam diretamente nanopartículas para o meio ambiente, como remediação de ambientes poluídos (AITKEN; CHAUDHRY; BOXALL; HULL, 2006).

Existem vários tipos de nanoestruturas encontradas em relatos na literatura, dentre elas os nanofios e nanotubos, que estão entre os mais estudados para o desenvolvimento de novos dispositivos, uma vez que podem apresentar características semicondutoras ou metálicas, além de poderem ser estruturas rígidas ou maleáveis. Essas nanoestruturas, quando sintetizadas a partir de materiais inorgânicos semicondutores, os óxidos, apresentam vantagens como o baixo custo e a maior facilidade de obtenção do material, quando comparados à outros materiais utilizados para as mesmas aplicações tecnológicas (KOLMAKOV; MOSKOVITS, 2004; BERENGUE, 2010).

Nanoestruturas unidimensionais de óxidos tais como fios, bastões, fitas e tubos tornaram-se o foco de intensivas pesquisas devido às suas aplicações únicas em fabricação de dispositivos nanométricos. Eles não apenas fornecem um bom sistema para estudar o transporte térmico em confinamento unidimensional, como também desempenham um papel importante na fabricação de dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e magnéticos com dimensão em nanoescalas (MONDAL; RAY; RAVICHANDRAN, 2010).

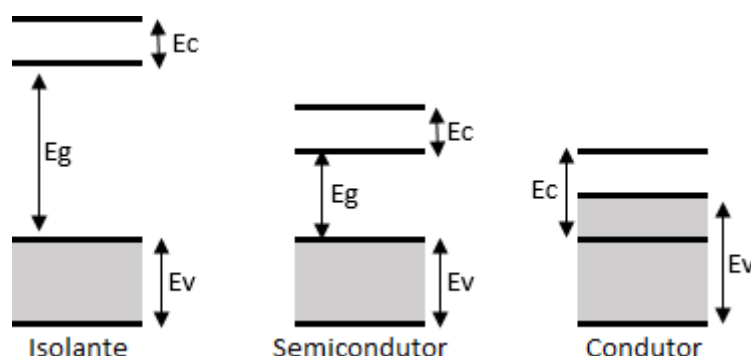
2 SEMICONDUTORES

Pode-se dizer que a magnitude da condutividade é a maior diferença entre materiais metálicos e os semicondutores. Segundo Kittel (2005), os metais apresentam condutividade da ordem de $10^6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e os semicondutores possuem condutividade entre 10^2 à $10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Essa vasta diferença na magnitude da condutividade reflete-se, principalmente, na concentração dos portadores de cargas livres. Nos metais, a concentração de portadores de carga elétrica é elevada, porém, nos materiais semicondutores, a concentração de portadores com capacidade de locomoção é pequena correspondendo a uma distribuição de cargas espacial, devido ao acúmulo de cargas no interior do material, enquanto os metais apresentam uma distribuição de cargas superficial.

De acordo com o princípio da exclusão de Pauli, cada átomo isolado se divide em vários estados eletrônicos que dão origem às bandas de energia. Quando há uma banda de valência (completamente preenchida por elétrons) separada de uma banda de condução (parcialmente preenchida por elétrons ou vazia), e têm-se um grande *gap* entre elas, o material é denominado isolante, uma vez que os elétrons não tem energia suficiente para se mover de uma banda para outra. Se as duas bandas de energia estão sobrepostas, o material é classificado como condutor, uma vez que há passagem de elétrons entre eles. Um material semicondutor, por sua vez, apresenta um *gap* entre as duas bandas de energia que deve ser menor que o *gap* para um material isolante. Dessa forma, alguns elétrons ao sofrer aumento de temperatura têm energia suficiente para se moverem da banda de valência, previamente preenchida, para os buracos da banda de condução, podendo conduzir energia. Quanto menor for o *gap* e quanto maior for a temperatura a qual esse semicondutor está submetido, melhor será a condutividade desse material, uma vez que aumenta a densidade dos elétrons livres suportando a condução elétrica gerando pares elétrons-buracos (KITTEL, 2005; CALLISTER, 2007).

Figura 1 - Representação esquemática dos níveis de energia para materiais isolantes, semicondutores e condutores.



Fonte: Produção do próprio autor.

Os elementos semicondutores mais tradicionais se encontram no grupo IV da tabela periódica como o silício e o germânio. Os materiais semicondutores são normalmente formados por ligações covalentes entre seus átomos (GIRIAT; FURDYNA; WILLARDSON, 1988). Os compostos semicondutores também podem ser óxidos como o ZnO_2 , TiO_2 , SnO_2 , WO_3 , entre inúmeros outros (KITTEL, 2005).

Os semicondutores podem apresentar condutividade intrínseca, ou seja, serem altamente puros, uma vez que o número de portadores de elétrons livres na camada de condução é igual ao número de buracos livres na camada de valência. Nesse tipo de semicondutores, o nível de Fermi está no meio das bandas de condução e de valência, (em $T = 0 \text{ K}$). Os semicondutores também podem ser classificados como semicondutores dopados ou extrínsecos quando algum átomo dopante for adicionado a ele intencionalmente. Essas impurezas podem doar elétrons ao hospedeiro ou também podem receber elétrons dele e o material é denominado como semicondutores do tipo-n ou do tipo-p, respectivamente. Com a adição de impurezas, níveis extras de energia são formados dentro do *gap* entre as bandas de valência e condução (KITTEL, 2005; JIANG, 2015).

Nos semicondutores do tipo-n, a carga dos elétrons móveis é compensada pelos doadores positivos imobilizados e os elétrons excitados podem, facilmente, atingir essa banda e tornam-se livres para conduzir corrente. Já nos semicondutores do tipo-p, encontram-se buracos móveis e aceptores negativos imobilizados, formando um equilíbrio entre os transportadores de carga. Nesse tipo de semicondutor os elétrons excitados vão espontaneamente deixando vacâncias (buracos) nessa banda de valência que conduzem eletricidade (JIANG, 2015).

2.1 ÓXIDOS SEMICONDUTORES

Óxidos semicondutores são bastante usados em aplicações tecnológicas como suportes de catalisadores, células fotovoltaicas, eletrodos transparentes, transistores, lasers e sensores nos estados líquido e vapor. Entre os óxidos mais vistos em relatos na literatura estão: SnO_2 , TiO_2 , ZnO_2 , In_2O_3 e Ga_2O_3 . Eles são atraentes para aplicações quando possuem baixos comprimentos de onda pois apresentam um grande *gap* e, além disso, são ecologicamente seguros, possuem baixo custo, são duráveis e possuem grandes concentrações de portadores do tipo-n da ordem de 10^{18} a 10^{22} cm^{-3} (RIBEIRO, 2016). Novas técnicas de crescimento de filmes finos permitem tratar os óxidos semicondutores como componentes convencionais para a produção de semicondutores magnéticos, sendo um ótimo componente hospedeiro (SAVU, 2009).

Os óxidos semicondutores nanoestruturados, tais como o SnO_2 , são muito estudados devido às suas ótimas propriedades estruturais e elétricas. Essas propriedades são fundamentais para o entendimento e desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos e serão explicitadas na seção a seguir.

2.1.1 Óxido de estanho

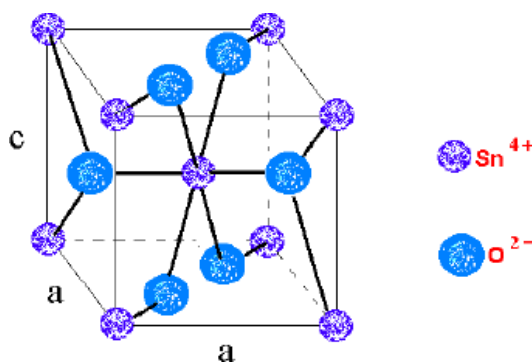
O dióxido de estanho, SnO_2 , é um óxido bastante estudado, principalmente na forma de filmes finos, por possuir uma imensa gama de aplicações, as quais podemos destacar a produção de células fotovoltaicas, sensores de gás, catalisadores, equipamentos ópticos, eletrocatalise, entre outras (SAVU, 2009; ZIAT; BENYOUSSEF; EL KENZ, 2014). Trata-se de um composto versátil, abundante na natureza e que possui excelentes propriedades ópticas e elétricas (SINGH; MATHPAL; AGARWAL, 2012; AKGUL, 2013).

A aplicabilidade do óxido de estanho está diretamente ligada às suas características como sendo um semicondutor do tipo-n comum *band gap* de energia largo e direto de 3,7 eV (300K) que pode ser encontrado em dois estados diferentes de oxidação: +2 e +4, conhecidos como óxido de estanho (II) (SnO) e óxido de estanho (IV), ou dióxido de estanho (SnO_2), respectivamente. Além dessas duas formas, o óxido de estanho pode ser encontrado como óxidos não estequiométricos: Sn_3O_4 e Sn_2O_3 (BERENGUE, 2010). A condução elétrica do dióxido de estanho é resultado da existência de defeitos puntiformes como vacâncias de oxigênio que gera o aparecimento de elétrons livres e isto promove estados de energia dentro

do *band gap*, justificando a condutividade elétrica observada nesses materiais (AGRAHARI, 2015). A presença dessas vacâncias superficiais de oxigênio causam uma não-estequiometria natural favorecendo a adsorção de átomos estranhos ao sistema, direcionando para uma característica sensora de espécies químicas (KULKARNIL; NAIK, 2017).

O SnO₂ apresenta estrutura cristalina tetragonal (chamada de rutilo) conhecida em sua forma mineral como cassiterita, com grupo pontual D_4^{14} e espacial $P4_2/mnm$. Sua célula unitária é composta por 6 átomos, sendo 2 átomos de estanho e 4 átomos de oxigênio. Cada átomo de estanho está centralizado em um octaedro formado por 6 átomos de oxigênio localizados no canto de um octaedro regular, como ilustra a Figura 2. Cada átomo de oxigênio é rodeado por três átomos de estanho, com a mesma distância, formando um triângulo equilátero (SAVU, 2009; MACIEL, 2004; DO ROSÁRIO, 2017).

Figura 2: Ilustração da estrutura cristalina tetragonal (rutilo) do SnO₂.



Fonte: Maciel (2004).

Os parâmetros de rede para o SnO₂ são $a = b = 0,4737$ nm e $c = 0,3186$ nm e seus raios iônicos são $1,40 \text{ \AA}$ para o O^{2-} e $0,71$ para o Sn^{4+} , além de possuir densidade teórica de $6,99 \text{ g/cm}^3$ (SAVU, 2009; DO ROSÁRIO, 2017).

Para fabricar nanoestruturas de SnO₂, muitos métodos são utilizados, como o *magnetron sputtering*, *sol-gel*, *hydrothermal*, Pechini, evaporação térmica, entre outros (KULKARNIL; NAIK, 2017; BINH; BINH; KHANH; LONG, 2004). Na próxima seção, vamos explorar alguns métodos de síntese, dando atenção especial à redução carbotérmica, o método que foi utilizado neste trabalho para a produção de amostras.

3 MÉTODOS DE SÍNTESE

Atualmente, existem inúmeros processos de obtenção de filmes finos por métodos físicos ou químicos de deposição. A principal diferença entre as duas técnicas é que no método físico não ocorre reação química durante o processo de deposição e, no método químico, algum tipo de reação química ocorre durante o processo (DE OLIVEIRA, 2017).

Dentre os processos físicos destaca-se a deposição física a partir da fase vapor ou PVD (Physical Vapor Deposition), em que o material a ser depositado se desloca fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons e ele é direcionado para um substrato onde se condensa na forma de um filme a partir da fase de vapor (AGUZZOLI, 2008). O processo físico de evaporação é um fenômeno no qual átomos ou moléculas no estado líquido (ou sólido, se a substância sublimar) ganham energia suficiente para passar ao estado gasoso devido à mudança de temperatura do sistema (REX, 2017). O movimento térmico de uma molécula de líquido deve ser suficiente para vencer a tensão superficial e evaporar, isto é, sua energia cinética deve exceder o trabalho de coesão aplicado pela tensão superficial à superfície do líquido. Por isso, a evaporação acontece mais rapidamente a altas temperaturas, a altas vazões entre as fases líquida e vapor e em líquidos com baixas tensões superficiais, isto é, com pressões de vapor mais elevadas (LIBARDI, 2005). A pressão de vapor, ou pressão de saturação, é a pressão exercida por um vapor quando ele está em equilíbrio termodinâmico com o líquido que lhe deu origem, ou seja, é a medida da tendência de evaporação de um líquido. Qualquer que seja a sua temperatura, o líquido tende a vaporizar até atingir equilíbrio termodinâmico com o vapor. Do ponto de vista cinético, esse equilíbrio se manifesta quando a taxa de líquido vaporizado é igual à taxa de vapor condensado. Uma substância líquida entra em ebulição quando a pressão do sistema ao qual faz parte atinge a pressão de vapor dessa substância (FERNANDES; PIZZO; MORAES JR, 2001).

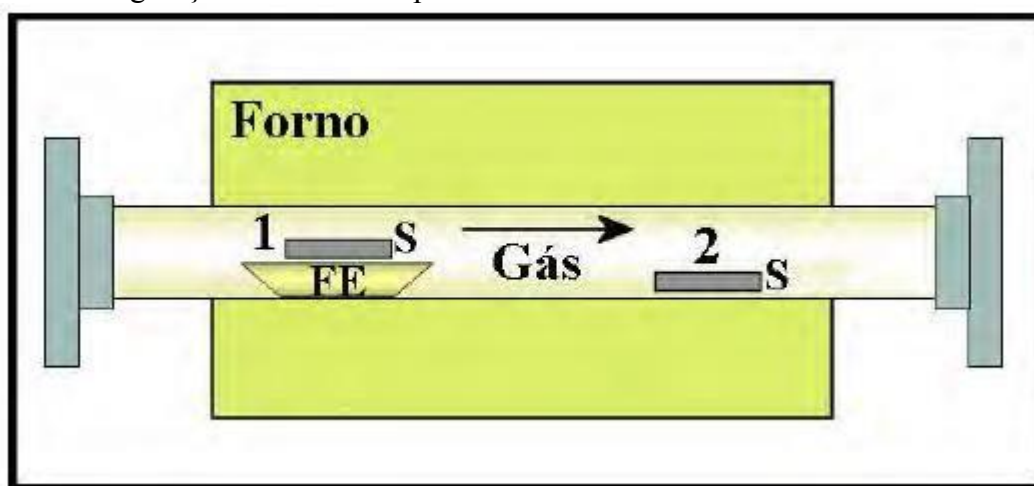
3.1 EVAPORAÇÃO TÉRMICA

Entre os métodos físicos de deposição, a evaporação térmica é amplamente empregada nos processos de fabricação de nanoestruturas devido a seu baixo custo, alto rendimento e fácil implementação. Apesar da popularidade desta técnica, muitos resultados apresentados até hoje não foram obtidos por um controle preciso do processo de deposição (JOANNI; SAVU; VALADARES; CILENSE; ZAGUETE, 2011).

A deposição de materiais em forma de filmes finos nanoestruturados por evaporação

térmica pode ser efetuada usando o princípio da sublimação, transporte e condensação, para controlar a temperatura do substrato, independentemente da temperatura de evaporação e variar a distância entre a fonte e o substrato. Segundo Savu (2009), para ter mais flexibilidade em mudar os parâmetros experimentais, pesquisadores optaram para evaporação em tubo vertical, geralmente de alumina em que o transporte do material é realizado através de gases de transporte até o substrato onde acontece a condensação, a nucleação e o crescimento do filme nanoestruturado, como mostra a Figura 3.

Figura 3: Esquema de um sistema de Evaporação Térmica em forno horizontal vertical com as duas configurações mais usadas para o crescimento das nanoestruturas.



Fonte: Savu (2009).

No caso 1, o substrato (S) é colocado em cima do barquinho que contém a fonte de evaporação (FE), a geometria de deposição sendo igual à da evaporação térmica tradicional. Nesse caso, o substrato está à mesma temperatura que a fonte, a distância entre os dois sendo a altura do barquinho. No caso 2, o substrato é colocado a diferentes distâncias da fonte. Nesse caso, a temperatura do substrato é lida através de um termopar colocado perto da amostra ou, na maioria dos casos, aproximada pelo gradiente de temperatura do forno, na posição onde o substrato foi colocado (SAVU, 2009). As duas abordagens apresentam dificuldades, uma vez que, no primeiro caso, a temperatura do substrato é apenas parecida com a temperatura conhecida (e inclui um gradiente térmico ao longo do substrato) e, no segundo, a evaporação e a temperatura de deposição são as mesmas. Em ambos os regimes, a temperatura do substrato e a distância fonte-substrato não são obrigatoriamente otimizadas ou mesmo compatíveis (JOANNI; SAVU; VALADARES; CILENSE; ZAGUETE, 2011).

Segundo Silva do Amaral (2016), para o desenvolvimento de novos materiais a partir de óxidos semicondutores, já mencionados anteriormente, é indispensável a utilização de um

substrato pois ele suportará camadas responsáveis pelo funcionamento dos dispositivos ou até ser uma parte funcional dos mesmos. Um dos substratos mais utilizados nas sínteses que envolvem altas temperaturas é o substrato de alumina que apresenta boas propriedades mecânicas e elétricas além de terem baixo custo (RODRIGUES; DE ALMEIDA; MOTISUKE; DE SOUSA, 2012).

Muitos óxidos semicondutores apresentam temperatura de fusão muito elevadas (acima de 1400°C) e, utilizar o método de evaporação térmica pode se tornar inviável, uma vez que seria necessário a utilização de fornos que atingissem altas temperaturas, o que tornaria o processo mais caro. Dessa forma, uma solução é utilizar uma fonte de carbono junto ao óxido para reduzir a temperatura de fusão do mesmo, auxiliando no processo de evaporação. Esse método é conhecido como Redução Carbotérmica e será discutido na próxima seção.

3.2 REDUÇÃO CARBOTÉRMICA

O processo de redução carbotérmica é uma técnica de evaporação na qual os óxidos de trabalho são misturados com alguma fonte de carbono (grafite, negro de fumo, entre outros) para que a temperatura de síntese seja menor do que as temperaturas normalmente utilizadas em processos de evaporação convencionais (não assistidos por carbono). Esse processo ocorre porque a adição de carbono nesse sistema faz com que o estado de oxidação dos óxidos metálicos envolvidos (MO_x) diminua, aumentando, assim, a pressão de vapor destes e favorecendo o processo de redução dos elementos, segundo a Equação abaixo (SAMSONOV, 1973):



Essa equação (equação de redução direta) é o resultado da soma de outras duas reações apresentadas abaixo:

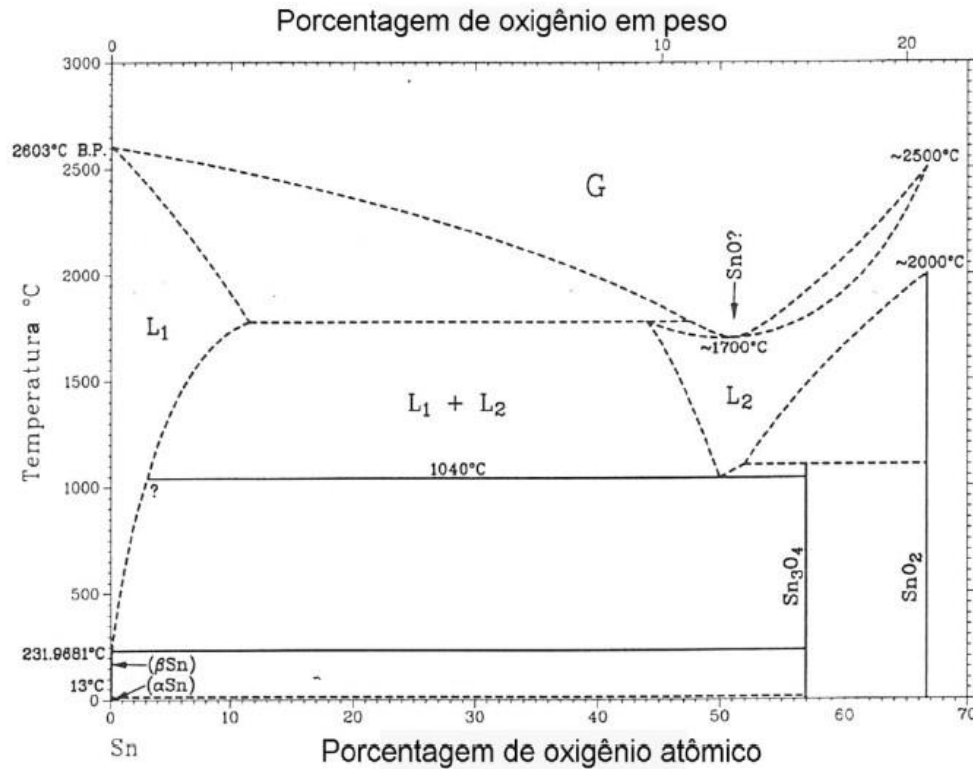


Dessa forma, o processo de redução carbotérmica torna possível uma série de sínteses que necessitariam de equipamentos mais sofisticados e caros. O dióxido de estanho, por exemplo, apresenta temperatura de fusão de 1630°C, temperatura bastante elevada.

O diagrama de fases abaixo da liga binária Sn-O mostra os pontos de fusão de cada fase

do óxido de estanho.

Figura 4: Diagrama de fases do SnO_2 .



Fonte: ASM Handbook (1992).

O diagrama de fases é uma representação gráfica das fases da matéria na visão da termodinâmica em função temperatura, uma vez que a pressão, neste caso, é constante. A Termodinâmica estuda a energia térmica de um sistema. O aumento ou redução desta energia produz alterações no mesmo. Uma variação na temperatura está associada à variação da energia térmica do sistema devido à transferência de energia entre ele e suas vizinhanças. Um exemplo de troca de calor entre um sistema e o meio são as mudanças de fase de um certo material (REX, 2017).

As curvas do diagrama de fases delimitam as regiões das diferentes fases que uma substância apresenta.

Adicionando uma fonte de carbono ao SnO_2 no processo de redução carbotérmica conseguimos obter nanoestruturas à 1100°C, temperatura bem abaixo da temperatura de fusão desse óxido.

No processo de redução carbotérmica, as nanoestruturas podem ser crescidas através de dois mecanismos diferentes que serão abordados na próxima seção.

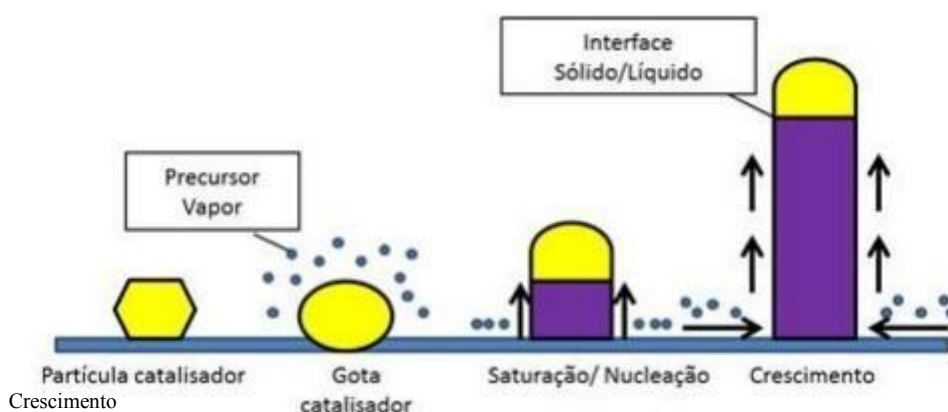
4 MECANISMOS DE CRESCIMENTO DE NANOESTRUTURAS

4.1 MECANISMO VLS (VAPOR-LÍQUIDO-SÓLIDO)

O mecanismo mais importante utilizado para produzir nanoestruturas é o VLS. Este mecanismo tem como base a cristalização obtida a partir de uma fase de vapor em equilíbrio termodinâmico.

O mecanismo VLS necessita da adição de uma impureza, ou de um catalisador à síntese. O catalisador é adicionado na síntese depositando-se um filme fino sob o substrato e seu papel crucial é a atuação como sítio preferencial para a adsorção de reagentes gasosos através da formação de uma liga metálica líquida do catalisador com o material que deverá ser crescido. Nesse procedimento, o crescimento das nanoestruturas ocorre em três etapas bem definidas: 1) supersaturação da gota líquida, 2) nucleação e 3) crescimento da nanoestrutura (WACASER, 2009).

Figura 5: Esquema da nucleação e do crescimento anisotrópico unidimensional baseado no mecanismo VLS (a) e os passos que acompanham esse crescimento (b): 1 – adsorção de material na superfície da amostra e do catalisador líquido; 2 – dissolução na superfície da gota; 3 – difusões do material no líquido e 4 – precipitações e crescimento cristalino na interface líquido – sólido.



Fonte: Zampiva (2013).

O crescimento VLS se inicia quando a gota metálica catalisadora entra em contato com o vapor do material a ser crescido. Nesse caso, a gota metálica atua como sítio preferencial para a adsorção do vapor do material a ser crescido, sobretudo pelo seu grande coeficiente de acomodação, devido à uma diferença de energia (forças de Van der Waals) que faz com que as

moléculas fiquem presas, fisicamente, ao adsorvente. Esse coeficiente que proverá a rugosidade necessária, em escala atômica, para a formação de bordas e camadas com distância interatômica (SUMAN, 2012). Uma vez que a atmosfera de crescimento estiver saturada, seja devido ao excesso de reagentes na atmosfera ou, também, por um processo de diminuição da temperatura do sistema, a gota catalítica adsorverá o vapor até atingir o valor ótimo do nível de supersaturação, isto é, quando o ponto de fusão do material adsorvido for maior que o ponto de fusão da liga eutética formada. Assim que chegar nesse formato, a gota catalítica possuirá uma alta energia livre de Gibbs, de modo que o crescimento e a nucleação da nanoestrutura devem ocorrer assim que houver a minimização desta energia na gota e, desta maneira, ocorrerá a segregação do excesso de reagentes dissolvidos gerando, portanto, a precipitação de átomos na gota e a criação de uma interface líquido-sólido, isto é, a formação da fase sólida (WACASER, 2009).

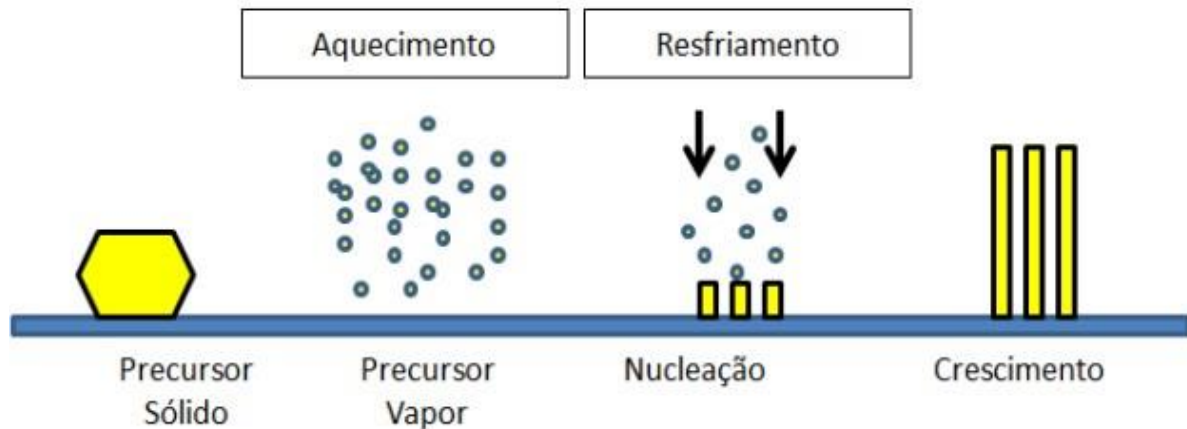
Segundo Berengue (2010), como vantagem desse mecanismo pode-se ressaltar que o crescimento das nanoestruturas é orientado pela gota formada entre o catalisador e o material a ser depositado formando estruturas cristalinas. Dessa forma, o diâmetro da nanoestrutura pode ser controlado pelo diâmetro da gota que é praticamente conservado durante todo o processo. Consequentemente, cada gota acaba limitando o crescimento lateral da nanoestrutura, uma vez que ela serve como um molde para o crescimento. Além disso, também podemos obter um maior controle da posição de crescimento das nanoestruturas.

No entanto, o procedimento VLS pode apresentar duas desvantagens: é indispensável a formação de uma gota líquida metálica para servir como solvente para a dissolução do vapor e pode-se haver contaminações causadas pelo metal da gota nas nanoestruturas crescidas, o que poderia acarretar problemas de condutividade elétrica do material, por exemplo (WANG; CAI; ZHANG, 2008).

4.2 MECANISMO VS (VAPOR-SÓLIDO)

O mecanismo VS se caracteriza pela deposição de vapor sobre em uma superfície sólida na qual o crescimento unidirecional e anisotrópico ocorre sem a presença de um catalisador, de modo que as nanoestruturas crescerão onde for termodinamicamente favorável à elas, o que acontece, na maioria das vezes, nas paredes do tudo em que a síntese é processada (BERENGUE, 2010). Na Figura 6 está apresentado o esquema do mecanismo de crescimento VS.

Figura 6: Mecanismo de crescimento Vapor-Sólido.



Fonte: Zampiva (2013).

No mecanismo VS, chamado de mecanismo auto-catalítico, as partículas do material que será crescido são formadas diretamente do vapor pela adsorção deste em um plano cristalino preferencial do material. Microscopicamente, as superfícies do material podem ser divididas em duas categorias primordiais: rugosas ou planas. Quando as superfícies são rugosas, os átomos se depositam mais facilmente se comparados às superfícies lisas uma vez que eles não são dispostos de forma ordenada nas ondulações existentes. Por outro lado, nas superfícies lisas (que apresentam fator de rugosidade próximo à 1), é muito fraca a interação com o vapor e a deposição da fase sólida ocorre apenas em uma frente de deposição dirigida (WANG; CAI; ZHANG, 2008).

No mecanismo VS, assim como no VLS, o controle dos níveis de supersaturação do vapor também é imprescindível para o crescimento de nanoestruturas 1D (BERENGUE, 2010).

5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE MATERIAIS

Existem inúmeras técnicas de caracterização de materiais dependentes de como a amostra responde a estímulos externos como feixes de elétrons, nêutrons, íons ou até luz, campos elétricos e magnéticos. O resultado desses estímulos externos e a sua interação com o meio em que se encontra nos possibilita obter informações estruturais da amostra, como composição química, ligações químicas, planos de crescimento, estrutura cristalina, defeitos, dopagem, distribuição espacial de cada espécie química, distâncias interatômicas, dentre outras.

São aplicadas diferentes técnicas para que seja obtida a maior quantidade de informações para as análises qualitativa e quantitativa das propriedades macroscópicas/microscópicas associadas à um material. A natureza da amostra e o que se deseja obter com a sua caracterização definem quais as melhores técnicas a serem utilizadas.

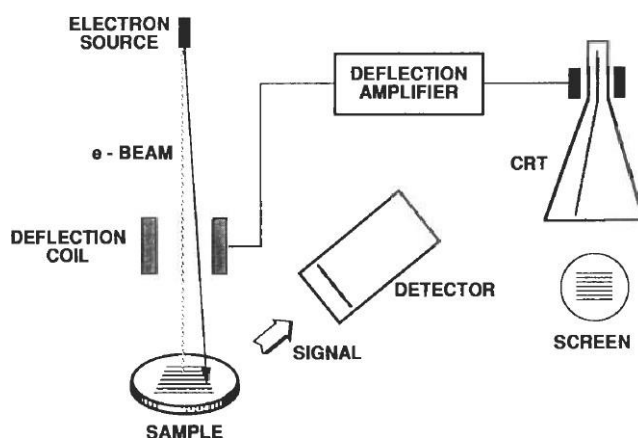
Na seção seguinte, será descrito algumas das técnicas mais usuais para caracterização de materiais: microscopia eletrônica, difratometria de raios-x e espectroscopia Raman.

5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é muito utilizada na caracterização microestrutural de materiais. A MEV apresenta vantagens como a produção de imagens bidimensionais de alta resolução e a facilidade para a preparação da amostra (MACIEL, 2004).

O funcionamento do microscópio eletrônico de varredura consiste na emissão de feixe de elétrons por um filamento que quando concentrado, controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas percorre a superfície de uma amostra. A maior parte dos instrumentos utiliza como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido. O feixe, ao interagir com a amostra, produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores e convertidos em um sinal de vídeo (BARRETO, 2014).

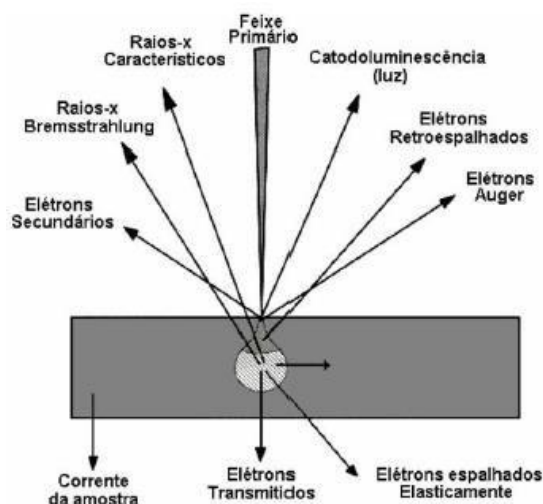
Figura 7: Esquema simplificado da composição de um microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Berengue (2008).

Na microscopia eletrônica de varredura, os elétrons secundários são os que fornecem uma imagem de maior resolução devido à profundidade em que são gerados os sinais, isto é, do volume de interação entre o feixe incidente e a amostra (MALISKA, 2005). Esse volume de interação pode ser referido como tendo a forma de uma pera (ou de uma gota), conforme pode ser visto na Figura 8.

Figura 8: Volume de interação e origem de alguns sinais.



Fonte: Maliska (2005).

Os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidas neste volume de interação são usados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas. Como resultado da interação do feixe eletrônico com a amostra, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos, para serem

detectadas, devem retornar à superfície da amostra e atingir o detector. Dessa forma, a profundidade máxima de detecção e a resolução espacial são dependentes da energia com que essas partículas, ou raios, atingem ou são capturadas pelo detector (MALISKA, 2005).

O sinal de elétrons retroespalhados surgem a partir do choque entre os elétrons e os elementos presentes no material que possuam número atômico elevado. Quanto maior o número atômico do material em uma determinada região, maior será o brilho na imagem gerada após a detecção do sinal. Consequentemente é possível obter imagens com distinção de contraste (DE OLIVEIRA, 2017).

A MEV não requer uma preparação muito complicada das amostras, desde que elas tenham boa estabilidade em ambiente de alto vácuo e sejam estáveis sob a ação do feixe de elétrons. Se a amostra não for condutora, isso pode acarretar problemas de estabilidade da imagem e perda de resolução devido ao acúmulo de cargas superficiais que, se não forem escoadas, fazem com que o feixe de elétrons seja rejeitado. Para solucionar esse problema deve-se operar o feixe de elétrons em baixas energias ou adicionar à amostra uma camada fina e uniforme de material condutor (BERENGUE, 2008).

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Os raios-x foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Röntgen em experiências com raios catódicos (feixes de elétrons acelerados) que eram produzidos devido à colisão dos elétrons com o ânodo, nas paredes do tubo evacuado. Röntgen comprovou que esses raios se propagavam em linha reta, tem grande poder de penetração, são invisíveis e afetam um filme fotográfico da mesma forma que a luz (CULLITY, 1978).

Em 1912, Max Von Laue conseguiu provar, através de experiências de difração pela rede tridimensional dos cristais, que os raios-x eram ondas eletromagnéticas de comprimento de onda da ordem de ângstrons com elevadas energias. Considerando que só é possível observar efeitos de difração se o comprimento de onda da radiação incidente no cristal for comparável ao espaçamento d entre os átomos da rede, pode-se dizer que os raios-x são ideais para extrair informações estruturais da rede cristalina (BRANDON; KAPLAN, 1999).

Os raios-X são gerados através da aceleração e desaceleração de elétrons de alta energia ou, também, devido à transição eletrônica que envolve elétrons nos orbitais internos dos átomos (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Quando um elétron atinge o átomo de um material, um elétron da camada interna mais próxima é liberado na forma de fotoelétron, deixando, dessa forma, uma vacância nesta camada.

Para que essa vacância seja preenchida, um elétron da camada externa mais próxima vai para a camada onde existe a vacância, enquanto libera energia na forma de fóton de raios-x. Esse fluxo define a produção de raios-X por transições eletrônicas (RIBEIRO, 2016).

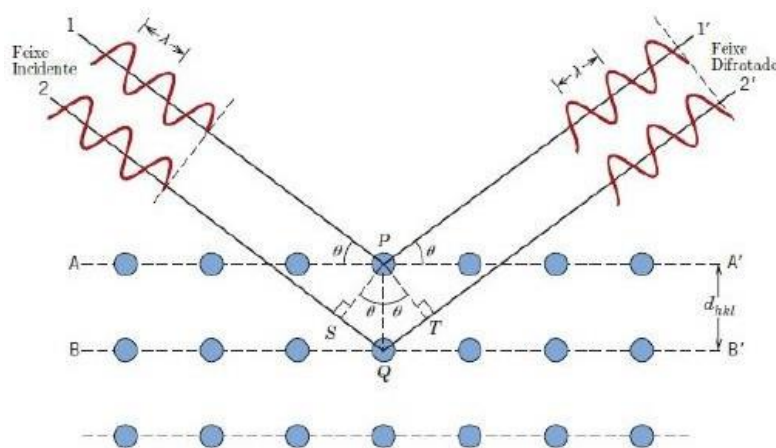
A outra forma de se produzir raios-X, através da aceleração e desaceleração de elétrons de alta energia, consiste, segundo Santos (2010), na aceleração de elétrons devido à diferença de potencial de alguns milhares de volts, direcionados para uma material alvo que irá desacelerar esses elétrons. Os raios-X são produzidos com a desaceleração dos elétrons e eles são comumente chamados de *bremsstrahlung*.

Quando um feixe de raios-X incide sobre um material cristalino, eles são espalhados. Se as ondas espalhadas sofrerem interferência construtiva, temos o fenômeno de difração. Para que haja interferência construtiva não pode haver diferença de fase da onda entre dois planos consecutivos, a radiação deve ser espalhada em direções θ bem definidas. Esse processo é definido pela lei de Bragg, descrita pela seguinte equação:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Equação 4})$$

onde λ descreve o comprimento de onda do feixe incidente, n a ordem de difração (para que a interferência seja considerada construtiva, n deve ser um valor inteiro), d representa a distância entre os planos de átomos e θ equivale ao ângulo entre o feixe incidente e o plano cristalino (RIBEIRO, 2016). A Figura 9 mostra como funciona a difração em um plano cristalino.

Figura 9: Difração de raios-x por planos de átomos.



Fonte: Callister (2007).

A difratometria de raios-X é uma técnica não destrutiva que pode ser utilizada sem a obrigação de ter ambientes de alto vácuo. Além disso, amostras com diferentes morfologias podem ser caracterizadas, desde filmes de espessura da ordem de alguns micrômetros, pós finos ou mesmo como pequenos cristais (BERENGUE, 2008).

5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é baseada no efeito Raman: fenômeno de espalhamento inelástico da luz que gera uma mudança no comprimento de onda de parte da luz espalhada após a sua interação com a amostra em estudo.

Esta é uma técnica não destrutiva, capaz de estudar compostos aquosos e amostras sólidas. É adequada para se combinar com outras técnicas analíticas, exigindo pouco ou nenhum preparo de amostras. Além disso, permite analisar materiais de diferentes estados físicos (sólidos, líquidos e gases) sem restringir o tamanho, a espessura ou a sua composição. A espectroscopia Raman é uma ferramenta de caracterização estrutural e, sendo assim, o espectro Raman permite obter informações sobre a cristalinidade, a composição química, o *stress* da rede, as transições de fase, dentre outras características do material que está sendo analisado (BERENGUE, 2008).

Segundo Berengue (2008), para a realização experimental desta técnica é utilizado uma fonte de luz monocromática (laser), um sistema óptico para coletar a luz espalhada, um espectrômetro para analisar o espectro da luz espalhada e um detector sensível à radiação espalhada.

5.3.1 Efeito Raman

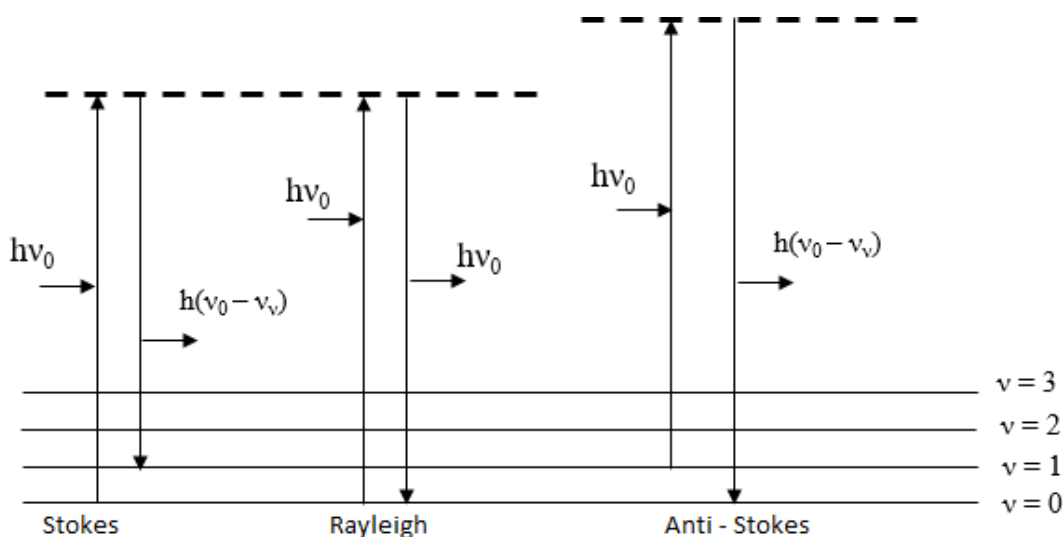
O efeito Raman é baseado na modificação das energias vibracionais e rotacionais de átomos devido à ação do campo elétrico da radiação incidente sobre o material (COELHO, 2013). Esse processo ocorre com uma variação de energia ΔE_m e, para que aconteça a conservação da energia do sistema, deve haver a emissão de um fóton com energia diferente daquela do fóton inicial. Dessa forma,

$$\Delta E_m = h\nu_0 - h\nu_v = h\nu_m \quad (\text{Equação 5})$$

sendo ν_0 a frequência do fóton incidente, ν_v a frequência do fóton espalhado e ν_m a

frequência de vibração da molécula (YU; CARDONA, 1999). A Figura abaixo ilustra as possíveis transições vibracionais para o espalhamento Raman.

Figura 10: Transições entre estados vibracionais que caracterizam os espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Raman Anti-Stokes.



Fonte: Berengue (2008).

Os níveis 0 e 1, encontrados na Figura 10, representam, respectivamente, os níveis de energia fundamental e o primeiro nível vibracional excitado. A partir do momento em que o fóton da radiação incidente interagir com a molécula no estado fundamental, em $\nu = 0$, a molécula absorverá a energia desse fóton e irá para um nível de energia mais alto, porém, pouco estável (COELHO, 2013).

Segundo Berengue (2008), se a molécula permanecer no primeiro estado vibracional excitado, em que $\nu = 1$, ao invés de voltar ao estado fundamental quando perder energia, o fóton espalhado terá energia menor que a do fóton incidente e será gerado um fônon (vibração da rede). Dessa forma, $\Delta E_m > 0$ e $\nu_v < \nu_0$, caracterizando o espalhamento Raman Stokes. No espalhamento Raman anti-Stokes, a transição acontece entre o primeiro estado excitado da molécula e um nível de energia mais alto, quando a molécula volta ao estado fundamental e um fônon é aniquilado durante a emissão do fóton, para conservar a energia do sistema. Sendo assim, tem-se o espalhamento Raman anti-Stokes com $\Delta E_m < 0$ $\nu_v > \nu_0$.

É importante ressaltar que o espectro Raman de uma molécula é único, de modo que ele é uma forma de identificar o material analisado. As possíveis transições vibracionais de um material irá depender de sua simetria uma vez que, ao aplicar a teoria de grupos, consegue-se

prever o número de modos normais Raman ativos assim como a frequência de cada um deles. Dessa maneira, consegue-se estabelecer o espectro previsto para cada material. Qualquer variação desse espectro “esperado” como a assimetria de picos, deslocamentos em frequência, presença de modos adicionais além daqueles previstos podem estar relacionados com desvios da perfeita simetria do material, causados por defeitos, deslocamentos na rede e amorfizações (BERENGUE, 2008).

6 EXPERIMENTAL

6.1 SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE SnO_2 PELO MÉTODO DE REDUÇÃO CARBOTÉRMICA

As amostras utilizadas neste trabalho foram sintetizadas no Laboratório de Crescimento de Cristais e Transporte Eletrônico em Nanoestruturas - LCCTnano sob a supervisão da Prof. Dr. Olivia Maria Berengue e com o apoio da doutoranda Rosana Alves Gonçalves. A síntese de nanofios de SnO_2 foi viabilizada pelo uso de redução carbotérmica. Nesse caso, o SnO_2 (Aldrich, 99,9% de pureza) foi misturado com grafite (Fluka, com pureza > 99%).

O pó precursor foi misturado previamente com o agente redutor para que a mistura resultante fosse homogênea, aumentando assim a reatividade e a taxa de evaporação/redução dos óxidos. Para que isso ocorra, foram definidas as proporções de SnO_2 e do agente redutor, e os pós foram pesados em uma balança de precisão. Os pós foram misturados em um recipiente e submetidos à um processo de moagem mecânica, realizado por um moinho giratório (Figura 11), projetado especificamente para este procedimento no qual pequenas esferas de zircônio foram adicionadas a seco à mistura, que foi agitada por aproximadamente 80 horas.

Figura 11: Moinho giratório utilizado para agitar e homogeneizar a mistura dos pós precursores.

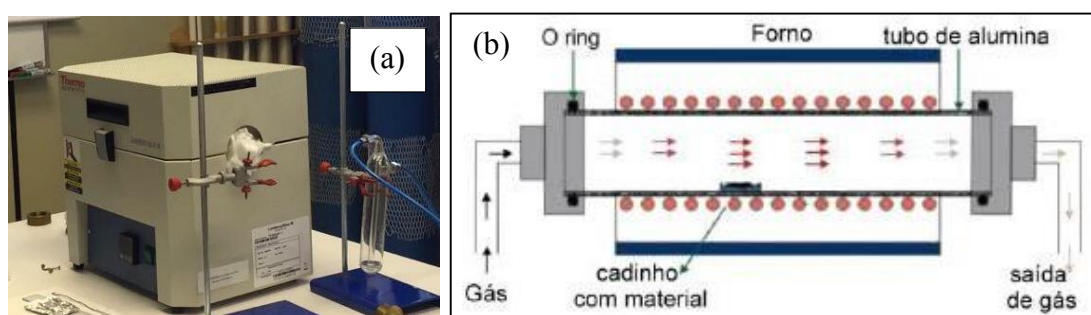


Fonte: Produção do próprio autor.

É importante ressaltar que os recipientes usados na moagem e pesagem, os tubos de alumina e os cadinhos usados nessa síntese foram utilizados apenas para sínteses com o SnO_2 para evitar qualquer contaminação.

O forno utilizado para as sínteses de SnO_2 é do tipo tubular (Lindberg, modelo Blue M) no qual a câmara de síntese é um tubo de alumina (diâmetro nominal de 50 mm) como pode ser visto na Figura 12.

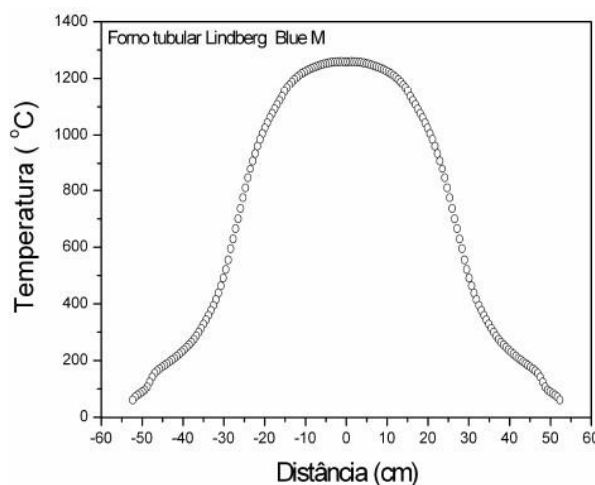
Figura 12: (a) Imagem do forno utilizado no processo de síntese das amostras estudadas neste trabalho; (b) Esquema mostrando a posição do cadinho contendo o material precursor à síntese e sistema de vedação do tubo de alumina porosa.



Fonte: (a) Produção do próprio autor; (b) Berengue (2010).

É fundamental a presença de um gradiente de temperatura dentro do tubo onde se processa a síntese dos nanomateriais. Segundo Berengue (2010), para que haja o controle do processo de deposição dos fios é necessário conhecer o comportamento do forno com a temperatura. Dessa forma, um mapeamento das regiões quente, onde ocorre a redução dos óxidos, e da região fria, em que ocorre a deposição das nanoestruturas, podem ser delimitadas no tubo de alumina, como é apresentado na Figura 13.

Figura 13: Perfil de distribuição de temperaturas ao longo do tubo de alumina porosa usada para a síntese dos nanofios. Considera-se aqui que o forno tem comprimento de 80 cm e o ponto zero na distância representa o meio do forno (região quente).



Fonte: Berengue (2010).

O controle da atmosfera de síntese dentro do tubo é de extrema importância para o crescimento bem sucedido dos nanofios. Dessa forma, pode-se dizer que ambos os sistemas de admissão de gás de arraste e de vedação do tubo devem estar livres de vazamentos para que não comprometam a reprodutibilidade da síntese. O controle de fluxo do gás usado na síntese é feito através da adaptação de um borbulhador de gás na extremidade final do tubo. Durante a síntese, o SnO_2 deve sofrer redução na região quente do forno e é possível que o SnO formado seja oxidado e se transforme em SnO_2 se a atmosfera de síntese for rica em oxigênio, como podemos observar na Figura 4, o diagrama de fases do SnO_2 . Como o gás utilizado na síntese é o N_2 , o oxigênio presente na câmara de síntese é oxigênio do ambiente. Os vapores saturados das espécies reduzidas devem ser dirigidos pelo gás de arraste (fluxo de N_2 puro mantido em 30 sccm até o final da síntese) para as regiões mais frias do tubo para favorecer a criação de um par redox onde deverá proceder a condensação dos nanofios. A temperatura de patamar e tempo de evaporação foram otimizados nesse processo: a temperatura ótima para a síntese foi de 1050°C e o tempo de evaporação foi de 4 horas (determinado em estudos anteriores).

Em altas temperaturas o SnO é metaestável e pode ser decomposto em SnO_2 e em estanho metálico que, na região fria, devem dar origem a nanopartículas de $\text{SnO}_{(s)}$ e gotas líquidas de $\text{Sn}_{(l)}^0$ formando a seguinte equação:



Através do método de redução carbotérmica, as reações químicas que devem ocorrer no sistema durante a síntese estão representadas abaixo:



Como resultado dessas reações, os nanofios de SnO devem crescer pela formação de uma gota catalítica líquida de estanho metálico na região mais fria do tubo (200°C). O vapor saturado do precursor SnO deve então se dissolver na gota metálica que atua como núcleo para o crescimento de nanofios de SnO₂. De forma geral pode-se dizer que uma vez que a gota catalítica é formada no sistema de crescimento, o vapor que estiver em maior quantidade dentro do tubo será aquele que irá iniciar a nucleação de um cristal dentro da gota determinando a estrutura em que os nanofios crescerão.

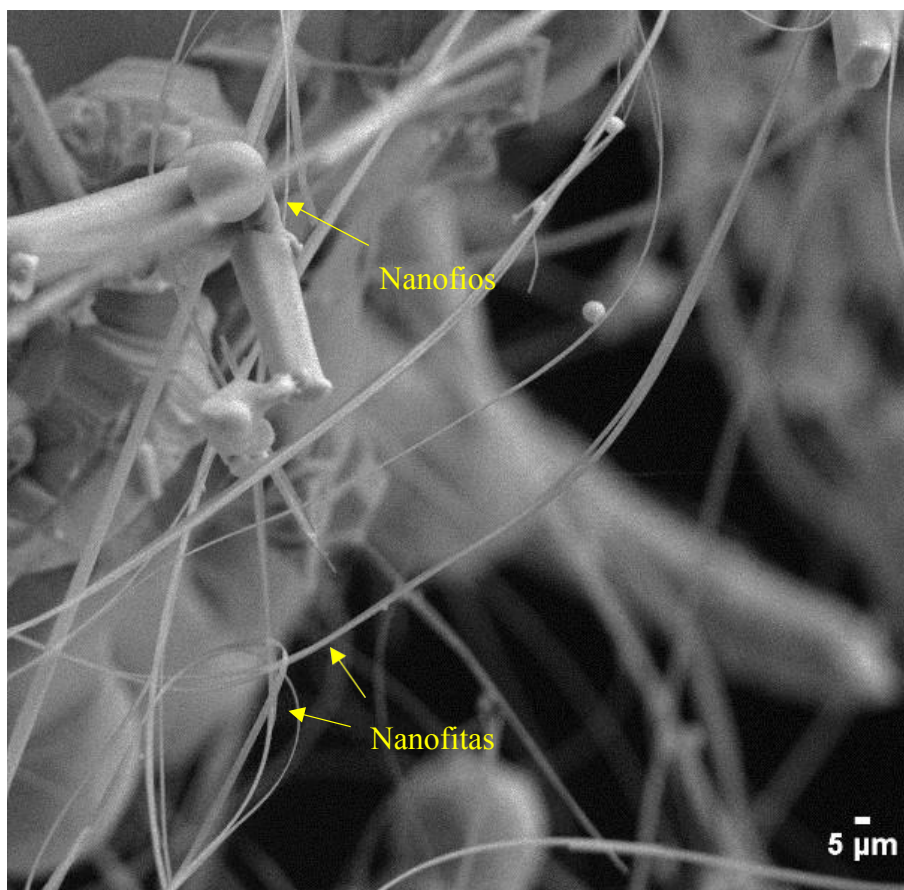
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas sínteses e caracterizações estruturais de nanoestruturas de SnO_2 a partir dos métodos descritos anteriormente na parte experimental.

7.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 16 apresenta imagens de MEV obtidas no microscópio FEG-SEM (Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy) TESCAN, model MIRA 3, feitas no LAS (Laboratório Associado de materiais e Sensores), no Departamento de Engenharia e Tecnologias Espaciais localizado no INPE. As imagens mostram um crescimento de nanoestruturas mistas: fios espessos com uma esfera na extremidade e fitas finas e planas.

Figura 14: Micrografia de varredura que mostra o crescimento misto de nanoestruturas: nanofios com uma esfera metálica na ponta (crescimento através do mecanismo VLS) e nanofitas (crescimento através do mecanismo VS).

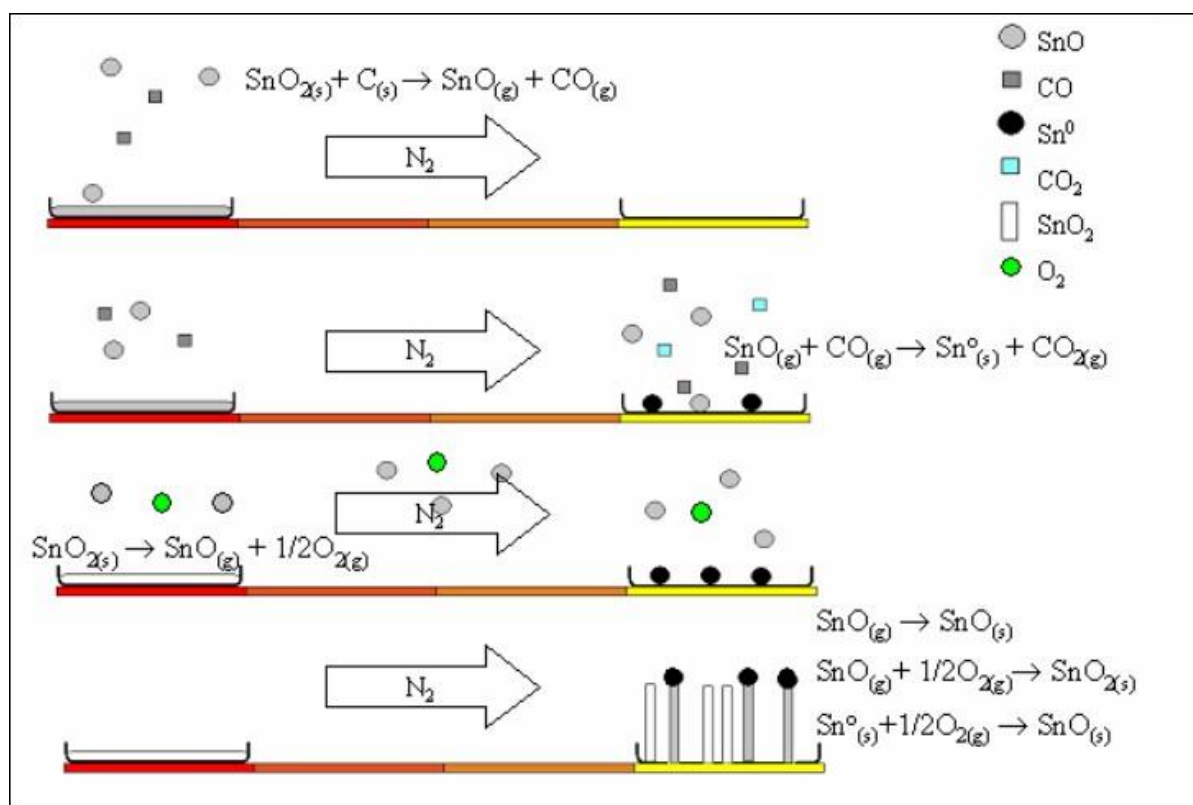


Fonte: Produção do próprio autor

A presença de uma gota catalítica nesse processo é a assinatura do processo VLS de crescimento e ela deve atuar tanto como sítio preferencial de adsorção de vapor da atmosfera de síntese como fonte da anisotropia necessária ao crescimento unidirecional. Como não foi adicionado nenhum catalisador à síntese, esse processo foi auto-catalítico e as gotas (esferas nas pontas) crescidas a partir de espécies derivadas do precursor, provavelmente Sn metálico.

No mecanismo auto-catalítico VLS, as esferas agem como catalisadores que reduzem a barreira energética na formação dos cristais. O vapor de SnO se dissolve no líquido (Equação 6.3) e, quando a gota líquida se torna super saturada em SnO, ocorre a precipitação do cristal de SnO sobre a superfície do líquido, formando a interface cristal-líquido, como é apresentado na Figura 15.

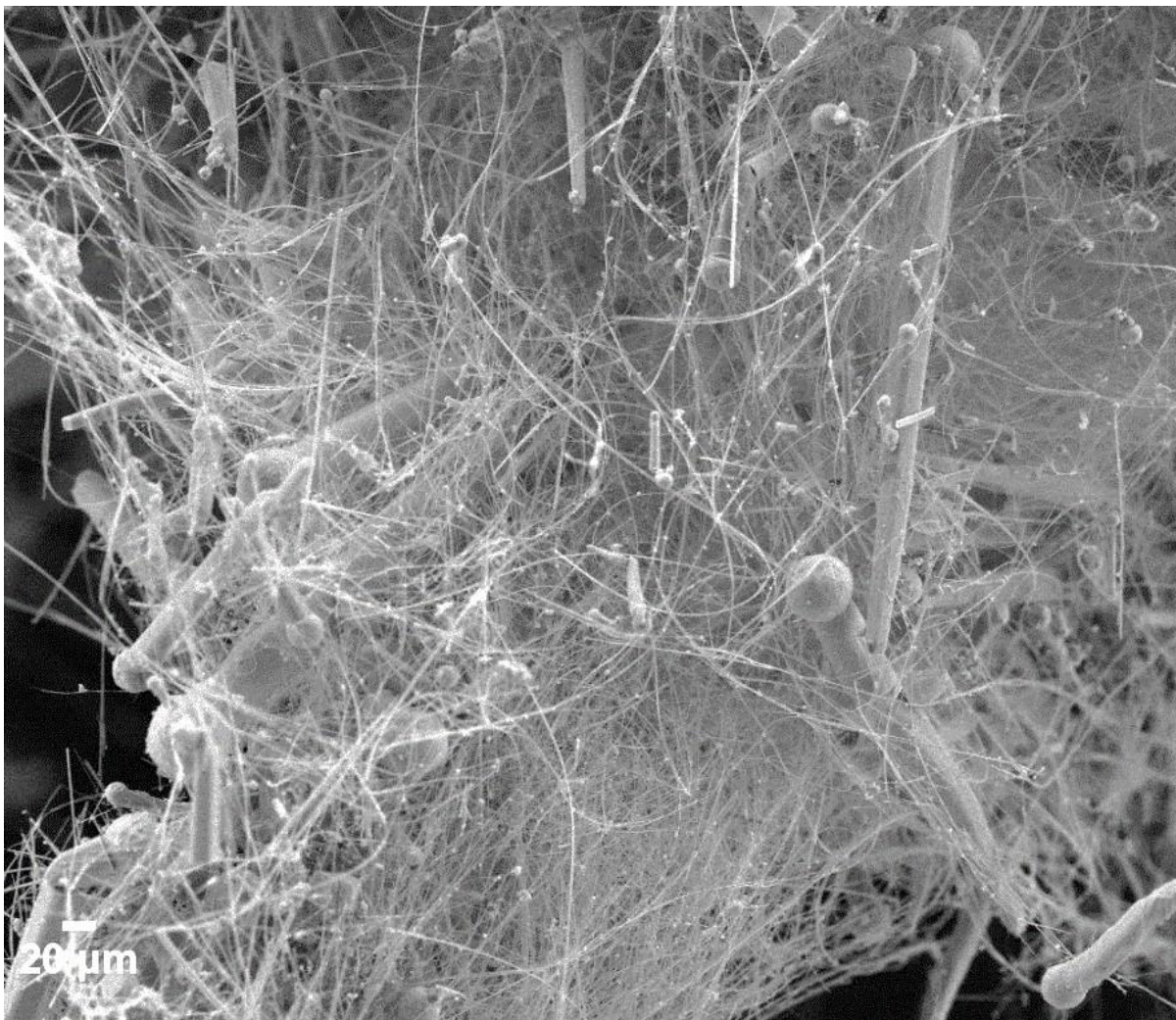
Figura 15: Esquema ilustrando o mecanismos auto-catalítico VLS para a formação dos nanofios de SnO sobre as esferas de estanho metálico.



Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 16 sugere que a dimensão lateral dos nanofios foi controlada pelo diâmetro da gota catalisadora, caracterizando o que é descrito pela teoria VLS.

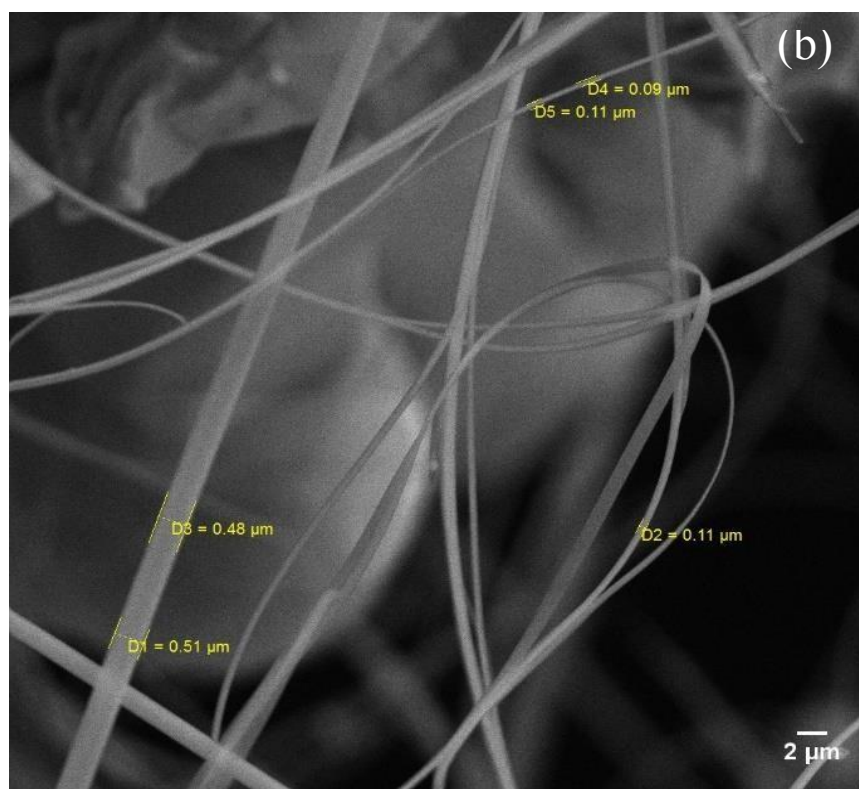
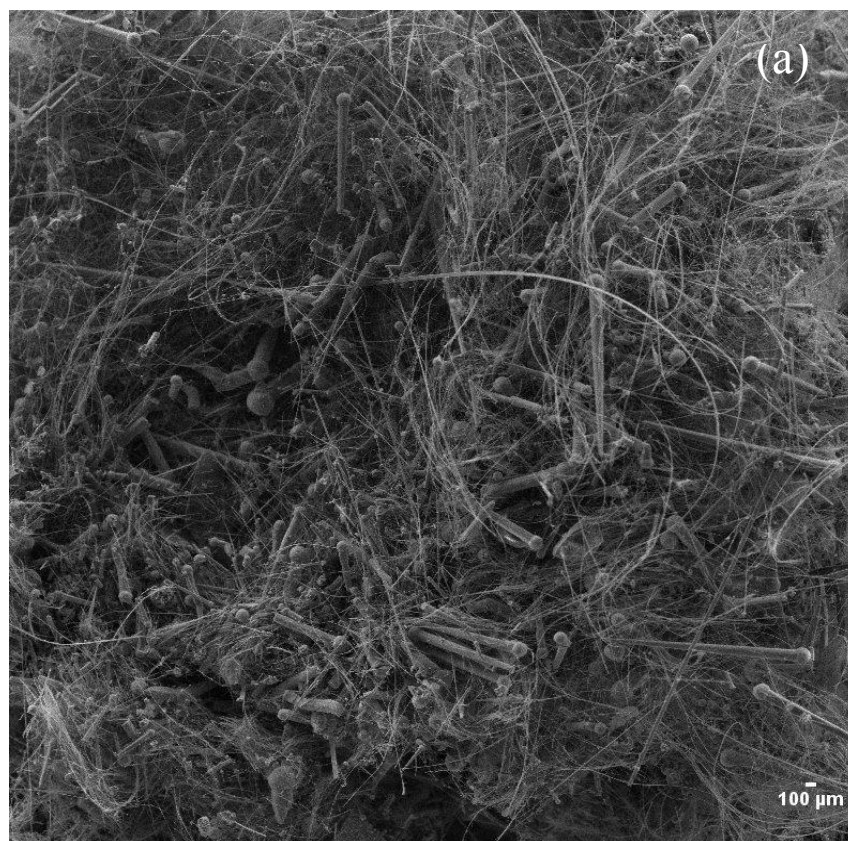
Figura 16: Micrografia de varredura nanofios de SnO_2 crescendo a partir de uma esfera de Sn metálico como previsto pelo método de crescimento VLS auto-catalítico.



Fonte: Produção do próprio autor.

Ao analisar a Figura 17 (a) podemos observar nanofios crescidos através do método VLS e na Figura 17 (b), nanofitas crescidos pelo modo VS. Nota-se que essas nanofitas possuem tamanhos diferentes que variam de 90 a 510 nm. Além disso, as superfícies tem características uniformes, ou seja, pouca variação de tamanho ou forma é vista ao longo da direção de crescimento das nanofitas.

Figura 17: (a) Nanofios de SnO_2 crescidos pelo método de VLS a partir de gotas de Sn metálico e (b) nanofitas de SnO_2 crescidos pelo método VS.



Fonte: Produção do próprio autor.

O dióxido de estanho, quando entra em contato com carbono altamente reativo, reduz-se para monóxido de estanho e sabe-se que a temperatura de evaporação do SnO é menor do que a do SnO₂, portanto, a seguinte equação deve ocorrer durante a síntese:



Segundo Maciel *et al.* (2003), a formação das nanoestruturas de SnO₂ está relacionada ao monóxido de estanho gasoso e não ao dióxido. Ele explica que, em ambientes muito redutores, o SnO₂ reduz para Sn⁰ muito facilmente. Dessa forma, ele apresenta duas propostas para a formação das nanoestruturas: a primeira é a reação entre o SnO e o O₂ que difundiu de fora do forno para o ambiente da reação através da equação:

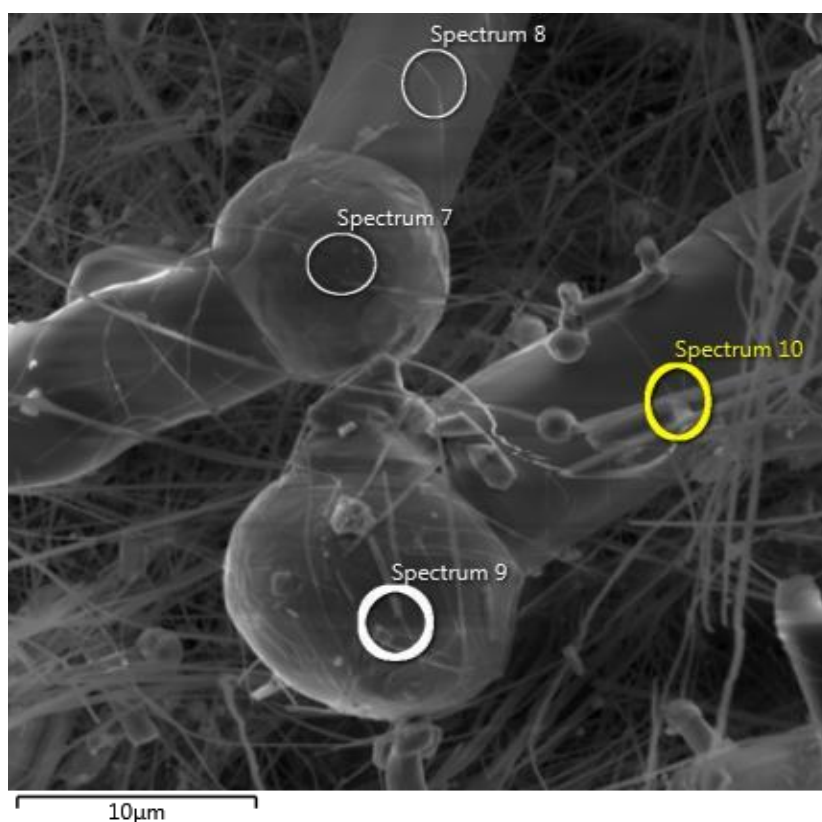


A outra hipótese está relacionada à reação entre as moléculas de SnO(g) como mostra a equação a seguir:



Foi realizado um estudo através da técnica de EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia) a fim de obter os componentes presentes nessas nanoestruturas através da energia dos fótons que o detector recebe.

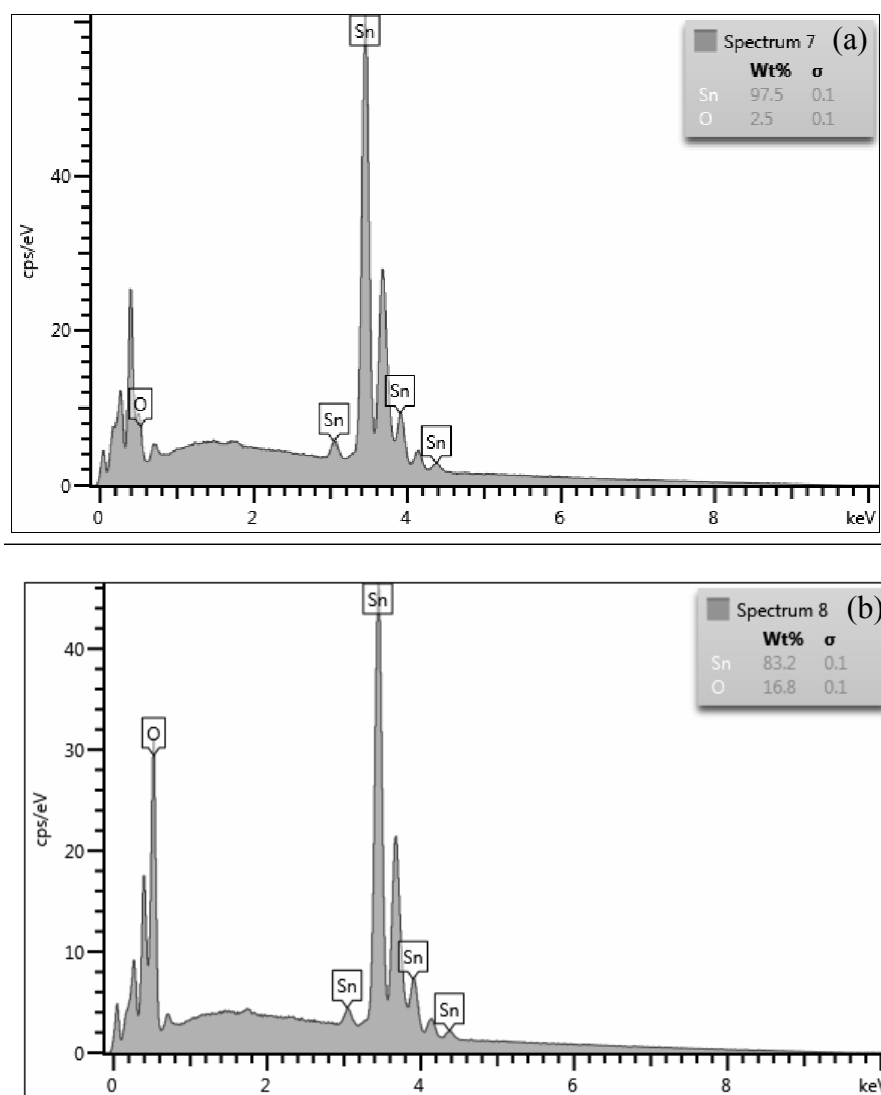
Figura 18: Micrografia obtida pelo MEV em que é feita a análise dos componentes químicos presentes nas nanoestruturas sintetizadas por EDS.



Fonte: Produção do próprio autor.

A partir das nanoestruturas mostradas na Figura 18, foi feita a varredura da superfície da amostra e foram obtidos os histogramas abaixo. Correlacionando os histogramas abaixo (Figura 19 (a) e (b)) com os espectros selecionados na imagem é possível observar a predominância de Sn (aproximadamente 95%) nas extremidades das nanoestruturas, o que pode caracterizar o crescimento pelo mecanismo VLS auto-catalítico. Nota-se a diferença de mais de 10% de porcentagem de estanho quando comparamos a gota catalítica com o restante da nanoestrutura.

Figura 19: Espectros obtidos por microanálise de raios-x característicos por EDS com tabela de discriminação dos elementos analisados.



Fonte: Produção do próprio autor.

Espera-se com o EDS, para SnO_2 , que a porcentagem em massa de Sn seja igual a 78,7% e a de oxigênio seja 21,3% e não é o que encontramos na Figura 19 (b). Isso se deve ao fato de que o EDS mede uma área muito grande comparado à área da amostra então os resultados não mostram um ponto específico da amostra, e sim a área em volta dele.

Como foi apresentado o crescimento de nanoestruturas por dois mecanismos diferentes, o VLS e o VS, devemos estudar a estequiometria das amostras a fim de determinar a sua estrutura cristalina. Para isso, vamos utilizar os resultados da técnica de DRX, apresentada na próxima seção.

7.2 ANÁLISE DA DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos baseados em nanoestruturas de SnO_2 é necessário ter informações detalhadas sobre suas características estruturais, propriedades de condução de corrente ou, mais especificamente, sobre os mecanismos de transporte de corrente.

As amostras foram caracterizadas por DRX no LAS (Laboratório Associado de materiais e Sensores), no Departamento de Engenharia e Tecnologias Espaciais localizado no INPE, em São José dos Campos, usando o difratômetro Panalytical X'pert Pro com radiação Cu K_α com comprimento de onda igual a 1.5418 Å. Os resultados encontram-se abaixo.

Figura 20: Difratogramas de raios-X obtidos de cada um dos produtos da síntese de óxido de estanho. (a) amostras de SnO_2 sintetizadas pelo método vapor-sólido (VS) de crescimento, (b) amostras de Sn_3O_4 sintetizadas pelo método vapor-sólido (VS), (c) Amostras de SnO sintetizadas pelo método vapor-líquido-sólido (VLS).

(continua)

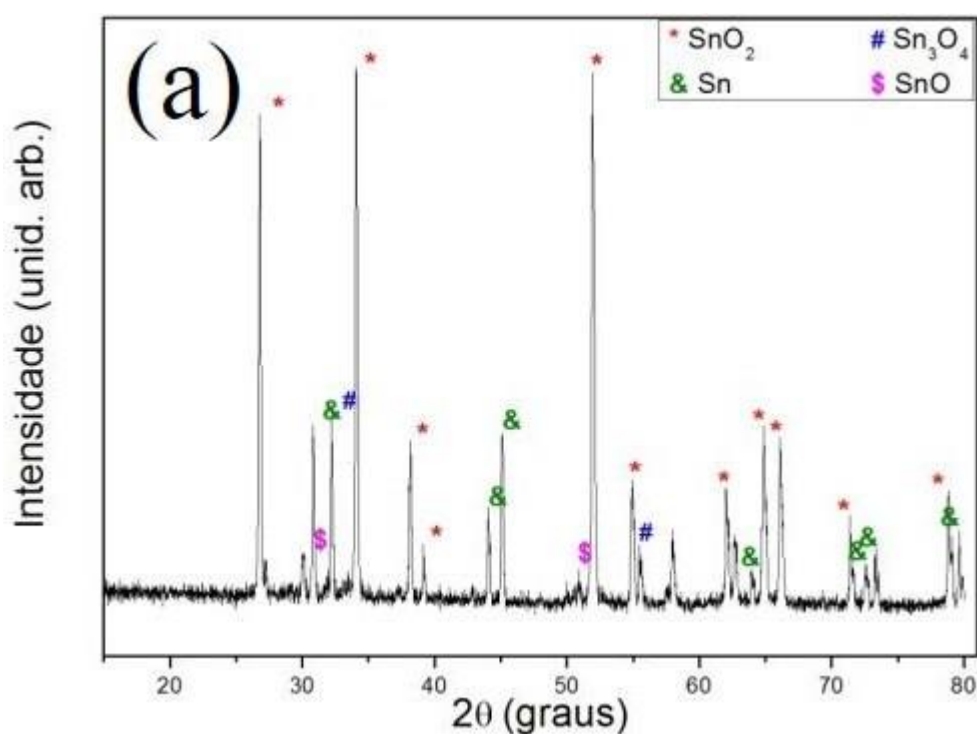
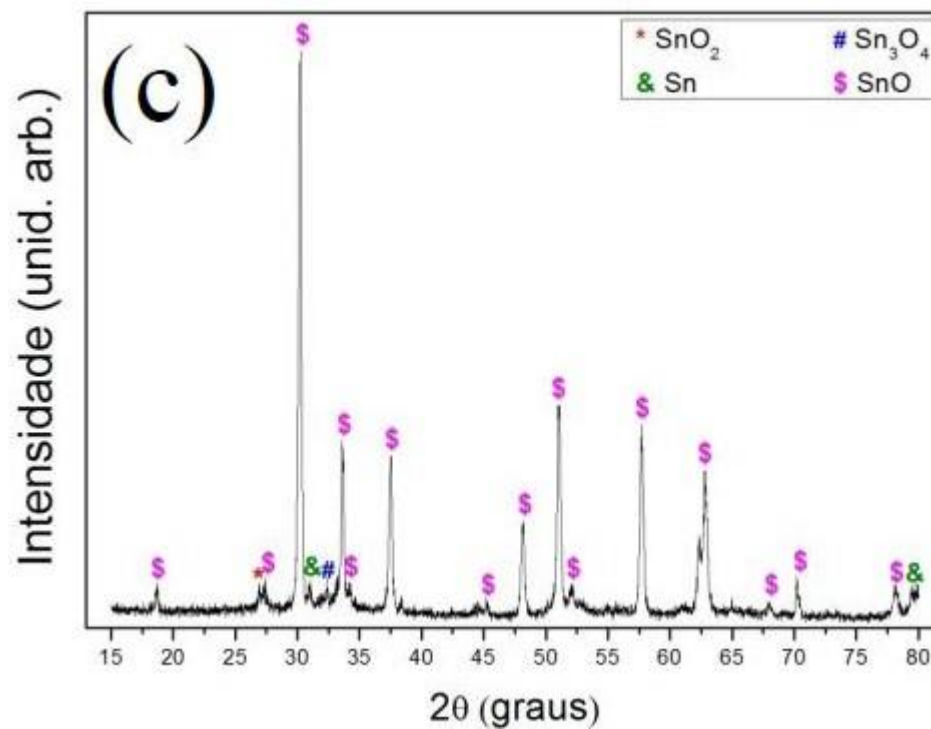
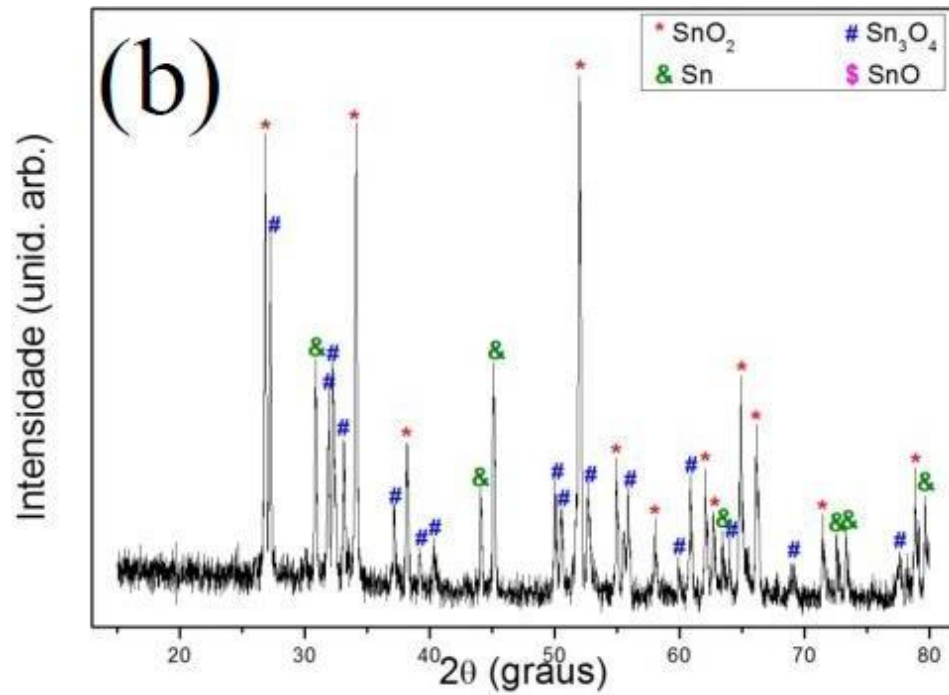


Figura 20: Difrátogramas de raios-X obtidos de cada um dos produtos da síntese de óxido de estanho. (a) amostras de SnO_2 sintetizadas pelo método vapor-sólido (VS) de crescimento, (b) amostras de Sn_3O_4 sintetizadas pelo método vapor-sólido (VS), (c) Amostras de SnO sintetizadas pelo método vapor-líquido-sólido (VLS).

(conclusão)



Fonte: Produção do próprio autor.

Com base nos dados da Figura 20(a), pode-se dizer que as amostras apresentam as características do óxido de estanho (IV) com um pequeno grau de mistura de fases uma vez que foram detectados picos de Sn^0 , a fase triclinica do Sn_3O_4 e, também, a fase ortorrômbica do SnO . A detecção de outras fases no difratograma da Figura 19(a) deve-se provavelmente à forma como as amostras foram tiradas do forno de síntese podendo haver contaminação de fases.

Uma vez que se forma uma cortina fechando cada região de crescimento é extremamente difícil coletar as amostras sem que estas entrem em contato com o pó manométrico composto por estanho metálico e eventualmente dióxido de estanho [Figura 20 (a)] que ficam incrustados nas paredes da câmara de síntese. Pode-se observar uma situação análoga à descrita anteriormente para os dados apresentados na Figura 20(b). A maioria dos picos presentes no difratograma são indexados como a fase triclinica do Sn_3O_4 , porém, observa-se um pequeno grau de mistura de fases.

O difratograma apresentado na Figura 20 (c) mostra o crescimento de amostras monocristalinas da fase tetragonal do SnO (II) e também a presença de estanho metálico. Os nanofios de SnO têm estrutura cristalina ortorrômbica e não tetragonal, porém, dado o tamanho extremamente pequeno dos fios produzidos é esperado que o difratograma mostre a fase tetragonal em quantidade maior uma vez que essa fase reflete a grande maioria do volume de amostras analisados. A presença de estanho metálico também indica que as gotas catalíticas do crescimento dos nanofios são realmente constituídas desse material e não de uma liga qualquer de oxigênio com estanho, o que corrobora com o fato dos nanofios de monóxido de estanho serem sintetizados pelo mecanismo VLS associado ao método de redução carbotérmica. Adicionalmente, como são coletadas na saída da câmara de síntese não são observadas outras fases do óxido de estanho.

Ao continuar a análise da estrutura cristalina das amostras sintetizadas, elas foram submetidas a uma técnica de espectroscopia bastante poderosa e não destrutiva: a espectroscopia Raman que será discutida na próxima seção.

7.3 ANÁLISE DA ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os resultados obtidos com a espectroscopia Raman realizados no LAS (Laboratório Associado de materiais e Sensores), no Departamento de Engenharia e Tecnologias Espaciais localizado no INPE, em São José dos Campos, com o espectrômetro Horiba LabRAM HR Evolution com configuração de geometria de retrodifusão e as amostras foram excitadas por

um laser de Ar^+ de 514,5 nm à temperatura ambiente. As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas nas amostras usando duas configurações diferentes: polarização paralela e cruzada no modo Micro-Raman de análise. Os espectrômetros são mostrados em seguida.

Figura 21: Espectros Raman obtidos de cada um dos produtos da síntese de óxido de estanho em 300 K e com $\lambda_{\text{incidente}} = 514,5$ nm. (a) Espectro Raman das amostras as-grown SnO_2 mostrando a sua estrutura rutila, (b) Espectro Raman amostras as-grown de Sn_3O_4 mostrando a estrutura cristalina triclinica destas amostras e (c) Espectro Raman das amostras as-grown de SnO .

(continua)

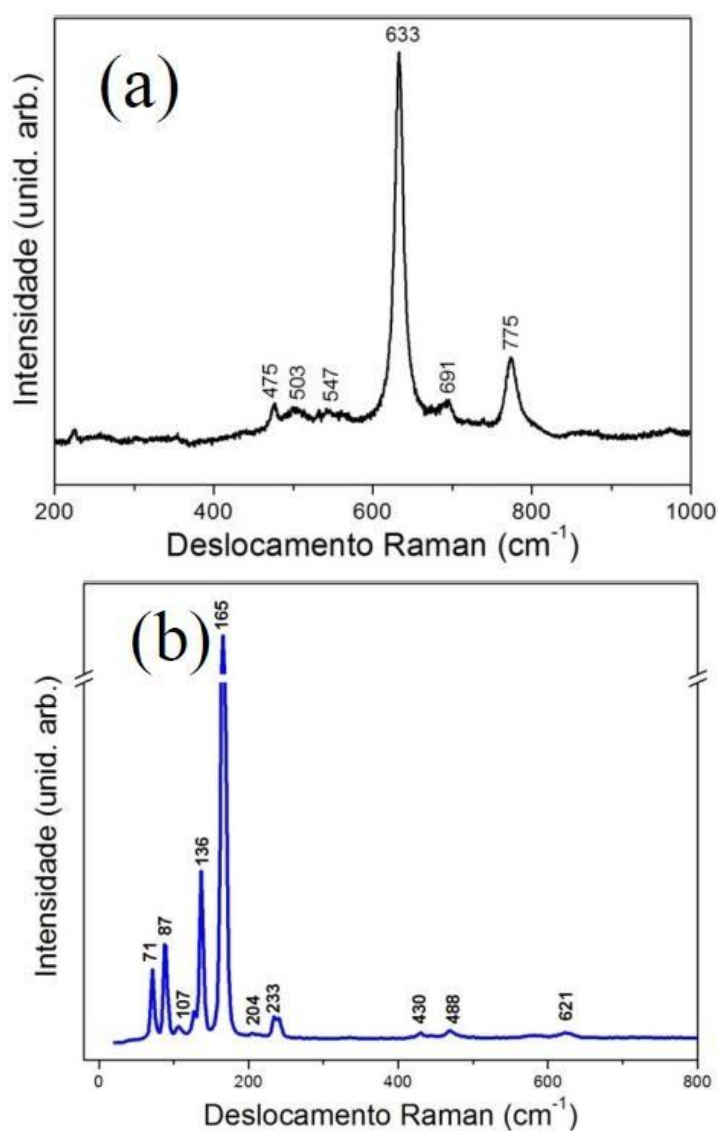
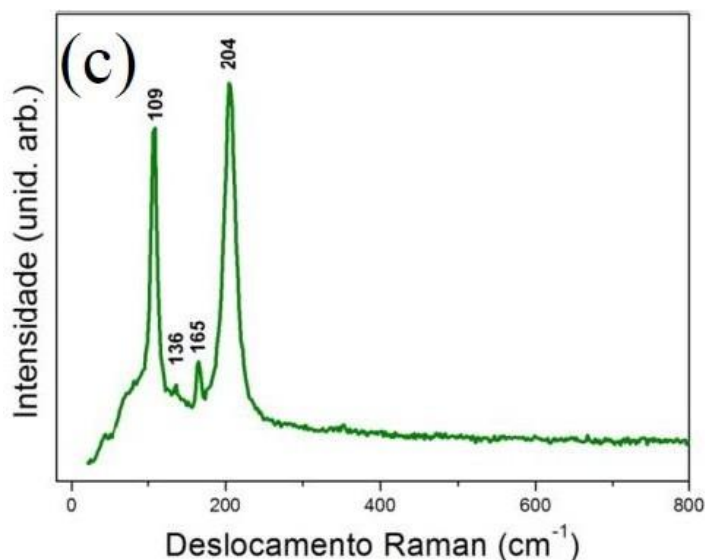


Figura 21: Espectros Raman obtidos de cada um dos produtos da síntese de óxido de estanho em 300 K e com $\lambda_{\text{incidente}} = 514,5 \text{ nm}$. (a) Espectro Raman das amostras as-grown SnO_2 mostrando a sua estrutura rutila, (b) Espectro Raman amostras as-grown de Sn_3O_4 mostrando a estrutura cristalina triclinica destas amostras e (c) Espectro Raman das amostras as-grown de SnO .

(conclusão)



Fonte: Produção do próprio autor.

Os espectros Raman das amostras sintetizadas [Figura 21(a), (b), (c)] mostram que elas possuem grande qualidade cristalina uma vez que os espectros possuem picos bastante definidos e estreitos e sem algum indício que há presença de fases amorfizadas destas amostras, em acordo com os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 20.

Na Figura 21(a) observam-se os principais modos Raman-ativos previstos para a fase *bulk* do dióxido de estanho em 475, 633, 775 cm^{-1} e também os modos associados com a fase nanocristalina deste material em 503, 547 e 691 cm^{-1} confirmando que as amostras sintetizadas são realmente SnO_2 com efeitos de nanoestruturação (SUN, 2003).

Na Figura 21 (b) observam-se picos pronunciados em 145 e 172 cm^{-1} que são relacionados principalmente aos modos vibracionais da estrutura triclinica do Sn_3O_4 . Observa-se também no espectro a presença de outros picos em 97, 632 476 cm^{-1} relacionados à fase rutila do SnO_2 e outros picos fracos em 113, 136, 213 cm^{-1} que estão relacionados com a fase tetragonal do SnO . A observação das duas fases tanto no difratograma de raios-X quanto no espectro Raman provavelmente se relaciona à teoria de que o crescimento da fase Sn_3O_4 estrutura-se com camadas alternadas das fases SnO e SnO_2 . O caráter monocristalino das

amostras mais uma vez foi comprovado usando a espectroscopia Raman. Observa-se no espectro a presença de picos estreitos e bem definidos o que é a prova do crescimento de estruturas de alta qualidade e cristalinidade única.

8 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentados resultados sobre as sínteses de nanofios de SnO_2 pelo método de redução carbotérmica e sobre suas caracterizações estruturais. A reprodução das sínteses nos permitiu obter nanoestruturas com a temperatura bem abaixo à temperatura de fusão do SnO_2 , em 1050°C , e foram obtidos nanofios crescidos pelo mecanismo VLS auto-catalítico e nanofitas crescidas pelo mecanismo VS. A investigação das propriedades estruturais das nanoestruturas foi viabilizada pela associação de técnicas como MEV, EDS, DRX e espectroscopia Raman. Cada uma das técnicas citadas forneceu dados que permitiram delinear um panorama bem completo sobre o caráter cristalino das amostras, fase e modos vibracionais das amostras.

As nanofitas de SnO_2 foram crescidas através do mecanismo VS e os resultados de DRX revelaram que as amostras apresentam as características do óxido de estanho (IV) com um pequeno grau de misturas das fases Sn_3O_4 e SnO que deve ter ocorrido na coleta das nanoestruturas no substrato. Na análise da espectroscopia Raman foi possível confirmar, através dos modos Raman-ativos, que foram formadas nanoestruturas de SnO_2 com efeitos de nanoestruturação.

Os nanofios de SnO foram crescidos pelo mecanismo VLS auto-catalítico e as gotas foram crescidas a partir de espécies derivadas do precursor, neste caso, Sn metálico. Na análise DRX viu-se que os nanofios de SnO possuem estrutura cristalina ortorrômbica e não tetragonal.

Esse trabalho desenvolvido é importante uma vez que o SnO_2 foi sintetizado através de rotas de baixo custo se compararmos com aquelas utilizadas em semicondutores clássicos, por sua enorme aplicabilidade em diversos tipos de dispositivos eletrônicos e também por garantir a reprodutibilidade da síntese e as propriedades das nanoestruturas.

REFERÊNCIAS

- AGRAHARI, V. et al. **Investigations of optoelectronic properties in DMS SnO₂ nanoparticles.** Journal of Alloys and Compounds, February. 2015. V.622, p.48-53.
- AGUZZOLI, C. **Transporte atômico e reações químicas em nanoestruturas TiN e TiN/Ti em aço nitretado a plasma.** 2008. 68f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.
- AITKEN, R. J; CHAUDHRY, M. Q; BOXALL, A. B; HULL, M. **Manufacture and use of nanomaterials: current status in the UK and global trends.** Occup Med 2006; 56:300–6
- AKGUL, F. A. et al. **Structural and electronic properties of SnO₂.** Journal of Alloys and Compounds. December. 2013. V.579, p. 50-56.
- AMARAL, T. S. **Membranas de biocelulose como substrato para o crescimento de nanofios de ZnO: síntese e aplicação.** Universidade Estadual Paulista. Araraquara. 2016.
- ASM Handbook Vol. 3, **Alloy Phase Diagrams**, ASM International, Materials Park, Ohio, 1992.
- ATWOOD, D. **Sustainable Inorganic Chemistry.** University of Kentucky, Lexington, KY, USA. 2016.
- BARRETO, M. F. O. **Caracterização micro-nanoestrutural e química de argamassas de cimento Portland.** Tese de D.Sc., UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2014.
- BERENGUE, O. M. **Estudo das propriedades estruturais e de transporte eletrônico em nanoestruturas de óxidos semicondutores e metálicos.** UFSCar-São Carlos, 2010. 142p.
- BERENGUE, O. M. **Técnicas experimentais de caracterização de materiais.** Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP. 2008.
- BINH, N. T.; BINH, L. T. T.; KHANH, L. D.; LONG, N. N. **Preparation and properties of SnO₂ nanowires.** JOURNAL OF SCIENCE. Department of Physics, College of Science, VNU. 2004.
- BRANDON, D; KAPLAN, W. D. **Microstructural Characterization of Materials.** John Wiley & Sons. 1999.
- CALLISTER-JR, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction.** John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- COELHO JR, H. **Estudo das propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de SnO₂ dopadas com Gd.** Universidade de Brasília. Brasília. 2013.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction.** Addison – Wesley. 1978.
- CUNHA, I. I. **Desenvolvimento de nanofilmes à base de óxido de tungstênio para aplicações em transistores electrocromicos.** Faculdade de Ciências e Tecnologias,

Universidade Nova de Lisboa. Dezembro. 2013.

FERNANDES, F. A. N.; PIZZO, S. M.; MORAES JR, D. **Termodinâmica Química**. 2001.

GIRIAT, W.; FURDYNA, J. K.; WILLARDSON, R. K. and BEER, A. C. **Semiconductors and Semimetals**. Boston: Academic, 1988. Vol.25.

JIANG, L. **SnO₂ NANOWIRE BASED SUPERCAPACITOR**., B.S, Nanjing University, 2015.

JOANNI, E.; SAVU, R.; VALADARES, L.; CILENSE, M.; ZAGUETE, M. A. **Thermal evaporation furnace with improved configuration for growing nanostructured inorganic materials**. 6, Junho. 2011.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. John Wiley & Sons, Inc, 2005.

KOLMAKOV, A.; MOSKOVITS, M. **Chemical sensing and catalysis by one dimensional metal-oxide nanostructures**. *Annual Review Of Materials Research*, Palo Alto, ago. 2004. Vol. 34, p. 151- 180.

KULKARNIL, S.; NAIK, J. B. **Synthesis of Tin oxide Nanoparticles and Effect of surfactants on the particle diameter of nanomaterial**. Department of Chemical Engineering, University Institute of Chemical Technology, North Maharashtra University, Jalgaon 425001, Maharashtra, India. 2017.

LAW, M.; GOLDBERGER, J.; YANG, P. **Semiconductor nanowires and nanotubes**. *Annual Review Of Materials Research*, Palo Alto, ago. 2004. Vol.34, p. 83-122.

LIBARDI, P. L. **Dinâmica da água no solo**. Editora da Universidade de São Paulo. 2005.

MACIEL, A. P. **Dióxido de estanho nanoestruturado depoadado com terras raras como catalisador e sensor de gases**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP. 2004.

MACIEL, A. P.; LONGO, E; LEITE, E. R. **Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas**. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. Química Nova, 855-862, 2003. Vol. 26, No. 6,

MALISKA, A. M. **Apostila Microscopia Eletrônica de Varredura**. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica – LABMAT, Santa Catarina, 2005.

MONDAL, S. P; RAY, S. K; RAVICHANDRAN, J; MANNA, I. **Temperature dependent growth and optical properties of SnO₂ nanowires and nanobelts**. MS, Kharagpur, India. Fevereiro. 2010.

OLIVEIRA, G. B. **Deposição e caracterização de filmes finos de taaln por magnetron sputtering reativo**. Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, Sergipe. 2017.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. 538 p.

POOLE JR., C. P.; OWENS, F. J. **Introduction to Nanotechnology**. Publicado pela Wiley & Sons, Inc. Hoboken, Nova Jersey. 2003.

REX, A. **Finn's Thermal physics**. Florida. 2017.

RIBEIRO, T.S. **Caracterização estrutural e magnética de óxidos semicondutores magnéticos SnO₂ e ZnO dopados com Fe, Co ou Mn sintetizados por moagem mecânica e sol-gel protéico**. Fortaleza, Ceará. 2016.

RODRIGUES, P.L.; DE ALMEIDA, F.S.; MOTISUKE, M.; DE SOUSA, E. **Efeito da adição de alumina nas propriedades físicas e mecânicas do β -fosfato tricálcico**. Cerâmicas 58. 368-373. São José dos Campos. 2012.

ROSÁRIO, D.C.C. **Estabilidade de nanopartículas de SnO₂ – ZnO dopados: um estudo termodinâmico**. São Paulo. 2017.

SAMSONOV, G. V. **The Oxide Handbook**. Londres: Plenum Press, 1973.

SANTOS, J. A. D.; **Crescimento e caracterização de filmes espessos de CDTE para a fabricação de detectores de raios-X**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 2010.

SAVU, R. **Síntese de nanofios de óxidos semicondutores para aplicações em dispositivos ópticos e eletrônicos**. Bauru. 2009.

SINGH, M. K.; MATHPAL, M. C.; AGARWAL, A. **Optical properties of SnO₂ quantum dots synthesized by laser ablation in liquid**. Chemical Physics Letters. May. 2012. v. 536, p.87-91.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T. A.; **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SUMAN, P.H. **Caracterização de nanoestruturas de óxido de estanho como sensores de gás**. Araraquara. 2012.

SUN, S. H. et al, **Chemical Physics Letters**, 2003. v. 376, n. 1–2, p. 103.

WACASER, B. A. et al. **Preferential Interface Nucleation: An Expansion of the VLS Growth Mechanism for nanowires**. Advanced materials, 2009. , v.21, p. 153 – 165.

WANG, N.; CAI, Y.; ZHANG, R.Q. **Growth of nanowires**. Materials Science And Engineering R, Amsterdam, mar. 2008. v. 60, n. 1-6, p. 1-51.

YU P.Y, Cardona M. **Fundamentals of Semiconductors**. Berlim, Springer-Verlag. 1999.

ZAMPIVA, R. Y. S.; **Síntese por CVD de borato de magnésio Mg₂B₂O₅ nanoestruturado (nanorods) e sua caracterização microestrutural**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2013.

ZIAT, Y.; BENYOUSSEF, A.; EL KENZ, A. **Magnetic and electronic properties of Cr- and Mb-doped SnO₂**. Journal of Physics and Chemistry of Solids. Jun. 2014. v. 75. n.6, p. 701-

709.