



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

“Estudo do crescimento e caracterização de nanofitas do sistema ITO”

Juliana Aparecida Lucindo

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

**Área de conhecimento: Física
da Matéria Condensada**

Ilha Solteira – SP

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

L938e	<p>Lucindo, Juliana Aparecida. Estudo do crescimento e caracterização de nanofitas do sistema ITO / Juliana Aparecida Lucindo. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2009. 109 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de Conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2009</p> <p>Orientador: Marcelo Ornaghi Orlandi Bibliografia: p. 104-109</p> <p>1. Nanotecnologia. 2. Raios X – Difração. 3. Microscopia eletrônica de varredura.</p>
-------	--



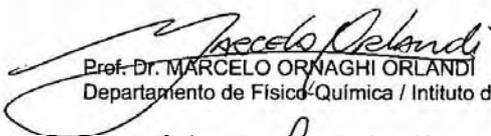
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

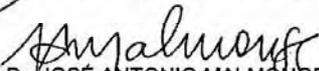
TÍTULO: Estudo do Crescimento e Caracterização de Nanofitas do Sistema ITO

AUTORA: JULIANA APARECIDA LUCINDO
ORIENTADOR: Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP-Araraquara



Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMORSE
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. NEFTALI LENIN VILLARREAL CARREÑO
Departamento de Química Analítica e Inorgânica / Universidade Federal de Pelotas

Data da realização: 08 de julho de 2009.

Agradecimentos

A Deus, que sem dúvida é o responsável por tudo que sou e tudo que conquisto no decorrer da minha vida.

A FAPESP, por financiar a realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida durante todo o estudo.

Ao LME-LNLS por disponibilizar o MEV e o MET para a caracterização dos materiais.

A todos os professores do Departamento de Física e Química que tive o prazer de conhecer e conviver por seis anos, em especial aos professores Sakamoto, Keizo, Cláudio, Malmonge, Washington e Lizete.

A orientação e a grande amizade do professor Marcelo Ornaghi Orlandi.

Ao meu querido e saudoso pai, Antonio, que mesmo partindo para outro plano ao meio de minha pós-graduação me deixou tão cheia de amor que me deu forças para continuar a minha caminhada, e com certeza esteve sempre torcendo e me abençoando mesmo não estando mais presente fisicamente conosco.

A minha querida mãe, Íris, meu porto seguro que sempre me deu forças para continuar a caminhada com todo seu amor, apoio e carinho.

Aos meus irmãos Paulo e André.

Aos meus tios Nelson, Irene, José, Vanda e a todos os meus primos que me apoiaram e ajudaram em todos esses anos de graduação e pós-graduação em Ilha Solteira.

Ao meu querido Bira por todo amor, carinho e companheirismo.

A todos os meus amigos de Araçatuba.

Aos meus amigos de Ilha Solteira: Sílvia, Raiane, Daniela, Ana Alice, Paty, Mirian, Adriano, Eliane, Sueli, Adriano, Eduardo, Grazi, Laine, Michel e Régis, que são pessoas com as quais convivi e tive neles a minha família durante todo esse tempo, e com certeza levarei eternamente nas minhas lembranças e no meu coração.

A todos meus amigos de laboratório, em especial à Poli e ao Gilberto.

E a todos os que ajudaram de maneira direta e indireta nesse trabalho: aos funcionários do DFQ, a biblioteca e a seção de pós-graduação.

Resumo

Nanoestruturas unidimensionais (1D) é foco de intensivos estudos para possibilitar a fabricação de dispositivos nano escalares e sensores. As nanofitas de óxidos metálicos como In_2O_3 e SnO_2 têm sido estudadas devido as suas excelentes propriedades elétricas e sensoras. A dopagem intencional desses óxidos pode modificar suas propriedades e render novas aplicações, pois nanofitas de óxido de índio dopadas de estanho (ITO) possuem alta condutividade elétrica e alta transmitância na região do espectro visível. O objetivo desse trabalho foi estudar o crescimento de nanoestruturas de In_2O_3 dopado com estanho (ITO) sintetizadas via fase vapor pelo processo de redução carbotérmica com a co-evaporação dos óxidos. Os materiais obtidos nas sínteses foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia no ultravioleta-visível, medidas elétricas e microscopia eletrônica. Para esse estudo foram variadas algumas condições de síntese objetivando obter nanofitas de ITO que apresentassem boa homogeneidade estrutural e morfológica. Na primeira etapa do estudo variou-se a razão óxido/carbono nos materiais de partida, e os resultados mostraram que as variadas proporções de óxidos e carbono influenciam nas fases de crescimento das nanoestruturas. A síntese que apresentou melhor homogeneidade teve seu tempo de patamar variado e, por fim, variou-se o fluxo de gás de arraste, sendo que esses dois parâmetros não influenciam significativamente na homogeneidade do material obtido. Desta forma, otimizou-se as condições de síntese sem que houvesse prejuízo na qualidade do material obtido, o que é importante visando aplicações tecnológicas do material. Além disso, com base nos resultados de microscopia eletrônica e nas reações químicas que ocorrem durante a síntese um mecanismo de crescimento das nanoestruturas foi proposto.

Palavras-chave: Nanoestruturas, ITO, Redução carbotérmica.

Abstract

1D nanostructures is the main focus of many studies due to the possibility to produce devices with high performance. Nanobelts of the metallic oxides In_2O_3 and SnO_2 have been studied because its excellent electrical and sensing properties. The intentional doping of the oxides can modify its properties and yield new applications because tin doped indium oxide nanobelts (ITO) have high electrical conductivity and high transmittance in the visible spectrum. The aim of this work was to study the growth of tin doped In_2O_3 (ITO) nanostructures synthesized by vapor phase using the Carbothermal reduction process with the co-evaporation of oxides. The materials obtained after the synthesis were characterized by X-ray diffraction, spectroscopy in the ultraviolet-visible, electrical measurements and electron microscopy. For this study were used different conditions of synthesis, aiming to obtain ITO nanobelts with good structural and morphological homogeneity. In the first stage of the study the parameter altered was ratio ranged oxide / carbon in the starting material, and the results showed that different proportions of oxides and carbon influenced the phases that nanostructures were obtained. The synthesis that presented the best homogeneity had his time varied and, finally, ranged up the flow of gas drag of level varied, and that these two parameters did not significantly affect the homogeneity of the material. Thus, the conditions for synthesis were optimized with no loss in quality of material, which is important for technological applications of the material. Furthermore, based on the results of electron microscopy and chemical reactions that occur during the synthesis, and a growth mechanism nanostructures was proposed.

Key-words: Nano structures, ITO, Carbothermal reduction.

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema do mecanismo de crescimento por vapor-líquido-sólido (VLS) de nanofitas.....	23
Figura 2: Foto do forno tipo tubo utilizado para o crescimento das nanoestruturas.	26
Figura 3: Mapa de temperatura do interior do tubo de alumina do forno utilizado para sínteses de nanoestruturas de ITO. Esse mapa foi realizado na temperatura de 1100° C.	28
Figura 4: a-b) Foto das nanoestruturas formadas na parede interna do tubo utilizado para a realização das sínteses e das nanoestruturas já coletadas. ...	36
Figura 5: Difratoograma de raios X do material coletado após a realização da síntese do sistema 1 [SnO ₂ :C (1:1) e In ₂ O ₃ :C (1:1)]......	37
Figura 6: a-b) Imagens de MEV do material referente ao sistema 1 [SnO ₂ :C (1:1) e In ₂ O ₃ :C (1:1)]......	38
Figura 7: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas do sistema 1 [SnO ₂ :C (1:1) e In ₂ O ₃ :C (1:1)]......	38
Figura 8: a-b) Imagens de MEV do material referente ao sistema 1 [SnO ₂ :C (1:1) e In ₂ O ₃ :C (1:1)]......	39
Figura 9: a-b) Imagens de MET do material referente ao sistema 1 [SnO ₂ :C (1:1) e In ₂ O ₃ :C (1:1)]......	40
Figura 10: a-b) Espectros de EDS da nanofita da figura 9 e da esfera, respectivamente, do sistema 1.....	41
Figura 11: a) Imagem de MET de nanofitas do sistema 1; e b) imagem de HRTEM de uma nanofita do sistema 1.....	42
Figura 12: Gráfico de voltagem x corrente referente a amostra do sistema 1 [SnO ₂ :C (1:1) e In ₂ O ₃ :C (1:1)]......	42
Figura 13: Difratoograma de raios X do sistema 2 [SnO ₂ :C (1,5:1) e In ₂ O ₃ :C (1:1)]......	43
Figura 14: a-b) Imagens de MEV do material referente ao sistema 2 [SnO ₂ :C (1,5:1) e In ₂ O ₃ :C (1:1)]......	44
Figura 15: a-b) Imagens de MEV do material referente ao sistema 2 [SnO ₂ :C (1,5:1) e In ₂ O ₃ :C (1:1)]......	44

Figura 16: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas do sistema 2 [SnO ₂ :C (1,5:1) e In ₂ O ₃ :C (1:1)].	45
Figura 17: Difratoograma de raios X do sistema 3 [SnO ₂ :C (1,5:1) e In ₂ O ₃ :C (1,5:1)].	46
Figura 18: a-b) Imagens de MEV do material referente ao sistema 3 [SnO ₂ :C (1,5:1) e In ₂ O ₃ :C (1,5:1)].	46
Figura 19: Imagem de MEV do material referente ao sistema 3 [SnO ₂ :C (1,5:1) e In ₂ O ₃ :C (1,5:1)].	47
Figura 20: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas do sistema 3 [SnO ₂ :C (1,5:1) e In ₂ O ₃ :C (1,5:1)].	47
Figura 21: Difratoograma de raios X do sistema 4 [SnO ₂ :C (1:1) e In ₂ O ₃ :C (1,5:1)].	48
Figura 22: a-b) Imagens de MEV do material referente ao sistema 4 [SnO ₂ :C (1:1) e In ₂ O ₃ :C (1,5:1)].	49
Figura 23: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas do sistema 4 [SnO ₂ :C (1:1) e In ₂ O ₃ :C (1,5:1)].	49
Figura 24: Difratoograma de raios X do sistema 5 [SnO ₂ :C (1:1) e In ₂ O ₃ :C (1:1,5)].	50
Figura 25: a-b) Imagens de MEV do material referente ao sistema 5 [SnO ₂ :C (1:1) e In ₂ O ₃ :C (1:1,5)].	51
Figura 26: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas do sistema 5 [SnO ₂ :C (1:1) e In ₂ O ₃ :C (1:1,5)].	51
Figura 27: Difratoograma do sistema 6 [SnO ₂ :C (1:1,5) e In ₂ O ₃ :C (1:1)].	52
Figura 28: a-b) Imagens de MEV do material referente ao sistema 6 [SnO ₂ :C (1:1,5) e In ₂ O ₃ :C (1:1)].	53
Figura 29: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas do sistema 6 [SnO ₂ :C (1:1,5) e In ₂ O ₃ :C (1:1)].	53
Figura 30: Difratoograma de raios X do sistema 7 [SnO ₂ :C (1:1,5) e In ₂ O ₃ :C (1:1,5)].	54
Figura 31: a-b) Imagens de MEV do material referente ao sistema 7 [SnO ₂ :C (1:1,5) e In ₂ O ₃ :C (1:1,5)].	55
Figura 32: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas do sistema 7 [SnO ₂ :C (1:1,5) e In ₂ O ₃ :C (1:1,5)].	55

Figura 33: Difratoograma de raios X do sistema 8 [SnO ₂ :C (1,5:1) e In ₂ O ₃ :C (1:1,5)].	56
Figura 34: a-b) Imagens de MEV do material referente ao sistema 8 [SnO ₂ :C (1,5:1) e In ₂ O ₃ :C (1:1,5)].	57
Figura 35: Histograma de distribuição de larguras das nanoestruturas do sistema 8 [SnO ₂ :C (1,5:1) e In ₂ O ₃ :C (1:1,5)].	57
Figura 36: Difratoograma de raios X do sistema 9 [SnO ₂ :C (1:1,5) e In ₂ O ₃ :C (1,5:1)].	58
Figura 37: a-b-c-d) Imagens de MEV do material referente ao sistema 9 [SnO ₂ :C (1:1,5) e In ₂ O ₃ :C (1,5:1)].	59
Figura 38: Histograma de distribuição de larguras das nanoestruturas do sistema 9 [SnO ₂ :C (1:1,5) e In ₂ O ₃ :C (1,5:1)].	60
Figura 39: a) Imagem de MET de uma nanofita. b) Imagem de HRTEM da nanofita da figura 39a.	60
Figura 40: a) Imagem de MET de uma nanofita com uma dendrite. b) Imagem de HRTEM da junção da nanofita com a dendrite.	61
Figura 41: Gráfico de voltagem x corrente da amostra referente ao sistema 9 [SnO ₂ :C (1:1,5) e In ₂ O ₃ :C (1,5:1)].	62
Figura 42: Gráfico de porcentagem de transmitância em função do comprimento de onda representando os seguintes sistemas: a) sistema 1, b) sistema 9, c) sistema 8, d) sistema 6, e) sistema 3, f) sistema 2, g) sistema 4, h) sistema 7 e i) sistema 5.	63
Figura 43: Ilustração esquemática do modelo de crescimento por vapor-líquido-sólido (VLS) das nanofitas de ITO.	65
Figura 44: Difratoogramas de raios-X das sínteses referentes aos seguintes tempos: a) 120 minutos, b) 105 minutos, c) 90 minutos, d) 75 minutos, e) 60 minutos, f) 45 minutos, g) 30 minutos e h) 15 minutos.	67
Figura 45: a-b-c) Imagens de MEV do material obtido da síntese com 120 minutos de patamar.	68
Figura 46: Histograma de distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com 120 minutos de patamar.	69
Figura 47: a-b) Imagens de MEV das nanoestruturas obtidas na síntese com tempo de patamar de 105 minutos.	70

Figura 48: Histograma de distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com 105 minutos de patamar.	71
Figura 49: a-b-c) Imagens de MEV ilustrando nanofitas obtidas na síntese com 90 minutos de patamar.....	72
Figura 50: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com 90 minutos de patamar.	73
Figura 51: a-b) Imagens de MEV das nanoestruturas obtidas na síntese com patamar de 75 minutos.....	74
Figura 52: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com tempo de patamar de 75 minutos.....	74
Figura 53: Gráfico de voltagem x corrente da amostra referente a síntese com 75 minutos de patamar.....	75
Figura 54: a-b) Imagens de MEV das nanoestruturas obtidas na síntese com tempo de patamar de 60 minutos.....	76
Figura 55: a-b) Imagens de MET e de HRTEM de uma nanofita da síntese de 60 minutos de patamar.....	77
Figura 56: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com patamar de 60 minutos.	78
Figura 57: Gráfico de voltagem x corrente da nanoestrutura obtida na síntese com patamar de 60 minutos.....	79
Figura 58: a-b-c) Imagens de MEV das nanoestruturas obtidas na síntese com patamar de 45 minutos.....	80
Figura 59: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas da síntese com patamar de 45 minutos.	80
Figura 60: a-b-c) Imagens de MEV das nanoestruturas obtidas na síntese com tempo de patamar de 30 minutos.....	81
Figura 61: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese de 30 minutos.	82
Figura 62: a-b) Imagens de MEV das nanoestruturas obtidas na síntese com tempo de patamar de 15 minutos.....	83
Figura 63: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com tempo de patamar de 15 minutos.....	83
Figura 64: Gráfico da porcentagem de evaporação x tempo de patamar das sínteses.....	85

Figura 65: Difratoogramas de raios X das sínteses referentes as seguintes vazões de fluxo de nitrogênio: a) 160 cm ³ /minutos, b) 120 cm ³ /minutos, c) 80 cm ³ /minutos, d) 60 cm ³ /minutos, e) 40 cm ³ /minutos, f) 20 cm ³ /minutos.....	87
Figura 66: a-b) Imagens de MEV das nanoestruturas obtidas na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de 160cm ³ /min.....	88
Figura 67: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de 160 cm ³ /min.....	89
Figura 68: a-b) Imagens de MEV das nanoestruturas obtidas na síntese com vazão do fluxo de nitrogênio de 120 cm ³ /min.....	90
Figura 69: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de 120 cm ³ /min.....	91
Figura 70: a-b-c) Imagens de MEV de nanoestruturas obtidas na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de 80 cm ³ /min.....	92
Figura 71: a) Imagem de MET de uma nanofita obtida na síntese com fluxo de 80 cm ³ /min. b) Imagem de HRTEM da nanofita apresentada em 71a.	92
Figura 72: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de 80 cm ³ /min.....	93
Figura 73: Gráfico da voltagem x corrente das nanoestruturas obtidas na síntese com fluxo de nitrogênio de 80 cm ³ /min.	94
Figura 74: a-b) Imagens de MEV das nanoestruturas obtidas na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de 60 cm ³ /min.....	95
Figura 75: a) Imagem de MET de uma nanofita obtida na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de 60 cm ³ /min. b) Imagem de HRTEM da nanofita da figura 75a.	96
Figura 76: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de 60 cm ³ /min.....	96
Figura 77: a-b) Imagem de MEV de nanoestruturas obtidas na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de 20 cm ³ /min.....	98
Figura 78: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de 20 cm ³ /min.....	98
Figura 79: Gráfico da porcentagem de evaporação x fluxo de nitrogênio utilizado durante as sínteses.....	100

Lista de tabelas

Tabela 1: Nomenclatura dos sistemas realizados com as várias proporções molares de óxidos:carbono.	29
Tabela 2: Porcentagem de evaporação do SnO ₂ e do In ₂ O ₃ em variados tempos.	85
Tabela 3: Porcentagem de evaporação do SnO ₂ e do In ₂ O ₃ em variadas vazões de fluxo de nitrogênio.....	100

Sumário

Resumo.....	5
1. Introdução	13
1.1. Objetivo	15
2. Revisão Bibliográfica.....	16
2.1 Óxidos:	17
2.2 Óxido de Índio dopado com óxido de estanho (ou vice-versa).....	17
2.3 Possíveis aplicações:	18
2.4 Mecanismos de Crescimento de Nanoestruturas Unidimensionais.....	20
2.4.1 Mecanismo de crescimento Vapor-Sólido (VS).....	20
2.4.2 Mecanismo de crescimento Vapor-Líquido-Sólido (VLS).....	22
3. Procedimento Experimental	25
3.1 Calibração e Mapas de Temperatura do Forno usado para a realização das sínteses.....	25
3.2 Preparação do material de partida e o processo de síntese	28
3.3 Processo de Redução Carbotérmica.....	31
3.4 Técnicas utilizadas para caracterização.....	32
3.4.1 Difração de Raios-X	32
3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão	33
3.4.3 Espectroscopia UV/VIS	34
3.4.4. Medida elétrica: método duas pontas.....	35
4. Resultados e Discussão.....	36
4.1 Variação das concentrações de óxido:carbono.....	36
4.2 Variação do tempo de patamar das sínteses.....	66
4.3 Variação da vazão do fluxo de nitrogênio usado durante as sínteses.....	85
5. Conclusões.....	102
6. Referências	104

1. Introdução

Nanociência é a ciência utilizada para estudar os materiais de tal forma que podemos manipular átomos e moléculas, sendo que seu princípio básico é a construção de estruturas e materiais, descrevendo assim a criação, manipulação e exploração de materiais em escala nanométrica.

Um nanômetro é o equivalente a 10^{-9} metros, isto é a mesma coisa que um metro dividido por um bilhão. Comparativamente, o diâmetro de um fio de cabelo é cem mil vezes maior que um nanômetro.

Materiais que possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala menor que 100 nanômetros são considerados como materiais nanoestruturados. Sendo chamados de nanoestruturados zero dimensional (0D) aqueles que possuem todas as suas dimensões na escala de 1 a 100 nm, por exemplo temos as nanopartículas; nanoestruturados unidimensionais (1D) são aqueles que possuem duas de suas dimensões na escala de 1 a 100 nm, como exemplo temos as nanofitas e os nanofios; e nanoestruturados bidimensionais (2D) são aqueles que possuem uma de suas dimensões na escala de 1 a 100 nm, por exemplo temos os filmes finos.

Vários termos como nanopartículas, nanofios, nanofitas, nanocristais e etc. são encontrados em trabalhos científicos que se referem à nanociência. Independente de como são citados esses termos, eles estão sempre relacionados a materiais nanoestruturados, que apresentam características estruturais bem definidas ⁽¹⁾.

Os materiais têm estruturas únicas, mas, por exemplo, é evidente que a estrutura como de nanofios e nanobastões é similar umas com as outras, pois a diferença entre materiais nanoestruturados é a variação do diâmetro, que pode variar de décimos de nanômetros até um micrômetro, e o mesmo acontece com o comprimento dos materiais nanoestruturados ⁽²⁾.

Nanoestruturas unidimensionais (1D) é foco de intensivos estudos tendo sua importância na fabricação de sensores e dispositivos com escalas nanométricas. Isto porque materiais em escala nanométricas fazem com que as propriedades dos sensores sejam sensivelmente melhoradas ⁽³⁾.

As pesquisas envolvendo o estudo de nanoestruturas foram impulsionadas pela habilidade de controlar as propriedades dos materiais através do controle do tamanho das partículas. O estudo de materiais nanoestruturados é cada vez maior, pois há um grande interesse na área eletroeletrônica e computacional que requerem cada vez mais peças, instrumentos ou placas de circuitos integrados que estejam na escala de nanômetros. São muitos os estudos realizados em todo o mundo que apontam para esse caminho no sentido de facilitar ainda mais a miniaturização dos circuitos e tornar mais rápida a capacidade de processamento de equipamentos eletrônicos.

Nanofitas de óxidos metálicos como In_2O_3 , SnO_2 e ZnO têm sido estudados devido as suas excelentes propriedades ópticas e elétricas, como transparência na região do espectro visível e boa condutividade respectivamente, e também pela sua fácil obtenção através das sínteses.

As propriedades de dispositivos podem ser modificadas através de dopantes e assim render novas aplicações. Como exemplo, é observado que a condutividade elétrica em uma matriz de SnO_2 é variada de acordo com a introdução de dopantes, sendo assim podemos citar o óxido de estanho dopado com o índio ou vice-versa, conhecido como ITO, que devido à adição do dopante tem sua condutividade alterada, além de possuir uma boa transparência óptica no espectro visível.

O seguinte trabalho se divide da seguinte forma:

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica que relaciona as principais discussões em torno de materiais nanoestruturados, nanoestruturas de ITO, suas possíveis aplicações e os principais mecanismos de crescimento de materiais nanoestruturados crescidos a partir da fase vapor.

O capítulo 3 apresenta o procedimento experimental para obtenção dos materiais nanoestruturados de ITO. Apresenta o mapa de temperatura do forno utilizado para as sínteses; os detalhes de como foram formados os diferentes sistemas de concentrações de óxidos:carbono para a realização das sínteses; como ocorre o processo de redução carbotérmica durante a síntese; apresenta variações de tempo e fluxo de nitrogênio durante as sínteses; e por último uma breve explicação das principais técnicas utilizadas para caracterizar os materiais obtidos.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos a partir dos sistemas propostos, dando ênfase aos sistemas que apresentaram maior homogeneidade e melhores rendimentos. Discutiu-se além da homogeneidade das nanoestruturas obtidas, a fase em que essas nanoestruturas crescem, a ocorrência ou não de orientação preferencial e os mecanismos de crescimento dessas nanoestruturas.

E no capítulo 5 são apresentadas as conclusões finais, onde é mostrado a síntese que apresenta melhor homogeneidade e rendimento, em um menor tempo de síntese e em um menor fluxo de nitrogênio.

1.1. Objetivo

Neste trabalho o objetivo foi estudar a formação e o crescimento de nanoestruturas homogêneas de óxido de índio dopado com estanho, ou vice-versa (ITO), sintetizadas via fase vapor pelo processo de redução carbotérmica com a co-evaporação dos óxidos. Dos objetivos específicos podem se listar: estudar no material sintetizado a influência da razão óxido/carbono utilizado como material de partida; verificar como o rendimento da síntese é alterado em função do tempo de patamar; estudar o efeito do fluxo de gás de arraste na formação das nanoestruturas; e desenvolver uma metodologia para obter nanoestruturas do sistema ITO com bom controle dimensional e de composição química com alto rendimento.

2. Revisão Bibliográfica

A nanociência e a nanotecnologia são áreas promissoras e de grande interesse científico nos dias atuais, isso devido ao grande desenvolvimento tecnológico que vem acontecendo no decorrer do tempo. O maior desafio para o futuro dos nanoeletrônicos são os interconectores e sua integração com os dispositivos, sendo que os materiais unidimensionais (1D) são sistemas ideais para serem estudados no processo de transporte elétrico ⁽³⁾.

As excelentes propriedades físicas e químicas dos materiais quando sintetizados em escalas nanométricas é que vem chamando a atenção dos pesquisadores e, desta forma, esses materiais têm uma enorme importância em futuras aplicações tecnológicas, ou seja, aplicações em nanodispositivos em nanoeletrônica.

Materiais nanoestruturados podem ser visto de várias maneiras, Maciel et al.⁽¹⁾ os dividiu em três categorias:

- materiais de dimensões reduzidas como na forma de fios, fitas, filmes finos ou nanopartículas;

- materiais onde a estrutura é formada por uma superfície fina de material (nanométrica);

- materiais que são sólidos volumétricos com estrutura na escala de nanômetros (conhecidos como mesocristais).

Os materiais nanoestruturados unidimensionais estão entre os que mais atraem a atenção dos pesquisadores. O interesse está em entender a influência da dimensionalidade e suas aplicações em nanodispositivos tanto ópticos como eletrônicos ⁽⁴⁾. Materiais nanoestruturados unidimensionais vêm sendo muito estudados, como por exemplo, ZnO, SnO₂, In₂O₃, ZnS e GaN, sendo que as diferentes morfologias das nanoestruturas vêm sendo obtidas, como nanotubos, nanofios, nanofitas, etc., usando diferentes métodos de síntese ^(5, 6).

As pesquisas voltadas para materiais nanoestruturados começaram a partir dos nanotubos de carbono que apresentaram novas propriedades quando sintetizados, e esse foi um estímulo para a síntese de nanoestruturas a partir de materiais inorgânicos.

Recentemente nanoestruturas dopadas vêm sendo muito pesquisadas, por exemplo, o SnO_2 e In_2O_3 que tem propriedades distintas, mas possuem grande aplicação em dispositivos eletrônicos e sensores para gás, e quando dopados podem ter distintas aplicações ⁽⁵⁾.

O fato das nanoestruturas de óxido de estanho dopados com índio ou vice-versa, ITO, ter excelentes aplicações está relacionado à sua alta transparência na região do espectro visível e sua baixa resistividade, ou seja, filmes finos de ITO possuem uma boa condutividade ^(7, 8, 9, 10).

Como também foi citado por Utsumi et al. ⁽¹¹⁾ em estudos sobre vários filmes condutores e transparentes, as propriedades dos filmes finos de ITO são muitas, mas sem dúvidas o que chama mais a atenção ou é a sua resistividade média para que o gradiente de campo elétrico seja suficientemente grande ou é a sua transmitância na região limitada de comprimento de onda da luz.

2.1 Óxidos:

Óxidos são compostos binários formados por átomos de oxigênio juntamente com outros elementos. Muitos trabalhos baseados em óxidos semicondutores já foram publicados devido a suas muitas aplicações em elementos sensores, especialmente no caso de aplicação em sensor para a detecção e monitoramento de componentes de gases poluentes no ar ^(1, 12, 13).

No caso dos semicondutores suas propriedades elétricas são sensíveis a ambiente gasosos e essa vantagem possibilita a utilização destes como sensores de gases inflamáveis e tóxicos ⁽¹⁾.

Atualmente já são muitos os óxidos usados na produção de nanofitas, mas os óxidos que ainda se sobressaem são: óxido de zinco, óxido de estanho, óxido de índio, óxido de cádmio e óxido de gálio. Esses óxidos são os mais usados, pois além de serem semicondutores e poderem receber potências altas de corrente elétrica sem se romper, podem apresentar também ótimas propriedades ópticas, sendo então bases para dispositivos já em desenvolvimento ^(14, 15, 16).

2.2 Óxido de Índio dopado com óxido de estanho (ou vice-versa)

Sínteses de nanofitas de óxidos condutores dopados é ainda uma novidade no campo das pesquisas e por isso é visto ainda como um desafio para os pesquisadores. O desafio está na preservação da integridade das nanoestruturas durante as sínteses ⁽¹⁷⁾.

A dopagem do óxido de índio com o estanho (ITO) nada mais é do que a substituição de alguns átomos da matriz do óxido de índio por outros átomos de estanho (ou vice-versa), sendo que esse material dopado torna-se condutor de corrente elétrica.

Estruturas unidimensionais têm sido muito pesquisadas por apresentar um extenso intervalo de aplicações ópticas e eletrônicas ⁽¹⁸⁾. As propriedades ópticas e elétricas apresentadas pelos óxidos de estanho e índio quando dopado (ITO) é o que chama a atenção para mais pesquisas. Visto que o ITO apresenta baixa resistividade e alta transmitância na região do visível, seus filmes se apresentam transparentes e condutores ^(8, 19).

A condutividade elétrica do SnO_2 é notavelmente alterada com a adição de dopantes em sua estrutura. Sendo que a qualidade da condutividade e da transparência é influenciada pela razão de In/Sn contidos no filme e pelo método utilizado para a obtenção das nanofitas durante a síntese, ou seja, a concentração de In e Sn e a preparação dos filmes de ITO podem modificar as propriedades ópticas e elétricas ⁽²⁰⁾.

2.3 Possíveis aplicações:

O controle da uniformidade, da dimensionalidade, da direção de crescimento e da distribuição de dopantes dentro de uma nanoestrutura é fundamental em sínteses de materiais nanoestruturados, pois são essas características que ditarão a sua funcionalidade ⁽²¹⁾. Em relação aos sensores Maciel et al. ⁽¹⁾ observaram que a sua sensibilidade depende da concentração do dopante e do gás que será identificado pelo sensor.

Abaixo são apresentadas algumas aplicações de materiais nanoestruturados:

As nanofitas de óxidos de zinco e estanho podem servir como base para sensores de tamanho reduzido, isso devido a sua condutividade variar quando

células de líquidos ou gases aderirem à sua superfície, além de aplicações piezoelétricas ⁽²⁾.

Os óxidos SnO_2 e In_2O_3 são materiais adequados para aplicação em sensores de gás baseados nas mudanças de resistividades elétricas ⁽²²⁾. Assim como também sensores baseados em nanotubos de carbono quando expostos as moléculas de gases de NO_2 e NH_3 têm sua resistência elétrica variada em até três ordens de grandezas ⁽²³⁾.

O dióxido de estanho, por ser um típico semicondutor com gap de banda larga, quando sintetizado, suas nanofitas têm uma grande variedade de aplicações tecnológicas, como são citados em vários artigos, aplicações em anodos para células combustíveis, sensores químicos, materiais ópticos, e dispositivos eletrônicos ^(24, 25). Nanopartículas de SnO_2 são consideradas como uma das mais importantes na fabricação de materiais sensores para detectar vazamento de vários gases inflamáveis, devido sua alta sensibilidade para concentração baixa de gás ⁽¹⁶⁾.

Como um importante semicondutor de banda larga, o In_2O_3 tem tido considerável atenção para aplicações tecnológicas em dispositivos optoeletrônicos e detectores de gás devido sua alta condutividade elétrica, alta transparência a luz visível e a forte interação entre certas moléculas de gases e as superfícies de In_2O_3 ⁽²⁶⁾. Os nanofios de In_2O_3 podem ser implantados como sensores químicos para o NO_2 e NH_3 em temperaturas ambientes ⁽²⁾. O In_2O_3 é também conhecido por ser muito sensível para detecção de baixas concentrações de gases oxidantes ligados além do NO_2 como também ao O_3 ⁽²²⁾.

As nanofitas de óxido de índio dopado com estanho são úteis onde existe a necessidade de alta capacidade de potência elétrica e nas ligações de circuitos por possuírem alta condutividade elétrica. Nanoestruturas unidimensionais dos óxidos SnO_2 e In_2O_3 são atrativas porque elas são candidatas para fabricação de nanodispositivos eletrônicos e optoeletrônicos ⁽²⁷⁾. Devido a sua alta condutividade elétrica e sua transparência, as nanofitas de ITO podem ser usadas em circuitos integrados, na construção e nas conexões entre transistores, displays de cristal líquido, células solares e diodos emissores de luz ^(28, 29, 15, 19). Além disso, o filme de ITO por ser transparente

pode funcionar como desembaçador de vidros, onde ao receber uma pequena corrente elétrica o vidro se aquece e então se desembaça.

2.4 Mecanismos de Crescimento de Nanoestruturas Unidimensionais

Para o desenvolvimento de novos materiais com determinadas propriedades é essencial que se tenha um controle do crescimento das nanoestruturas. Os materiais resultantes variam consideravelmente entre os diferentes grupos e os diferentes métodos utilizados para o crescimento dos materiais nanoestruturados. Essas variações são em termos de taxas de crescimento e morfologia de crescimento ⁽³⁰⁾.

Um método simples para a síntese de nanoestruturas unidimensionais é através da evaporação por fase vapor. Através desse método vários tipos de nanoestruturas podem ser obtidos, como os nanofios, nanofitas e nanobastões. As sínteses são baseadas na vaporização dos pós de óxidos em um forno tipo tubo, sendo que esses são inseridos em uma região de alta temperatura e o crescimento das nanoestruturas ocorre na extremidade do tubo em uma região de temperatura específica ⁽³¹⁾.

Muitos estudos de crescimento de diferentes nanoestruturas têm sido realizados por vários grupos de pesquisas usando vários métodos de crescimento. Os principais métodos de crescimento a partir da fase vapor, ou seja, através de um processo de evaporação térmica são o vapor-sólido (VS) e o vapor-líquido-sólido (VLS) ⁽³²⁾.

2.4.1 Mecanismo de crescimento Vapor-Sólido (VS)

Devido a facilidade apresentada para a realização da síntese por fase vapor esse método é um dos mais utilizados para a obtenção de materiais nanoestruturados. Para se obter nanoestruturas de qualquer material durante a síntese é preciso somente controlar o nível de supersaturação do vapor na atmosfera. Isto porque o controle do nível de supersaturação é fundamental para os diferentes tipos de nanoestruturas formadas. A vantagem desse mecanismo é que não se utilizam partículas metálicas catalisadoras para o

crescimento e, portanto não há o perigo de contaminação e a desvantagem é que não há como controlar a posição de crescimento das nanoestruturas⁽³³⁾.

Na síntese por fase vapor o material de partida a alta temperatura passa para o estado de vapor, e geralmente devido a um gás de arraste, esse vapor é transportado para uma região mais fria onde se solidifica, seja num substrato, seja nas paredes do forno, formando assim o material nanoestruturado.

O mecanismo vapor-sólido pode ser dividido em dois métodos, sendo os seguintes:

Método indireto: para que se cresça nanoestruturas através do mecanismo vapor-sólido pelo método indireto é preciso que ocorra algum tipo de reação química durante o processo de síntese. Por exemplo, isso é o que acontece no caso de obtenção de nanofitas de SnO_2 , onde devido a redução do SnO_2 pelo carbono são gerados vapores de SnO e Sn , servindo o carbono assim de agente redutor, fazendo com que as nanoestruturas sejam formadas a temperaturas menores do que sem a presença do carbono. Após estarem no estado de vapor o SnO e o Sn são transportados pelo gás de arraste para a região mais fria do tubo de forno e ali se oxidam formando nanofitas de SnO_2 ⁽³⁴⁾.

Método direto: A diferença desse método para o método anterior é que nele não é preciso ocorrer nenhuma reação química para que se obtenha nanoestruturas, ou seja, o material de partida evapora e devido a presença do gás de arraste é transportado para a região mais fria do forno onde se solidifica formando nanoestruturas, isso tudo ocorre com o material de partida conservando sua mesma estequiometria do início até o fim da síntese. Por exemplo, é o que pode acontecer com a obtenção de nanofios de ZnO , onde o ZnO é o material de partida que quando evaporado conserva sua estequiometria e se solidifica formando nanofios de ZnO .

Apesar do mecanismo de crescimento de nanofios de ZnO ser o VS pelo método direto, há também como crescer nanoestruturas de ZnO alinhadas pelo mecanismo de crescimento VLS, que será apresentado abaixo, como foi apresentado por Song et al.⁽³⁵⁾, onde foi usado um substrato de GaN com uma fina superfície de ouro por cima.

O mecanismo de crescimento VS tem um processo de evaporação simples e é capaz de formar nanoestruturas 1D, mas através dele não há como

controlar precisamente o crescimento das nanoestruturas. Para se ter um melhor controle de crescimento das nanoestruturas com as dimensões controladas é preciso que elas cresçam pelo mecanismo VLS ⁽²⁴⁾.

2.4.2 Mecanismo de crescimento Vapor-Líquido-Sólido (VLS)

O crescimento de nanoestruturas através do mecanismo de crescimento vapor-líquido-sólido só ocorre com a presença de partículas metálicas catalisadoras, como foi proposto primeiramente por Wagner ⁽³⁶⁾ em 1964.

Uma gota líquida metálica, que pode ser proveniente ou do material de partida ou introduzida durante a síntese, serve como sítio catalítico adsorvendo os reagentes gasosos presentes durante a síntese ⁽³⁷⁾. Quando essa gota é proveniente do material de partida durante a síntese, é dito que o mecanismo de crescimento é o VLS auto-catalítico.

Pelo fato de sempre se precisar da gota líquida metálica para o crescimento ocorrer através do mecanismo VLS é que sempre se observa a presença de partículas esféricas nos materiais nanoestruturados obtidos através desse processo ⁽³²⁾.

O mecanismo de crescimento VLS é ilustrado pela Figura 1. A gota metálica vai adsorvendo os vapores presentes dentro do tubo, e a certo momento ela se torna supersaturada. Com a supersaturação de vapor pela gota, ocorre então uma nucleação e a partir dela o crescimento de nanocristais, sendo que esse crescimento é originado a partir da interface entre a gota e o ponto de nucleação ⁽³⁸⁾ ⁽³¹⁾. O diâmetro da gota é praticamente o mesmo da nanoestrutura formada e a sua orientação é a mesma orientação do núcleo formado ⁽³⁹⁾.

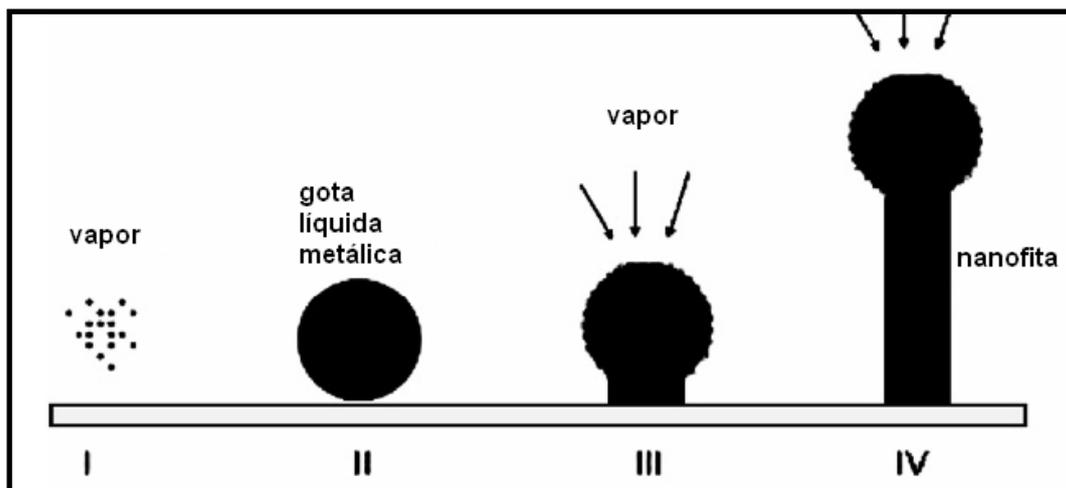


Figura 1: Esquema do mecanismo de crescimento por vapor-líquido-sólido (VLS) de nanofitas.

Como exemplo de mecanismo de crescimento por VLS tem o crescimento de “whiskers” de Si reportado por Wagner e Ellis ⁽³⁹⁾. Inicialmente foram obtidos filmes ou cristais na ausência de partículas metálicas catalisadoras, mas em outra síntese em que foi introduzido dentro do forno um substrato de silício com gotas de ouro depositadas em sua superfície, obteve-se a formação de “whiskers”. Esses whiskers cresceram em comprimento por esse mecanismo até que o ouro foi totalmente consumido ou até que as condições de crescimentos foram mudadas.

Yan et al. ⁽⁴⁰⁾ definiu as diferenças entre as morfologias das nanoestruturas de Mg, por exemplo, nanofios, nanofitas ou nanotubos como estando ligado ao mecanismo de crescimento. Segundo o autor, os nanofios são originados de uma única gota que serviu como sítio catalítico e por isso a gota esférica dará início ao crescimento de uma nanoestrutura de seção transversal quadrada, que seria os nanofios; enquanto que as nanofitas são originadas de duas gotas que se formam separadas e depois se ligam entre si deixando a esfera com um formato elíptico, essa gota elíptica dará início ao crescimento de uma nanoestrutura de seção transversal retangular, que seria as nanofitas; quanto aos nanotubos sua formação é dividida em duas etapas, primeiro a obtenção de nanovaretas enriquecidas em Mg que cresceram a partir de gotas catalíticas de Mg de altas razões atômicas, e depois a evaporação e oxidação dessas nanovaretas enriquecidas em Mg

transformando assim uma nanovareta em um nanotubo. O tamanho da gota líquida metálica é que influenciará na espessura também da nanoestrutura formada ⁽⁴¹⁾.

O mecanismo de crescimento por VLS explica o efeito que a impureza causa no crescimento do cristal no vapor. Algumas das vantagens desse mecanismo é que podem ser obtidos crescimentos controlados através do uso apropriado de impurezas na superfície de substratos, assim como também pode ser controlado a posição de crescimento e o crescimento lateral da nanoestrutura que é limitado pela forma da gota. As desvantagens se encontram em sempre haver a necessidade da presença de uma gota líquida metálica para a adsorção dos vapores e nas possíveis contaminações causadas por essa gota nas nanoestruturas obtidas ⁽³³⁾.

3. Procedimento Experimental

Este trabalho teve sua parte experimental dividida em três etapas para estudar a influência de variações nos parâmetros de síntese, sendo essas sínteses realizadas para a obtenção de materiais nanoestruturados unidimensionais de óxido de índio dopado com estanho ou vice-versa (ITO). Na primeira etapa estudou-se a influência que a variação na proporção de índio/carbono e estanho/carbono teria na obtenção das nanofitas de ITO bem como a otimização das sínteses, com o objetivo de obter nanofitas de ITO homogêneas. Após ter sido obtida a proporção que apresentava melhor homogeneidade, estudou-se a variação do tempo e do fluxo de nitrogênio nas sínteses com o objetivo de obter materiais ainda homogêneos, mas em um menor tempo e com um menor fluxo, e sem perder o rendimento.

Os materiais de partida usados no desenvolvimento de todo esse trabalho foram: negro de acetileno ou negro de fumo (Union Carbide, >99% de pureza), SnO₂ (Sigma-Aldrich, 99,9% de pureza) e In₂O₃ (Aldrich, 99,99% de pureza).

3.1 Calibração e Mapas de Temperatura do Forno usado para a realização das sínteses

Para a realização das sínteses foi utilizado um forno tipo tubo (EDG Equipamentos, modelo FT-HI 40) com capacidade para alcançar a temperatura máxima de 1300° C. O tubo utilizado foi de alumina (com diâmetro interno de 4 centímetros e comprimento de 1 metro), sendo o mesmo utilizado exclusivamente para as sínteses de nanoestruturas de ITO. A Figura 2 ilustra a configuração do forno utilizado para a realização das sínteses.

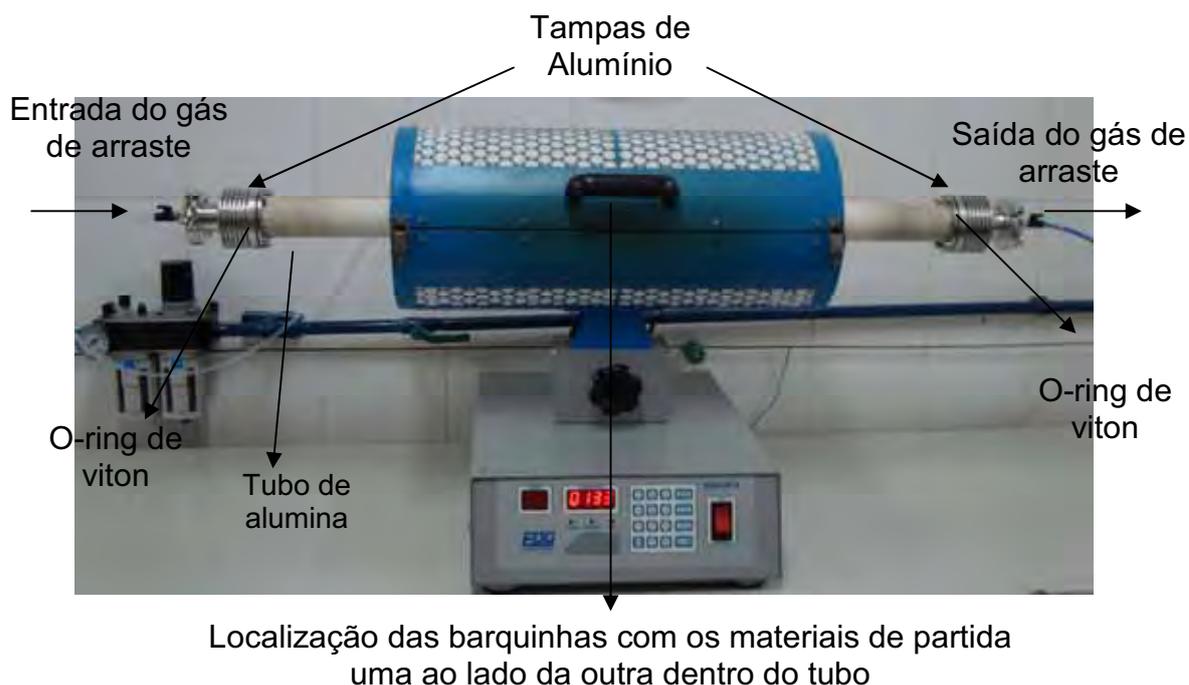


Figura 2: Foto do forno tipo tubo utilizado para o crescimento das nanoestruturas.

A calibração do forno é muito importante, haja vista que a temperatura que o mostrador fornece nem sempre é a temperatura que realmente está no interior do tubo do forno. Para a realização da calibração foi feito um gráfico da temperatura que o mostrador marcava em função da temperatura real dentro do forno, que foi medida com a utilização de um termopar tipo k inserido na posição do centro do tubo. Com o gráfico foi obtida uma relação entre a temperatura real e a temperatura programada, para que a temperatura de síntese fosse sempre a correta. A calibração foi feita frequentemente para que sempre se tivesse um controle sobre a real temperatura.

Outro ponto que também é importante para a produção das nanofitas é o controle da temperatura ao longo do forno. Para que se tivesse um melhor conhecimento do gradiente da temperatura ao longo do forno foi feito um mapa de temperatura do tubo utilizado. Os dados para a realização do mapa de temperatura foram obtidos da seguinte maneira: a temperatura do forno foi elevada até o valor desejado e esperou-se trinta minutos para a estabilização

da temperatura do forno; as medidas da temperatura foram efetuadas de 2 em 2 centímetros ao longo do tubo; as temperaturas foram coletadas após um tempo de 6 minutos para a estabilização da temperatura do termopar em cada posição.

A Figura 3 ilustra o mapa de temperatura obtido para a temperatura de 1100° C. Com o mapa foi possível saber qual é a variação de temperatura ao longo do tubo para uma dada programação. Observa-se pelo mapa que a área útil do forno é de em média 40 cm, pois a parte plana da curva está entre mais e menos 20 cm, e após essas duas marcas a temperatura já começa a ter uma maior variação, esse mesmo intervalo de distância corresponde ao tamanho da resistência elétrica dentro do forno. Através do mapa foi observado que existe uma região do forno em que a temperatura não varia mais que 5° C que é a parte central do tubo (do ponto central a ± 4 cm de cada lado) e por isso é nesse local que foram colocadas as barquinhas de alumina para a realização das sínteses. Desta forma foi possível conhecer qual é a região quente do tubo e qual é o gradiente de temperatura ao longo do tubo de alumina. Com isso conseguimos saber qual a temperatura de evaporação do material de partida e também em qual temperatura as nanoestruturas foram formadas, visto que elas sempre se formavam em uma mesma região dentro do forno.

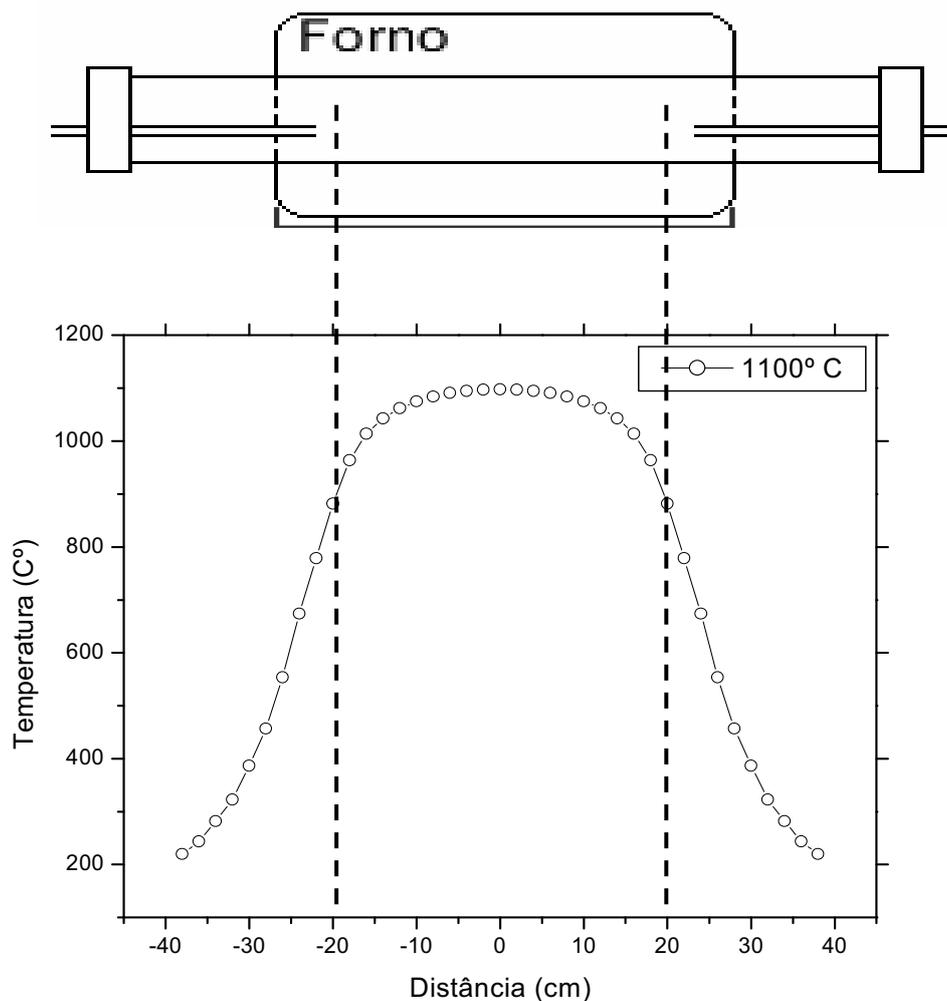


Figura 3: Mapa de temperatura do interior do tubo de alumina do forno utilizado para sínteses de nanoestruturas de ITO. Esse mapa foi realizado na temperatura de 1100° C.

3.2 Preparação do material de partida e o processo de síntese

Para a obtenção das nanofitas de ITO foi utilizado o processo de redução carbotérmica, e para isso os óxidos foram misturados ao carbono. Além disso, as sínteses foram realizadas com a co-evaporação dos óxidos, ou seja, foram utilizadas duas barquinhas durante a síntese, sendo uma para a mistura do SnO_2 e a outra para a mistura do In_2O_3 . As sínteses foram realizadas com a co-evaporação dos óxidos, pois estudos anteriores mostraram que este é um método eficiente para obter nanoestruturas dopadas⁽³³⁾. Neste mesmo trabalho tentou-se obter nanoestruturas dopadas de uma

outra maneira, misturaram-se os pós de SnO_2 e In_2O_3 e depois a esses pós foi misturada uma determinada porção de negro de fumo, e toda essa mistura foi utilizada como material de partida para as sínteses sendo colocada dentro de somente uma barquinha, mas em todos os testes não foram obtidas nanoestruturas dopadas ⁽³³⁾.

Para a realização da primeira etapa do estudo foram feitas várias combinações das proporções molares dos óxidos com o carbono, como mostrado na Tabela 1. Para a obtenção dessas combinações foram misturados manualmente os pós do óxido de estanho com o carbono e do óxido de índio com o carbono em almofariz de ágata, repetindo isso para cada proporção molar proposta, e as diferentes misturas obtidas foram utilizadas como material de partida para obtenção das nanoestruturas.

Tabela 1: Nomenclatura dos sistemas realizados com as várias proporções molares de óxidos:carbono.

	$\text{SnO}_2 : \text{C}$	$\text{In}_2\text{O}_3 : \text{C}$
Sistema 1	1 : 1	1 : 1
Sistema 2	1,5 : 1	1 : 1
Sistema 3	1,5 : 1	1,5 : 1
Sistema 4	1 : 1	1,5 : 1
Sistema 5	1 : 1	1 : 1,5
Sistema 6	1 : 1,5	1 : 1
Sistema 7	1 : 1,5	1 : 1,5
Sistema 8	1,5 : 1	1 : 1,5
Sistema 9	1 : 1,5	1,5 : 1

Para a realização da síntese foram colocados aproximadamente 0,5 gramas de $\text{In}_2\text{O}_3+\text{C}$ em uma barquinha de alumina e 0,5 gramas de SnO_2+C em uma outra barquinha de alumina. Essas barquinhas foram colocadas uma ao lado da outra no centro do tubo (região quente), sendo que este já estava centralizado no meio do forno. As extremidades do tubo foram totalmente vedadas com tampas de alumínio perfuradas no centro e vedadas com o-rings

de viton, sendo que em uma das tampas estava conectada a entrada do gás de arraste (nitrogênio) e na outra tampa, que serviu como saída do gás de arraste, estava conectado um borbulhador de água, evitando assim a entrada de oxigênio. O forno foi programado para alcançar a temperatura real de 1150° C com um patamar de 2 horas nessa temperatura, e com taxa de aquecimento e de resfriamento de 10° C/minuto. Um fluxo de gás N₂, que serviu de gás de arraste, ficou durante todo o processo ligado com uma vazão de 40 cm³/min. O controle da temperatura, o tempo de evaporação e a atmosfera dentro do forno foram cuidadosamente controlados durante todo o processo de síntese.

Após a realização dos nove sistemas propostos, foram analisados quais os sistemas apresentavam homogeneidade do material coletado. Com a repetição dessas sínteses homogêneas foi visto que um dos sistemas sempre se apresentava com as mesmas características, com a mesma homogeneidade, e esse sistema foi escolhido para dar continuidade aos estudos.

Os parâmetros utilizados para a realização dessas sínteses são parâmetros que já foram utilizados em outro trabalho⁽³³⁾, sendo assim já se sabia que nanoestruturas dopadas de ITO eram obtidas a 1150° C, com patamar de 120 minutos e vazão de nitrogênio de 40 cm³/minuto.

As seguintes etapas do estudo foram em torno de otimizar esse sistema sem perder sua homogeneidade. Para isso, primeiramente variou-se o tempo de patamar e depois o fluxo de nitrogênio utilizado durante as sínteses. A idéia de se variar esses dois parâmetros foi observar se em menores tempos e com menores fluxos de nitrogênio ainda seriam formados materiais nanoestruturados de ITO homogêneos e com bons rendimentos. Quanto à temperatura, essa não foi estudada nesse trabalho, pois a variação da temperatura não iria influenciar somente no rendimento da síntese, como também na sua homogeneidade, pois em temperaturas de patamar diferentes as fases dos materiais obtidos também provavelmente seriam diferentes das anteriormente obtidas. Estudos da variação de temperatura estão sendo feitos pelo grupo paralelamente a este trabalho.

Partindo da síntese que apresentou melhor homogeneidade foram realizadas as sínteses com variação do tempo. Os tempos utilizados como patamar durante a síntese foram 120, 105, 90, 75, 60, 45, 30 e 15 minutos.

Após todas as sínteses serem realizadas, os materiais obtidos foram caracterizados e foram calculados os valores de material evaporado, obtendo assim o rendimento de cada síntese. Sendo assim, no final do estudo foi possível verificar qual o menor tempo utilizado como patamar para a síntese onde o material obtido além de não perder a homogeneidade ainda apresentasse um bom rendimento.

Após esse estudo, e partindo da síntese homogênea com menor tempo de patamar, foram então realizadas as sínteses com a variação da vazão do fluxo de nitrogênio. As vazões do fluxo de nitrogênio utilizadas nas sínteses foram de 20, 40, 60, 80, 120 e 160 cm³/minuto. Após a realização de todas as sínteses os materiais obtidos foram caracterizados e foi calculado o rendimento de cada síntese através de cálculos da quantidade de material de partida evaporado. Ao final de todo o estudo foi escolhida a síntese com menor vazão do fluxo de nitrogênio que possuísse um bom rendimento sem perder a homogeneidade do material.

Desta forma pudemos obter uma síntese homogênea em um menor tempo de síntese e com uma menor vazão de fluxo de nitrogênio do que os usados no início do experimento, sem perder a qualidade do material, ou seja, o material sintetizado em um menor tempo e com uma menor vazão de nitrogênio, ainda assim se apresentou homogêneo e com bons rendimentos. Com sínteses mais rápidas, é possível diminuir os custos de produção do material em questão.

3.3 Processo de Redução Carbotérmica

Redução carbotérmica é um processo de evaporação onde os óxidos são misturados com carbono (grafite, negro de fumo, nanotubos de carbono, etc.) para ajudar em sua evaporação. Sendo que nesse processo é possível utilizar temperaturas de sínteses menores do que em outros processos onde o carbono não está misturado com o óxido (isso ocorre com a maioria dos óxidos). Entretanto a reação entre o óxido e o carbono é fundamental para que a síntese seja realizada, para isso a temperatura e a atmosfera do forno devem ser controladas.

Quando o óxido puro é colocado no forno sua temperatura de síntese deve ser mais elevada do que quando esse mesmo óxido é misturado com o carbono. A mistura do óxido com o carbono apresenta temperatura de evaporação menor do que o óxido puro porque a pressão de vapor da mistura é maior do que a pressão de vapor do óxido puro (isso ocorre com a grande maioria dos óxidos). Em suma, isso é explicado pelo fato de que quando o óxido reage com o carbono, ele fica em um menor estado de oxidação, possuindo então uma pressão de vapor maior e com isso evaporando em uma menor temperatura.

Por exemplo, no caso do estanho, a pressão de vapor do SnO_2 e do SnO na temperatura de 1150°C é respectivamente $3,6 \times 10^{-7}$ Pa e 28,6 Pa, portanto para que ocorra a evaporação do óxido nessa temperatura o SnO_2 deve ser reduzido para o SnO , caso contrário o SnO_2 permanecerá na barquinha ao final da síntese. Essa redução só faz com que a temperatura de obtenção das nanoestruturas seja diminuída sem alterar a morfologia das nanoestruturas independentemente se essas fossem obtidas por outro método ⁽¹⁴⁾.

3.4 Técnicas utilizadas para caracterização

3.4.1 Difração de Raios-X

Através da técnica de difração de raios X foi possível analisar as fases em que os materiais foram sintetizados e verificar a existência de crescimento preferencial em determinados planos, o que é importante em materiais nanoestruturados unidimensionais ⁽⁴²⁾. As análises foram feitas em um difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com a utilização da radiação $K\alpha$ do cobre, sendo seu comprimento de onda $1,542 \text{ \AA}$ ⁽⁴³⁾.

Para a aplicação da técnica, os materiais coletados do forno foram colocados em um porta-amostra (utilizamos de alumínio) especial para esse tipo de análise. Como a grande maioria dos picos de difração do óxido de índio e óxido de estanho estão no intervalo de 5 e 75° de ângulos de Bragg, então foi esse o intervalo utilizado para as análises no DRX.

Para as análises das fases obtidas pelo DRX foram utilizados métodos computacionais como o Search-match para a indexação dos picos e comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) do ano de 2003.

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão

Para caracterizar morfologicamente e estruturalmente os materiais sintetizados foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura com canhão por emissão de campo (FEG-MEV; Zeis, modelo Supra 35) e microscopia eletrônica de transmissão (MET; Jeol, modelo 3010 operando em 300 KV) equipado com EDX e peças polares que permitem fazer imagens de alta resolução (HRTEM).

A importância do uso do MEV está na análise topográfica, como por exemplo, superfícies de fraturas, isso devido o mesmo apresentar uma excelente profundidade de foco. Ou seja, através dessa técnica é possível caracterizar a morfologia dos materiais, verificando assim a homogeneidade superficial, a forma e a existência de defeitos macroscópicos (trincas, furos, etc.) nos materiais ⁽⁴⁴⁾.

A importância do uso do MET está em permitir análises dos defeitos e as fases internas dos materiais, como por exemplo, discordâncias e partículas pequenas de outra fase. Quando o MET é associado a outras técnicas, como difração de elétrons por área selecionada (SAED) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) é possível fazer uma caracterização estrutural dos materiais além de morfológica. O MET equipado com EDX também quantifica os elementos químicos presentes na amostra. ⁽¹⁹⁾

A interação que os elétrons têm no MEV e no MET é que chama a atenção para a principal diferença entre as duas técnicas. Isto porque no MEV quando os elétrons interagem com a amostra o que se analisa são os elétrons que foram refletidos por ela. Enquanto que no MET quando os elétrons interagem com a amostra eles a atravessam, pois possuem energia suficiente para isso, e então são esses os elétrons analisados.

No microscópio eletrônico de varredura, por exemplo, os tipos de sinais obtidos podem ser ou de elétrons secundários ou de elétrons retroespalhados.

Elétrons secundários possuem baixa energia, em torno de 50 eV, que emergem de uma profundidade de 100 a 200 Å, e sua emissão depende da topografia da superfície da amostra e apresenta imagem com boa profundidade de campo para aumentos entre 10 e 100000 vezes, ou seja, é possível obter imagens topográficas tridimensionais. Por outro lado, os elétrons retroespalhados possuem alta energia e são refletidos por colisões elásticas, emergindo de uma profundidade de 300 a 400 Å. Eles fornecem imagens com menor resolução que as apresentadas pelos elétrons secundários, e são indicados para análises química qualitativa dos elementos químicos presentes na amostra⁽⁴⁵⁾.

No microscópio eletrônico de transmissão, por exemplo, o tipo de sinal obtido é o dos elétrons transmitidos. O espalhamento de elétrons pelos átomos da amostra é que forma as imagens em MET. É considerado que elétrons do feixe transmitidos não mudam suas direções, e esses elétrons são usados nas imagens de campo claro⁽⁴⁵⁾.

A preparação das amostras tanto para o MEV quanto para o MET foi de fundamental importância nos resultados que foram obtidos. Os materiais que foram analisados pela técnica de microscopia eletrônica foram suspensos em uma solução alcoólica e agitados por alguns minutos para que se tivesse a desaglomeração do material a ser analisado. Para a preparação da amostra que foi analisada em MEV gotejou-se uma ou duas gotas dessa suspensão em um substrato de silício. Enquanto que para a preparação da amostra que foi analisada em MET gotejou-se uma ou duas gotas dessa suspensão em grades de cobre recobertas com carbono próprias para MET.

3.4.3 Espectroscopia UV/VIS

A espectroscopia no ultravioleta visível (UV/VIS) envolve a espectroscopia de fótons utilizando luz na faixa do visível, do ultravioleta (UV) próximo e do infravermelho próximo sendo que as moléculas nessas faixas de energia sofrem transições eletrônicas moleculares.

No espectrofotômetro para se obter informação sobre a absorção uma amostra é inserida no caminho óptico do aparelho, então luz UV e/ou visível com uma faixa de comprimentos de onda é passada pela amostra. O

espectrofotômetro mede o quanto de luz foi absorvida pela amostra. A transmitância da amostra é definida pela razão da intensidade de luz depois de passar pela amostra (I) e a intensidade da luz antes de passar pela amostra (I_0), ou seja, I/I_0 . A transmitância é expressa em porcentagem de transmitância (%T).

A análise das nanoestruturas de ITO foi realizada em um espectrofotômetro de UV-Vis da VARIAN modelo CARY 50. Utilizou-se um intervalo de 400 a 700 nm de comprimento de onda, pois o interesse foi observar se as nanoestruturas possuíam transparência no range do espectro visível. As nanoestruturas de ITO foram dissolvidas em álcool na proporção de 1% de material para 3 mililitros de solvente.

3.4.4. Medida elétrica: método duas pontas

O método de duas pontas é um método simples de medida de resistividade elétrica de um determinado material. Conhecendo-se as dimensões do material, pode-se fazer uma medida direta de sua resistividade elétrica medindo-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico aplicado.

Para a determinação da resistência das nanoestruturas de ITO foi realizada medidas elétricas através do método de duas pontas no equipamento Interface Eletroquímica Solartron, modelo SI 1287. Para a realização da medida uma pequena porção de nanofitas foi diluída em álcool e depois foi gotejada em cima de um substrato recoberto de ouro.

4. Resultados e Discussão

Como foi descrito anteriormente as condições de síntese foram cuidadosamente controladas durante todo o processo. Todas as sínteses foram realizadas utilizando a co-evaporação dos óxidos. Na primeira etapa do estudo realizado variou-se as concentrações dos materiais de partida, índio:carbono e estanho:carbono; enquanto a vazão do gás de arraste (nitrogênio) e a temperatura foram mantidas constante, em $40 \text{ cm}^3/\text{minuto}$ e 1150° C por 2 horas, respectivamente. Após essa primeira etapa em que encontramos os materiais de partida que forneceram nanoestruturas mais homogêneas variou-se também o tempo de patamar e, posteriormente, o fluxo de N_2 durante a síntese. Em todas as sínteses o material obtido apresentou coloração acinzentada e um aspecto parecido com um algodão. O material obtido em todas as sínteses foi formado na parede do tubo na região onde a temperatura estava em torno de 500° C enquanto a região quente do forno (região central) estava a 1150° C . A Figura 4 mostra o material formado dentro do forno e o material já coletado após a síntese.

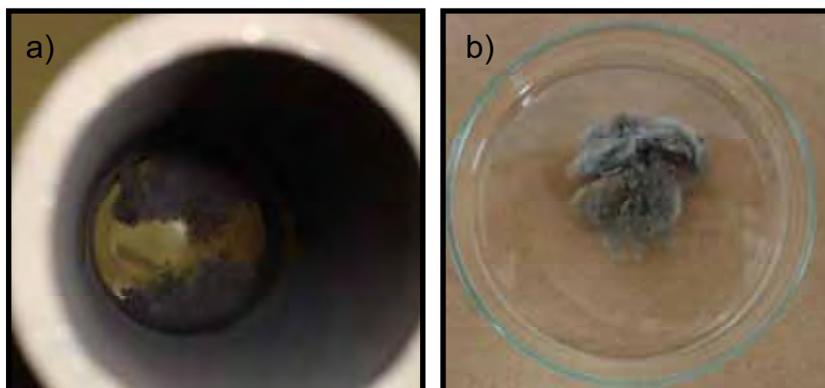


Figura 4: a-b) Foto das nanoestruturas formadas na parede interna do tubo utilizado para a realização das sínteses e das nanoestruturas já coletadas.

A seguir serão apresentados os resultados de todas as sínteses realizadas e de suas variantes.

4.1 Variação das concentrações de óxido:carbono

4.1.1 Realização dos sistemas

Sistema 1

O sistema 1 é referente a proporção molar de 1:1 de óxido de estanho para carbono ($\text{SnO}_2:\text{C}$) e 1:1 de óxido de índio para carbono ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{C}$).

A Figura 5 ilustra o difratograma de raios X do material obtido ao final da síntese, que apresenta picos referentes a fase In_2O_3 e a liga metálica $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$, e pelas intensidades observa-se que a fase In_2O_3 está em maior quantidade, podendo-se dizer que o material apresenta boa homogeneidade. Os picos referentes ao alumínio metálico aparecem no difratograma devido ao porta-amostra utilizado para a análise de difração de raios X ser de alumínio. A estrutura cristalina em que as nanoestruturas crescem é a cúbica do In_2O_3 (ficha JCPDS 6-416) e, pelas intensidades relativas entre os picos, existe uma orientação preferencial nos planos (400), ou seja, onde $2\Theta = 35,4^\circ$, sendo Θ o ângulo de incidência do feixe difratado. Se não houvesse orientação preferencial a intensidade difratada pelos planos (400) deveria ser 30% da intensidade difratada pelos planos (222), ou seja, $2\Theta = 30,6^\circ$, mas como a intensidade do plano (400) é bem maior do que deveria ser, então nesse plano é dito ter uma orientação preferencial de crescimento das nanofitas.

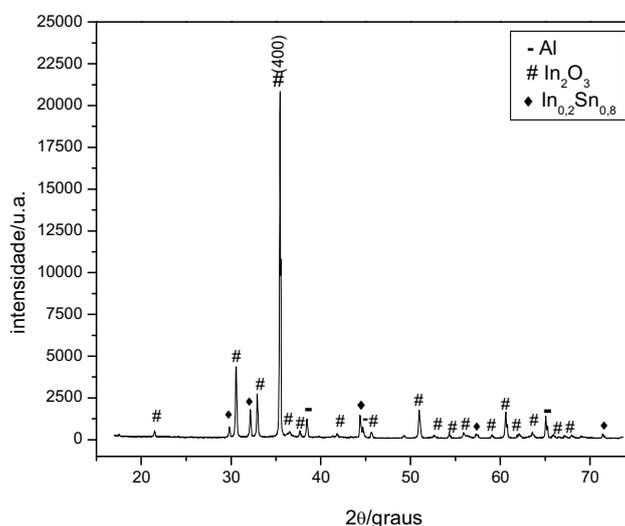


Figura 5: Difratograma de raios X do material coletado após a realização da síntese do sistema 1 [$\text{SnO}_2:\text{C}$ (1:1) e $\text{In}_2\text{O}_3:\text{C}$ (1:1)].

A Figura 6 ilustra imagens de MEV do sistema 1. Através dessa Figura é possível observar que o material obtido neste sistema é composto por nanofitas lisas e homogêneas, e suas larguras não variam ao longo de seus

comprimentos. É observada também a presença de esferas nas extremidades uma grande quantidade de nanofitas. A presença dessas esferas é um indício de que o mecanismo de crescimento das nanoestruturas foi através do processo vapor-líquido-sólido (VLS).

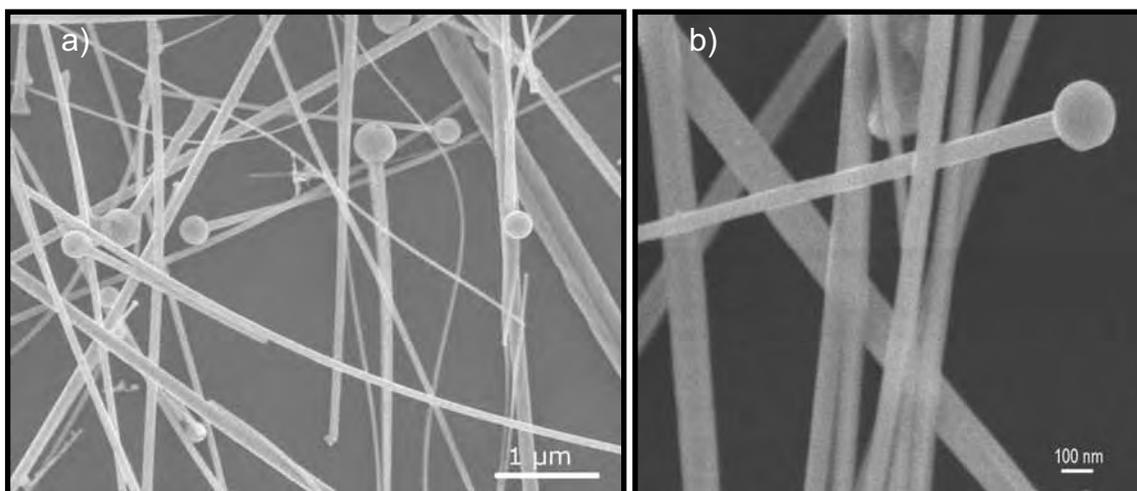


Figura 6: a-b) Imagens de MEV do material referente ao sistema 1 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1:1) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1:1)].

A Figura 7 ilustra o histograma de distribuição de larguras das nanofitas obtidas através da realização do sistema 1, onde se observa uma distribuição monomodal das larguras centrada aproximadamente no intervalo entre 80 e 100 nm, e a grande maioria das nanofitas apresenta larguras no intervalo entre 50 e 150 nm, o que caracteriza materiais nanoestruturados unidimensionais.

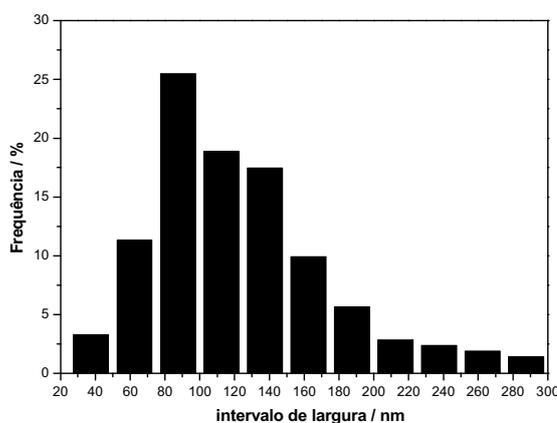


Figura 7: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas do sistema 1 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1:1) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1:1)].

O material também apresentou algumas nanofitas com dendrites, que são ramificações que crescem a partir de uma nanofita, como pode ser observado na Figura 8. Essas dendrites cresceram perpendicularmente ao eixo de crescimento da nanofita e também possuem esferas em suas extremidades, o que também é um indício de que o crescimento das dendrites segue o mecanismo VLS. Pela Figura 8b, aparentemente, pode-se dizer que não há defeito macroscópico, por exemplo, contornos de grão, na junção entre a nanofita e a dendrite, sendo assim parece que a nanofita orienta a direção de crescimento da dendrite.

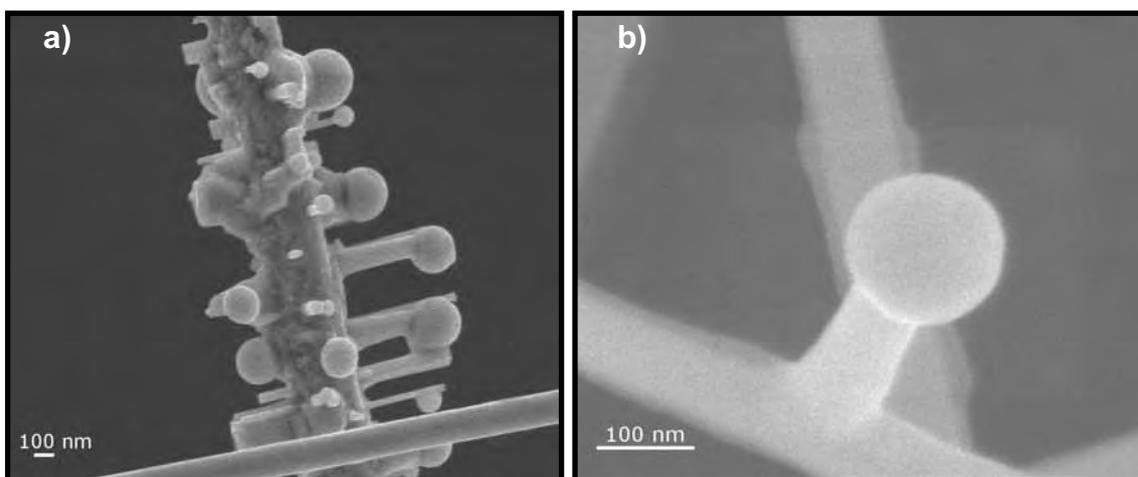


Figura 8: a-b) Imagens de MEV do material referente ao sistema 1 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1:1) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1:1)].

Na Figura 9 é observado, em ambas as imagens, que a nanofita serve como substrato para o crescimento epitaxial dessa dendrite, ou seja, servindo como substrato para a deposição de uma gota líquida metálica que servirá como sítio ativo para adsorção de vapor dentro do tubo. A presença de gotas líquidas metálicas no eixo das nanofitas é o estágio inicial para a formação de dendrites, devido a todos os indícios ser de que nanoestruturas e dendrites do ITO crescem pelo mecanismo VLS.

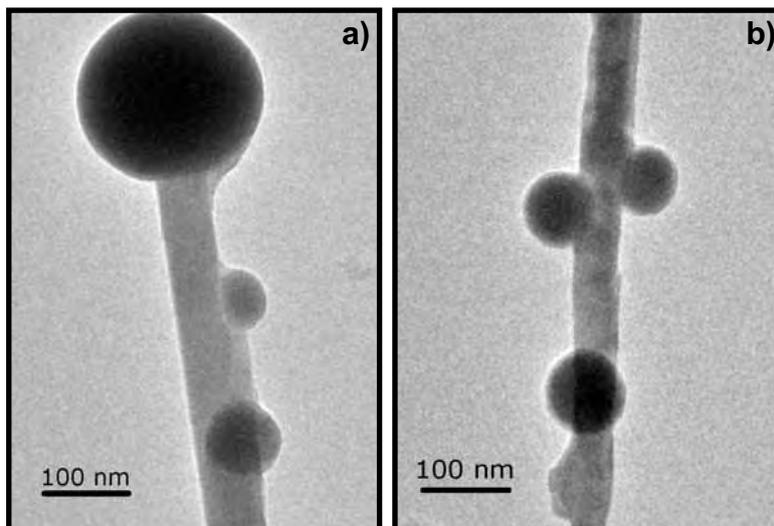


Figura 9: a-b) Imagens de MET do material referente ao sistema 1 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1:1) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1:1)].

Através de análises por EDS ilustradas na Figura 10, que foram feitas nas nanofitas e nas esferas respectivamente, foi observado que as nanofitas são formadas por uma grande quantidade de índio (In/Sn em porcentagem atômica 95:5) e as esferas são formadas por uma grande quantidade de estanho metálico (Sn/In em porcentagem atômica de 72:28). Esses resultados confirmam o fato das nanofitas crescerem na fase do In_2O_3 e confirma também os picos da liga metálica $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$ que aparecem no difratograma de raio-X do sistema 1. Como o EDS apresentou que as esferas são compostas por uma liga metálica que estará no estado líquido na temperatura de formação das estruturas, isso mostra que o mecanismo de crescimento das nanofitas é por VLS.

Além disso, pode-se ainda afirmar que é um processo VLS auto-catalítico, isto devido a gota líquida metálica que adsorve os gases durante a síntese ser proveniente do material de partida, como foi mencionado no referencial teórico. Ou seja, como foi constatado através do EDS que as esferas metálicas presentes nas extremidades das nanofitas são ricas em estanho e sabendo-se que esse estanho é proveniente de reações do material de partida, então se pode concluir que o mecanismo de crescimento é o VLS auto-catalítico.

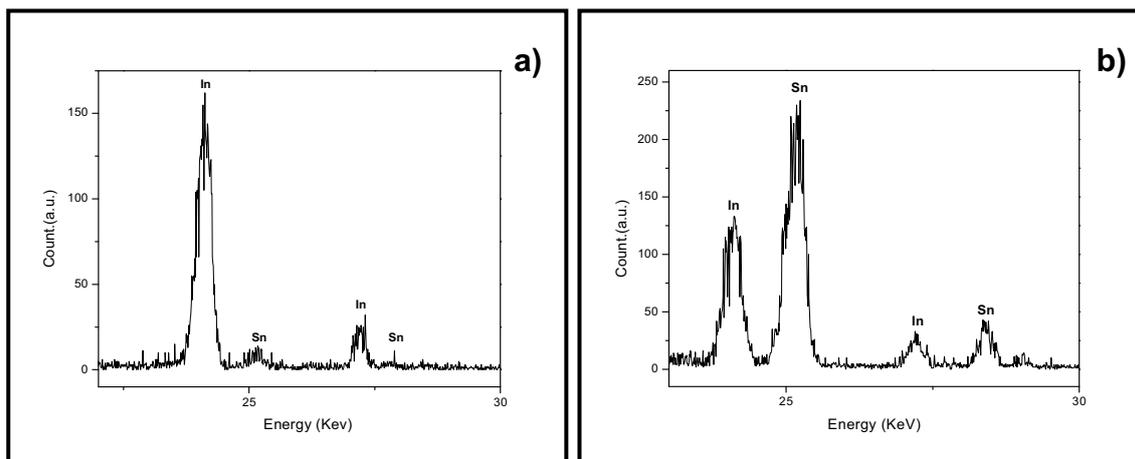


Figura 10: a-b) Espectros de EDS da nanofita da figura 9 e da esfera, respectivamente, do sistema 1.

A Figura 11 ilustra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do sistema 1, onde é observado que as nanofitas não possuem defeitos aparentes e apresentam larguras homogêneas ao longo do seu comprimento. Na Figura 11b, em que uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução é apresentada, observa-se que a nanofita é monocristalina e que o valor da distância interplanar é de 0,51 nm ao longo da direção de crescimento, sendo este valor relativo à direção de crescimento nos planos (200) do In_2O_3 . O fato da orientação preferencial no difratograma obtido para o sistema 1 ser nos planos (400) é explicado pelo fato dos planos (200) e (400) fazerem parte da mesma família de planos.

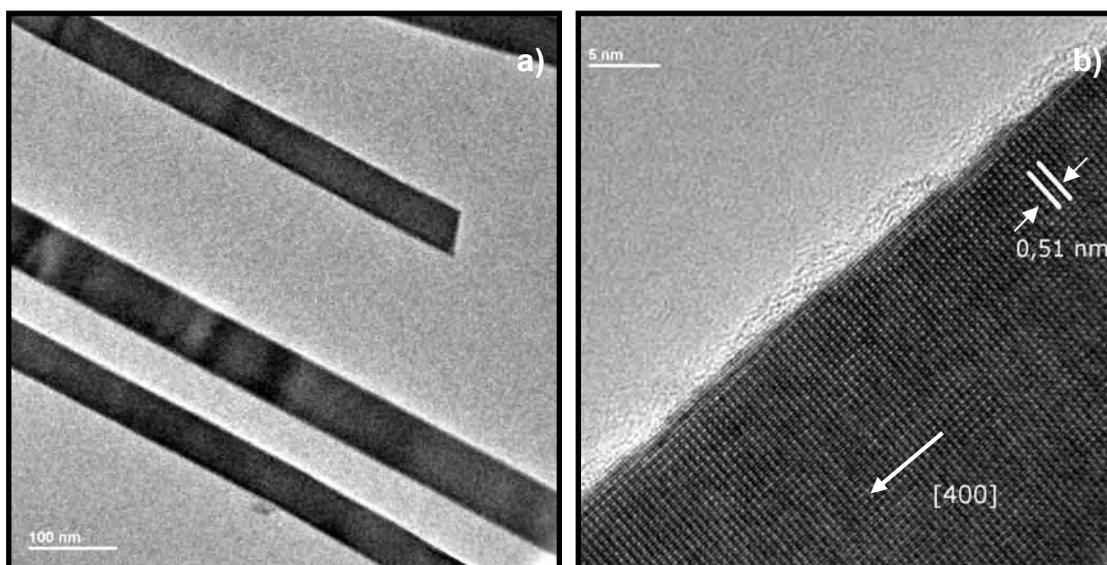


Figura 11: a) Imagem de MET de nanofitas do sistema 1; e b) imagem de HRTEM de uma nanofita do sistema 1.

Como esse sistema 1 apresentou características interessantes para o estudo, realizamos uma caracterização elétrica nessa amostra através do método de duas pontas para observar a resistência elétrica do material. A Figura 12 ilustra um gráfico de voltagem x corrente da síntese realizada com proporções do sistema 1. O gráfico fornece que a resistência do material é de $8,44 \times 10^2$ ohms (Ω), estando portanto a condutividade em torno de 10^6 ($\Omega \text{ m}$)⁻¹.

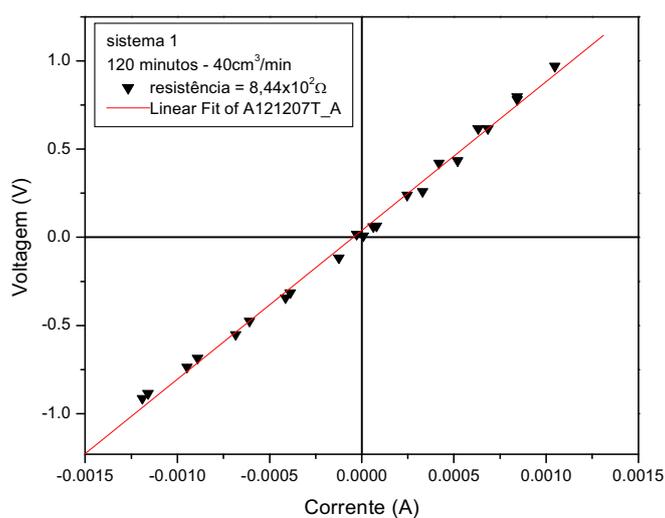


Figura 12: Gráfico de voltagem x corrente referente a amostra do sistema 1 [SnO₂:C (1:1) e In₂O₃:C (1:1)].

Sistema 2

O sistema 2 é referente a proporção molar de 1,5:1 de óxido de estanho para carbono ($\text{SnO}_2:\text{C}$) e 1:1 de óxido de índio para carbono ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{C}$).

A Figura 13 ilustra o difratograma de raios X do material obtido após a realização da síntese referente ao sistema 2. Através do difratograma pode-se observar que o material analisado não é homogêneo, pois é composto pelas fases In_2O_3 , $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$, SnO_2 e Sn^0 , sendo que várias delas se encontram em grandes quantidades no material. Os picos de alumínio metálico são novamente referentes ao porta-amostra utilizado para a realização do DRX.

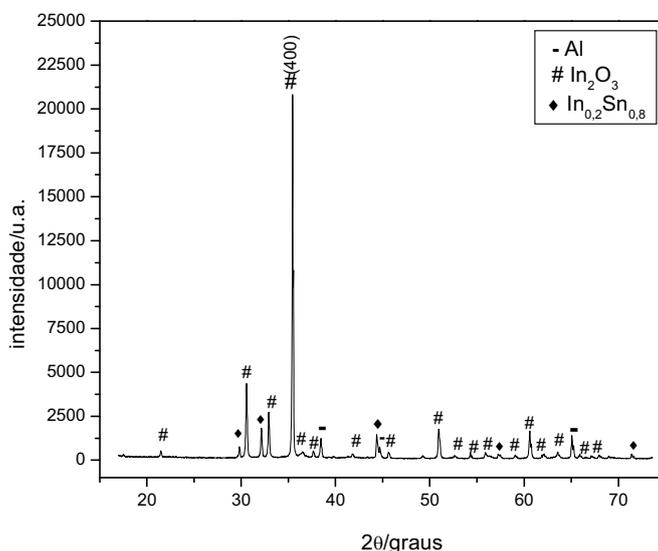


Figura 13: Difratograma de raios X do sistema 2 [$\text{SnO}_2:\text{C}$ (1,5:1) e $\text{In}_2\text{O}_3:\text{C}$ (1:1)].

A Figura 14 ilustra imagens de MEV do sistema 2. Através da imagem 14a observa-se que o sistema também é formado por nanofitas, sendo que essas possuem tamanhos variados porém a grande maioria são uniformes ao longo do seu comprimento. Pelas imagens também é observado uma grande presença de nanofitas com esferas em suas extremidades, e a Figura 14b ilustra uma dessas nanofitas, sendo que a presença dessas esferas é novamente um indício de que o mecanismo de crescimento foi o VLS.

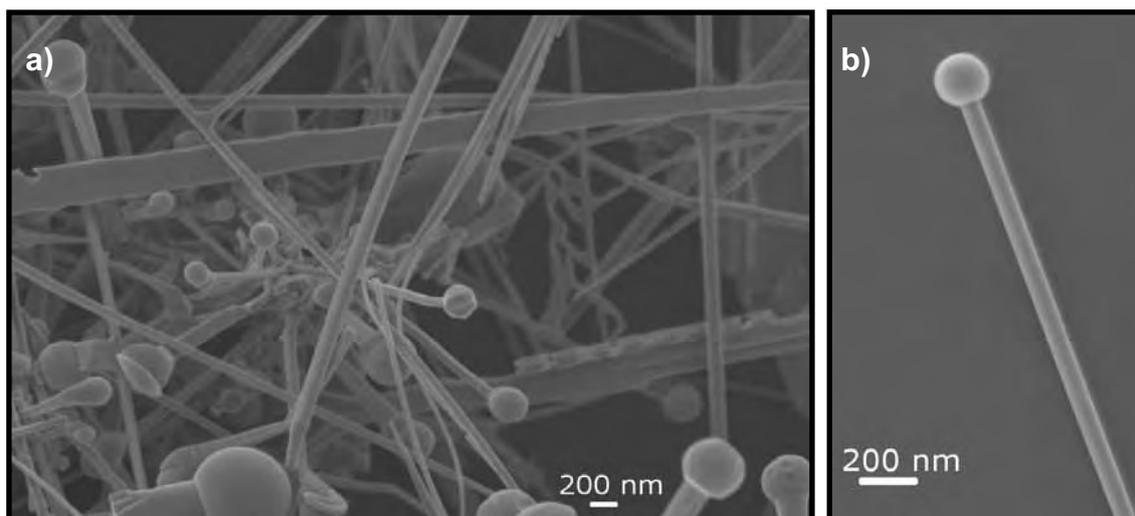


Figura 14: a-b) Imagens de MEV do material referente ao sistema 2 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1,5:1) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1:1)].

Na Figura 15, através das imagens de MEV, é observado que algumas nanoestruturas não se apresentam uniformes ao longo do seu comprimento, apresentando algo semelhante a escamas. Um estudo mais detalhado sobre a formação dessas estruturas em escamas não foi realizado neste trabalho e será alvo de futuras investigações, pois talvez essas cresçam em outra fase, visto que o sistema não é homogêneo. Também é possível observar a presença de dendrites com esferas em suas extremidades, ou seja, o crescimento das dendrites também pode ser explicado através do mecanismo VLS.

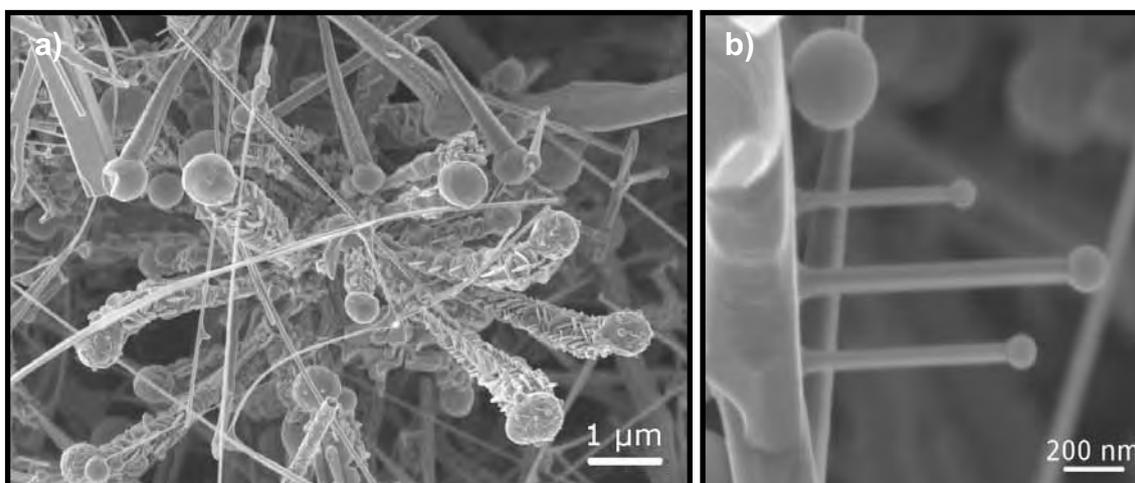


Figura 15: a-b) Imagens de MEV do material referente ao sistema 2 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1,5:1) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1:1)].

A Figura 16 ilustra o histograma de distribuição de larguras das nanoestruturas referentes ao sistema 2. Pelo histograma pode ser visto uma distribuição monomodal entre aproximadamente 130 e 150 nm, não existindo uma grande quantidade de nanoestruturas distribuídas em uma determinada largura e sim uma grande freqüência em várias larguras, ou seja, o sistema 2 é constituído de nanoestruturas de variadas larguras. A grande maioria possui larguras entre 50 e 180 nm, possuindo uma grande freqüência ainda acima de 120 nm, que são valores de larguras considerados como limite para uma material ser considerado nanoestruturado.

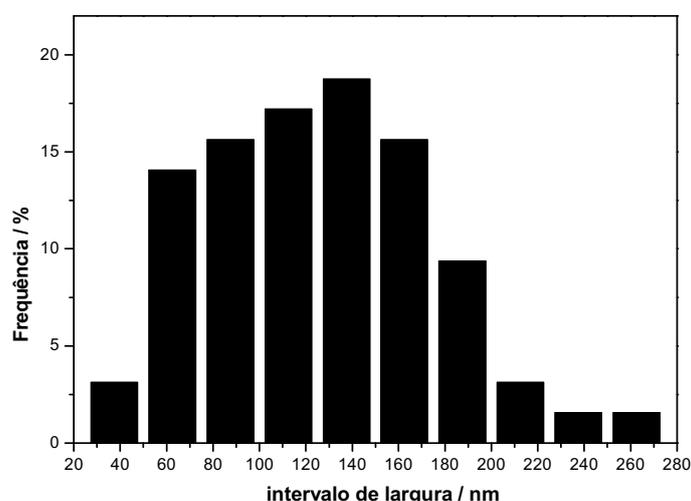


Figura 16: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas do sistema 2 [SnO₂:C (1,5:1) e In₂O₃:C (1:1)].

Sistema 3

O sistema 3 é referente a proporção molar de 1,5:1 de óxido de estanho para carbono (SnO₂:C) e 1,5:1 de óxido de índio para carbono (In₂O₃:C), ou seja, há excesso de óxido em ambos os materiais de partida.

A Figura 17 mostra o difratograma de raios X referente ao material do sistema 3 após a realização da síntese. Observa-se que o material é composto pelas fases In₂O₃, In_{0,2}Sn_{0,8}, In, Sn₂O₃, SnO₂, SnO e Sn⁰, sendo que as fases do In₂O₃ e Sn⁰ aparecem em maior quantidade no material obtido. Os picos referentes ao alumínio metálico são devido ao porta-amostra usado para a realização da técnica de DRX. Através do difratograma é observado que o material obtido não é um material homogêneo devido a grande quantidade de fases presentes no difratograma.

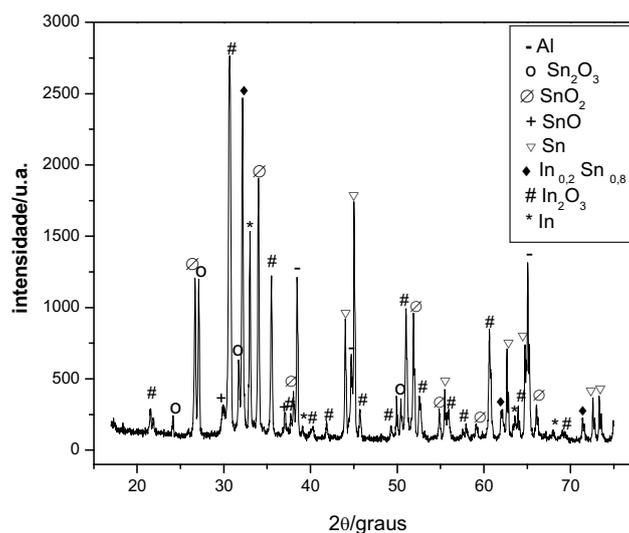


Figura 17: Difratoograma de raios X do sistema 3 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1,5:1) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1,5:1)].

A Figura 18 ilustra imagens de MEV do sistema 3. Pela imagem de MEV é possível observar que as nanofitas possuem tamanhos variados e largas que variam ao longo dos seus comprimentos. Nesse sistema também é observado a presença de esferas nas extremidades de algumas nanofitas, e essas esferas possuem diâmetro maior que a largura das nanofitas. Na Figura 18b é fácil observar a não homogeneidade da nanofita e também a seção transversal cúbica da nanofita, o que condiz com os difratogramas apresentados que mostram que a estrutura cristalina que as nanoestruturas de ITO crescem é a cúbica do In_2O_3 .

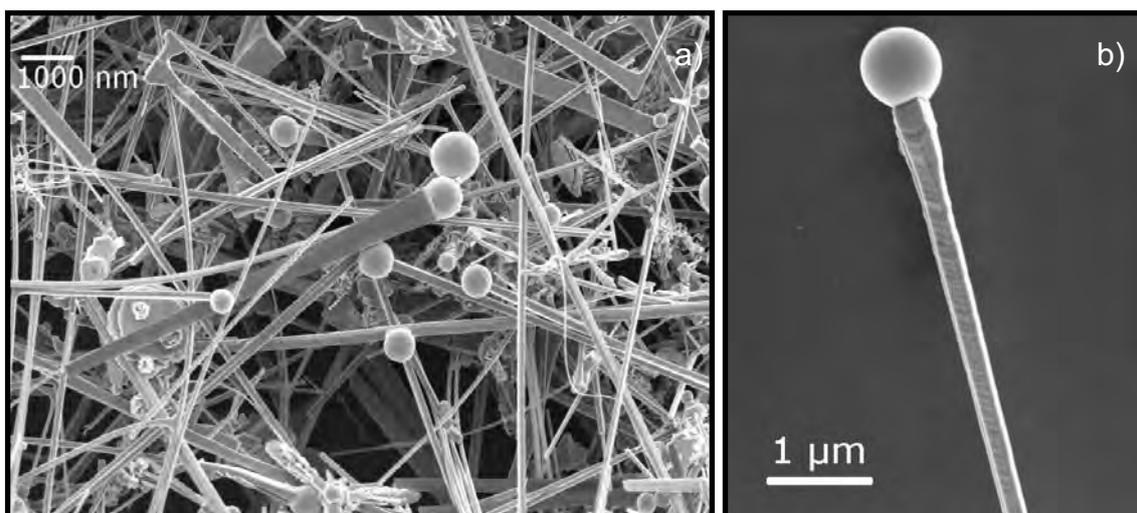


Figura 18: a-b) Imagens de MEV do material referente ao sistema 3 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1,5:1) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1,5:1)].

Pela imagem da Figura 19 observa-se que esse sistema apresenta também estruturas com uma morfologia diferente, ou seja, alguns discos em meio às nanofitas, que já foram reportados em outro trabalho e são de SnO⁽¹²⁾. É observada também a presença de algumas dendrites com esferas em suas extremidades.

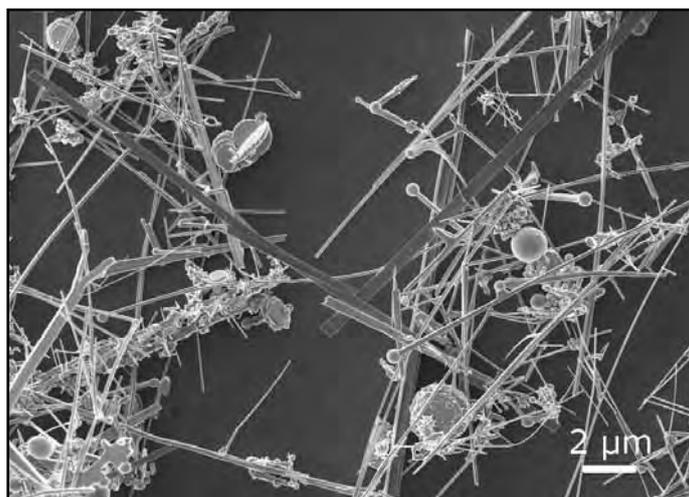


Figura 19: Imagem de MEV do material referente ao sistema 3 [SnO₂:C (1,5:1) e In₂O₃:C (1,5:1)].

A Figura 20 ilustra o histograma de distribuição de larguras das nanofitas referentes ao sistema 3. Observa-se pela Figura uma distribuição monomodal de larguras centrada no intervalo entre 75 e 100 nm, no entanto a maioria das nanoestruturas obtidas tem distribuição de larguras entre o intervalo de 50 a 170 nm.

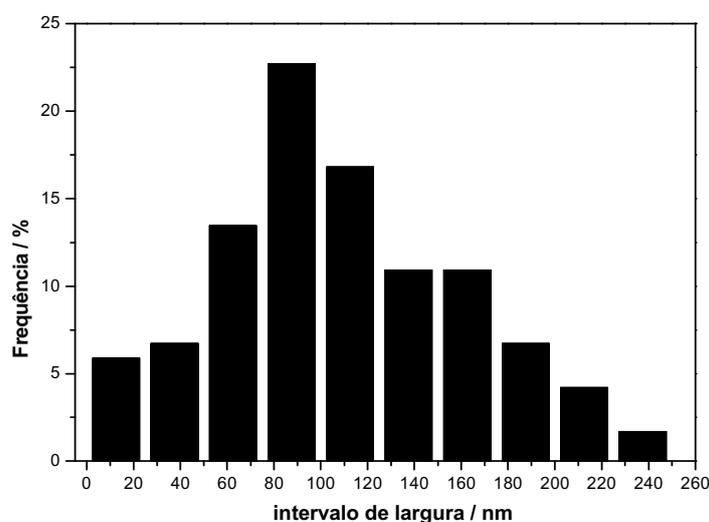


Figura 20: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas do sistema 3 [SnO₂:C (1,5:1) e In₂O₃:C (1,5:1)].

Sistema 4

O sistema 4 é referente a proporção molar de 1:1 de óxido de estanho para carbono ($\text{SnO}_2:\text{C}$) e 1,5:1 de óxido de índio para carbono ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{C}$).

A Figura 21 ilustra um difratograma de raios X do sistema 4 após a síntese. Através do difratograma é possível observar a presença de muitas fases, sendo elas: Sn_2O_3 , SnO_2 , SnO , Sn^0 , $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$, In_2O_3 , In e Al , sendo a última referente ao porta amostra. Essa grande quantidade de fases presentes no difratograma faz o material não ser considerado homogêneo.

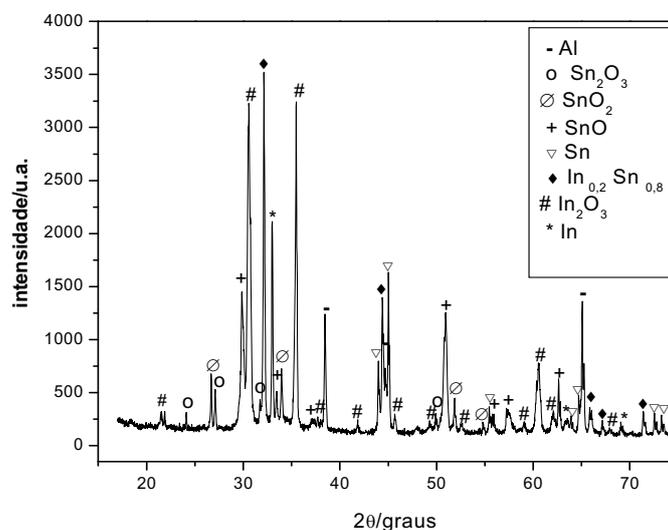


Figura 21: Difratograma de raios X do sistema 4 [$\text{SnO}_2:\text{C}$ (1:1) e $\text{In}_2\text{O}_3:\text{C}$ (1,5:1)].

A Figura 22 ilustra imagens de MEV do sistema 4. Através da imagem 22a observa-se, como nas outras imagens, uma grande quantidade de nanofitas com esferas em suas extremidades, o que é um indício de que essas nanofitas crescem através do mecanismo VLS. Não é observada nessa síntese a grande quantidade de dendrites como foram apresentadas em todas as outras sínteses. As nanofitas apresentadas através do MEV possuem uma variação em seus tamanhos e formas, além de não se apresentarem homogêneas ao longo de seu comprimento.

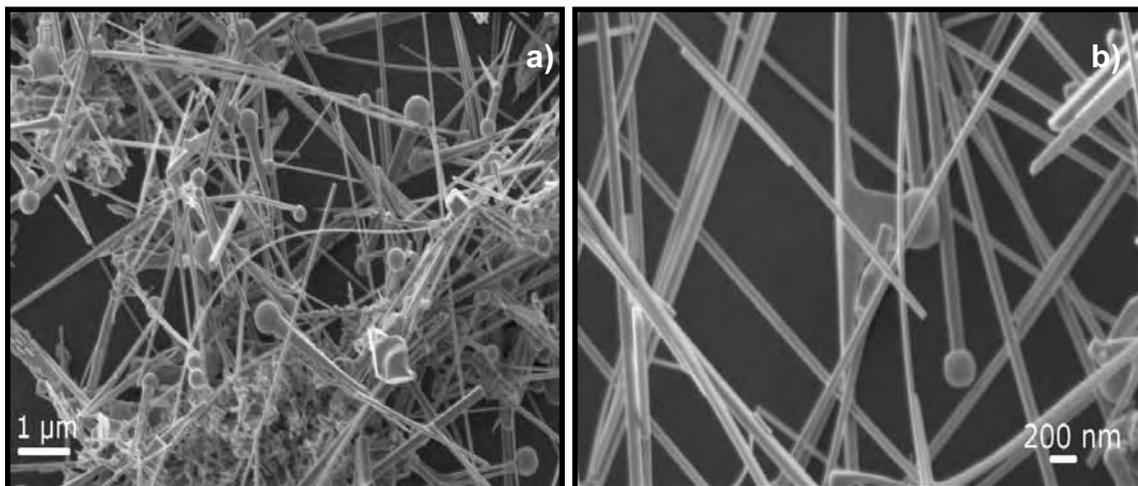


Figura 22: a-b) Imagens de MEV do material referente ao sistema 4 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1:1) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1,5:1)].

A Figura 23 ilustra o histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas referentes ao sistema 4. É possível observar através da Figura um distribuição de largura monomodal centrada no intervalo de aproximadamente 80 e 100 nm, sendo que a maior parte das nanofitas obtidas nesse sistema apresenta largura entre 50 e 120 nm.

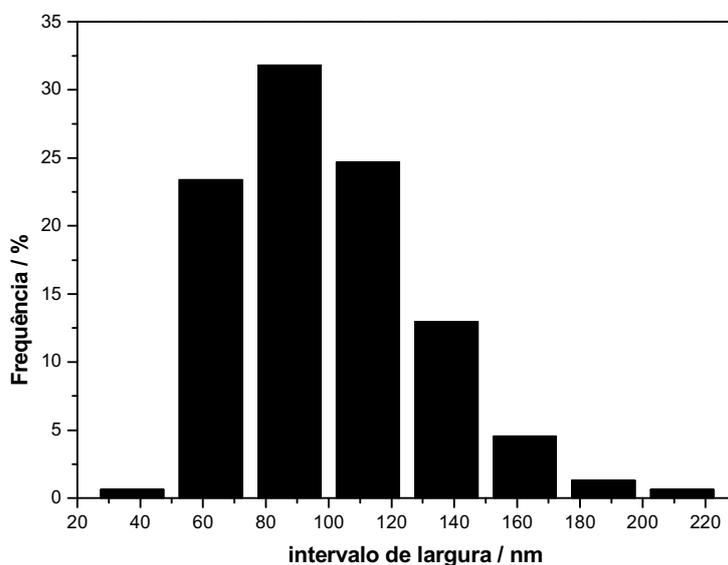


Figura 23: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas do sistema 4 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1:1) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1,5:1)].

Sistema 5

O sistema 5 é referente a proporção molar de 1:1 de óxido de estanho para carbono ($\text{SnO}_2:\text{C}$) e 1:1,5 de óxido de índio para carbono ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{C}$).

A Figura 24 ilustra o difratograma de raios X do sistema 5. Através desse difratograma é observado um material não homogêneo, onde estão presentes as fases In_2O_3 , $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$, In e Sn^0 . A fase do alumínio é referente ao porta amostra utilizado durante a análise. A fase que se encontra em maior quantidade no material obtido é a In_2O_3 , e apesar disso ainda é fácil observar uma grande quantidade de metal presente nesse material pois além da liga metálica ainda estão presentes em grande quantidade o índio e o estanho metálico, o que faz o ITO perder sua propriedade óptica no que se refere a transparência no espectro do visível, como discutido no referencial.

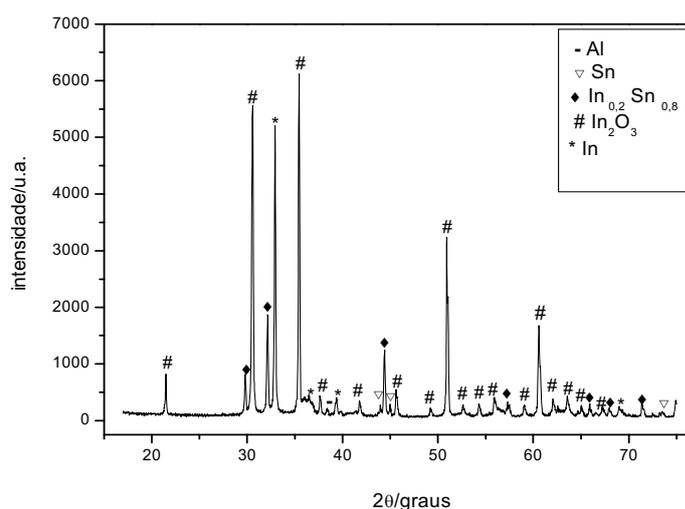


Figura 24: Difratograma de raios X do sistema 5 [$\text{SnO}_2:\text{C}$ (1:1) e $\text{In}_2\text{O}_3:\text{C}$ (1:1,5)].

A Figura 25 ilustra imagens de MEV do sistema 5. Através das imagens é observado a presença de nanofitas de tamanhos variados e uniformes ao longo de seus comprimentos. Aparentemente essas nanofitas possuem superfícies lisas e larguras variadas. Pelas imagens de MEV é novamente possível observar uma grande quantidade de esferas nas extremidades das nanofitas, o que pode ser um indício de que o mecanismo de crescimento das nanofitas seja por VLS e o que também confirma a grande quantidade de picos metálicos no difratograma. Pode-se observar também a presença de dendrites,

sendo que essas também possuem indícios de crescerem por VLS por possuírem esferas em suas extremidades.

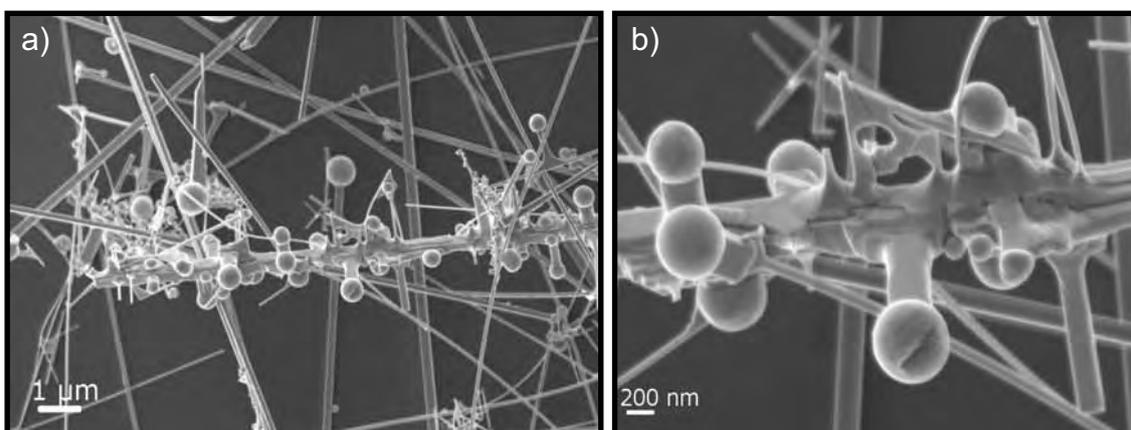


Figura 25: a-b) Imagens de MEV do material referente ao sistema 5 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1:1) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1:1,5)].

A Figura 26 ilustra o histograma de distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas no sistema 5. Através do histograma é possível observar uma distribuição de larguras monomodal centrada no intervalo de aproximadamente 80 e 100 nm, entretanto observa-se também que o intervalo de larguras da maior parte das nanoestruturas é muito variado, abrangendo o intervalo entre 50 e 220 nm. Essa grande variação na largura foi observada na Figura 22 que ilustra imagens de MEV.

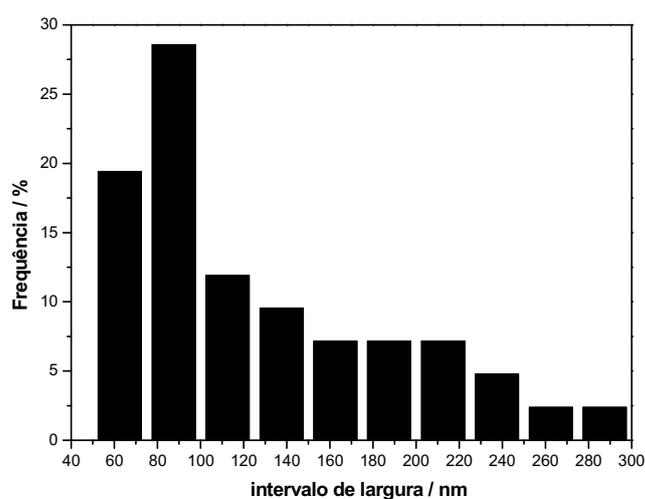


Figura 26: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas do sistema 5 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1:1) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1:1,5)].

Sistema 6

O sistema 6 é referente a proporção molar de 1:1,5 de óxido de estanho para carbono ($\text{SnO}_2:\text{C}$) e 1:1 de óxido de índio para carbono ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{C}$), ou seja, esse sistema apresenta excesso de carbono no óxido de estanho.

A Figura 27 ilustra o difratograma de raios X do material obtido após a síntese do sistema 6. Assim como no sistema 1 a estrutura cristalina em que as nanofitas cresceram foi a estrutura cúbica do In_2O_3 (ficha JCPDS #6-416) e a orientação preferencial de crescimento dessas nanoestruturas está nos planos (400). Além das fases In_2O_3 é possível observar através do difratograma a presença das fases $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$ e In^0 , mas essas se encontram em pequenas quantidades quando comparadas a fase do óxido de índio, e pode-se dizer que o material obtido apresentou-se homogêneo.

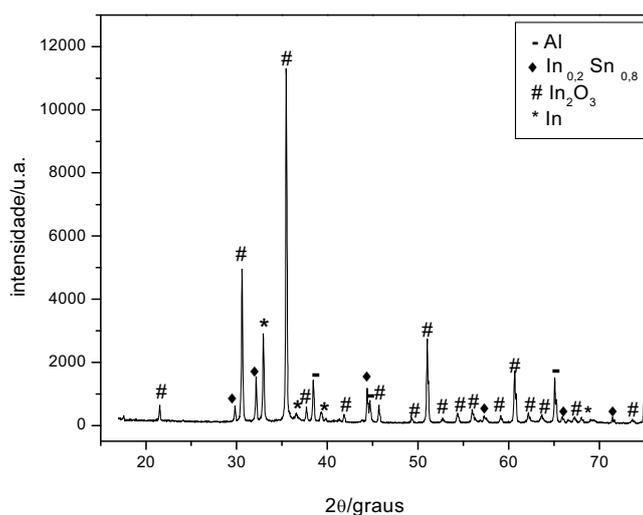


Figura 27: Difratograma do sistema 6 [$\text{SnO}_2:\text{C}$ (1:1,5) e $\text{In}_2\text{O}_3:\text{C}$ (1:1)].

A Figura 28 ilustra imagens de MEV de nanofitas referentes ao sistema 6. As nanofitas desse sistema possuem larguras homogêneas ao longo de seu comprimento, possuem superfícies lisas e apresentam esferas em suas extremidades. Na Figura 28b observa-se nanofitas sobrepostas com esferas também em suas extremidades. As esferas presentes nas nanofitas pode ser um indício de que o crescimento seja pelo mecanismo VLS.

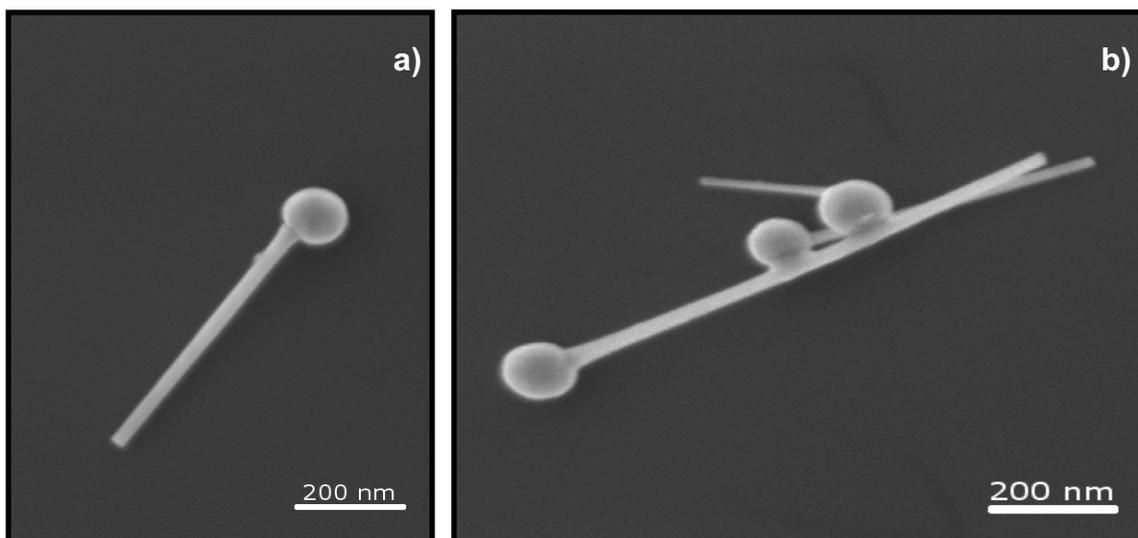


Figura 28: a-b) Imagens de MEV do material referente ao sistema 6 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1:1,5) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1:1)].

A Figura 29 ilustra o histograma de distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas do sistema 6. Pelo histograma é possível observar que há uma distribuição de larguras monomodal centrada no intervalo entre aproximadamente 30 e 50 nm. A grande maioria das nanoestruturas obtidas nesse sistema possui uma distribuição de larguras no intervalo entre 30 e 100 nm, o que é característico de materiais nanoestruturados, apresentando-se na forma de nanofitas.

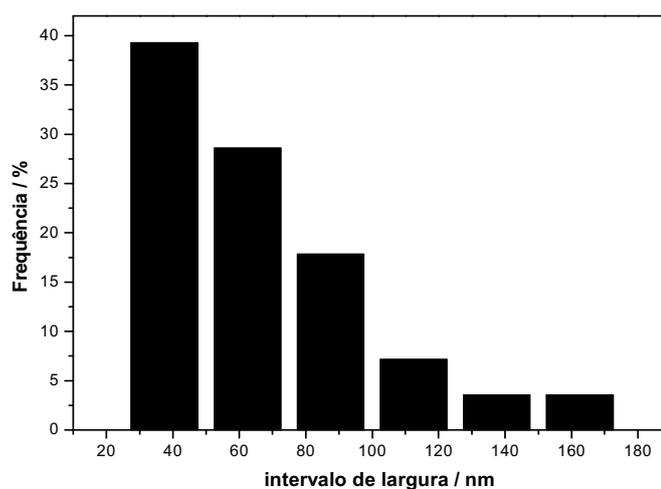


Figura 29: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas do sistema 6 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1:1,5) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1:1)].

Sistema 7

O sistema 7 é referente a proporção molar de 1:1,5 de óxido de estanho para carbono ($\text{SnO}_2\text{:C}$) e 1:1,5 de óxido de índio para carbono ($\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$). Ou seja, esse sistema apresenta excesso de carbono nos dois óxidos.

A Figura 30 ilustra um difratograma de raios X referente ao sistema 7. Através desse difratograma é observado que o material analisado é contido de duas fases: In_2O_3 e In, ou seja, o material apresenta boa homogeneidade, mas além disso o material apresenta uma grande quantidade de metal, o que não é interessante para o trabalho visto que isso interfere na transparência do material, deixando-o opaco.

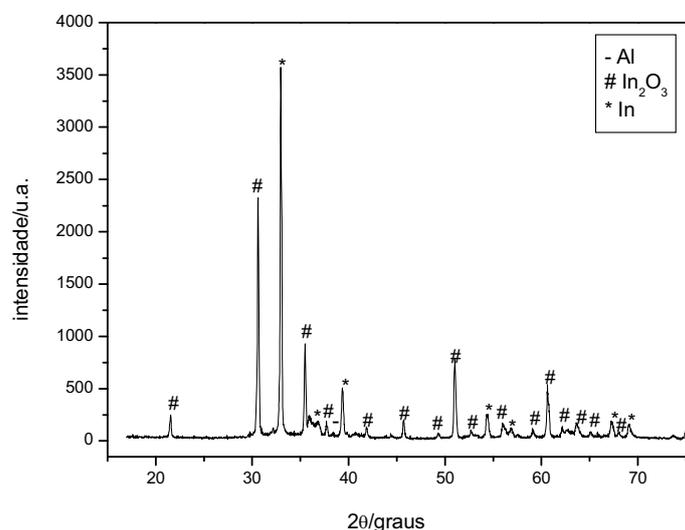


Figura 30: Difratograma de raios X do sistema 7 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1:1,5) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1:1,5)].

A Figura 31 ilustra imagens de MEV referentes ao material obtido através do sistema 7. É possível observar que o material é composto de nanofitas sendo que essas possuem um grande número de dendrites, ou seja, ramificações que crescem a partir das nanofitas já crescidas. Tanto as dendrites quanto as nanofitas possuem esferas em suas extremidades, e sabendo-se que essas são metálicas isso condiz com a grande quantidade de metal também apresentada no DRX. Na imagem 31b observa-se apenas uma nanofita, onde é possível ver com melhor clareza a nanofita servindo como

substrato para a deposição de esferas metálicas que dariam início a formação de dendrites no eixo axial da nanofita.

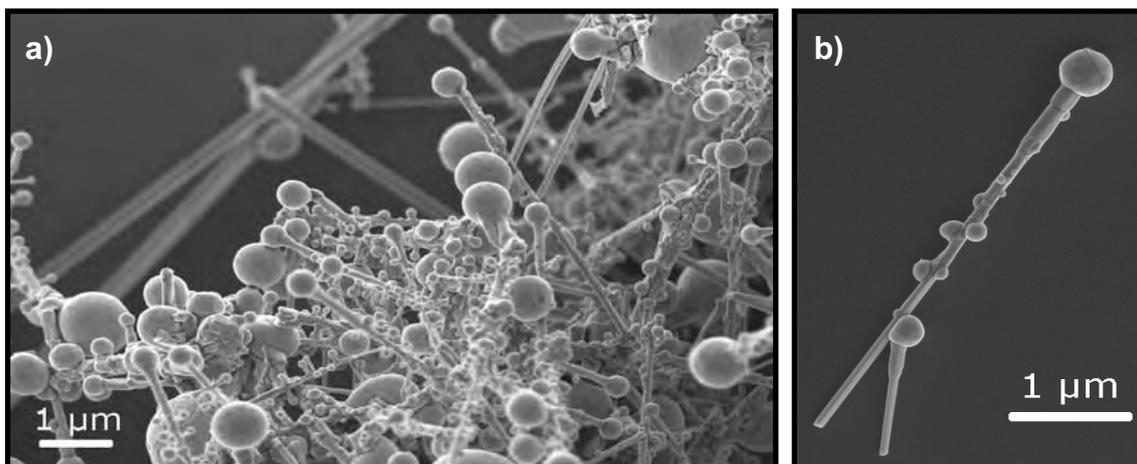


Figura 31: a-b) Imagens de MEV do material referente ao sistema 7 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1:1,5) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1:1,5)].

A Figura 32 ilustra o histograma de distribuição de larguras da nanoestruturas obtidas na realização do sistema 7. Pelo histograma é possível observar uma distribuição de larguras monomodal centrada no intervalo entre aproximadamente 100 e 120 nm, sendo que a maior parte das nanoestruturas possuem distribuição de largura entre 80 e 200 nm, o que ainda é considerado materiais nanoestruturados.

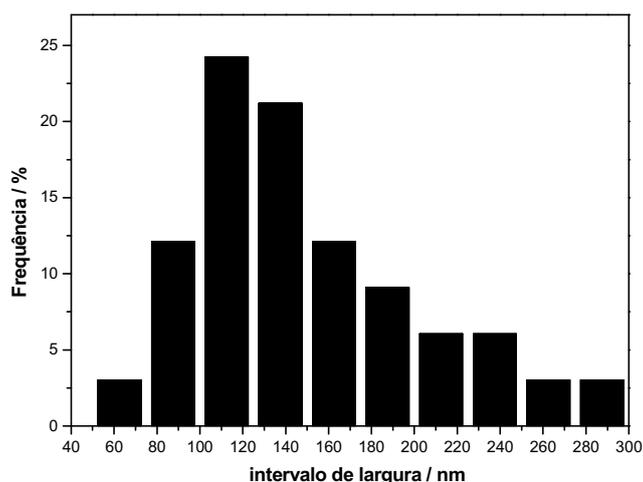


Figura 32: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas do sistema 7 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1:1,5) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1:1,5)].

Sistema 8

O sistema 8 é referente a proporção molar de 1,5:1 de óxido de estanho para carbono ($\text{SnO}_2:\text{C}$) e 1:1,5 de óxido de índio para carbono ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{C}$).

A Figura 33 ilustra um difratograma de raios X referente ao material do sistema 8. As nanofitas obtidas através do sistema 8 apresentaram as fases do $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$, In_2O_3 , In^0 e Sn^0 sendo que a fase do In_2O_3 se apresenta em maior quantidade e há uma orientação preferencial de crescimento dessas nanofitas nos planos (400). A fase de alumínio presente é referente ao porta-amostra. O material obtido na síntese é um material que não apresenta muita homogeneidade, devido apresentar certa quantidade de fases metálicas além da liga metálica e do óxido de índio.

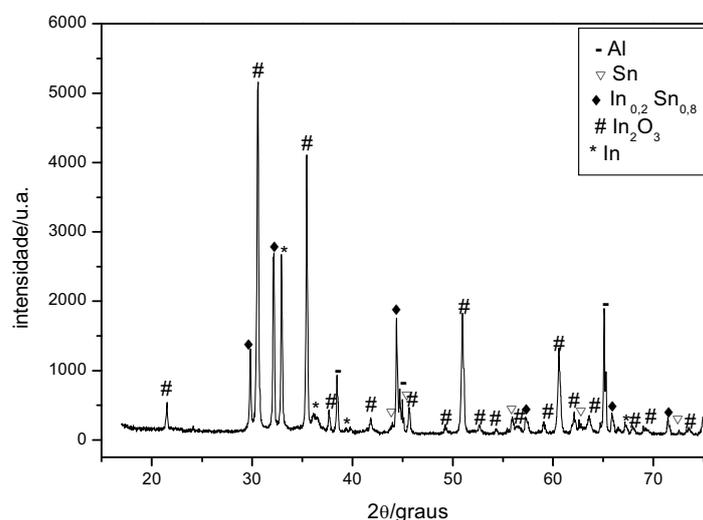


Figura 33: Difratograma de raios X do sistema 8 [$\text{SnO}_2:\text{C}$ (1,5:1) e $\text{In}_2\text{O}_3:\text{C}$ (1:1,5)].

A Figura 34 representa imagens de MEV referentes ao sistema 8. É possível observar pela Figura 34a presença de nanofitas, sendo que estas apresentam diferentes tamanhos. Algumas das nanofitas obtidas possuem superfícies lisas e largas homogêneas ao longo de seu comprimento, enquanto outras não. São observadas algumas nanoestruturas de formas diferentes e algumas que estão ligadas a uma mesma esfera metálica. A presença de esferas nas extremidades das nanofitas é novamente um indicio

de que as nanofitas crescem através do mecanismo VLS. Algumas dessas nanofitas apresentam o crescimento de dendrites em seu eixo axial.

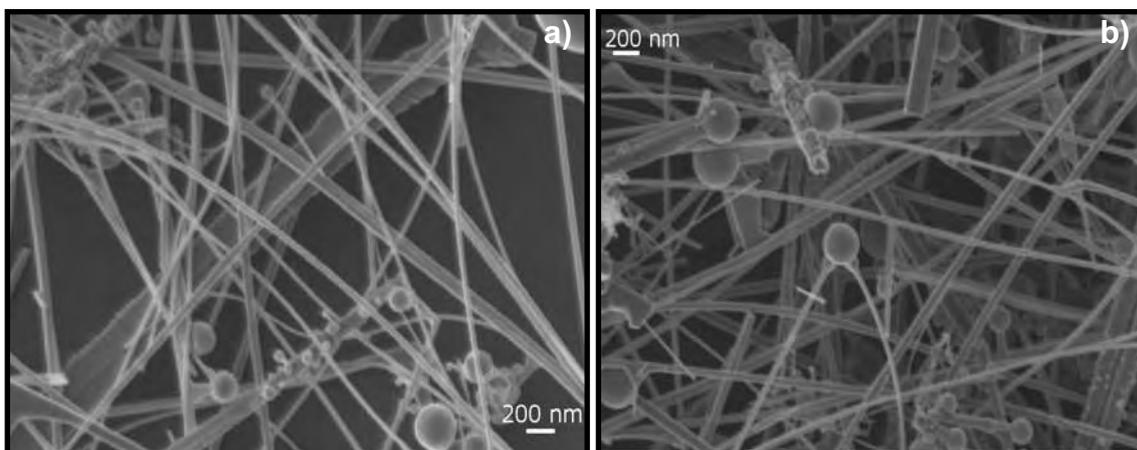


Figura 34: a-b) Imagens de MEV do material referente ao sistema 8 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1,5:1) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1:1,5)].

A Figura 35 ilustra o histograma de distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na realização do sistema 8. Através do histograma é possível observar uma distribuição de larguras monomodal centrada no intervalo entre 50 e 75 nm, e a maior parte das nanoestruturas obtidas nesse sistema possui distribuição de largura entre 30 e 100 nm, o que é característico de materiais nanoestruturados.

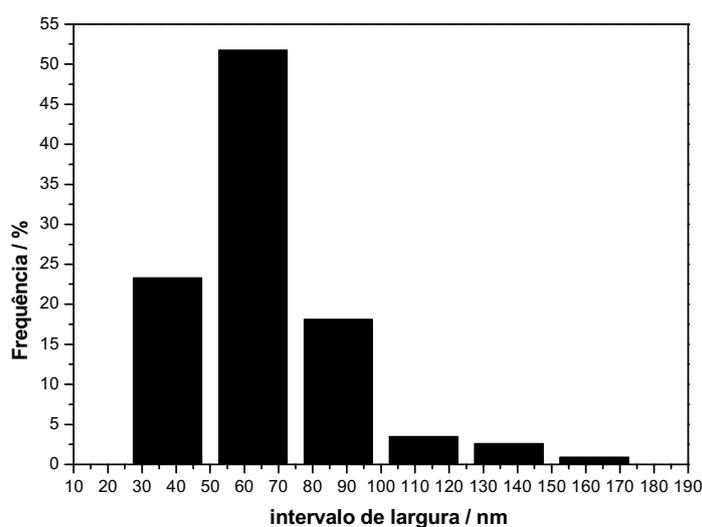


Figura 35: Histograma de distribuição de larguras das nanoestruturas do sistema 8 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1,5:1) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1:1,5)].

Sistema 9

O sistema 9 é referente a proporção molar de 1:1,5 de óxido de estanho para carbono ($\text{SnO}_2:\text{C}$) e 1,5:1 de óxido de índio para carbono ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{C}$).

A Figura 36 ilustra um difratograma de raios X referente ao sistema 9. O material obtido a partir do sistema 9 apresenta as fases do In_2O_3 , $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$ e In . Pela informação que o difratograma traz pode-se dizer que a síntese do sistema 9 teve como resultado nanofitas homogêneas, visto que apesar do difratograma apresentar várias fases, a fase que se encontra em maior quantidade no material e com picos mais significantes é a do In_2O_3 . A estrutura cristalina em que as nanoestruturas crescem é a estrutura cúbica do In_2O_3 (ficha JCPDS #6-416) e a orientação preferencial de crescimento das nanofitas está nos planos (400) novamente.

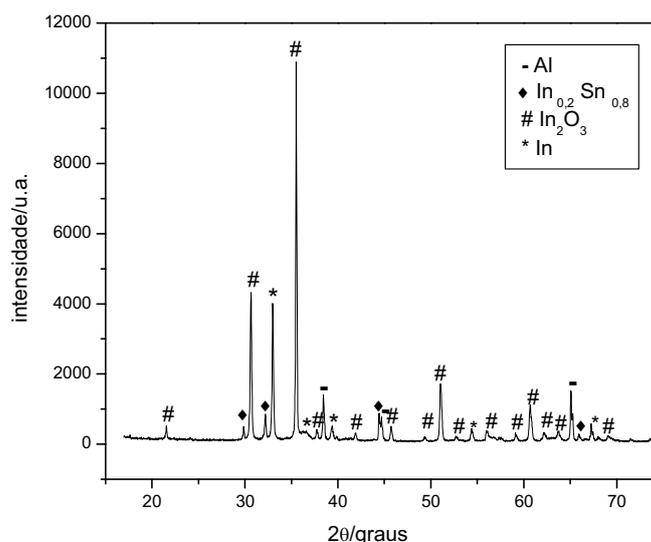


Figura 36: Difratograma de raios X do sistema 9 [$\text{SnO}_2:\text{C}$ (1:1,5) e $\text{In}_2\text{O}_3:\text{C}$ (1,5:1)].

A Figura 37 ilustra imagens de MEV referentes ao sistema 9. Através das imagens pode ser observado que o material é composto por nanofitas, sendo a grande maioria uniformes e homogêneas ao longo de seu comprimento. As nanofitas também possuem uma regularidade em seus tamanhos, ou seja, os tamanhos das nanofitas não variam muito e a grande maioria possui superfícies lisas. Na Figura 37b observa-se uma grande

quantidade de dendrites com esferas em suas extremidades crescendo no eixo axial da nanofita, é possível observar também que o eixo é cúbico e as dendrites crescem nas faces dessa estrutura. A Figura 37c ilustra uma imagem de MEV onde é fácil observar a estrutura cúbica do In_2O_3 , como apresentado no difratograma. O fato das dendrites possuírem esferas em suas extremidades e as nanofitas também, como observado na Figura 37d, é um indício de que o mecanismo de crescimento dessas nanofitas foi por VLS.

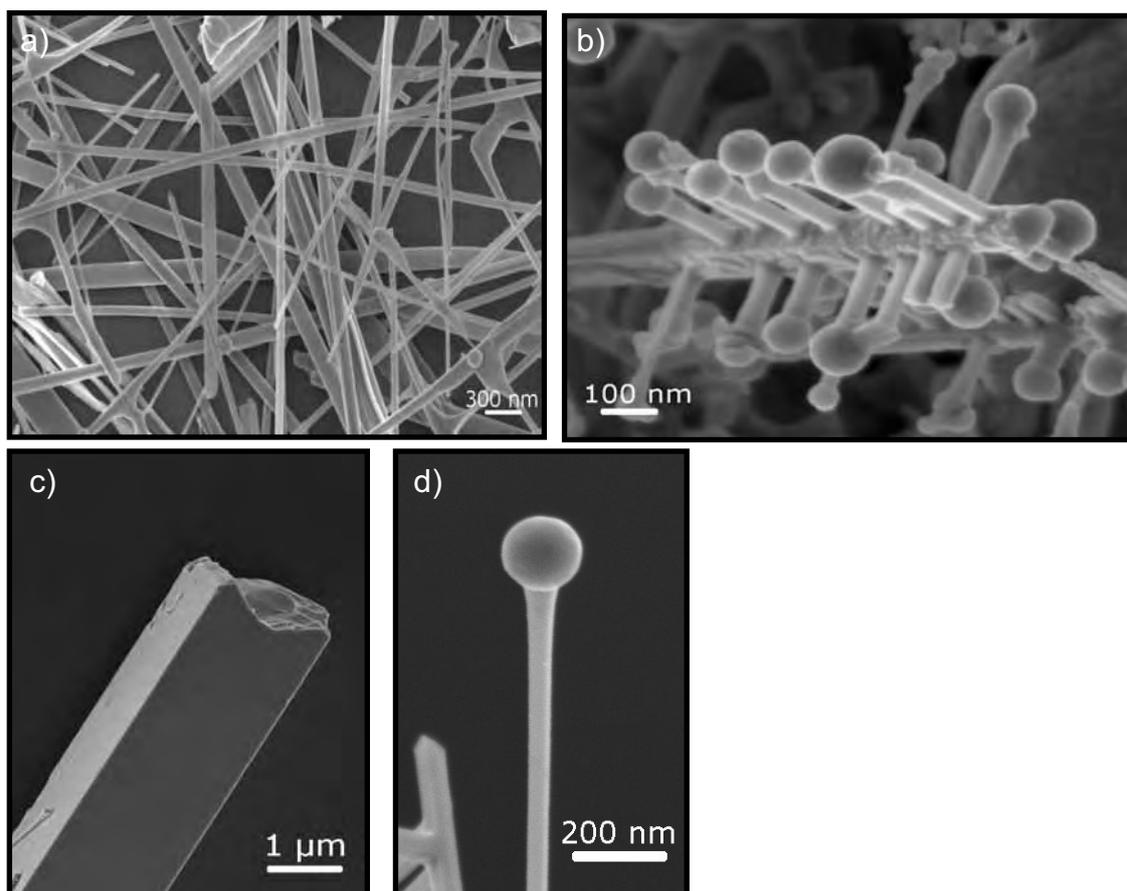


Figura 37: a-b-c-d) Imagens de MEV do material referente ao sistema 9 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1:1,5) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1,5:1)]

A Figura 38 ilustra o histograma de distribuição de larguras referente às nanoestruturas obtidas com a realização do sistema 9. Através do histograma é observado que essas nanoestruturas possuem uma distribuição monomodal centrada no intervalo entre aproximadamente 80 e 100 nm. A maior parte das nanoestruturas obtidas nesse sistema possui distribuição de larguras entre 50 e 120 nm.

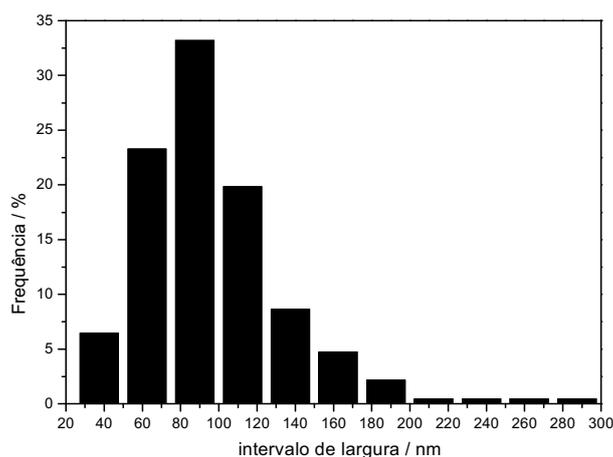


Figura 38: Histograma de distribuição de larguras das nanoestruturas do sistema 9 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1:1,5) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1,5:1)]

Na Figura 39a observa-se uma imagem de MET em que é ilustrada uma nanofita homogênea ao longo de seu comprimento. A Figura 39b ilustra uma imagem de HRTEM da nanofita da Figura 39a, em que é possível observar que a nanofita é monocristalina e aparentemente não apresenta defeitos. Além disso, a figura mostra que a distância interplanar é 0,51 nm, sendo que esse valor é relativo ao plano (200), mas como o plano (200) pertence a mesma família que o plano (400) isso é condizente ao que foi apresentado no difratograma de raios X.

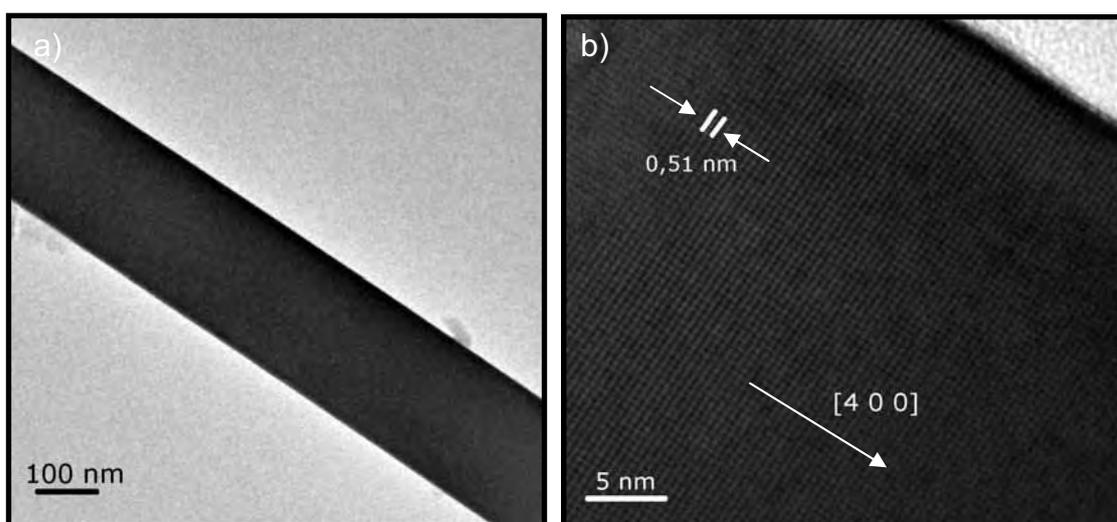


Figura 39: a) Imagem de MET de uma nanofita. b) Imagem de HRTEM da nanofita da figura 39a.

A Figura 40 ilustra imagens de MET. A Figura 40a ilustra uma nanofita que possui dendrites ao longo de seu comprimento e essas dendrites possuem esferas em suas extremidades, é observada também uma esfera mais escura que pode ser uma nanofita crescendo paralelamente atrás de uma outra ou pode ser uma esfera metálica depositada no eixo da nanofita que daria início a formação de uma dendrite. Pela imagem de HRTEM ilustrada pela Figura 40b observa-se que não há existência de defeitos na junção entre a nanofita e a dendrite, sendo assim essa nanofita que serviu de substrato para o crescimento da dendrite é também quem a orienta.

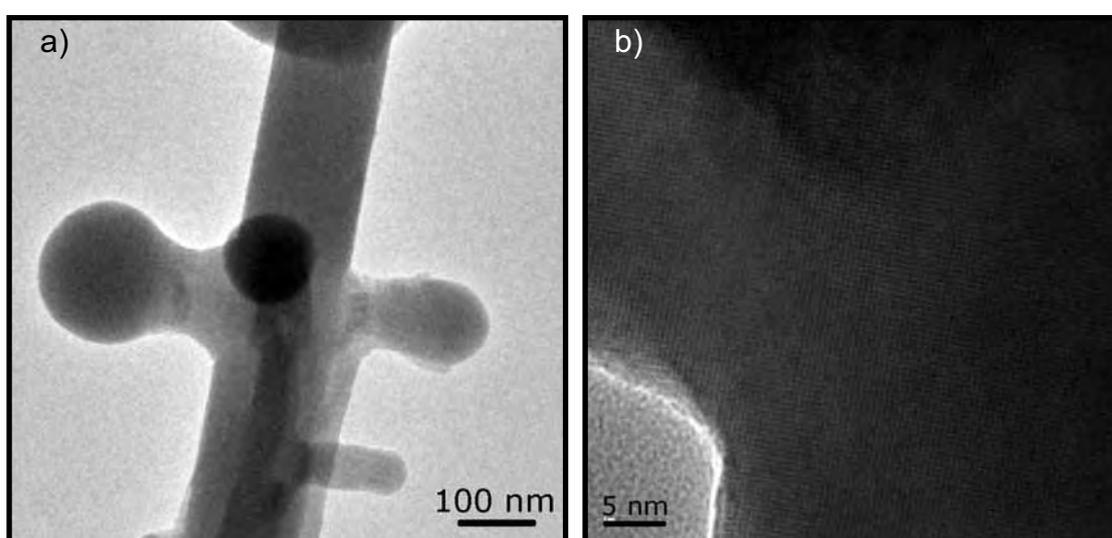


Figura 40: a) Imagem de MET de uma nanofita com uma dendrite. b) Imagem de HRTEM da junção da nanofita com a dendrite.

No sistema 9 também foram realizadas medidas elétricas pois suas amostras apresentaram boa homogeneidade. A Figura 41 ilustra um gráfico de voltagem x corrente do material obtido através da realização da síntese do sistema 9. A voltagem cresce linearmente com o aumento da corrente, sendo isso característico de material ôhmico. Pelo gráfico observamos uma resistência de $9,15 \times 10^4$ ohms, estando sua condutividade em torno de 10^4 $(\Omega\text{m})^{-1}$.

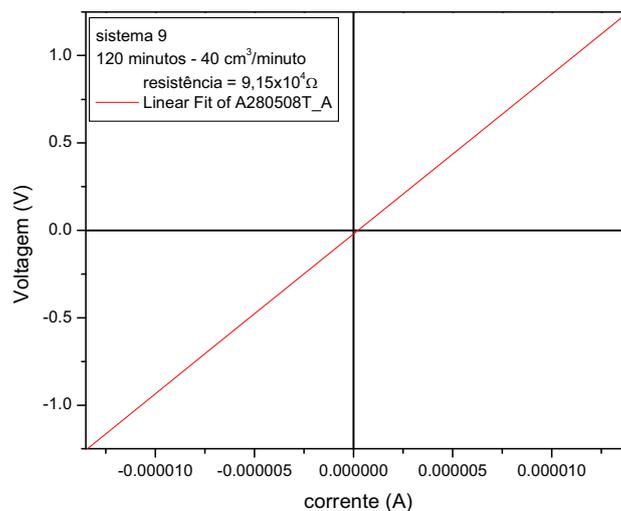


Figura 41: Gráfico de tensão x corrente da amostra referente ao sistema 9 [SnO₂:C (1:1,5) e In₂O₃:C (1,5:1)].

A Figura 42 ilustra o gráfico obtido através de análises de UV-vis dos materiais obtidos na realização das sínteses dos nove sistemas. Para realizar essa análise foi dissolvido 1% de massa de nanofita em 3 mililitros de álcool em um agitador ultra-sônico, e depois esperou-se 5 minutos para um pouco do material decantar. Para a análise desses resultados deve-se levar em consideração que a cubeta em que foram colocados as soluções para a análise tem como largura, em média, 1 centímetro e, portanto, em aplicações em filmes a transmitância será maior. Essa análise foi feita somente com o propósito de se mostrar que nanoestruturas de ITO são transparentes no espectro visível. O gráfico apresenta a porcentagem de transmitância em função do comprimento de onda dos nove sistemas propostos acima. A curva “a” representa o sistema 1, sendo que esse sistema além de homogêneo e condutor apresentou também uma boa transmitância no espectro visível, entre 60 e 70% de transmitância. As curvas b, c, d, e, f, g, h e i representam respectivamente os sistemas 9, 8, 6, 3, 2, 4, 7 e 5. De uma maneira geral é possível observar que os sistemas que se apresentaram mais homogêneos e com menores intensidades de metal apresentam uma maior porcentagem de transmitância enquanto que os sistemas que apresentaram uma maior quantidade de metal em seus difratogramas apresentam uma menor transmitância no espectro visível, o que já era esperado, visto que quanto mais metálica estiver a amostra

mais opaca ela será. De uma maneira geral é também possível observar que as fitas que se apresentaram mais espessas nos histogramas são também aquelas que apresentam menor transmitância no espectro visível, visto que a largura também influencia na transmitância.

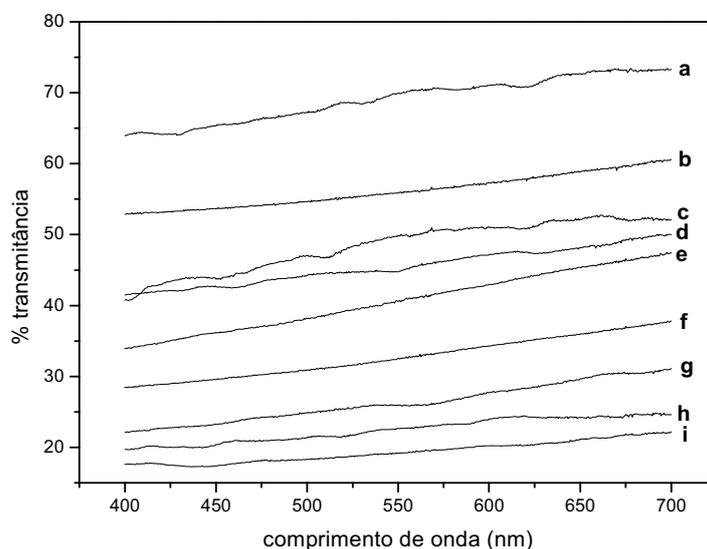


Figura 42: Gráfico de porcentagem de transmitância em função do comprimento de onda representando os seguintes sistemas: a) sistema 1, b) sistema 9, c) sistema 8, d) sistema 6, e) sistema 3, f) sistema 2, g) sistema 4, h) sistema 7 e i) sistema 5.

Foram realizadas nove sínteses referentes aos nove sistemas propostos. Das nove sínteses pode-se observar que quatro apresentaram material homogêneo e cinco não apresentaram homogeneidade.

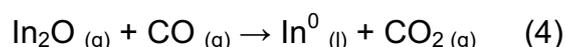
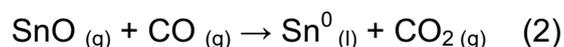
Através dos resultados pode-se observar que a variação de proporções molares entre os óxidos e o carbono faz com que sejam obtidas diferentes estequiometrias de nanofitas através do método de redução carbotérmica com co-evaporação dos óxidos.

Todos os sistemas que apresentaram homogeneidade foram os que tinham excesso de carbono misturado ao óxido de estanho e o sistema em que todas as proporções entre o carbono e os óxidos foram iguais [$\text{Sn}_2\text{O}:\text{C}$ (1:1) e $\text{In}_2\text{O}_3:\text{C}$ (1:1)]. Como foi explicado na revisão bibliográfica, o carbono quando misturado a grande maioria dos óxidos faz com que a pressão do óxido aumente fazendo diminuir assim sua temperatura de evaporação. O efeito de aumentar a pressão parece ser maior no In_2O_3 do que no SnO_2 , evaporando

mais índio que estanho, visto que em todas as sínteses tiveram mais In_2O_3 que SnO_2 .

As sínteses em que tinham excesso de carbono misturado ao estanho se apresentaram todas mais homogêneas. Isso pode ser pelo fato de que com a ajuda do carbono o estanho conseguiu evaporar mais e assim se reduziu em maior quantidade a estanho metálico, como mostrado nas equações 1 e 2; e no caso do índio, independente da razão em que ele foi misturado com o carbono, sua quantidade de vapor torna-se grande e então esse vapor é adsorvido pelas partículas ricas em estanho metálico, formando assim as nanofitas dopadas de ITO.

Independente das nanofitas de ITO ter apresentado homogeneidade ou não, o que é possível observar é que todas elas cresceram através do mecanismo de crescimento VLS auto-catalítico, que foi já descrito dentre a revisão bibliográfica. Durante o crescimento das nanofitas de ITO as possíveis reações que ocorrem com o material contido nas barquinhas durante a síntese são as seguintes:



Através das equações 1 e 2 observa-se que o dióxido de estanho se reduz ao monóxido de estanho e depois ao estanho metálico. Ou seja, essas duas equações confirmam a presença da grande quantidade de estanho metálico encontrada nas extremidades das nanofitas, e assim constata-se de onde são originárias as gotas líquidas metálicas que dão origem ao crescimento VLS auto-catalítico.

Como foi mencionado na revisão bibliográfica, quando há a presença de gotas metálicas dentro do tubo elas adsorvem os vapores que estiverem ali contidos. No caso da síntese de nanofitas de ITO observa-se através das

equações que vapores de SnO e In₂O se formam dentro do tubo e são esses os vapores adsorvidos pelas esferas metálicas. Como visto pelos EDS as esferas metálicas são contidas de uma liga de estanho-índio, em média 70% de estanho e 30% de índio.

Pela Figura 43⁽³³⁾ é proposto um esquema do crescimento das nanoestruturas de ITO. A liga metálica rica em estanho serve como sítio catalítico para a formação da esfera líquida metálica (Figura 43a e 43b). Essa gota começa a adsorver os vapores que estão ao seu redor até se tornar saturada e dar início a um primeiro núcleo (Figura 43c). O crescimento da nanoestrutura é orientado pelo núcleo inicial e isso faz com que as nanoestruturas sejam monocristalinas. Esse núcleo formado continua adsorvendo os vapores a sua volta ocorrendo assim o crescimento da nanoestrutura de ITO (Figura 43d). Como há a presença de dois vapores então isso dá origem ao crescimento de nanofitas dopadas, sendo que o vapor que estiver em maior quantidade é que vai nuclear o cristal e determinar a estrutura em que a nanofita crescerá. Como foi observado nas sínteses realizadas, as nanofitas crescem na fase índio, isto indica que ocorre uma maior adsorção do óxido de índio do que do óxido de estanho e também confirma a afirmação de que o carbono age mais no índio que no estanho, fazendo com que tenha mais vapor de índio durante a síntese. Essa razão dos metais nas nanoestruturas varia conforme a proporção de óxidos:carbono utilizadas para a realização das sínteses, pois isso influencia na pressão de vapor dos gases durante o processo.

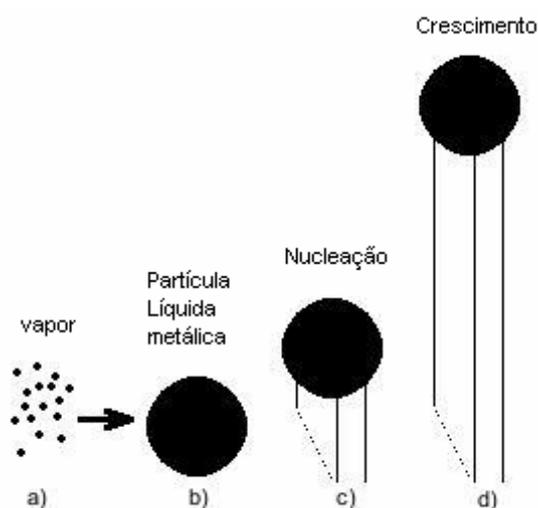


Figura 43: Ilustração esquemática do modelo de crescimento por vapor-líquido-sólido (VLS) das nanofitas de ITO.

4.2 Variação do tempo de patamar das sínteses.

Após a realização de todos os nove sistemas propostos, como foi apresentado, quatro sistemas se apresentaram homogêneos. Desses quatro sistemas, o que apresentou melhor homogeneidade todas as vezes em que foi repetido foi o sistema 1 [$\text{SnO}_2\text{:C}$ (1:1) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1:1)]. O sistema 1, de uma maneira geral, apresenta somente as fases do In_2O_3 e do $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$, que são as fases correspondentes a nanofita e a esfera metálica, respectivamente.

Por se apresentar tão rigorosamente igual sempre com as mesmas características, além de homogêneo, condutor e transparente no espectro visível, o sistema 1 foi o escolhido para dar continuidade aos estudos.

No estudo da variação do tempo de patamar utilizamos o sistema 1 como material de partida e o patamar foi diminuído, partindo de 120 minutos, de 15 em 15 minutos até o menor tempo possível em que se obtivesse a formação de material, que foi o tempo de 15 minutos. Então oito sínteses com proporções iguais ao sistema 1 foram realizadas com os seguintes tempos de patamar: 120, 105, 90, 75, 60, 45, 30 e 15 minutos. A vazão do fluxo de nitrogênio usada durante essas sínteses foi a de $40 \text{ cm}^3/\text{min}$, sendo que esse valor de fluxo foi tomado como partida desde o início do estudo.

A Figura 44 ilustra uma sobreposição de todos os difratogramas de raios X das sínteses com variação de tempo. Observa-se que todos os difratogramas apresentaram-se, de maneira geral, iguais sendo que apenas em algumas sínteses apareceram picos de estanho metálico, mas esses são considerados insignificantes quando comparados a quantidade e a intensidade dos picos de In_2O_3 e $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$, não influenciando portanto na homogeneidade das nanoestruturas de ITO. A seguir as sínteses com variações de tempos serão mais bem detalhadas.

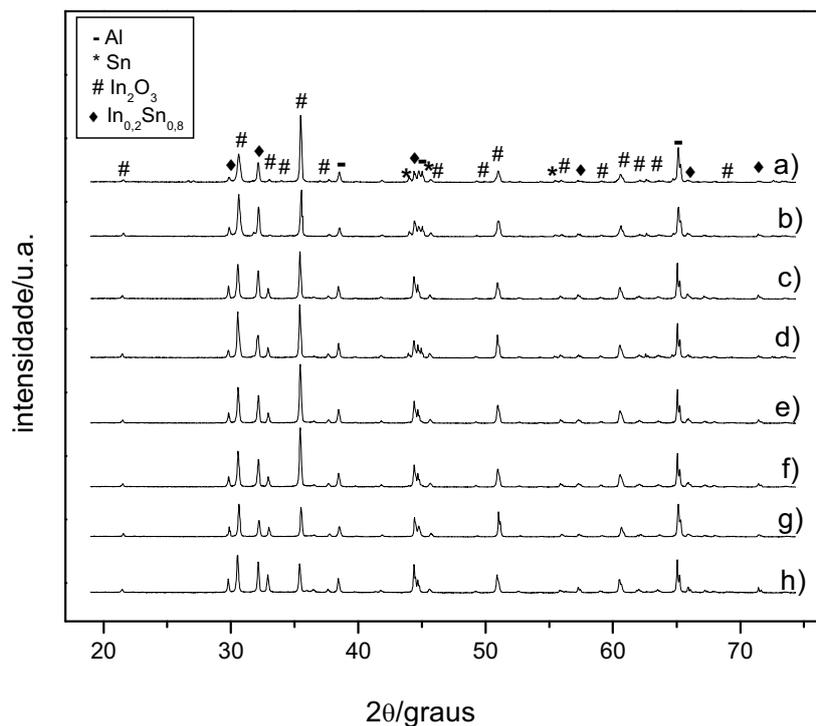


Figura 44: Difratoogramas de raios-X das sínteses referentes aos seguintes tempos: a) 120 minutos, b) 105 minutos, c) 90 minutos, d) 75 minutos, e) 60 minutos, f) 45 minutos, g) 30 minutos e h) 15 minutos.

Tempo de 120 minutos

O tempo de 120 minutos foi o tempo de patamar que foi utilizado em todas as sínteses anteriores e como as proporções de índio, estanho e carbono são as mesmas do sistema 1, então essa síntese nada mais é do que uma repetição do sistema 1. Como pode-se observar na Figura 44a, o DRX da repetição da síntese apresentou praticamente as mesmas fases que o sistema 1 anteriormente apresentado, com uma única diferença, nessa nova síntese apareceram alguns picos referentes ao Sn metálico, mas esses ainda assim se apresentam em pouquíssimas quantidades quando comparado ao In_2O_3 e ao $\text{In}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$, não influenciando na homogeneidade. Esse estanho metálico que aparece no difratograma estava presente em alguma região do material e provavelmente é referente às esferas metálicas contidas nas nanoestruturas assim como a liga metálica de índio-estanho.

Através da medida de massa do que se tinha na barquinha antes e após a realização da síntese, foi calculado quanto de material evaporou para que

assim pudéssemos observar o rendimento de cada síntese. Na síntese com tempo de patamar de 120 minutos evaporou-se 63,87% de SnO_2 e 38,60% de In_2O_3 . Um gráfico comparando todos os rendimentos referentes à evaporação do material de partida será apresentado no final da apresentação de todas as sínteses de variação de tempo.

Pela Figura 45, que ilustra uma imagem de MEV, é observado que o material é composto por nanoestruturas. A Figura 45a mostra uma nanofita com esfera na sua extremidade, confirmando mais uma vez o que já observamos nas outras sínteses, que nanoestruturas de ITO crescem através do mecanismo VLS auto-catalítico. A Figura 45b mostra duas nanofitas homogêneas, que possuem superfícies lisas e com larguras que não variam ao longo do comprimento. Nesse sistema também como pode ser observado pela Figura 45c, aparecem dendrites crescidas no eixo das nanofitas e essas apresentam esferas em suas extremidades, o que também mostra que essas dendrites crescem através do mecanismo VLS auto-catalítico.

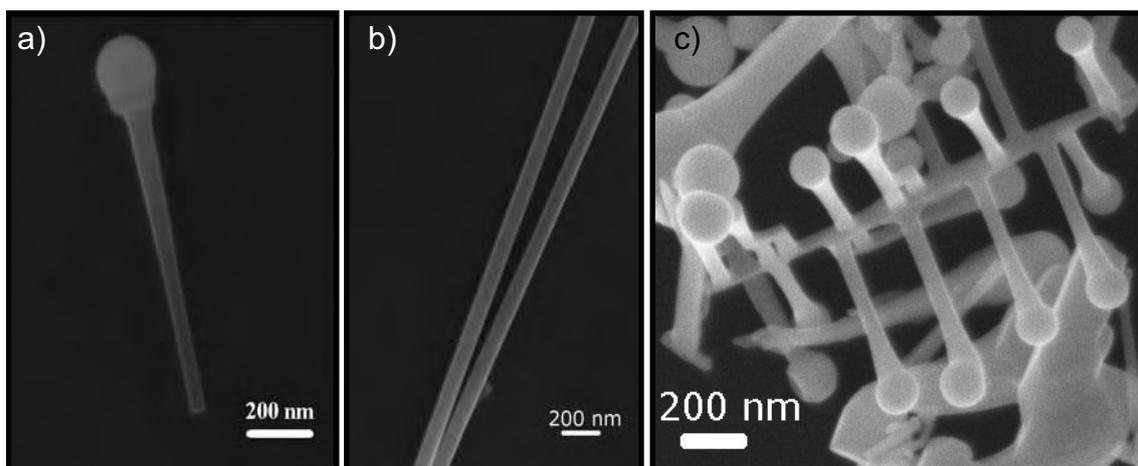


Figura 45: a-b-c) Imagens de MEV do material obtido da síntese com 120 minutos de patamar.

A Figura 46 ilustra um histograma de distribuição de larguras referente as nanofitas obtidas da repetição do sistema 1 com 120 minutos de patamar. Pela Figura observa-se uma distribuição unimodal de larguras centrada no intervalo de aproximadamente 50 a 75 nm, e a grande maioria das nanofitas apresentam suas larguras no intervalo entre 50 e 120 nm, que está de acordo com o resultado apresentado anteriormente para o sistema 1. Isso mostra que

as nanoestruturas de ITO sintetizadas pelo método de redução carbotérmica apresentam boa reprodutibilidade, o que é importante para fins comerciais.

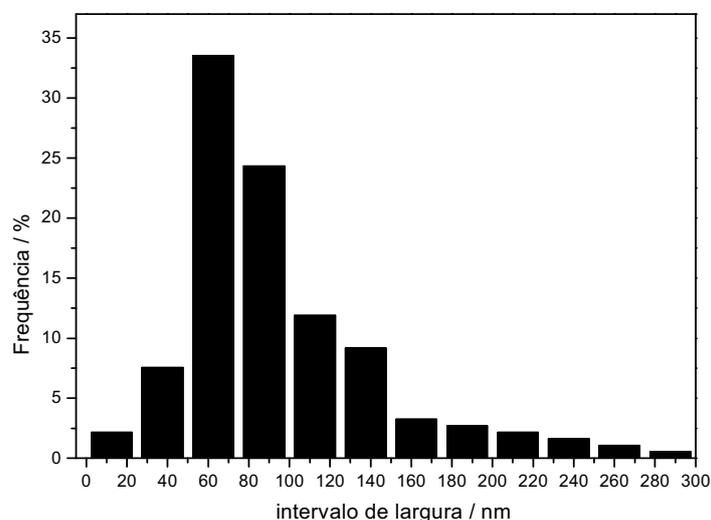


Figura 46: Histograma de distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com 120 minutos de patamar.

Tempo de 105 minutos

A síntese utilizando o sistema 1 como material de partida, mas com tempo de patamar de 105 minutos apresentou na Figura 44b picos no DRX idênticos a síntese realizada com tempo de patamar de 120 minutos. Portanto observa-se que a variação do parâmetro tempo realmente não influencia na estequiometria do material obtido. Assim como a síntese de 120 minutos, essa síntese apresentou pequenos picos de Sn metálico, que também foram insignificantes quando comparados a quantidade de picos de In_2O_3 e $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$, não influenciando na homogeneidade do material. O estanho metálico e a liga metálica índio-estanho provavelmente estão presentes nas esferas metálicas que são responsáveis pelo mecanismo de crescimento das nanoestruturas de ITO, o VLS.

Na síntese com tempo de patamar de 105 minutos a quantidade de material evaporado de cada barquinha foi de 54% de SnO_2 e 42,83% de In_2O_3 . Para comparação esses valores de porcentagem de evaporação estaram

representados em um gráfico no final da discussão das sínteses com variação de tempo.

A Figura 47 ilustra imagens de MEV do material obtido na síntese com 105 minutos de patamar. Pela imagem observa-se que o material é formado de nanoestruturas, e que tanto essas quanto as dendrites possuem superfícies lisas e homogêneas ao longo de seu comprimento. Em ambas as Figuras, 47a e 47b, têm-se a presença de esferas nas extremidades tanto das nanofitas quanto das dendrites, devido o mecanismo de crescimento das nanoestruturas de ITO ser o VLS auto-catalítico. A presença da liga metálica índio-estanho e do estanho metálico no difratograma é referente as esferas presentes, como já confirmado em outras sínteses, e o fato das mesmas serem originadas do material de partida justifica o porque o mecanismo de crescimento VLS ser auto-catalítico.

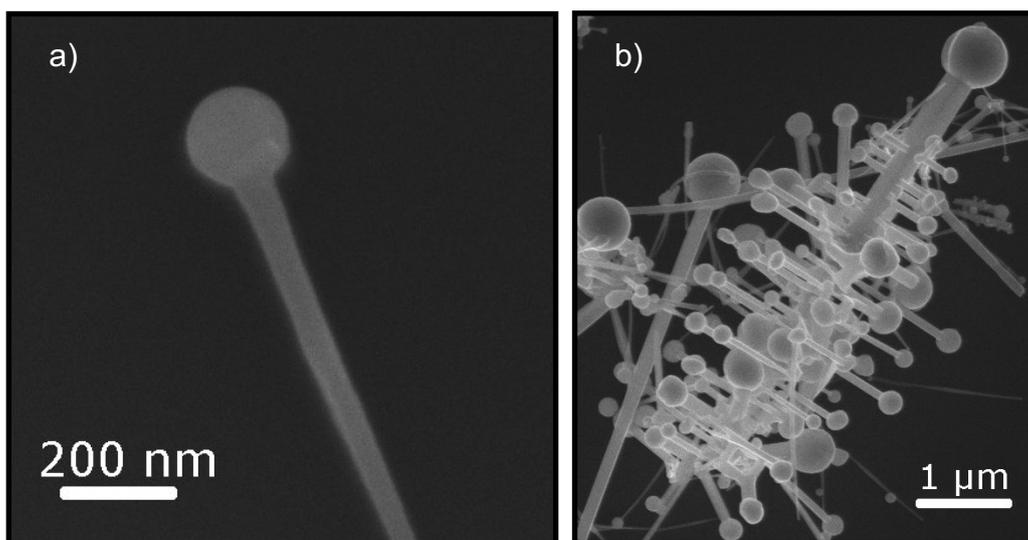


Figura 47: a-b) Imagens de MEV das nanoestruturas obtidas na síntese com tempo de patamar de 105 minutos.

A Figura 48 ilustra um histograma de distribuição de larguras referente às nanoestruturas obtidas na realização da síntese com tempo de patamar de 105 minutos. Essa síntese apresentou uma maior distribuição de larguras centrada no intervalo entre 50 e 75 nm. As nanoestruturas obtidas nessa síntese não apresentaram grandes variações de larguras sendo que

praticamente mais de 80% das mesmas apresentaram intervalos de larguras centradas entre 25 e 100 nm.

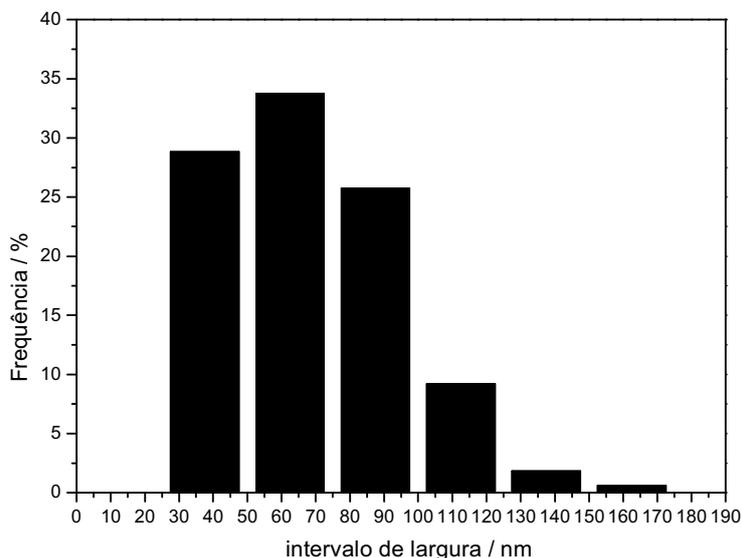


Figura 48: Histograma de distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com 105 minutos de patamar.

Tempo de 90 minutos

A síntese utilizando o sistema 1 como material de partida, mas com tempo de patamar de 90 minutos apresentou somente fases In_2O_3 e $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$ no DRX apresentado na Figura 44c, iguais as anteriormente apresentadas, mostrando que o tempo de patamar utilizado durante a síntese não influencia na estequiometria e na homogeneidade das nanoestruturas formadas. Nessa síntese os pequenos picos de estanho metálico que estavam presentes nos outros DRX não apareceram.

Na síntese com tempo de patamar de 90 minutos a porcentagem de evaporação do SnO_2 e do In_2O_3 foi, respectivamente, 48,60% e 48,15%. Para melhor comparação esses valores serão apresentados no gráfico ao final da apresentação de todas as variações de tempo de patamar.

Através da Figura 49 de MEV observamos que o material obtido é composto por nanofitas homogêneas ao longo de seu comprimento. Pela Figura 49a vemos a seção transversal cúbica da nanofita que é referente a fase

In_2O_3 apresentado em todos os DRX, isto porque é nessa fase que as nanofitas de ITO crescem. Na Figura 49b novamente é observado uma nanofita de grande tamanho, e é fácil observar comparando seu tamanho com a escala, que a mesma possui mais de $10\ \mu\text{m}$. Na Figura 49c observa-se que essa síntese também apresentou dendrites crescidas no eixo axial da nanofita, e que as esferas presentes nas extremidades das nanofitas e nas dendrites novamente são indícios do mecanismo de crescimento VLS.

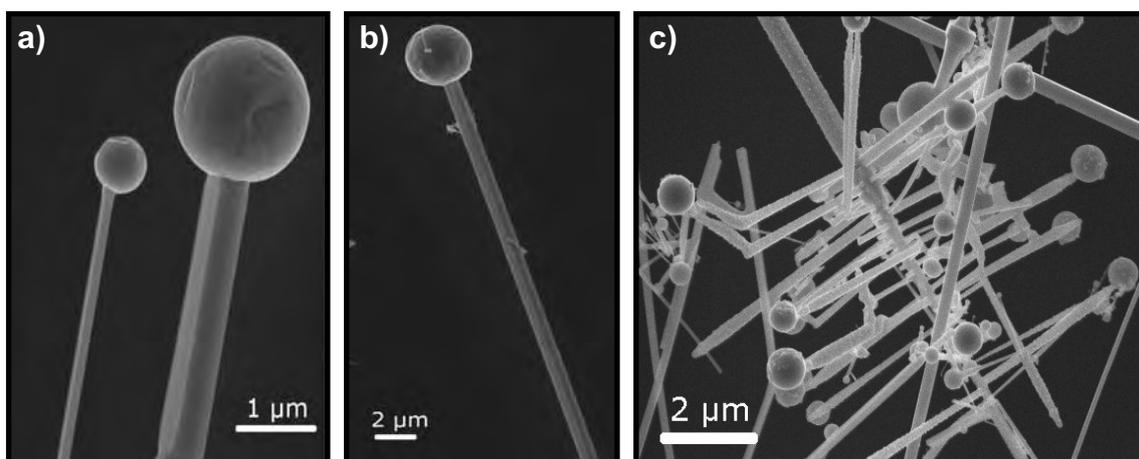


Figura 49: a-b-c) Imagens de MEV ilustrando nanofitas obtidas na síntese com 90 minutos de patamar.

A Figura 50 ilustra o histograma de distribuição de larguras referente à síntese com patamar de 90 minutos. Pelo histograma observa-se que existe uma distribuição de larguras monomodal centrada no intervalo entre aproximadamente 75 e 100 nm. De uma maneira geral analisando o histograma observa-se que a grande maioria das nanoestrutura obtidas nessa síntese apresentam intervalos de larguras entre 50 e 125 nm.

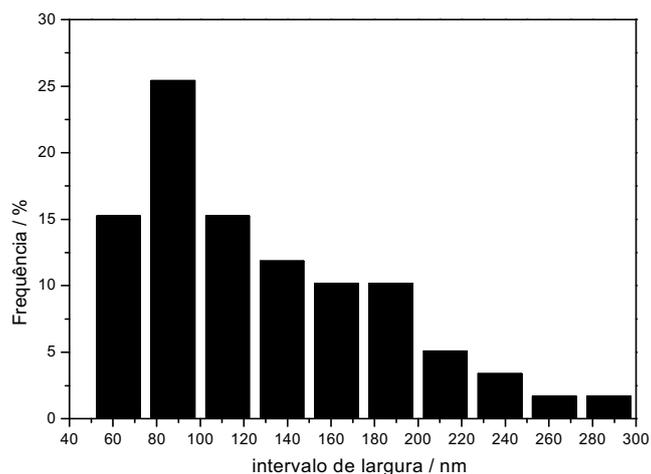


Figura 50: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com 90 minutos de patamar.

Tempo de 75 minutos

A síntese realizada utilizando o sistema 1 como material de partida, com tempo de patamar de 75 minutos apresentou-se novamente homogênea com as fases do In_2O_3 e do $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$ em destaque, como pode ser observado pelo DRX na Figura 44d. Essa síntese também apresentou alguns picos de estanho metálico, mas esses são pequenos quando comparados aos outros picos obtidos e, por isso, o material continua com sua homogeneidade. Como foi dito anteriormente os picos metálicos, tanto de estanho quanto da liga índio-estanho, são referentes às partículas metálicas responsáveis pelo mecanismo de crescimento VLS que formam as nanoestruturas de ITO.

A porcentagem de SnO_2 e In_2O_3 evaporado na síntese com patamar de 75 minutos foi de 59,4% e 51,95%, respectivamente. Para comparação, esses valores estarão presentes em um gráfico no final da apresentação de todas as sínteses com variação de tempo de patamar.

A imagem de MEV apresentada na Figura 51 ilustra nanofitas obtidas através da realização da síntese com patamar de 75 minutos. A Figura 51a ilustra uma nanofita com uma esfera em sua extremidade onde é observada homogeneidade e superfície lisa ao longo do comprimento da nanofita. Na Figura 51b observa-se o crescimento de dendrites, sendo que essas cresceram ao longo do eixo axial de uma nanofita que serviu como substrato para que as partículas catalisadoras metálicas se depusessem e dessem início ao

crescimento das dendrites através também do mecanismo VLS auto-catalítico. É também fácil observar que essas dendrites também crescem na fase do In_2O_3 , visto que sua seção transversal também é quadrada.

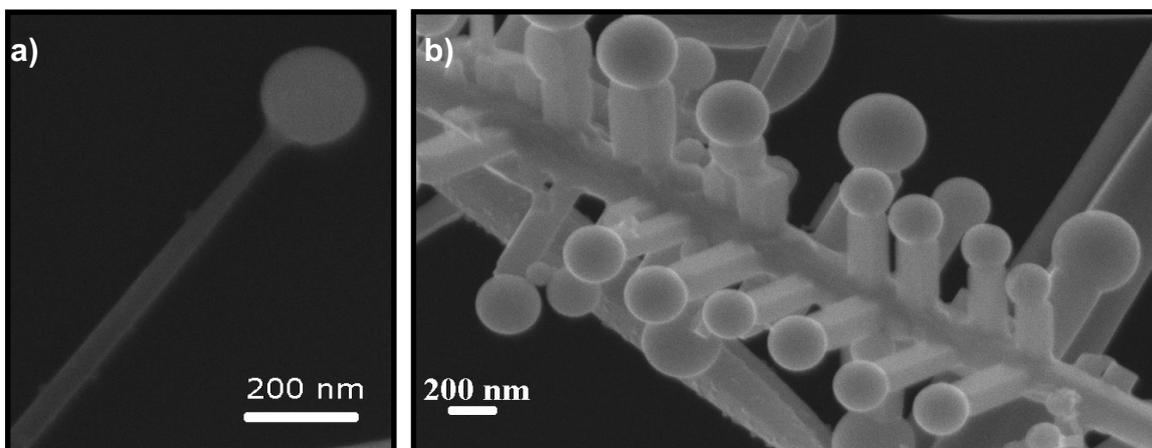


Figura 51: a-b) Imagens de MEV das nanoestruturas obtidas na síntese com patamar de 75 minutos.

A Figura 52 ilustra um histograma de distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas através da síntese de patamar de 75 minutos. Pelo histograma é observado que as nanoestruturas obtidas através dessa síntese possui uma distribuição de larguras monomodal centrada entre o intervalo de aproximadamente 75 e 100 nm. A maioria das nanoestruturas obtidas possui distribuição de larguras entre o intervalo de 50 e 130 nm.

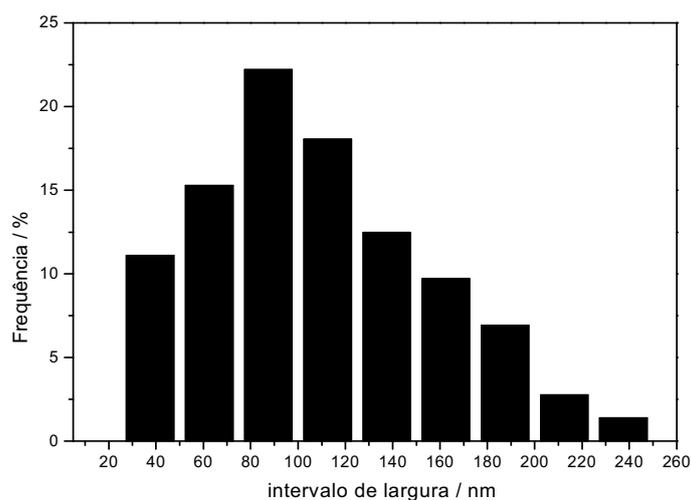


Figura 52: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com tempo de patamar de 75 minutos.

A Figura 53 ilustra a caracterização elétrica do sistema sintetizado com tempo de patamar de 75 minutos. Podemos observar que a voltagem cresce linearmente com a corrente, através desse comportamento conclui-se que o material apresenta uma característica condutora. O gráfico nos fornece uma resistência de $8,37 \times 10^4 \Omega$, e sua condutividade está em torno de $10^4 (\Omega\text{m})^{-1}$. Sendo assim é possível observar que o tempo de síntese não influencia na condutividade, visto que o sistema 1 realizado com tempo de 120 minutos apresentou-se também condutor.

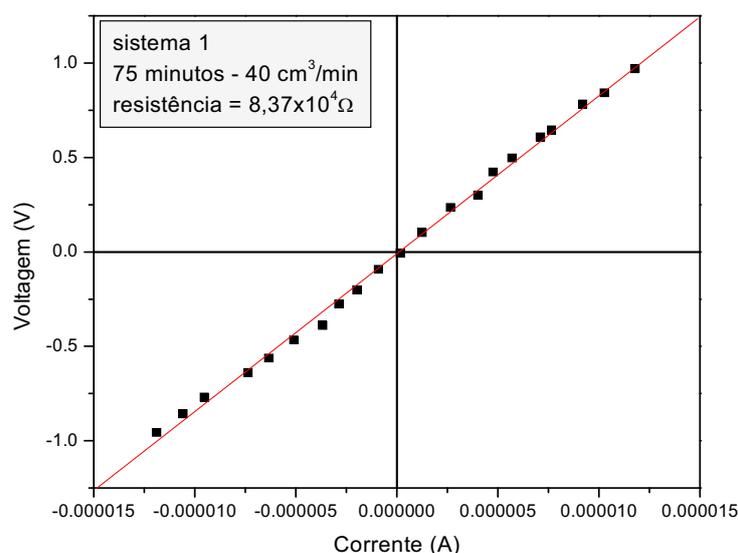


Figura 53: Gráfico de voltagem x corrente da amostra referente a síntese com 75 minutos de patamar.

Tempo de 60 minutos

A síntese realizada utilizando o sistema 1 com tempo de patamar de 60 minutos apresentou em seu DRX somente as fases do In_2O_3 e do $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$, como ilustrado na Figura 44e. Sendo assim, como já era esperado, sua homogeneidade não foi alterada pelo tempo. O fato das sínteses apresentarem sempre as fases do In_2O_3 e do $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$ é devido a primeira ser a fase em que as nanoestruturas crescem e a segunda ser referente as partículas catalisadoras contidas nas extremidades das nanofitas e das dendrites, sendo essas partículas responsáveis pelo mecanismo de crescimento. A medida que o tempo de patamar está diminuindo continua-se a observar pelos DRX que as fases indexadas não mudam. Isso mostra que o tempo de patamar é um

parâmetro que ao ser variado não influencia na estequiometria e, portanto, na homogeneidade das nanoestruturas obtidas, mas influencia seus rendimentos.

A quantidade de SnO_2 e In_2O_3 evaporado durante a síntese de patamar de 60 minutos foi, respectivamente, 58,26% e 51,18%, sendo que esses valores serão representados em um gráfico no final para efeito de comparação dos rendimentos das sínteses.

A Figura 54 ilustra imagens de MEV onde é observado materiais nanoestruturados obtidos através da realização da síntese com patamar de 60 minutos. É observada na Figura 54a uma nanofita de superfície lisa e largura homogênea ao longo de seu comprimento que possui uma esfera em sua extremidade, sendo que essa é a responsável pelo seu crescimento, visto que nanoestruturas de ITO crescem através do mecanismo VLS auto-catalítico. A Figura 54b ilustra uma imagem de MEV onde é possível observar nanofitas ligadas a uma nanoestrutura de tamanho com centenas de micra, assim pode-se ter uma idéia do quanto uma nanoestrutura pode crescer.

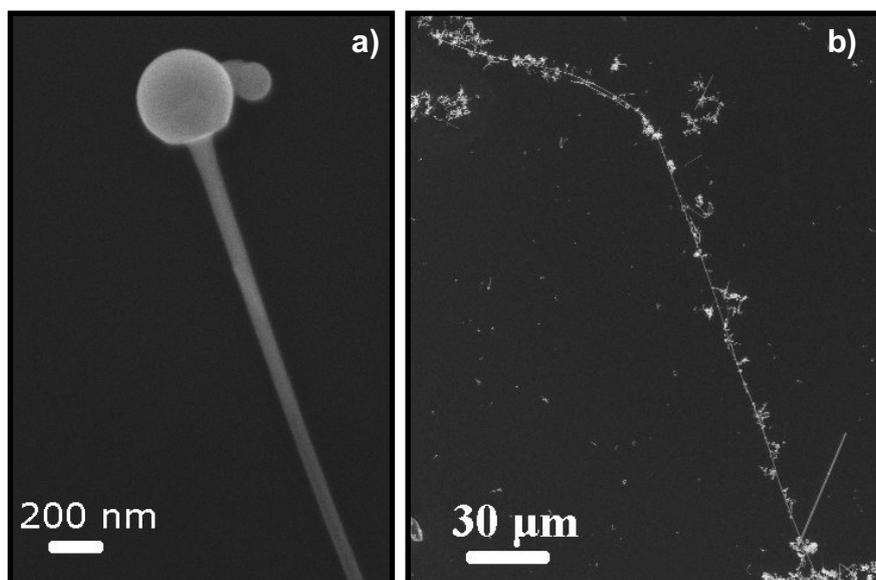


Figura 54: a-b) Imagens de MEV das nanoestruturas obtidas na síntese com tempo de patamar de 60 minutos.

A Figura 55 ilustra imagens de MET de nanofitas obtidas na síntese com tempo de patamar de 60 minutos. Assim como no MEV, observa-se uma nanofita que mantém sua largura uniforme ao longo do seu eixo de crescimento e que possui esfera em sua extremidade. A Figura 55b ilustra uma imagem de

HRTEM da nanofita ao lado, sendo que através dela observa-se que a nanofita obtida nessa síntese é monocristalina e sem defeitos. A distância interplanar de 0,25 nm observado na figura é referente ao plano (400) da estrutura cúbica do In_2O_3 , o que condiz com a orientação preferencial nesses planos observada também no DRX.

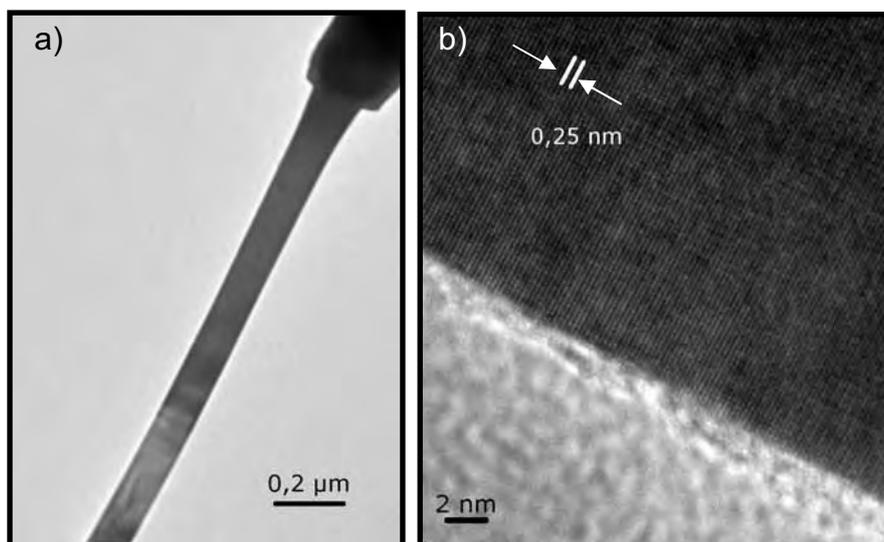


Figura 55: a-b) Imagens de MET e de HRTEM de uma nanofita da síntese de 60 minutos de patamar.

A Figura 56 ilustra o histograma de distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas através da realização da síntese com patamar de 60 minutos. A distribuição de larguras monomodal dessas nanoestruturas está centrada no intervalo entre aproximadamente 50 e 75 nm. Pelo histograma observa-se que a grande parte dessas nanoestruturas possui intervalos de larguras centrados entre 20 e 120 nm, sendo esse intervalo referente a materiais nanoestruturados.

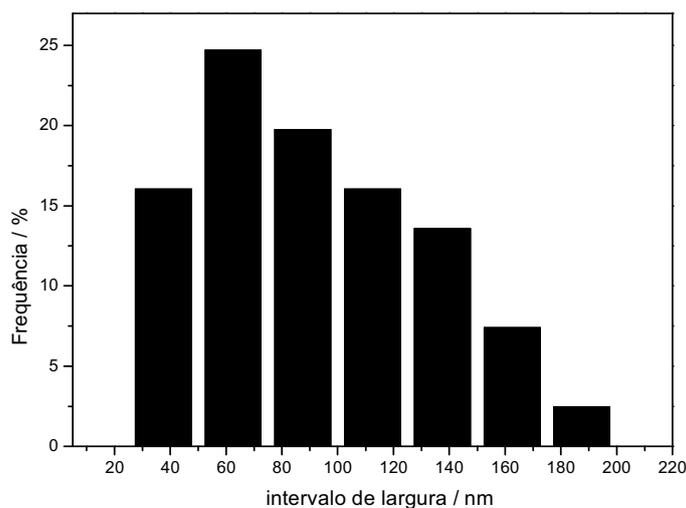


Figura 56: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com patamar de 60 minutos.

A figura 57 ilustra um gráfico de voltagem x corrente do material obtido com tempo de patamar de 60 minutos. A Figura apresenta pontos dispersos com uma tendência de crescimento linear, como pode ser observado pelo ajuste da reta com os pontos experimentais. O gráfico fornece uma resistência de $12,4 \times 10^4 \Omega$, estando, portanto, sua condutividade em torno de $10^4 (\Omega\text{m})^{-1}$. O crescimento linear da corrente em função da tensão aplicada juntamente com o valor da condutividade obtida são característicos de materiais condutores. Novamente vemos que o tempo de síntese não influenciou na condutividade do material obtido, visto que as síntese com 120 minutos e 60 minutos de patamar também se apresetaram condutoras.

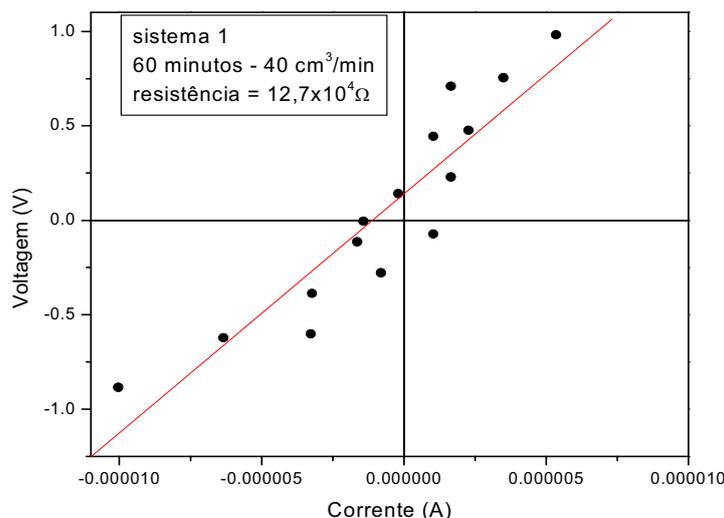


Figura 57: Gráfico de tensão x corrente da nanoestrutura obtida na síntese com patamar de 60 minutos.

Tempo de 45 minutos

A síntese de mesma proporção do sistema 1 com tempo de patamar de 45 minutos apresentou no DRX da Figura 44f somente as fases do In_2O_3 e $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$, como já esperado, visto que novamente variou-se somente o tempo de síntese e esse parece não alterar na homogeneidade do material. Essas duas fases estão sempre presentes devido o óxido ser referente a fase em que as nanoestruturas crescem e a liga metálica ser referente a partícula catalisadora responsável pelo mecanismo de crescimento, o VLS auto-catalítico.

A porcentagem de SnO_2 e In_2O_3 evaporados durante a síntese com tempo de patamar de 45 minutos são, respectivamente, 33,21% e 49,55%. Esses valores serão apresentados em um gráfico no final para efeitos de comparação.

A Figura 58 ilustra imagens de MEV da síntese com tempo de patamar de 45 minutos. Observa-se que o material é composto por nanofitas que em geral são uniformes, possuindo larguras homogêneas e superfícies lisas e larguras que não variam ao longo de seus comprimentos. É importante novamente ressaltar a presença de esferas nas extremidades das nanofitas, devido o mecanismo de crescimento ser o VLS. Algumas nanofitas servem

como substratos para a deposição de partículas catalisadoras metálicas sendo que são essas também que dão origem a formação das dendrites no eixo axial da nanofita.

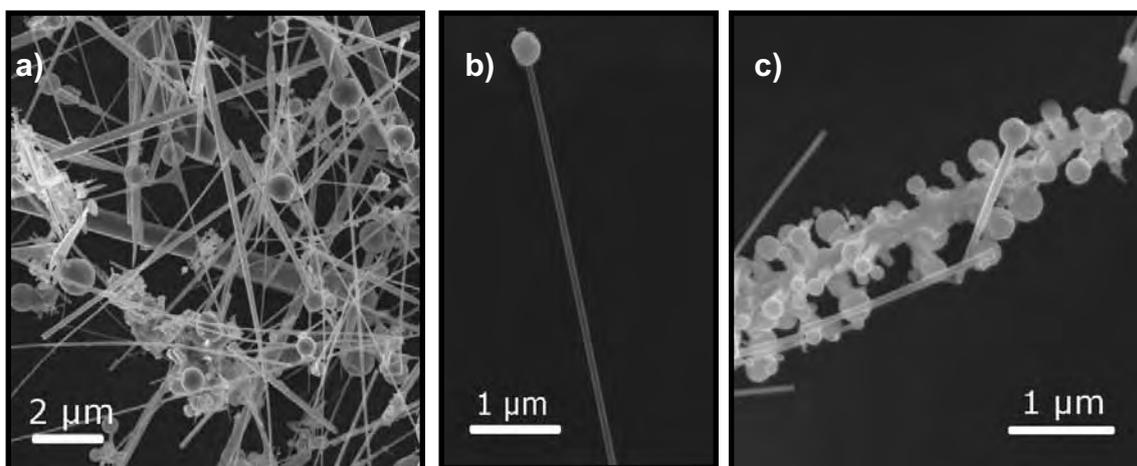


Figura 58: a-b-c) Imagens de MEV das nanoestruturas obtidas na síntese com patamar de 45 minutos.

A Figura 59 ilustra o histograma de distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com 45 minutos de patamar. Pela Figura observa-se que existe uma distribuição de larguras monomodal centrada no intervalo entre 75 e 100 nm e que a grande maioria das nanoestruturas dessa síntese possui distribuição de largura entre 50 e 125 nm.

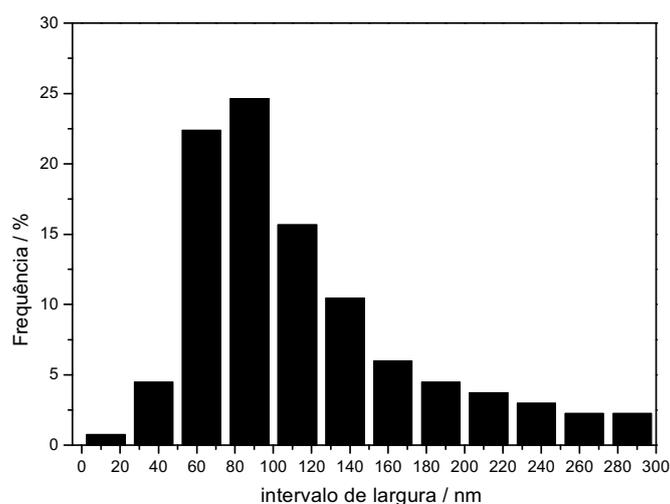


Figura 59: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas da síntese com patamar de 45 minutos.

Tempo de 30 minutos

A síntese com tempo de patamar de 30 minutos novamente apresentou somente as fases do In_2O_3 e $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$, que correspondem a fase em que as nanofitas crescem e a fase a qual pertence as partículas responsáveis pelo crescimento das nanoestruturas de ITO, respectivamente, como pode ser visto no DRX na Figura 44g. Como a variação do tempo não influencia na homogeneidade, o DRX apresentou novamente nanoestruturas homogêneas.

A porcentagem de SnO_2 e In_2O_3 evaporado durante a síntese foi, respectivamente, 38% e 46,8%. Esses valores serão novamente apresentados em um gráfico para efeito de comparação de rendimento.

A Figura 60 ilustra imagens de MEV da síntese com tempo de patamar de 30 minutos. Observa-se pelas imagens de MEV que o material obtido é composto de nanofitas que não possuem grande variação em seus tamanhos, possuem larguras homogêneas e superfícies lisas ao longo de seus comprimentos. Pelas imagens observa-se a presença das esferas metálicas, que são as responsáveis pelo mecanismo de crescimento das nanoestruturas, ou seja, o VLS auto-catalítico; e observa-se também a seção transversal quadrangular das nanofitas de ITO.

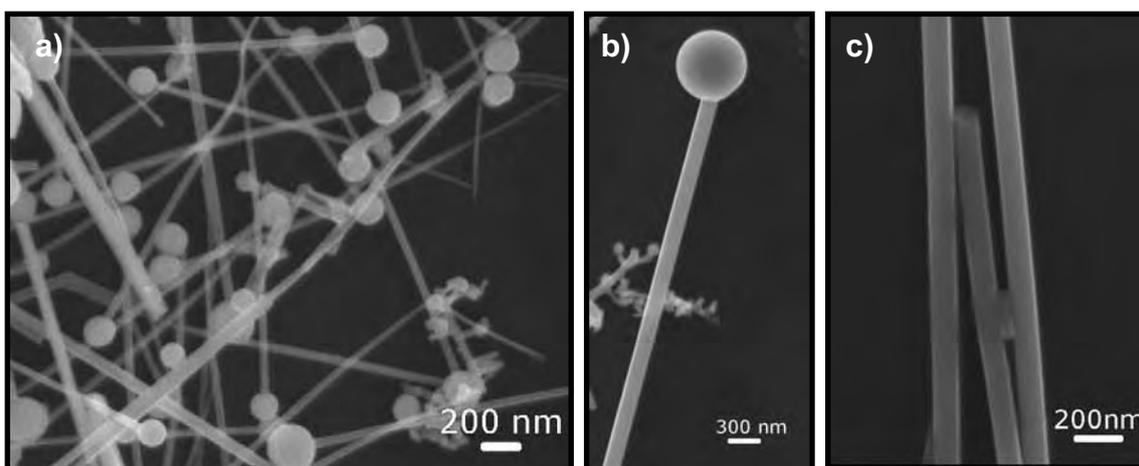


Figura 60: a-b-c) Imagens de MEV das nanoestruturas obtidas na síntese com tempo de patamar de 30 minutos.

A Figura 61 ilustra o histograma de distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas através da síntese com tempo de patamar de 30

minutos. Pelo histograma é possível observar uma distribuição de larguras monomodal centrada no intervalo entre 50 e 75 nm. A grande maioria das nanoestruturas possui intervalo de largura entre 50 e 125 nm.

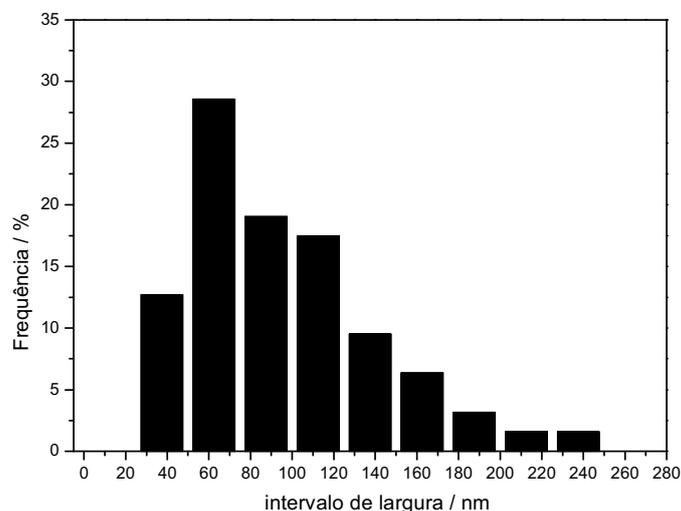


Figura 61: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese de 30 minutos.

Tempo de 15 minutos

A síntese com tempo de patamar de 15 minutos apresentou como nas outras sínteses somente as fases do In_2O_3 e $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$, como observado no DRX na Figura 44h. Apesar do tempo de patamar ser tão baixo quanto ao usado inicialmente nas sínteses, a homogeneidade do material obtido não foi alterada.

A porcentagem de SnO_2 e In_2O_3 evaporado durante a síntese é, respectivamente, de 29,9% e 39,8%. Sendo que esses valores serão apresentados em um gráfico para efeito de comparação. Essa baixa quantidade de material de partida evaporado foi visivelmente observada na pouca quantidade de nanoestruturas formadas na parede do tubo após a síntese.

A Figura 62 ilustra imagens de MEV da síntese realizada com 15 minutos de patamar. As nanofitas se apresentaram de maneira geral homogênea ao longo de seus comprimentos, e tanto elas quanto as dendrites apresentam esferas em suas extremidades devido o mecanismo de

crescimento ser o VLS auto-catalítico. Observa-se pelas imagens que existe uma grande quantidade de partículas no eixo das nanofitas, sendo que essas partículas são as esferas metálicas da liga Índio-estanho que dariam início a formação das dendrites, sendo que essas muitas vezes não se formaram pelo tempo de síntese ter sido baixo.

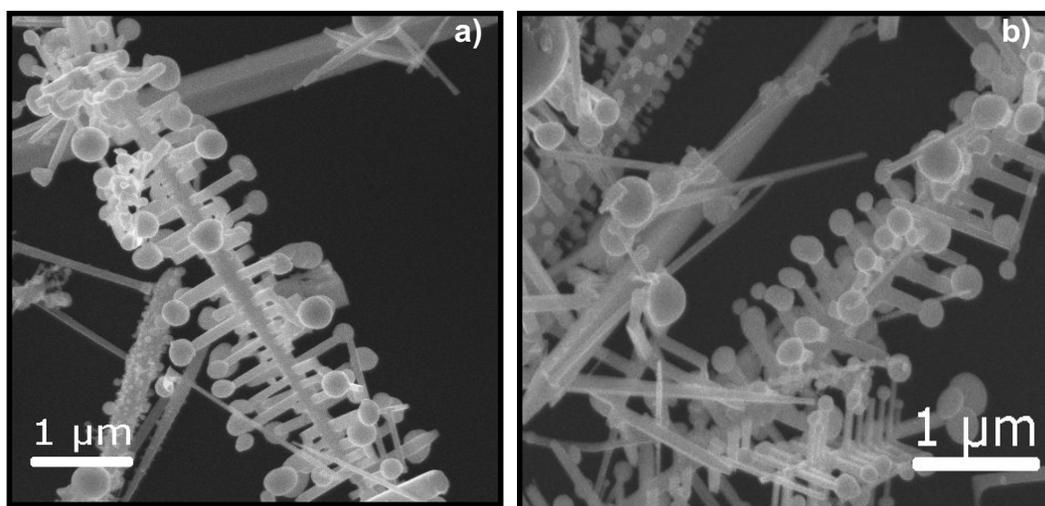


Figura 62: a-b) Imagens de MEV das nanoestruturas obtidas na síntese com tempo de patamar de 15 minutos.

A Figura 63 ilustra um histograma de distribuição de larguras referente a síntese realizada com patamar de 15 minutos. Pelo histograma observa-se uma distribuição de largura monomodal centrada no intervalo entre 75 e 100 nm. A maior parte das larguras das nanofitas está distribuída entre o intervalo de 50 e 125 nm.

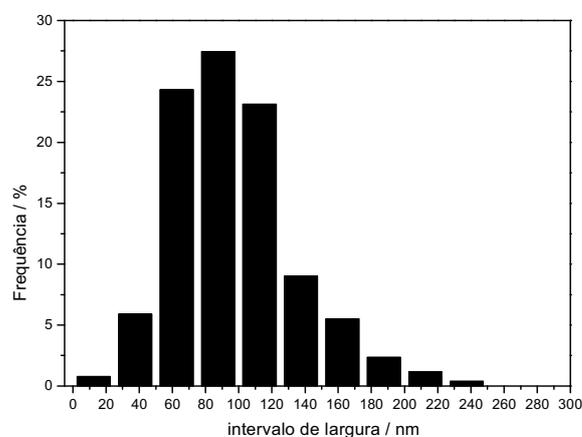


Figura 63: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com tempo de patamar de 15 minutos.

Após a realização de todas as sínteses com variação de tempo observamos que o tempo realmente não influencia na homogeneidade e nas fases encontradas no DRX, visto que todos os DRX apresentaram somente as fases do In_2O_3 e do $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$, como observado na Figura 44. O que se observa é que somente a intensidade dos picos do DRX é que varia, por exemplo, em sínteses com menores tempos observamos que os picos da liga estanho-índio se apresentam mais intensos e os do In_2O_3 menos intensos, visto que em baixos tempos as partículas catalisadoras responsáveis pelo crescimento VLS não consegue adsorver grande quantidade de vapores para a formação das nanofitas.

Observou-se também que o tempo não influenciou significativamente na distribuição de larguras das nanoestruturas, sendo que em todas as sínteses a grande maioria apresentou larguras menores que 150 nm, sendo isso característico de materiais nanoestruturados.

Pela Tabela 1 e o gráfico ilustrado na Figura 64 se observa que a porcentagem de material evaporado varia em função da variação do tempo. O SnO_2 precisa de um maior tempo para ter uma boa evaporação enquanto o In_2O_3 necessita de menos tempo. O estanho tem sua porcentagem variada em até mais que 30% enquanto o índio varia em média 10% com a variação do tempo.

Em tempos médios, como de 90, 75 e 60 minutos, a porcentagem de estanho e índio evaporado em cada tempo é praticamente a mesma. Sendo que 75 e 60 minutos são os tempos em que mais se evapora tanto o estanho quanto o índio, o que foi assumido como um maior rendimento da síntese, pois quando mais material evapora mais nanoestruturas devem ser formadas. Em tempos muito baixos observa-se que a porcentagem de evaporação de estanho é muito baixa, isso pode ser explicado pela formação de nanoestruturas na barquinha de estanho e, portanto na realidade a massa medida não é somente do estanho restante.

Como o objetivo dessa segunda parte do trabalho é obter materiais nanoestruturados homogêneos, com bom rendimento e em um menor tempo de síntese, conclui-se que o melhor tempo para a realização das sínteses pode

ser tanto o de 75 quanto o de 60 minutos, mas por uma questão de economia escolheu-se o tempo de 60 minutos para dar continuidade aos estudos.

Tabela 2: Porcentagem de evaporação do SnO_2 e do In_2O_3 em variados tempos.

	% SnO_2	% In_2O_3
120 min	63,87	38,60
105 min	54,00	42,83
90 min	48,60	48,15
75 min	59,40	51,95
60 min	58,26	51,18
45 min	33,21	49,55
30 min	38,00	46,80
15 min	29,90	39,80

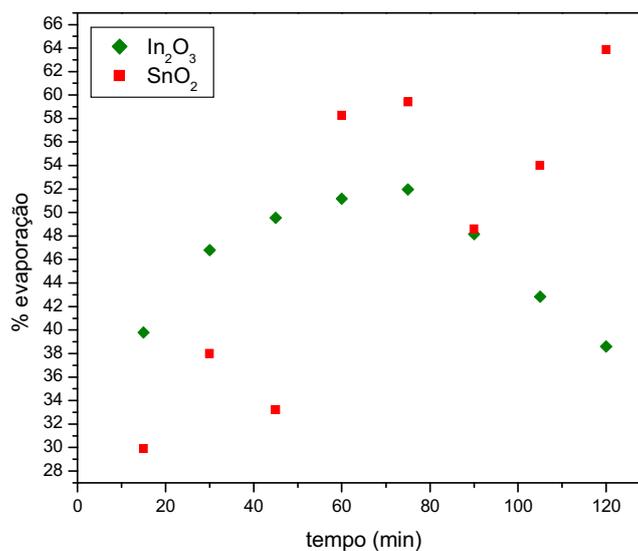


Figura 64: Gráfico da porcentagem de evaporação x tempo de patamar das sínteses.

4.3 Variação da vazão do fluxo de nitrogênio usado durante as sínteses.

Após a realização das duas primeiras etapas do estudo, obteve-se que a síntese mais homogênea foi a do sistema 1 [SnO_2 :C (1:1) e In_2O_3 :C (1:1)] e o

menor tempo de patamar de síntese utilizado sem perder o rendimento de síntese foi o tempo de 60 minutos.

Portanto, para a continuidade do trabalho foram utilizadas as concentrações do sistema 1 e o tempo de patamar de 60 minutos, visto que esse não influenciou nos resultados encontrados, mas somente na economia de tempo de síntese.

As vazões de fluxo de nitrogênio foram variadas com o objetivo de se verificar a influência deste parâmetro no tamanho e morfologia dos materiais sintetizados, e também no rendimento de síntese. A importância disso está no controle da forma e do tamanho dos materiais formados, e na economia de gás nitrogênio que se pode ter em sínteses com menores vazões, desde que a menor vazão escolhida não diminua a quantidade de material evaporado, assim não prejudicando no rendimento das sínteses.

As vazões de fluxo de nitrogênio utilizadas nas sínteses para o estudo foram as seguintes: 160, 120, 80, 60, 40 e 20 cm³/minuto. A Figura 65 ilustra a sobreposição de todos os difratogramas de raios X das sínteses com variação de fluxo. Assim como nos DRX das sínteses com variação de tempo, observa-se que todos os DRX das sínteses com variação de fluxo apresentaram-se, de maneira geral, iguais. Os picos que aparecem no DRX são referentes as fases In₂O₃, In_{0,2}Sn_{0,8} e Al, sendo que esta última aparece devido ao porta-amostra utilizado durante a análise no DRX. Abaixo as sínteses realizadas com variação da vazão do fluxo de nitrogênio são mais bem detalhadas.

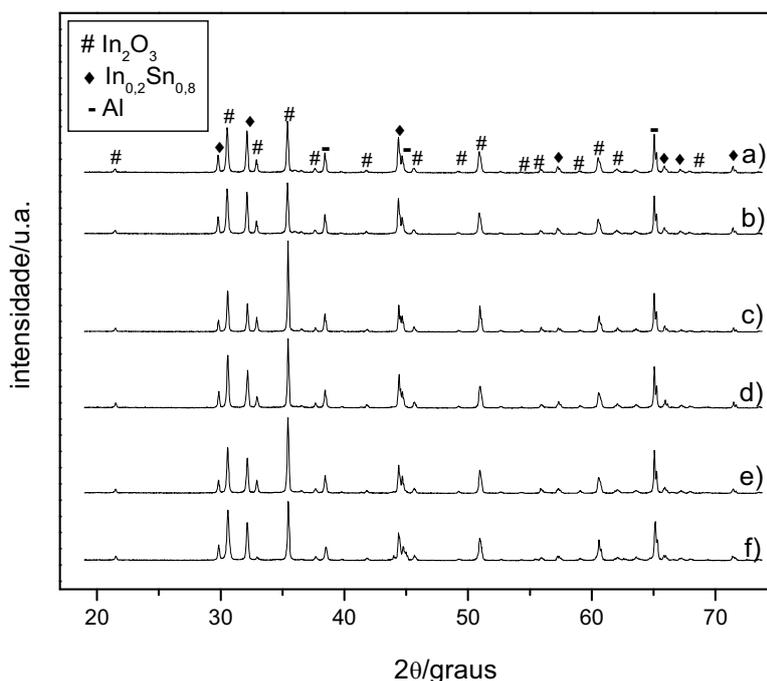


Figura 65: Difratogramas de raios X das sínteses referentes as seguintes vazões de fluxo de nitrogênio: a) 160 cm³/minutos, b) 120 cm³/minutos, c) 80 cm³/minutos, d) 60 cm³/minutos, e) 40 cm³/minutos, f) 20 cm³/minutos.

Fluxo de 160 cm³/ minuto

A síntese com fluxo de nitrogênio de 160 cm³/minuto apresentou as mesmas fases no difratograma de raio X que as sínteses com variação de tempo, ou seja, as fases do In₂O₃ e do In_{0,2}Sn_{0,8}, como pode ser visto na Figura 65a. A orientação preferencial das nanoestruturas de ITO que está na fase do óxido de índio também é observada na Figura 65a. Sendo que a variação do fluxo não influenciou a fase no material obtido no final da síntese, pode-se afirmar, portanto, que o In₂O₃ é referente a fase que as nanoestruturas crescem e a liga metálica In_{0,2}Sn_{0,8} é referente a esfera metálica responsável pelo crescimento VLS das nanoestruturas de ITO.

A porcentagem do SnO₂ e do In₂O₃ evaporado durante a síntese com fluxo de 160 cm³/min é de 40,29% e 55,81%, respectivamente. Sendo que a variação do fluxo de nitrogênio influencia somente no rendimento da síntese, esses valores serão discutidos em um gráfico.

A Figura 66 ilustra imagens de MEV das nanoestruturas obtidas na realização da síntese com fluxo de nitrogênio de $160 \text{ cm}^3/\text{min}$. Observa-se a presença de nanofitas homogêneas, de superfícies lisas e largas que não variam ao longo do seu comprimento. O material obtido também apresentou dendrites, com esferas nas extremidades, crescidas no eixo das nanofitas. O fato das nanofitas e das dendrites apresentarem esferas nas extremidades é pelo fato de que o mecanismo de crescimento de nanoestruturas de ITO é o VLS auto-catalítico, devido as esferas metálicas serem originadas do material de partida. O DRX comprova a presença de esferas metálicas com os picos da liga índio-estanho. Pela Figura 66b é possível observar que uma nanofita pode crescer em tamanhos micrométricos, visto que a figura apresenta uma grande nanofita.

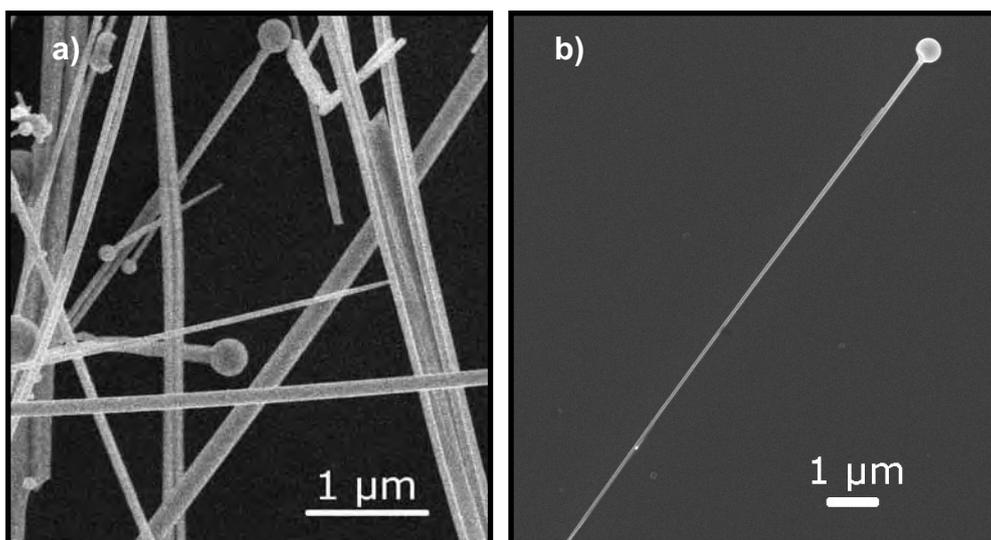


Figura 66: a-b) Imagens de MEV das nanoestruturas obtidas na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de $160 \text{ cm}^3/\text{min}$.

A Figura 67 ilustra um histograma de distribuição de larguras das nanofitas crescidas em síntese com fluxo de $160 \text{ cm}^3/\text{min}$. Observa-se no histograma uma distribuição unimodal centrada no intervalo entre 75 e 100 nm, e a maior parte das nanoestruturas obtidas nessa síntese apresentou larguras até 125 nm.

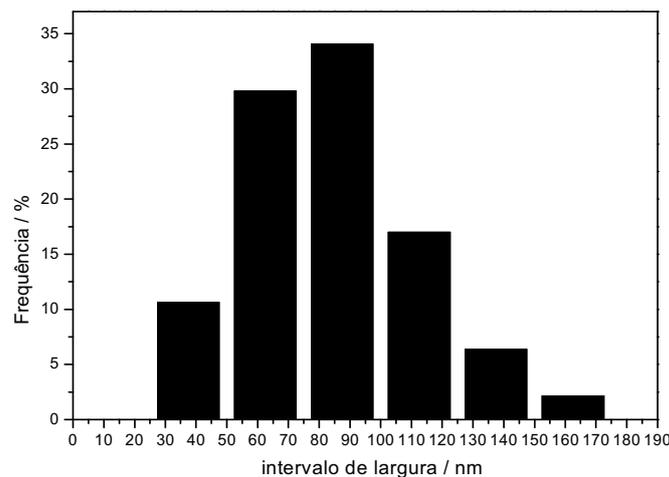


Figura 67: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de 160 cm³/min.

Fluxo de 120 cm³/minuto

Como já esperado, a repetição da síntese do sistema 1 com patamar de 60 minutos e vazão de fluxo de nitrogênio de 120 cm³/min apresentou no DRX as mesmas fases apresentadas nas síntese com variação de tempo e na síntese com variação de fluxo anterior, como observado na Figura 65b. Logo pela comparação da curva 65b e da curva 65a na figura acima se conclui que a síntese também apresentou somente as fases do In₂O₃ e In_{0,2}Sn_{0,8}, sendo uma referente à fase de crescimento das nanoestruturas e a outra às esferas metálicas responsáveis pelo mecanismo de crescimento, respectivamente. A variação de fluxo de 160 cm³/min para 120 cm³/min não apresentou grandes variações visíveis, até mesmo a intensidade relativa dos picos no difratograma variou muito pouco.

Quanto a porcentagem de evaporação, essa variou um pouco, sendo que o SnO₂ evaporou 48,5% e o In₂O₃ evaporou 64,1% das suas massas de partida. Esses valores serão representados ainda em um gráfico para efeito de comparação.

A Figura 68 ilustra imagens de MEV das nanofitas obtidas através da síntese com fluxo de nitrogênio de 120 cm³/min. Novamente observa-se a presença de nanofitas e esferas metálicas no eixo dessas nanofitas das quais se originam as dendrites. É interessante notar na Figura 68a que a fita está coberta por pequenas partículas, que tudo indica ser o metal do estágio inicial

de crescimento das dendrites. As esferas metálicas, como nas outras sínteses, provavelmente são formadas pela liga metálica de índio-estanho apresentada no DRX, e são elas as responsáveis pelo mecanismo de crescimento das nanoestruturas de ITO. Como foi observado nos difratogramas de todas as sínteses com proporções iguais ao sistema 1, as nanofitas de ITO crescem na fase do In_2O_3 , e pela Figura 68b é possível observar sua estrutura cristalina cúbica que é referente ao óxido de índio presente no difratograma.

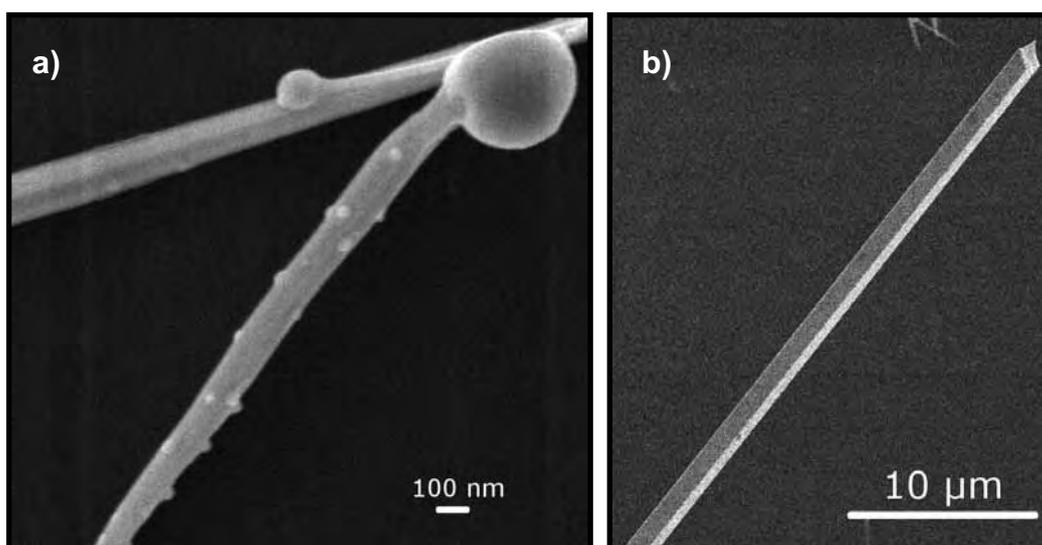


Figura 68: a-b) Imagens de MEV das nanoestruturas obtidas na síntese com vazão do fluxo de nitrogênio de $120 \text{ cm}^3/\text{min}$.

A Figura 69 ilustra um histograma de distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com fluxo de $120 \text{ cm}^3/\text{min}$. O histograma dessas nanoestruturas apresenta uma distribuição monomodal de larguras centrada no intervalo entre 75 e 100 nm, sendo que a maioria das nanoestruturas obtidas nessa síntese possui largura menor que 150 nm.

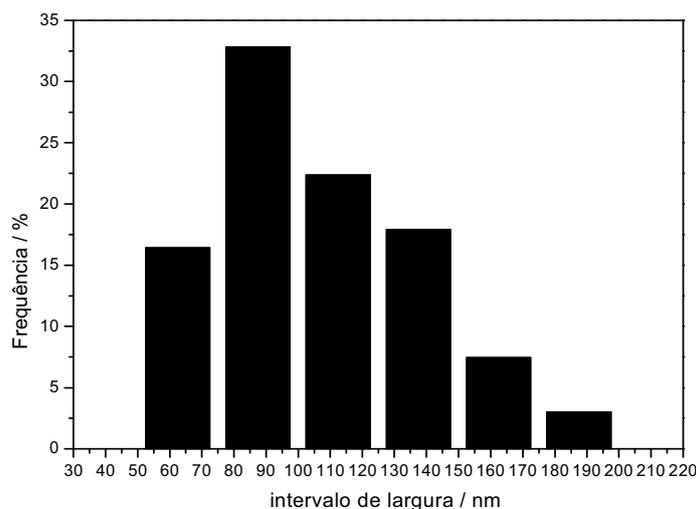


Figura 69: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de $120 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Fluxo de $80 \text{ cm}^3/\text{minuto}$

A síntese realizada com fluxo de nitrogênio de $80 \text{ cm}^3/\text{min}$ apresentou-se homogênea igualmente as outras sínteses com variação de tempo e fluxo, como pode ser observado na Figura 65c. Os picos presentes no difratograma de raios X novamente foi do In_2O_3 e do $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$, presente na nanofita e na esfera metálica, respectivamente. Observa-se até então que as nanofitas obtidas continuam tendo orientação preferencial na fase do óxido.

A porcentagem de SnO_2 e In_2O_3 evaporado foi, respectivamente, 45,26% e 61%, sendo que esses valores estarão presentes em um gráfico para comparação.

A Figura 70 ilustra imagens de MEV das nanofitas obtidas na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de $80 \text{ cm}^3/\text{min}$. Na Figura 70a observa-se a seção transversal quadrada da nanofita de ITO, condizendo com o DRX que mostra que as nanoestruturas crescem na fase cúbica do In_2O_3 . Em 70b observamos dendrites crescidas no eixo de uma nanofita. As dendrites e as nanofitas obtidas nessa síntese apresentam também esferas nas extremidades, isso devido ambas crescerem através do mecanismo VLS autocatalítico. A Figura 70c ilustra uma nanofita com tamanho em torno de $10 \mu\text{m}$.

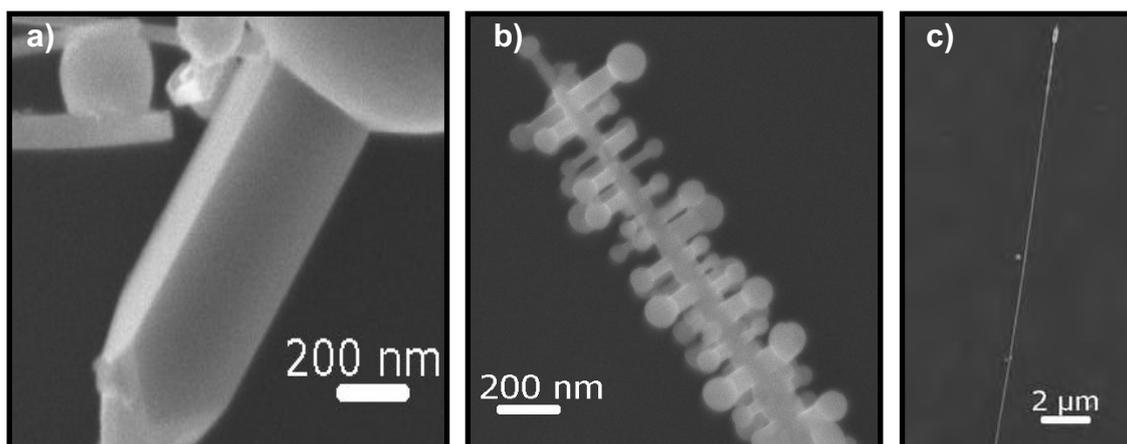


Figura 70: a-b-c) Imagens de MEV de nanoestruturas obtidas na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de $80 \text{ cm}^3/\text{min}$.

A Figura 71 ilustra imagens de MET de uma nanofita obtida através da síntese com tempo de patamar de $80 \text{ cm}^3/\text{min}$. Pela Figura 71a observamos uma nanofita que possui largura homogênea que não varia ao longo de seu comprimento e que possui esfera em sua extremidade sendo essa responsável pelo mecanismo de crescimento das nanoestruturas de ITO. Na imagem de HRTEM da Figura 71b observa-se que a distância interplanar da direção de crescimento é relativa aos planos (200) do In_2O_3 . O fato dos difratogramas apresentar uma orientação preferencial para as nanofitas de ITO nos planos (400) é explicado pelos planos (200) e (400) pertencerem a mesma família de planos.

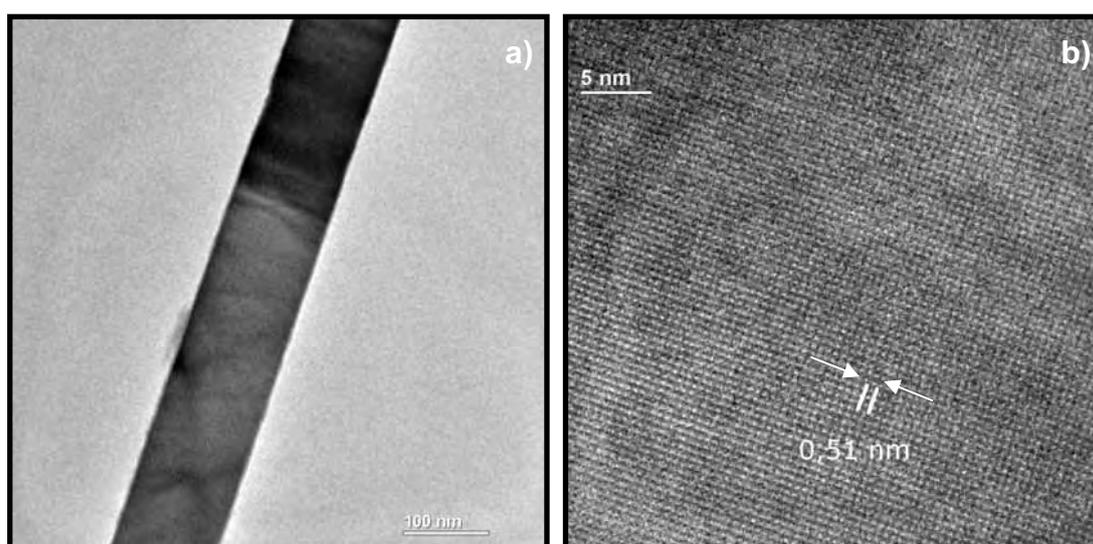


Figura 71: a) Imagem de MET de uma nanofita obtida na síntese com fluxo de $80 \text{ cm}^3/\text{min}$. b) Imagem de HRTEM da nanofita apresentada em 71a.

Através de análises por EDS realizadas nessa nanofita e na esfera que está presente em sua extremidade, foi constatado que a nanofita possui uma grande quantidade de índio em sua composição (In/Sn em porcentagem atômica de 89:11) enquanto que a esfera é constituída de uma liga metálica de índio-estanho rica em estanho (Sn/In em porcentagem atômica de 67:33). Essa análise confirma novamente que as nanofitas de ITO crescem através do mecanismo de crescimento VLS, sendo que esse é auto-catalítico pelas esferas metálicas serem originárias do material de partida.

A Figura 72 ilustra um histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas através da realização da síntese com fluxo de 80 cm^3/min . Observa-se pelo histograma uma distribuição monomodal de largura centrada no intervalo entre 100 e 125 nm, e que a grande maioria das nanoestruturas obtidas apresentam largura menor que 150 nm, o que é característico de materiais nanoestruturados.

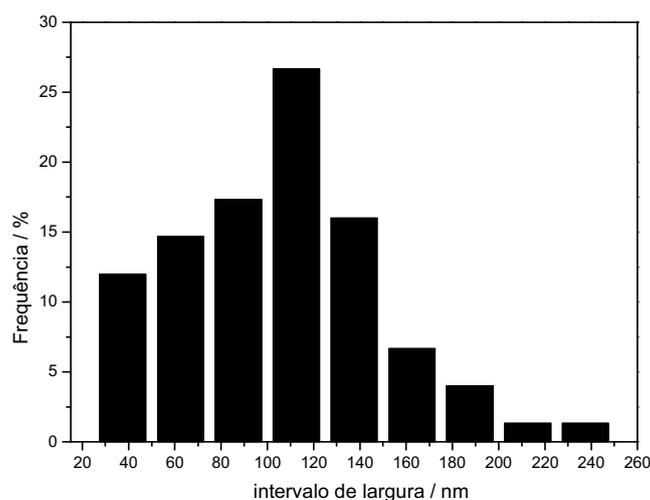


Figura 72: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de 80 cm^3/min .

A Figura 73 ilustra um gráfico de voltagem x corrente do material obtido através da síntese com porções de estanho, índio e carbono iguais ao sistema 1, com tempo de patamar de 60 minutos e vazão de fluxo de nitrogênio de 80 cm^3/min . Pela figura observa-se que a voltagem aumenta linearmente com o aumento da corrente, e portanto o material apresenta características condutora. O gráfico fornece uma resistência de $1,98 \times 10^2 \Omega$, e portanto tem

em média uma condutividade de $10^5 \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$. Vemos que a vazão do fluxo de nitrogênio não influenciou na condutividade do material obtido, visto que nas outras sínteses com proporções iguais ao sistema 1 também se apresentaram homogêneas e com valores próximos de condutividade.

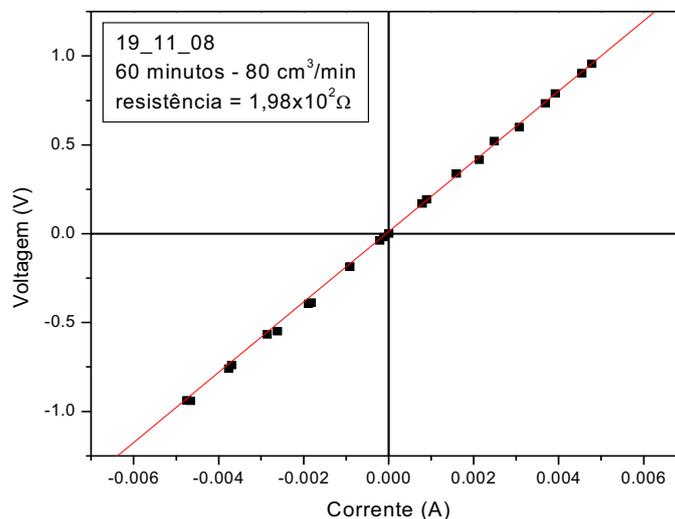


Figura 73: Gráfico da voltagem x corrente das nanoestruturas obtidas na síntese com fluxo de nitrogênio de $80 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Fluxo de $60 \text{ cm}^3/\text{minuto}$

O DRX do material obtido na síntese de 60 minutos com fluxo de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ não variou em nada dos anteriormente analisados, visto que apresentou somente as fases referentes às nanofitas e as esferas metálicas, ou seja, In_2O_3 e $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$, respectivamente, além de manter a orientação preferencial na fase do óxido, como pode ser observado na Figura 65d.

A porcentagem de evaporação na síntese com fluxo de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ foi de 43% para o SnO_2 e 59% para o In_2O_3 . Valores esses que serão apresentados em um gráfico para comparação.

A Figura 74 ilustra imagens de MEV da síntese com fluxo de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ onde se observa que o material é composto por nanofitas que em geral são uniformes ao longo de seus comprimentos, não possuindo variação de larguras. Observa-se que em todas essas nanofitas e nas dendrites existentes em algumas nanofitas existe a presença de esferas em suas extremidades. A

Figura 74b ilustra seção transversal quadrada de uma nanofita, o que condiz com a estrutura cristalina cúbica do In_2O_3 presente no DRX.

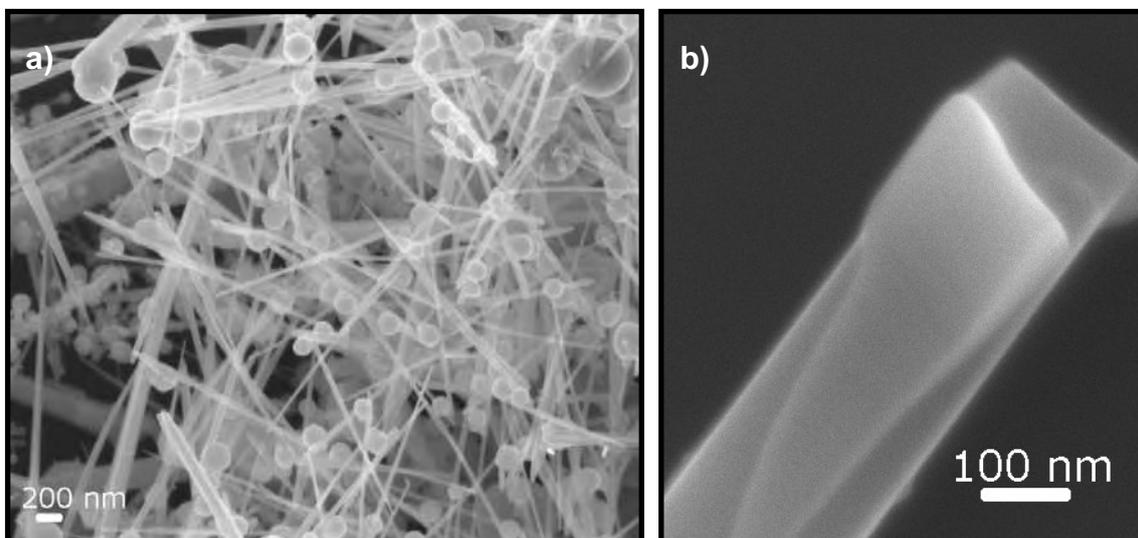


Figura 74: a-b) Imagens de MEV das nanoestruturas obtidas na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Análises EDS realizadas dessa síntese apresentou que as nanofitas são ricas em índio em sua composição (In/Sn em porcentagem atômica de 88:12) e que as esferas são ricas em estanho (Sn/In em porcentagem atômica de 65:35). Isso confirma o já observado em outras análises EDS, que as nanofitas crescem na fase do índio e que as esferas responsáveis pelo mecanismo de crescimento são formadas por uma liga metálica de índio-estanho, como observado também no DRX.

A Figura 75 ilustra uma imagem de MET e uma imagem de HRTEM de uma nanofita presente na síntese com fluxo de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$. Pela figura 75a observa-se uma nanofita homogênea e com largura que não varia ao longo do comprimento. A Figura 75b ilustra uma imagem de HRTEM da nanofita da Figura 75a, onde vemos que a mesma é monocristalina e possui distância interplanar de $0,51 \text{ nm}$ sendo esse valor relativo aos planos (200) do In_2O_3 . Os planos (200) e (400) pertencem à mesma família, portanto isso explica o fato de o DRX ter apresentado uma orientação preferencial nos planos (400).

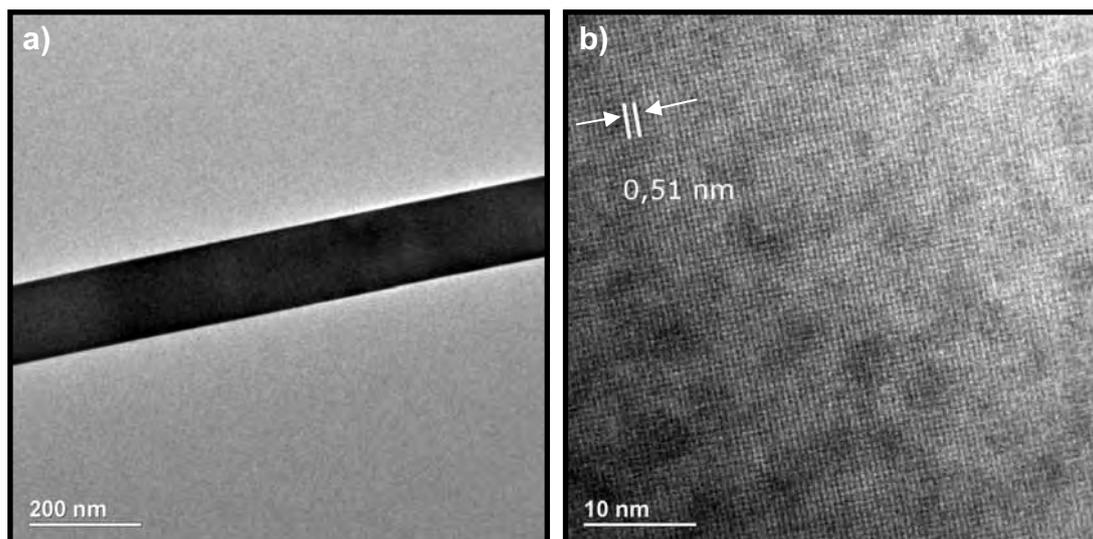


Figura 75: a) Imagem de MET de uma nanofita obtida na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$. b) Imagem de HRTEM da nanofita da figura 75a.

Pela Figura 76 que apresenta o histograma de distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com fluxo de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$, observa-se uma distribuição de largura monomodal centrada no intervalo entre 75 e 100 nm. Sendo que a grande parte das nanoestruturas obtidas apresenta largura menor que 150.

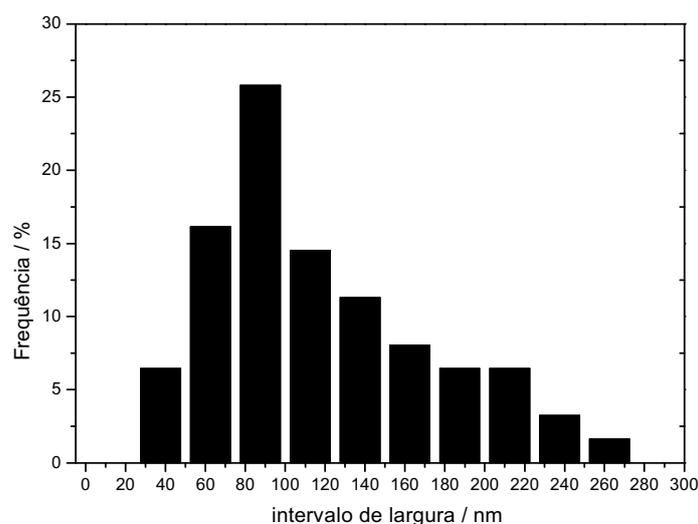


Figura 76: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Fluxo de 40 cm³/minuto

A síntese com concentração de índio, estanho e carbono idêntica ao sistema 1 realizada com tempo de patamar de 60 minutos e com vazão de fluxo de nitrogênio de 40 cm³/min já foi discutida na parte em que foi apresentada a variação de tempo de patamar, visto que foi usado fluxo de 40 cm³/min em todas as sínteses de variação de tempo.

Vale ressaltar que essa síntese apresentou as mesmas características no DRX que as outras sínteses que tiveram o fluxo variado, como é novamente apresentado na Figura 65e. Em geral estão presentes no material somente as fases do In₂O₃ e do In_{0,2}Sn_{0,8}, sendo a primeira referente a nanofita e a segunda fase referente as partículas catalisadoras que dão início ao crescimento das nanofitas.

A porcentagem de material evaporado durante a síntese foi 58,26% de SnO₂ e 51,18% de In₂O₃, sendo que esses valores serão novamente apresentados em um gráfico para a comparação entre as sínteses.

Fluxo de 20 cm³/minuto

Como pode ser observada pela Figura 65f, a síntese com patamar de 60 minutos e vazão de fluxo de nitrogênio de 20 cm³/min não apresentou diferenças nos picos de DRX comparadas às sínteses anteriores de mesma concentração e mesmo tempo de patamar. Portanto apresentou picos de In₂O₃ e In_{0,2}Sn_{0,8}, respectivamente, referentes as nanofitas e as esferas metálicas responsáveis pelo mecanismo de crescimento VLS auto-catalítico.

A síntese com vazão de fluxo de 20 cm³/min apresentou uma menor quantidade de material formado e, portanto a sua porcentagem de evaporação foi menor, 43,45% para o SnO₂ e 33,44% para o In₂O₃, valores esses que serão apresentados em um gráfico para comparação.

A Figura 77 ilustra imagens de MEV de nanoestruturas obtidas na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de 20 cm³/min. Pela figura observamos que a síntese formou nanoestruturas homogêneas e lisas ao longo de seus comprimentos. Observa-se a presença de dendrites no eixo de uma nanofita e vemos que tanto as dendrites quanto as nanofitas presentes nessa

síntese possuem esferas em suas extremidades, isso devido o mecanismo de crescimento ser o VLS.

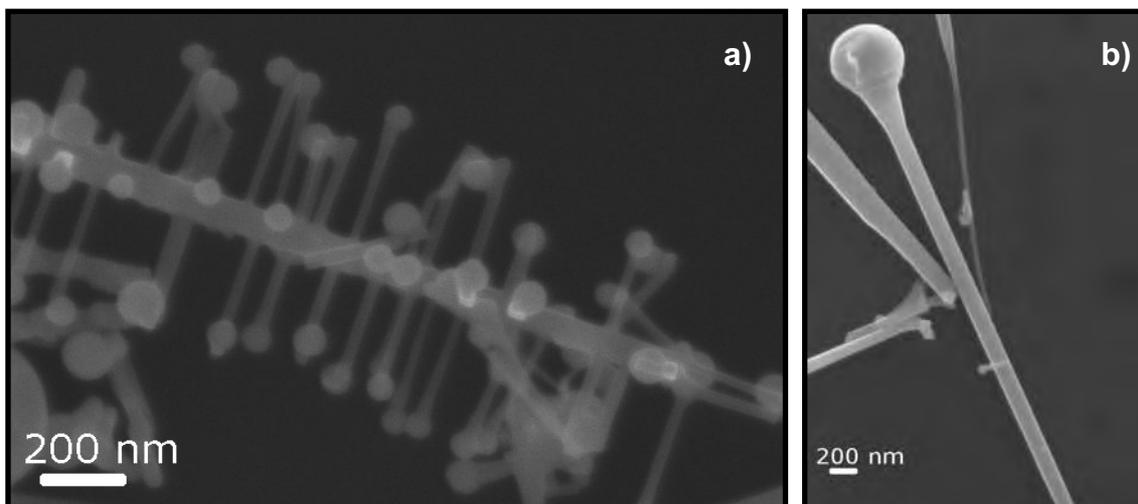


Figura 77: a-b) Imagem de MEV de nanoestruturas obtidas na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$.

A Figura 78 ilustra o histograma de distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas através da realização da síntese com fluxo de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$. Pelo histograma observa-se uma distribuição de largura monomodal centrada no intervalo entre 50 e 75 nm. As nanoestruturas obtidas nessa síntese de uma forma geral apresentam larguras menores que 125 nm.

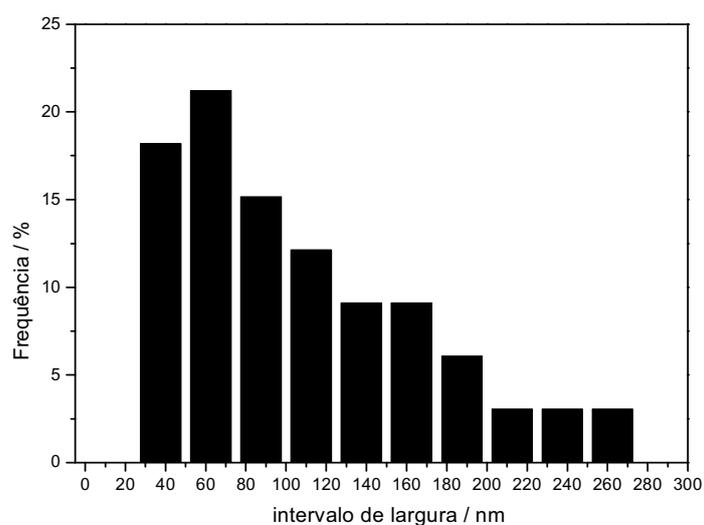


Figura 78: Histograma da distribuição de larguras das nanoestruturas obtidas na síntese com vazão de fluxo de nitrogênio de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Assim como nas sínteses realizadas com variação de tempo, as sínteses realizadas com variação de fluxo de nitrogênio tiveram todos seus difratogramas de raios X similares sendo que nem mesmo a intensidade dos picos variou significativamente. O fato dos DRX se apresentarem semelhantes é porque a variação de fluxo de nitrogênio também não influencia na homogeneidade e nas fases presentes no DRX, visto que praticamente todos apresentaram somente as fases do In_2O_3 e do $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$.

A presença constante das duas fases presentes em todos DRX é devido a fase do In_2O_3 corresponder as nanofitas e a fase do $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$ corresponder as esferas metálicas responsáveis pelo mecanismo de crescimento das nanoestruturas de ITO, como comprovado também pelos EDS.

A vazão do fluxo de nitrogênio usado nas sínteses não influenciou na distribuição de larguras das nanoestruturas, sendo que em todas as sínteses a grande maioria apresentou larguras menores que 150 nm, sendo isso característico de materiais nanoestruturados unidimensionais.

A Tabela 2 e o gráfico ilustrado na Figura 79 mostram que a porcentagem de material evaporado varia em função da vazão de fluxo de nitrogênio utilizado durante a síntese. Ao contrário do observado nas sínteses com variação de tempo, as sínteses realizadas com variação de fluxo tiveram suas porcentagens de evaporação de estanho variada em até 18% enquanto que o índio variou até 31%. Portanto, a variação da vazão do fluxo de nitrogênio influenciou mais na evaporação do índio do que na do estanho.

As vazões médias, como de 120, 80 e 60 cm^3/min , apresentaram boa porcentagem de evaporação dos materiais de partida, além da diferença entre porcentagem de evaporação entre estanho e índio em todos esses três fluxos serem a mesma. A porcentagem de evaporação do índio é maior em todos esses três fluxos, sendo isso importante para uma maior formação de nanoestruturas de ITO, visto que como observado nos DRX e nos EDS as nanoestruturas de ITO crescem sempre na fase do In_2O_3 .

Em todas as sínteses com esses três fluxos as nanoestruturas obtidas foram homogêneas e apresentaram bons rendimentos. Como o objetivo dessa terceira parte do trabalho é obter a menor vazão de nitrogênio utilizada durante a síntese sendo que essa tenha bons rendimentos, por uma questão de

economia optamos entre essas três por menores vazões, podendo-se utilizar tanto a vazão de 60 quanto a de 80 cm^3/min , pois ambas possuem um bom rendimento do material de partida.

Tabela 3: Porcentagem de evaporação do SnO_2 e do In_2O_3 em variadas vazões de fluxo de nitrogênio.

	% SnO_2	% In_2O_3
160 cm^3/min	40,29	55,81
120 cm^3/min	48,54	64,11
80 cm^3/min	45,26	60,99
60 cm^3/min	43,00	59,00
40 cm^3/min	58,26	51,18
20 cm^3/min	43,45	33,44

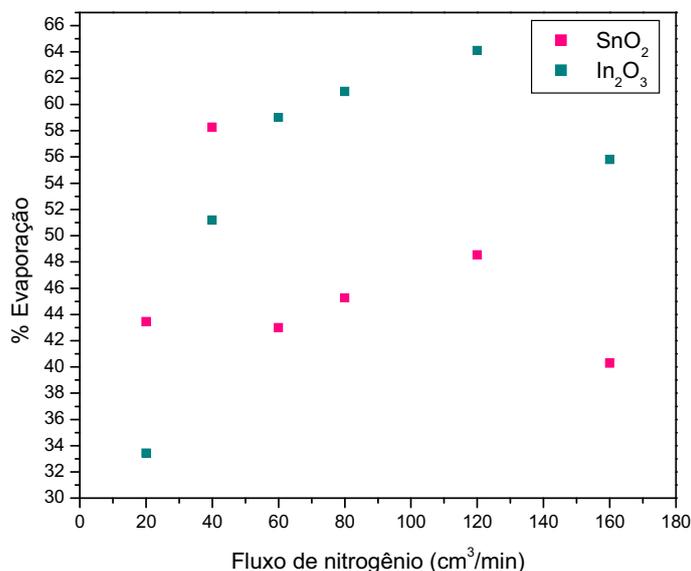


Figura 79: Gráfico da porcentagem de evaporação x fluxo de nitrogênio utilizado durante as sínteses.

O objetivo deste trabalho foi alcançado, pois se estudou a formação e o crescimento de nanoestruturas de óxido de estanho dopado com óxido de índio obtidas a baixo tempo e com baixa vazão de fluxo de gás durante a síntese,

sendo que as mesmas apresentaram boa homogeneidade estrutural e morfológica. A síntese com proporção molar de 1:1 de óxido de estanho para carbono ($\text{SnO}_2:\text{C}$) e 1:1 de óxido de índio para carbono ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{C}$) realizada com tempo de patamar de 60 minutos e com vazão de fluxo de nitrogênio de 80 ou 60 cm^3/min apresentou a homogeneidade estrutural e morfológica desejada.

5. Conclusões

- É possível obter materiais nanoestruturados através da dopagem de óxido de índio com estanho (ITO) utilizando o processo de redução carbotérmica com a co-evaporação dos óxidos.
- Os materiais nanoestruturados de ITO crescem através do mecanismo de crescimento conhecido por vapor-líquido-sólido (VLS). Durante esse processo de crescimento uma gota líquida metálica da liga estanho-índio adsorve vapores tanto de índio quanto de estanho dando origem as nanofitas dopadas. Por existir uma maior quantidade de vapor de índio, as nanofitas de ITO crescem na fase do índio.
- A proporção de índio/carbono e estanho/carbono influencia significativamente nas fases de crescimento das nanofitas de ITO obtidas, sendo que as mesmas podem se apresentar homogêneas ou não, dependendo do material de partida utilizado nas sínteses.
- Pelos difratogramas foi observado que as nanofitas crescem sempre na fase do In_2O_3 , e em todos difratogramas aparecem também a fase da liga metálica índio-estanho que é a liga constituinte das esferas presentes nas extremidades das nanofitas como comprovado pelos EDS. Sendo assim conclui-se que o crescimento das nanofitas de ITO é pelo processo VLS auto-catalítico, visto que as esferas metálicas são originadas durante a síntese, e esse mecanismo de crescimento não é influenciado pela proporção óxido:carbono utilizado como material de partida e nem pela variação do tempo de patamar e do fluxo de nitrogênio utilizados durante a síntese.
- O sistema 1, de proporção de 1:1 de índio/carbono e 1:1 de estanho/carbono, foi o que apresentou melhor homogeneidade quando comparado com todas as outras sínteses realizadas. Todas as vezes que foi realizada síntese com essa proporção de óxidos/carbono, as fases presentes nos difratogramas desse sistema não variaram significativamente, sempre mantendo a homogeneidade das nanoestruturas.

- A variação no tempo de patamar das sínteses não influencia na estequiometria das nanofitas obtidas, pois pelos difratogramas de raios x observou-se que as fases encontradas nos materiais obtidos não variaram com o tempo, mas o rendimento de cada síntese sim. O menor tempo de patamar de síntese que apresentou melhor rendimento foi o de 60 minutos.
- A variação na vazão do fluxo de gás nitrogênio utilizado durante as sínteses também não influencia na estequiometria das nanofitas obtidas, visto que os difratogramas de raios x apresentaram sempre as mesmas fases, somente o rendimento da síntese é que varia com a variação do fluxo. O menor fluxo de nitrogênio utilizado durante a síntese que apresentou material com bom rendimento foi o fluxo de 80 cm³/min.
- A síntese de proporção 1:1 de índio/carbono e 1:1 de estanho/carbono foi também a que apresentou melhor transparência no espectro visível quando comparadas com as sínteses de outras proporções.
- A síntese de proporção 1:1 de índio/carbono e 1:1 de estanho/carbono, com tempo de patamar de 60 minutos e fluxo de nitrogênio de 80 cm³/min apresentou uma condutividade da ordem de 10⁵ (Ωm)⁻¹. Portanto, essa síntese além de homogênea e de transparente no espectro visível apresenta também boa condutividade, que era o objetivo do trabalho.

6. Referências

1. MACIEL, A. P.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**, São Carlos, v.26, n.6, p. 855-862, 2003.
2. HUANG, X.J.; CHOI, U. K. Chemical sensors based on nanostructured materials. **Sensors and Actuators B**, Daejeon, v.122, p. 659-671, 2007.
3. WANG, Z. L.; PAN, W. Z.; DAI, Z. R. Structures of oxide nanobelts and nanowires. **Microscopy and Microanalysis**, Atlanta, v. 8 , p. 467-474., 2002.
4. WU, X. C.; SONG, W. H.; ZHAO, B.; SUN, Y. P.; DU, J. J. Preparation and photoluminescence properties of crystalline GeO₂ nanowires. **Chemical Physics Letters**, Hefei, v. 349, p. 210-214, 2001.
5. WANG, J.X.; CHEN, H.Y.; GAO, Y.; LIU, D. F.; SONG, L.; ZHANG, Z. X.; ZHAO, X. W.; DOU, X. Y.; LUO, S. D.; ZHOU, W. Y.; WANG, G.; XIE, S. S. Synthesis and characterization of In₂O₃/SnO₂ hetero-junction beaded nanowires. **Journal of Crystal Growth**, Pequim, v. 284, p. 73-79, 2005.
6. YAO, B. D.; CHAN, Y. F.; WANG, N. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation, **Applied Physics Letters**, Hong Kong, v. 81, n. 4, p. 757-759.
7. ORLANDI, M.O.; AGUIAR, R.; BOMIO, M.R.D., LEITE, E.R.; LONGO, E. Tin oxide nanobelts: oxidation state control by the synthesis atmosphere. **Cerâmica**, São Carlos, n. 50, 58 p., 2004.
8. HOSHI, Y.; KATO, H.; FUNATSU, K. Structure and electrical properties of ITO thin films deposited at high rate by facing target sputtering. **Thin Solid Films**, Kanagawa, n. 445, 245 p., 2003.

-
9. CHIQUITO, A. J.; ESCOTE, M. T.; ORLANDI, M. O.; LANFREDI, A.J.C.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Temperature dependence of electron properties of Sn doped In₂O₃ nanobelts. **Physica B**, São Carlos, n. 400, 243 p., 2007.
10. MAKI, K.; KOMIYA, N.; SUZUKI, A. Fabrication of thin films of ITO by aerosol CVD. **Thin Solid Films**, Kanagawa, n. 445, 224 p., 2003.
11. UTSUMI, K.; IIGUSA, H.; TOKUMARU, R.; SONG, P. K.; SHIGESATO, Y. Study on In₂O₃-SnO₂ transparent and conductive films prepared by d.c. sputtering using high density ceramic targets. **Thin solid films**, Kanagawa, n. 445, 229 p., 2003.
12. ARNOLD, M. S.; AVOURIS, P.; PAN, Z. W.; WANG, Z. L. Field-Effect Transistors Based on Single Semiconducting Oxide Nanobelts. **Journal Physical Chemistry B**, Atlanta, n. 107, 659 p., 2003.
13. JOHNSON, M. C.; ALONI, S.; MCCREADY, D. E.; BOURRET-COURCHESNE, E. D. Controlled Vapor-Liquid-Solid Growth of Indium, Gallium, and Tin Oxide nanowires via Chemical Vapor Transport. **Crystal Growth & Design**, Berkeley, v. 6, n. 8, p. 1936-1941, 2006.
14. WAN, Q.; DATTOLI, E. N.; FUNG, W. Y.; GUO, W.; CHEN, Y.; PAN, X.; LU, W. High-Performance Transparent Conducting Oxide Nanowires. **Nano Letters**, Michigan, v. 6, n. 12, p. 2909-2915, 2006.
15. PENG, X. S.; WANG, Y. W.; ZHANG, J.; WANG, X. F.; ZHAO, L. X.; MENG, G. W.; ZHANG L. D. Large-scale synthesis of In₂O₃ nanowires. **Applied Physics A**, Hefei, n. 74, 437 p., 2002.
16. PAN, Z. W.; DAI, Z. R.; WANG, Z. L. Nanobelts of semiconducting oxides. **Science**, Atlanta, v. 291, p. 1947-1949, 2001.

17. NGUYEN, P.; NG, H. T.; KONG, J.; CASSELL, A. M.; QUINN, R.; LI, J.; HAN, J.; MCNEIL, M.; MEEYYAPPAN, M., Epitaxial directional growth of indium-doped tin oxide nanowire arrays. **Nano Letters**, California, v. 3, n. 7, p. 925-928, 2003.

18. JOANNI, E.; SAVU, R.; GÓES, M. S.; BUENO, P. R.; FREITAS, J. N.; NOGUEIRA, A. F.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Dye-sensitized solar cell architecture based on indium-tin oxide nanowires coated with titanium dioxide. **Scripta Materialia**, Araraquara, 2007.

19. CHEN, Y. Q.; JIANG, J.; WANG, B.; HOU, J. G. Synthesis of tin-doped indium oxide nanowires by self-catalytic VLS growth. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Hefei, n. 37, 3319 p., 2004.

20. ORLANDI, M.O.; AGUIAR, R.; LANFREDI, A. J. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; LEITE, E. R. Tin-doped indium oxide nanobelts grown by carbothermal reduction method. **Applied Physics A**, São Carlos, n. 80, 23 p., 2005.

21. SAVU, R.; JOANNI, E. Low-temperature, self-nucleated growth of indium-tin oxide nanostructures by pulsed laser deposition on amorphous substrates. **Scripta Materialia**, Porto, n.55, 979 p., 2006.

22. FRANCIOSO, L.; FORLEO, A.; CAPONE, S.; EPIFANI, M.; TAURINO, A. M.; SICILIANO, P. Nanostructured In₂O₃-SnO₂ sol-gel thin film as material for NO₂ detection. **Sensors and Actuators B**, Italy, n. 114, 646 p., 2006.

23. KONG, J.; FRANKLIN, N. R.; ZHOU, C.; CHAPLINE, M. G.; PENG, S.; CHO, k.; DAI, H. Nanotube molecular wires as chemical sensors. **Science**, Stanford, v. 287, p. 622-625, 2000.

24. ORLANDI, M. O.; LEITE, E.R.; AGUIAR, R.; BETTINI, J., LONGO, E. Growth of SnO nanobelts and dendrites by a self-catalytic VLS process. **Journal Physics Chemistry B**, São Carlos, n.110, 6621 p., 2006.

-
25. BUDAK, S.; MIAO, G. X.; OZDEMIR, M.; CHETRY, K. B.; GUPTA, A. Growth and characterization of single crystalline tin oxide (SnO₂) nanowires. **Journal of Crystal**, Alabama, n. 291, 405 p., 2006.
26. MAKI, K.; KOMIYA, N.; SUZUKI, A. Fabrication of thin films of ITO by aerosol CVD. **Thin Solid Films**, n. 445, 224 p., 2003.
27. LI, Y.; XU, G.; ZHU, Y. L.; MA, X. L. CHENG, H. M., SnO₂/In₂O₃ one-dimensional nano-core-shell structures: Synthesis, characterization and photoluminescence properties. **Solid State Communications**, Shenyang, n. 142, 441 p., 2007.
28. YUMOTO, H.; SAKO, T.; GOTOH, Y.; NISHIYAMA, K.; KANEKO, T. Growth mechanism of vapor-liquid-solid (VLS) grown indium tin oxide (ITO) whiskers along the substrate. **Journal of crystal Growth**, Tóquio, v. 203, p. 136-140, 1999.
29. PENG, X. S.; MENG, G. W.; WANG, X. F.; WANG, Y. M.; ZHANG, J.; LIU, X.; ZHANG, L. D. Synthesis of oxygen-deficient Indium-Tin oxide (ITO) nanofibers. **Chemical Material**, Hefei, v. 14, p. 4490-4493, 2002.
30. DICK, K. A.; DEPPERT, K.; MARTENSSON, T.; MANDL, B.; SAMUELSON, L.; SEIFERT, W. Failure of the vapor-liquid-solid mechanism InAu-Assisted MOVPE Growth of InAs Nanowires. **Nano letters**, Lund, v. 5, n. 4, p. 761-764, 2005.
31. WANG, Z. L. Nanobelts, nanowires, and nanodiskettes of semiconducting oxides – from materials to nanodevices. **Advanced Matererials**, Atlanta, v. 15, n. 5, p. 432-436, 2003.

-
32. SU, Y.; LIANG, X.; LI, S.; CHEN, Y.; ZHOU, Q.; SONG, Y.; MENG, X.; KONG M. Self-catalytic VLS growth and optical properties of single-crystalline GeO₂ nanowire arrays. **Materials letters**, Hefei, n. 62, 1010 p., 2008.
33. ORLANDI, M.O., **Sínteses e caracterização de SnO₂ – Baseado em materiais nanoestruturados**. 2005. 107f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. 2005.
34. LEITE, E.R. et al. Synthesis of SnO₂ nanoribbons by a carbothermal reduction process. **J. Nanosci. Nanotech**, São Carlos, v. 2, n. 2, p. 1, 2002.
35. SONG, J.; WANG, X.; RIEDO, E.; WANG, Z. L. Systematic study on experimental conditions for large-scale growth of aligned ZnO nanowires on Nitrides. **The Journal of Physical Chemistry B**, Atlanta, n.109, 9869 p., 2005.
36. WAGNER, R. S.; ELLIS, W. C.; JACKSON, K. A.; ARNOLD, S. M. Study of the filamentary growth of silicon crystals from the vapor. **Journal Applied Physics**, New Jersey, v. 35, n.10, p. 2993, 1964.
37. WU, Y.; YANG, P. Direct Observation of Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth. **J. Am. Chem. Soc.**, Hefei, v. 123, p. 3165-3166, 2001.
38. YAN, Y.; ZHOU, L. Competitive growth of In₂O₃ nanorods with rectangular cross sections. **Applied Physics A**, Dongying, n. 92, 401 p., 2008.
39. WAGNER, R. S.; ELLIS, W. C. Vapor-Liquid- solid mechanism of single crystal growth. **Appl. Phys. Lett.** , New Jersey, v. 4, n.5, p. 89, 1064.
40. YAN, Y.; ZHOU, L.; ZHANG, J.; ZENG, H.; ZHANG, Y.; ZHANG, L. Synthesis and growth discussion of one-dimensional MgO nanostructures: nanowires, nanobelts, and nanotubes in VLS mechanism. **The Journal of Physical Chemistry C**, Hefei, n. 112, 10412 p., 2008.

-
41. LI, Q.; WANG, C. Fabrication of wurtzite ZnS nanobelts via simple thermal evaporation. **Applied Physics Letters**, Hong Kong, v. 83, n.2, p. 359-362, 2003.
42. CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002. 587 p.
43. CULLITY, B.D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed., Massashusetts: Addison-Wesley, 1978.
44. JORGE, A. M., BOTTA, W. J., **Microscopia eletrônica de varredura e sua utilização na resolução de problemas industriais**. São Carlos: ABM/UFSCar, 2003.
45. PADILHA, A. F., FILHO, F. A., **Técnicas de análise micro estrutural**. Editora Hemus, 2004.