

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFITAS DE ÓXIDO DE ESTANHO.

Rosiana Aguiar

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite

Agência Financiadora: CNPq

Outubro/2004
São Carlos

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

A282sc

Aguiar, Rosiana.

Síntese e caracterização de nanofitas de óxido de estanho / Rosiana Aguiar. -- São Carlos : UFSCar, 2004.
66 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Material cerâmico. 2. Crescimento de grão. 3. Cerâmica eletrônica. 4. Nanomateriais. I. Título.

CDD: 620.14 (20ª)

DEDICATÓRIA

“Dedico este trabalho ao Eduardo, sem você este estudo não teria se iniciado. Obrigada pelo seu incentivo, por confiar em mim e por sempre lutar ao meu lado”.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais com ênfase em Cerâmica pela UFSCar (2002).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
ROSIANA AGUIAR
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 8 DE OUTUBRO DE 2004.

BANCA EXAMINADORA:

EDSON ROBERTO LEITE
ORIENTADOR
UFSCar

JOÃO BAPTISTA BALDO
PPG-CEM UFSCar

VALMOR ROBERTO MASTELARO
IF USP São Carlos

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Demetrio e Regina, aos meus irmãos Pedro, Juliana e Heleninha, aos meus avós Vitor, Rosinha, Pedro e Sebastiana e à toda minha família, por confiarem em mim e por darem-me o apoio necessário para vencer mais esta etapa da minha carreira.

Ao Eduardo pelo incentivo, pelas caracterizações por MET e toda a ajuda nas discussões que foram muito importantes para a realização da dissertação.

Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite pela orientação deste trabalho e ao LIEC pela infra-estrutura fornecida.

Ao Alexandre Lanfredi e ao Prof. Chiquito pelas medidas elétricas e ao Marcelo Orlandi pelo auxílio na síntese das nanofitas.

Ao Prof. Dr. Ademar Ruvolo pela ajuda nos cálculos de energia livre de Gibbs.

Aos amigos do LIEC, Kírian, Rosana, Valéria, Michele, Cris Vila, Rori, Adaiane, Lemão, Elaine, Socorro, Madalena, Dani, Wiss, Presley, Márcia, Manu, Adeilton, Chan, Renata, Vivi, Fernanda, Giovanni, Francine, Fabiana,...pela força, amizade e alegria do dia a dia.

A lone, Lee e Nai Nai pelos incontáveis jantares e por toda a ajuda durante estes anos em São Carlos.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida.

Obrigada a todos,
Rosiana Aguiar.

RESUMO

Nanofitas de óxido de estanho foram sintetizadas pelo método de evaporação carbotérmica, o qual consiste no processo de evaporação-condensação. Uma mistura de SnO_2 com carbono (negro de fumo) é colocada no centro de um forno tipo tubo. O carbono reduz o óxido de estanho, formando SnO vapor que é levado para regiões mais frias do forno formando as nanoestruturas de óxido de estanho. Durante a síntese a temperatura de 1250°C e o tempo de 2h foram mantidos constante. Também se estudou a influência da atmosfera dentro do forno sobre a síntese das nanoestruturas, assim obteve-se nanoestruturas unidimensionais com diferentes estados de oxidação (SnO_2 , Sn_2O_3 e SnO). As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. Foi possível distinguir dois diferentes mecanismos de crescimento para as nanoestruturas unidimensionais. O mais provável para as nanofitas de SnO_2 e Sn_2O_3 é o mecanismo vapor-sólido (VS) um pouco modificado, pelo fato de que a condensação dos cristais ocorre simultaneamente com as reações químicas. Já para os nanofios de SnO , o mecanismo mais evidente é o auto-catalítico vapor-líquido-sólido (VLS). Outro estudo foi realizado com o objetivo de sintetizar nanofitas de SnO_2 dopadas com Sb_2O_3 . O material de partida utilizado foi SnO_2 dopado com 5% e 20% em massa de Sb_2O_3 (sintetizado por mistura de óxidos). A metodologia utilizada também foi evaporação carbotérmica. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e análise de energia dispersiva de raios X. Apesar de que existem evidências de que foi possível dopar as nanofitas de óxido de estanho com antimônio, as medidas não são diretamente conclusivas.

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of Tin Oxide Nanoribbons

Tin oxide nanoribbons were synthesized by a carbothermal method, which is based on evaporation-condensation reactions. The source material was composed of commercial tin dioxide (SnO_2) powders mixed with carbon black. This mixture was placed in the center of a tube furnace. The carbon reduces tin dioxide, resulting in tin oxide (SnO) vapor, which is carried to colder regions of the furnace, where condensation takes place and SnO_2 nanoribbons are formed. During the synthesis, the furnace was heated up to 1250°C for 2 hours. The effect of the furnace atmosphere was also studied in this work. In this manner, one-dimensional tin oxide nanostructures with different oxidation states were obtained (SnO , Sn_2O_3 and SnO_2). The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. It was possible to distinguish two growth mechanisms for the prepared nanostructures. The vapor-solid (VS) mechanism seems to be the most probable growth process for the SnO_2 and Sn_2O_3 nanostructures. On the other hand, a self-catalytic vapor-liquid-solid (VLS) mechanism can be ascribed to the formation of SnO nanowires. Finally, an experimental procedure was developed to verify the possibility of preparing doped tin oxide nanoribbons. Antimony oxide (III) was added as a dopant in tin oxide powders by the oxide mixture method. The resultant material was mixed with carbon black and used as a source powder for the preparation of the doped nanostructures. The samples were analyzed by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Although there are some evidence on the doping of the tin oxide nanoribbons with antimony, it was not possible to directly confirm it.

PUBLICAÇÕES

Orlandi M. O., Aguiar R., Bomio M. R. D., Leite E. R. e Longo E., “*Nanofitas de óxido de estanho: controle do estado de oxidação pela atmosfera de síntese*”, *Ceramica* **50** (2004) 58.

Orlandi M. O., Aguiar R., Lanfredi A. J. C., Leite E. R., Longo E. and Varela J. A., “*A Simple Route to Produce Tin-doped Indium Oxide Nanobelts*”, aceito para publicação em *Appl. Phys. A*.

Ribeiro C., Lee E. J. H., Giraldi T. R., Aguiar R., Longo E. and Leite E. R., “*Study of in situ oriented crystal growth in a ceramic nanostructured system*”, submetido para *J. Appl. Phys.*

Aguiar R., Orlandi M. O., Lee E. J. H., Longo V. P., Longo E., Varela J. A. and Leite E. R., “*Growth mechanisms of one-dimensional tin oxide nanostructures with different oxidation states prepared by a carbothermal method*”, em preparo.

Aguiar R., Orlandi M. O., Leite E.R., Longo E., “*Desenvolvimento de nanofitas a partir de SnO₂*”, II Congresso de Pós-Graduação da UFSCar (2003).

SUMÁRIO

	Pag.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Este trabalho	4
2 REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1 Nucleação e crescimento de cristais	7
2.1.1 Nucleação homogênea	7
2.1.2 Nucleação heterogênea	10
2.1.3 Crescimento de cristais	12
2.3 Nanoestruturas unidimensionais inorgânicas	14
2.3.1 Vapor-sólido (VS)	15
2.3.2 Vapor-líquido-sólido (VLS)	15
2.4 Óxido de estanho	16
2.4.1 Nanoestruturas 1D de SnO ₂	18
2.4.2 Óxido de estanho dopado com antimônio	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Síntese de nanofitas de SnO ₂	23
3.2 Estudo da influência da atmosfera	24
3.3 Síntese das fitas de SnO ₂ dopadas com antimônio	25
3.4 Difração de raios X (DRX):	26
3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV):	27

3.6 Energia dispersiva de raios X (EDX) e WDX:	27
3.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET):	28
4 RESULTADOS	29
4.1 Nanofitas de SnO ₂	29
4.2 Nanoestruturas de óxido de estanho com diferentes estados de oxidação: influência da atmosfera	32
4.3 Nanofitas de SnO ₂ dopadas com antimônio	39
5 DISCUSSÃO	45
5.1 Formação das nanofitas de SnO ₂ e Sn ₂ O ₃	45
5.2 Formação de nanofios de SnO	49
5.3 Formação das nanofitas de SnO ₂ dopadas com Sb ₂ O ₃	52
6 CONCLUSÕES	55
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	57
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
APÊNDICE A	63

LISTA DE TABELAS

	Pag.
Tabela 4.1: Resumo dos resultados obtidos para as nanoestruturas 1D de óxido de estanho.	34
Tabela 4.2: Resistividade das nanofitas de SnO ₂ dopadas com 5 e 20% em massa de Sb ₂ O ₃ .	43
Tabela A.1: Energia de formação de Gibbs para os compostos que participam das reações de formação das nanoestruturas 1D de óxido de estanho a 1473K.	66

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1.1: Classificação de nanomateriais, em relação ao número de dimensões que se encontram na escala nanométrica: (a) nanomaterial 2D, interface entre substrato de silício e filme de Al_2O_3 , (b) nanofios (1D) de InP crescidos por fase vapor e definidos por litografia e (c) nanopartículas (0D) de BaTiO_3 .	2
Figura 2.1: Energia livre do núcleo como função do tamanho do cristal em formação.	9
Figura 2.2: Modelo de nucleação heterogênea.	11
Figura 2.3: Esquema ilustrando a nucleação e crescimento de nanofios de silício.	16
Figura 2.4: Célula unitária da estrutura rutilo de SnO_2 .	17
Figura 2.5: Esquema de uma nanofita de SnO_2 , mostrando a direção de crescimento de alta energia superficial e as faces laterais de baixa energia superficial.	19
Figura 3.1: Esquema do forno tubo utilizado para a produção das nanofitas de SnO_2 .	24
Figura 3.2: Esquema do forno tubo utilizado para a produção das nanoestruturas 1D de óxido de estanho com diferentes estados de oxidação.	25
Figura 4.1: Difratoograma de raios X das nanofitas de SnO_2 .	30
Figura 4.2: Microscopias eletrônicas de varredura das fitas de SnO_2 .	31
Figura 4.3: microscopia eletrônica de transmissão das nanofitas de SnO_2 : (a) e (b) imagem de BF-TEM da nanofita, (c) imagem de alta resolução (HR-TEM), mostrando a fita monocristalina e (d) padrão de difração da área selecionada SAED.	32

Figura 4.4: Fotografias das amostras obtidas: (a) branca, (b) amarela e (c) escura.	33
Figura 4.5: difração de raios X das amostras: (a) branca, (b) amarela e (c) escura.	34
Figura 4.6: Imagem de MEV da amostra amarela.	36
Figura 4.7: Imagens de MET da amostra amarela: (a) vista geral de nanofita com cristais superficiais e (b) imagem de alta resolução da nanofita e (c) imagem de alta resolução de um cristal superficial.	36
Figura 4.8: Microscopia eletrônica da amostra escura: (a) MEV; (b) imagem de campo claro por MET da nanoestrutura de SnO crescendo de uma esfera de Sn ⁰ ; (c) região de interface entre o nanofio de SnO e a esfera metálica.	38
Figura 4.9: Difratogramas de raios X das nanofitas: (a) SnO ₂ puro (b) SnO ₂ dopado com 5% de Sb ₂ O ₃ e (c) SnO ₂ dopado com 20% de Sb ₂ O ₃ .	40
Figura 4.10: Amostra A5 analisada por (a) MEV, (b) EDX e WDX, (c) MET e (D) HR-MET.	41
Figura 4.11: Amostra A20 analisada por (a) MEV e (b) WDX.	42
Figura 4.12: Medida de tensão <i>versus</i> corrente das amostras A5 e A20.	43
Figura 5.1: Esquema ilustrando o mecanismo de crescimento VS para as nanofitas de Sn ₂ O ₃ e SnO ₂ .	49
Figura 5.2: Esquema ilustrando o mecanismo auto-catalítico VLS para a formação dos nanofios de SnO sobre as esferas de estanho metálico.	52

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

0D – zero dimensional (material que apresenta todas as dimensões em escala nanométrica).

1D – unidimensional (duas das dimensões do material são confinadas no regime nanométrico).

2D – bidimensional (material apresenta apenas uma de suas dimensões na escala nanométrico).

BF – campo claro (bright field).

CNTs - Nanotubos de carbono.

DRX – Difração de raios X.

EDX – Energia dispersiva de raios X.

HR-MET – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*“high resolution”*).

MET – Microscopia eletrônica de transmissão.

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

MWNTs – Nanotubos de carbono de multi-parede (*“Multi walled carbon nanotubes”*).

SAED – Padrão de difração de elétrons da área selecionada (*“Selected area electron diffraction”*).

SWNTs - Nanotubos de carbono de parede simples (*“Single walled carbon nanotubes”*).

VS – Mecanismo de crescimento Vapor Sólido.

VLS - Mecanismo de crescimento Vapor Líquido Sólido.

WDX – Espectrometria dispersiva de comprimento de ondas de raios X (*“wavelength-dispersive spectrometer”*).

1 INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados podem ser definidos como sistemas que apresentam pelo menos uma de suas dimensões inferior a 100nm. Ou seja, partindo-se de sólidos cristalinos (material do tipo “*bulk*”), diferentes nanoestruturas são obtidas de acordo com o número de dimensões que se encontram no regime nanométrico (Figura 1.1). Portanto, pode-se distinguir as seguintes classes:

- Nanomateriais bidimensionais (2D): apresentam apenas uma de suas dimensões na escala nanométrico. Também são conhecidos como “poços quânticos” ou “filmes finos”;
- Nanomateriais unidimensionais (1D): duas de suas dimensões são confinadas no regime nanométrico, portanto esses nanomateriais exibem uma morfologia aproximadamente unidimensional. Incluem-se nessa categoria os nanotubos, nanofios e nanofitas;
- Nanomateriais zero-dimensionais (0D): materiais que apresentam todas suas dimensões na escala nanométrica. Nesta categoria se encontram as nanopartículas e “pontos quânticos”. [1]

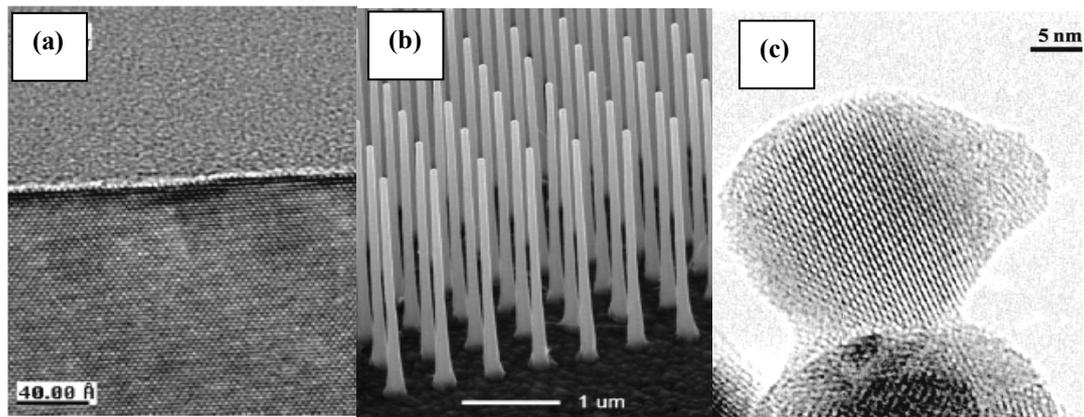


Figura 1.1: Classificação de nanomateriais, em relação ao número de dimensões que se encontram na escala nanométrica: (a) nanomaterial 2D, interface entre substrato de silício e filme de Al_2O_3 [2], (b) nanofios (1D) de InP crescidos por fase vapor e definidos por litografia [3] e (c) nanopartículas (0D) de BaTiO_3 [4].

A nanotecnologia tem despertado muita atenção principalmente devido ao fato de que novas propriedades físicas, químicas e até mesmo biológicas são encontradas nos nanomateriais, em relação aos materiais do tipo “*bulk*” (volumétricos). A importância que esta área de pesquisa tem recebido nas últimas décadas é tão grande que muitos dizem que esta é a tecnologia emergente do século XXI. Estima-se que a nanotecnologia tem a mesma importância que a tecnologia de informação/computação teve na década de 1950. [5]

Sabe-se que nanoestruturas são sistemas fora de equilíbrio, uma vez que as posições atômicas da superfície desses materiais diferem geometricamente e fisicamente das posições cristalinas do “*bulk*”. Sendo assim, estima-se que o arranjo atômico superficial seja bastante diferente [6]. Superfícies cristalinas recém produzidas por clivagem demonstram uma clara tendência de transformação (reconstituição da superfície). A composição da camada superficial não corresponde à composição estequiométrica do composto químico. Estes efeitos sugerem a existência de fases superficiais diferentes da fase da região interna do material. Se for levado em consideração que os

nanomateriais apresentam áreas superficiais bastante elevadas, é esperado que a estrutura cristalina do nanomaterial seja diferente da estrutura de um material de mesma composição do tipo “*bulk*” e assemelhe-se mais com a estrutura distorcida de superfícies. Estes efeitos superficiais, assim como efeitos de confinamento quânticos, são os responsáveis pelo surgimento de propriedades distintas das propriedades dos materiais “*bulk*” [7].

As novas propriedades apresentadas por nanoestruturas geram um grande número de aplicações em potencial, como por exemplo, nanodispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos, materiais funcionais nanoestruturados, dispositivos com melhor desempenho, como dispositivos fotovoltaicos, etc. Para que estas importantes aplicações em potencial de nanoestruturas tornem-se viáveis, é necessário que um extenso conhecimento de certas questões fundamentais seja obtido. As principais questões relacionadas à nanotecnologia são:

- Como será possível obter um controle preciso sobre a obtenção e o processamento de nanoestruturas?
- Quais são as propriedades físicas intrínsecas e potencialmente únicas das nanoestruturas?[5]

Uma das motivações da nanotecnologia é tentar entender como os materiais se comportam quando o tamanho destes está próximo da escala atômica. A observação de novos fenômenos na escala nanométrica é um ponto de bastante interesse, e que motiva a pesquisa de nanomateriais por físicos, químicos, biólogos e cientistas de materiais [8]. Pesquisas nesta área de conhecimento constituem tentativas de obter um conhecimento sólido em relação aos nanomateriais e aos seus efeitos, para que no futuro novas tecnologias sejam geradas. Por exemplo, um dos objetivos da ciência de componentes é a miniaturização dos dispositivos eletrônicos. Dessa forma, a pesquisa relacionada ao desenvolvimento de nanodispositivos tem atraído uma atenção considerável. Neste contexto, existe um enorme interesse no estudo de nanomateriais unidimensionais (1D), pelo fato de que estes podem ser utilizados no futuro como conectores em nanodispositivos. Além disso, existem estudos da aplicação direta de nanomateriais 1D na forma de componentes

eletrônicos, como em transistores de efeito de campo (*i.e.* “*field effect transistors*” – FETs).

1.1 Este trabalho

O óxido de estanho (SnO_2) é um material de grande interesse tecnológico, por apresentar um conjunto de interessantes propriedades elétricas, ópticas e químicas. Algumas aplicações em potencial deste material são sensores de gases, dispositivos fotovoltaicos, componentes eletrônicos e opto-eletrônicos. Nanoestruturas de óxido de estanho apresentam elevada área superficial, o que pode permitir uma melhora no desempenho de sensores de gases, por exemplo. A dopagem de óxido de estanho com antimônio resulta em uma alta condutividade elétrica, o que permite que este material seja utilizado como condutor. A possibilidade de obtenção de nanoestruturas unidimensionais de materiais condutores é de grande interesse por possibilitar o estudo do transporte de cargas em um sólido confinado espacialmente em uma dimensão e para investigações da viabilidade de aplicação em nanodispositivos.

Como foi discutido anteriormente, ainda não existem métodos estabelecidos para a obtenção e processamento de nanoestruturas. O caso de nanomateriais 1D não é diferente, sendo que esta pesquisa ainda é um tópico bastante recente. A primeira publicação sobre síntese de nanoestruturas 1D de óxido de estanho ocorreu somente em 2001 [9]. Por outro lado, até o momento pouco foi feito em relação à otimização de variáveis de síntese. Neste trabalho, as nanofitas de óxido de estanho foram sintetizadas por meio de um processo carbotérmico descrito por Leite *et al* [10].

Assim, os objetivos deste trabalho são:

- Sintetizar nanoestruturas unidimensionais (1D) de óxido de estanho, a partir de um processo baseado na condensação de vapor.
- Estudar a influência da variável atmosfera sobre o processo, uma vez que este processo é baseado nas reações de oxi-redução.

- Estudar a possibilidade de obtenção de nanofitas de óxido de estanho dopadas com antimônio.

O trabalho apresentado nesta dissertação foi organizado da seguinte forma: no Capítulo 2 será realizada uma revisão bibliográfica sobre: (i) nucleação e crescimento de cristais; (ii) síntese, propriedades e aplicações dos nanotubos de carbono; (iii) os diversos tipos de nanoestruturas unidimensionais inorgânicas e seus mecanismos de síntese; (iv) propriedades e aplicações do óxido de estanho, os trabalhos já desenvolvidos relacionados à produção de suas nanoestruturas 1D e as propriedades do composto SnO_2 dopado com Sb_2O_3 .

No Capítulo 3, o procedimento experimental utilizado na síntese das nanoestruturas 1D de óxido de estanho e as modificações que foram feitas para a obtenção dos diferentes estados de oxidação será detalhadamente descrito. O Capítulo 4 irá apresentar os resultados obtidos, com as caracterizações estruturais e morfológicas que foram realizadas por meio de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura e transmissão, descrevendo a morfologia e a composição química das nanoestruturas. O Capítulo 5 discutirá os resultados obtidos, relacionando o mecanismo de crescimento das nanoestruturas com a morfologia de cada uma e relacionando a atmosfera do forno com o estado de oxidação do estanho.

No Capítulo 6 estará uma conclusão geral e no Capítulo 7 estão contidas as sugestões para futuros trabalhos. O Capítulo 8 apresenta as referências bibliográficas utilizadas. E finalmente, no Apêndice A estão descritos como foram feitos os cálculos de energia livre de Gibbs para as reações que envolvem a formação das nanoestruturas de óxido de estanho.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Nucleação e crescimento de cristais [11]

Para que ocorra a formação de uma nova fase B partindo-se de uma fase A já existente, é necessário que ocorra um processo baseado em nucleação e crescimento, no qual uma pequena região deve ser formada e então crescer, aumentando o seu tamanho. Inicialmente esta região apresenta um alto valor para a razão área superficial/volume, o que torna esta região instável devido a sua alta energia superficial. A nucleação de cristais pode ocorrer de duas maneiras distintas: homogênea e heterogênea. Na nucleação homogênea os núcleos são formados dentro de uma fase homogênea. Já na nucleação heterogênea os núcleos são formados sobre superfícies, contornos de grão, fases secundárias e outras descontinuidades na estrutura que agem como sítios favoráveis para a nucleação.

2.1.1 Nucleação homogênea

A precipitação de núcleos requer a formação de interfaces entre duas fases. Assim, a formação de partículas muito pequenas resulta num aumento da energia livre do sistema. Quando a partícula atinge um tamanho suficiente, a energia interfacial é pequena quando comparada com a diminuição da energia volumétrica, e assim, o balanço global de energia livre para a formação da nova fase torna-se negativo. O aumento local da energia livre para formação de partículas da nova fase deve resultar de flutuações no sistema homogêneo. A cinética de formação dos núcleos envolve energia livre de formação das partículas, incluindo energia superficial, e taxa de transporte atômico para a região de interface.

Para a nucleação de uma fase B em um sistema homogêneo de fase A, a variação de energia livre do sistema é composta de duas partes. A primeira

aumenta com a formação da interface, e a segunda aumenta com a mudança em volume de energia livre devido à substituição da fase A pela fase B. Assumindo que a fase B formada é uma partícula esférica de raio r , a variação na energia livre é dada pela equação:

$$\Delta G = 4 \pi r^2 \gamma + 4/3 \pi r^3 \Delta G_v \quad (2.1)$$

Onde γ é a energia interfacial, ΔG é a mudança de energia livre por unidade de volume na transição de fase. Para partículas muito pequenas o primeiro termo da equação (2.1) predomina, quando o tamanho do embrião (partícula com tamanho menor que um núcleo estável) aumenta, a energia livre necessária para esta formação também aumenta. Quando o embrião atinge o tamanho crítico, o segundo termo predomina, e o crescimento da partícula leva a uma diminuição da energia livre, tornando o sistema mais estável. Haverá, no entanto, equilíbrio na concentração de embriões menores que o tamanho crítico. Para minimizar a energia livre do sistema, a concentração de embriões com raio r pode ser escrita:

$$n_r/n_o = \exp (- \Delta G_r /kT) \quad (2.2)$$

E a concentração de núcleos críticos,

$$n^*/n_o = \exp (- \Delta G^* /kT) \quad (2.3)$$

Onde n_r , n^* e n_o são, respectivamente, o número de embriões de tamanho r , núcleo crítico e moléculas por unidade de volume. Já ΔG_r e ΔG^* são energia livre de formação do embrião de raio r e do embrião de tamanho crítico.

O tamanho do cluster que possui a máxima energia livre, e que o seu crescimento resulta na diminuição de energia é determinado pela relação $\partial(\Delta G_r)/\partial r=0$ e é dado por:

$$r^* = -2 \gamma / \Delta G_v \quad (2.4)$$

$$\Delta G^* = 4/3 \pi r^{*2} \gamma = 16 \pi \gamma^3 / 3 (\Delta G_v)^2 \quad (2.5)$$

Regiões da nova fase B que possuem raio menor que r^* (raio crítico) são chamadas embriões subcríticos, regiões com raio igual ou maior que r^* núcleo crítico e núcleo supercrítico, respectivamente. As partículas com tamanho crítico podem crescer indefinidamente ou diminuir e desaparecer, pois ambos os processos resultam na diminuição da energia livre. A Figura 2.1 mostra a relação Energia livre *versus* raio do núcleo, demonstrando que o raio crítico deve ser excedido para que a partícula se torne estável.

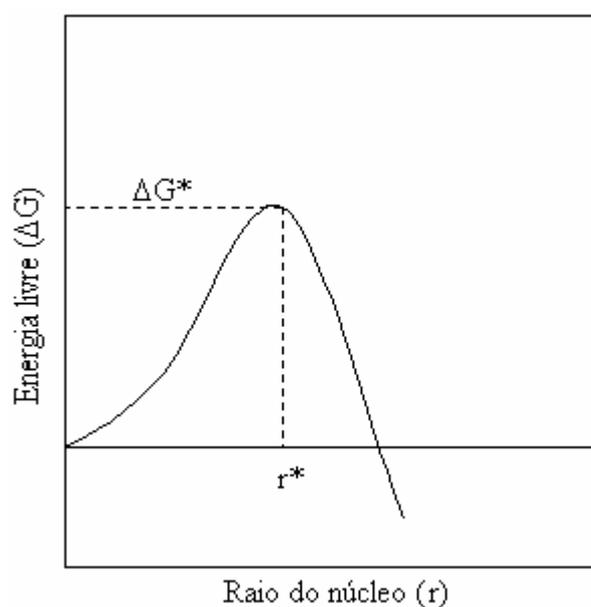


Figura 2.1: Energia livre do núcleo como função do tamanho do cristal em formação.

O processo de nucleação resulta da adição de moléculas uma por uma ao embrião, assim a concentração de núcleos críticos depende do equilíbrio, e todos os núcleos que se tornam supercríticos crescem. A taxa de nucleação por unidade de volume $(I_v)_{eq}$ pode ser escrita:

$$(I_v)_{eq} = v n_s n^* \quad (2.6)$$

Onde, ν é a frequência de colisões entre moléculas simples e o núcleo, e n_s é o número de moléculas na periferia do núcleo crítico. Deste modo, a taxa de nucleação por unidade de volume é igual ao número de clusters de tamanho crítico por unidade de volume multiplicado pelo número de moléculas em contato com o núcleo crítico multiplicado pela frequência com que as moléculas são ligadas ao núcleo.

Quando a fase A é um vapor perfeito, a frequência de colisões ν pode ser expressa como:

$$\nu = \alpha_c p / n_A (2 \pi M k T)^{1/2} \quad (2.7)$$

Onde, α_c é coeficiente de condensação das moléculas sobre o cluster, p é a pressão de vapor, n_A é o número de átomos por unidade de área do cluster e M é o peso molecular. Assim, combinando as equações (2.3), (2.6) e (2.7), a taxa de equilíbrio de nucleação será:

$$(I_v)_{eq} = (\alpha_c p A^* n_o \exp(-\Delta G^* / kT)) / (2 \pi M k T)^{1/2} \quad (2.8)$$

2.1.2 Nucleação heterogênea

A nucleação da maioria das transformações de fase ocorre de modo heterogêneo sobre as paredes do container, partículas de impurezas, ou imperfeições estruturais. O substrato para a nucleação heterogênea atua como um redutor da barreira para a nucleação, que é a energia superficial. Quando um núcleo é formado sobre o substrato, além da formação da interface núcleo-matriz, ocorre a substituição da interface substrato-matriz que tem alta energia pela interface núcleo-substrato que tem baixa energia, o que resulta na diminuição da energia livre do sistema.

Quando um núcleo da fase B forma-se sobre um substrato plano com ângulo de contato θ a energia livre de formação de um cluster com raio crítico é dada por:

$$\Delta G_s^* = \Delta G^* f(\theta) \quad (2.9)$$

$$f(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 / 4 \quad (2.10)$$

Onde ΔG^* é a energia livre para a nucleação homogênea dada pela equação (2.7). A equação (2.9) mostra que a barreira termodinâmica para nucleação sobre um substrato deve diminuir com a diminuição do valor de θ . A Figura 2.2 ilustra a nucleação de uma fase B em uma fase A sobre um substrato.

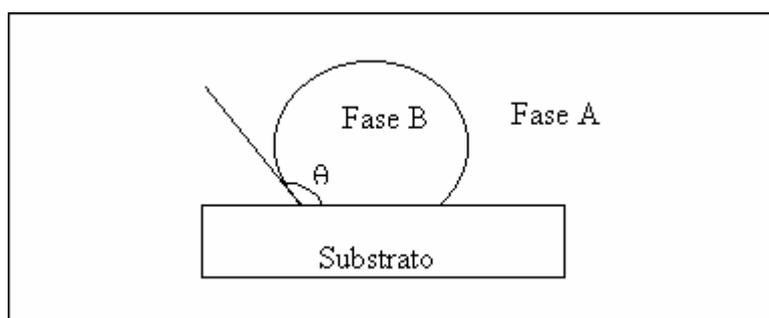


Figura 2.2: Modelo de nucleação heterogênea.

A taxa de nucleação heterogênea em estado estacionário, por unidade de área do substrato na fase condensada, pode ser escrita como:

$$I_s = K_s \exp(-\Delta G_s^*/kT) \quad (2.11)$$

$$\text{Em que, } K_s = N_s^0 \nu_0 \exp(-\Delta G_m / kT) \quad (2.12)$$

Esta equação é similar à equação para nucleação homogênea, apenas o ΔG_s^* foi substituído pelo ΔG^* na exponencial e o número de moléculas por unidade de área em contato com o substrato N_s^0 substituído pelo número de moléculas por unidade de área na matriz.

Podemos associar a nucleação heterogênea aos processos de síntese de nanoestruturas unidimensionais vapor-líquido-sólido e alguns processos baseados em soluções.

2.1.3 Crescimento de cristais

Após a formação de núcleos estáveis, estes devem crescer a uma taxa fixada pela temperatura e o grau de saturação do sistema. A taxa de crescimento é determinada pela taxa que o material encontra a superfície e a taxa que este é aderido à estrutura cristalina. A interface entre o cristal que está sendo formado (fase B) e a matriz (fase A) tem uma grande influência sobre a cinética e a morfologia dos cristais em formação. A natureza da interface é relacionada com as propriedades termodinâmicas do "bulk" e com a entropia. Para processos de cristalização que envolvem baixa mudança de entropia ($\Delta S < 2R$), o plano interfacial de mais alta densidade atômica deve ser rugoso em escala atômica, a diferença entre as taxas de crescimento das diferentes direções deve ser pequena, e assim os cristais formados são isotrópicos. No entanto, para processos de cristalização envolvendo alta mudança de entropia ($\Delta S > 4R$), o plano interfacial de mais alta densidade atômica deve ser liso em escala atômica, a diferença entre as taxas de crescimento das várias direções deve ser grande, e assim os cristais formados são anisotrópicos. Neste caso de alta anisotropia dos cristais formados que as nanoestruturas 1D são classificadas. Geralmente os cristais anisotrópicos apresentam interfaces facetadas e os mecanismos de crescimento que os envolvem são baseados em fase vapor e em soluções diluídas.

Quando átomos são adsorvidos da fase vapor na interface sólido-vapor, estes são transportados por difusão por distâncias relativamente longas, através da superfície até que sejam reevaporados. Se o átomo em difusão encontra um degrau, ele fica preso firmemente, e se moverá junto com o degrau pela superfície até que encontrem a aresta do cristal. Quando isto ocorre, o degrau é eliminado e o cristal torna-se perfeito, assim para continuar

o crescimento do cristal é necessária a nucleação de uma nova camada, formando um novo degrau. A cinética de crescimento para este caso será dada pela equação:

$$U = A \nu \exp(-B / T \Delta T) \quad (2.13)$$

Onde, A é a área do cristal, B é proporcional a energia superficial da aresta do núcleo bidimensional, ν é o fator de frequência para o transporte na interface cristal-vapor e pode ser escrito com:

$$\nu = kT / 3 \pi a_0^3 \quad (2.14)$$

Onde, a_0 é a distância percorrida pela interface.

O crescimento de cristais a partir de uma fase vapor freqüentemente acontece a taxas mensuráveis, se estiverem sob valores baixos de supersaturação. A taxa de crescimento de cristais a partir de uma fase vapor ou uma solução diluída é determinada pela taxa de formação de sítios ativos para o crescimento na superfície do cristal (“degraus”) e pela taxa de migração do degrau através da superfície. Aumentos na supersaturação do sistema levam a um maior número de sítios ativos para o crescimento. Para baixos graus de supersaturação, discordâncias são provavelmente o único tipo de sítio ativo. Além disso, para altos graus de saturação, degraus também podem ser formados por meio de nucleação superficial.

Quando apenas uma deslocação é utilizada para a formação da rampa, whiskers, que são cristais perfeitos (exceto pela deslocação central), são crescidos. Podemos associar o crescimento de nanoestruturas 1D ao crescimento dos whiskers, uma vez que a morfologia de ambos é muito similar, sendo a diferença apenas dimensional.

2.2 Nanoestruturas unidimensionais inorgânicas

Desde a descoberta dos nanotubos de carbono em 1991, houve um grande interesse em sintetizar e caracterizar outras estruturas unidimensionais (1D). Nanofios, nanotarugos, nanofitas constituem uma importante classe das nanoestruturas 1D, as quais permitiram o estudo de modelos de transporte elétrico, propriedade óptica e outras propriedades relacionadas com a dimensão e confinamento espacial. As nanoestruturas 1D inorgânicas incluem: (a) os metais elementares como ouro, ferro, prata, silício, cobalto, níquel, cobre, entre outros. (b) os óxidos, MgO, SnO₂, In₂O₃, ZnO, SiO₂, Al₂O₃, MnO₂, etc (c) os nitretos, BN, AlN, GaN, InN (d) os carbetos, AlC, BC, SiC, TiC e (e) semicondutores GaAs, InP e GaP [12]. Estas estruturas 1D poderão agir como componentes ativos em nanocircuitos.

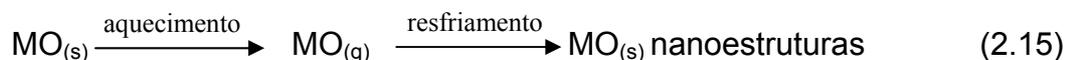
Porém, a pesquisa na área de nanoestruturas inorgânicas está muito aquém da pesquisa sobre nanotubos de carbono [13], ainda não existem trabalhos que apresentem aplicações diretas para as nanofitas inorgânicas. Assim, ainda há muito a ser estudado sobre a síntese e principalmente sobre as aplicações das nanoestruturas inorgânicas. Um dos fatores cruciais na síntese dos nanofios é o controle da composição, tamanho e cristalinidade. Entre os métodos utilizados na síntese das nanoestruturas 1D, alguns são baseados na fase vapor e outros em soluções.

Os métodos de crescimento baseados em soluções fazem uso do crescimento anisotrópico ditado pela estrutura cristalográfica do material sólido e do confinamento e direcionamento dos “*templates*”. A cinética é controlada pela supersaturação do líquido e/ou pelo uso apropriado de agentes defloculantes e surfactantes.

Os métodos de síntese baseados na fase vapor serão descritos a seguir:

2.2.1 Vapor-sólido (VS) [14]:

O mecanismo de crescimento vapor-sólido baseia-se na precipitação de um sólido cristalino a partir de uma fase vapor. Neste caso, o material de partida (geralmente um óxido) é aquecido e evaporado na zona quente de um forno tubo, o material é transportado para regiões mais frias, e processos de nucleação e crescimento de cristais ocorrerão. A morfologia aproximadamente unidimensional do produto final se deve à anisotropia da energia superficial de sólidos, o que leva a uma minimização da área de certos planos cristalinos, para que haja uma redução da energia-livre do sistema. Estas estruturas não apresentarão esferas em suas extremidades. Este método é baseado apenas nas transformações físicas do material de partida, pois não há reação química envolvida. O material sofre transformações físicas devido à variações de temperatura a que é submetido. A equação abaixo descreve o que ocorre numa síntese vapor-sólido pura:



2.2.2 Vapor-líquido-sólido (VLS) [15]:

Neste mecanismo, partículas de metal líquido são usadas como catalisadores (devido à baixa temperatura de fusão dos metais quando comparada à dos óxidos), e agem como pontos energeticamente favoráveis para a adsorção da fase vapor, assim este mecanismo é baseado na nucleação heterogênea das nanoestruturas. O óxido na fase vapor se difunde nas gotas metálicas e quando o líquido fica supersaturado surgem núcleos cristalinos, assim o óxido irá precipitar na interface líquido-sólido, formando os nanofios, a Figura 2.3 ilustra este mecanismo. O diâmetro do nanofio é determinado pelo diâmetro da gota metálica. Todos os nanofios crescidos por esta técnica apresentam partícula em uma de suas extremidades.

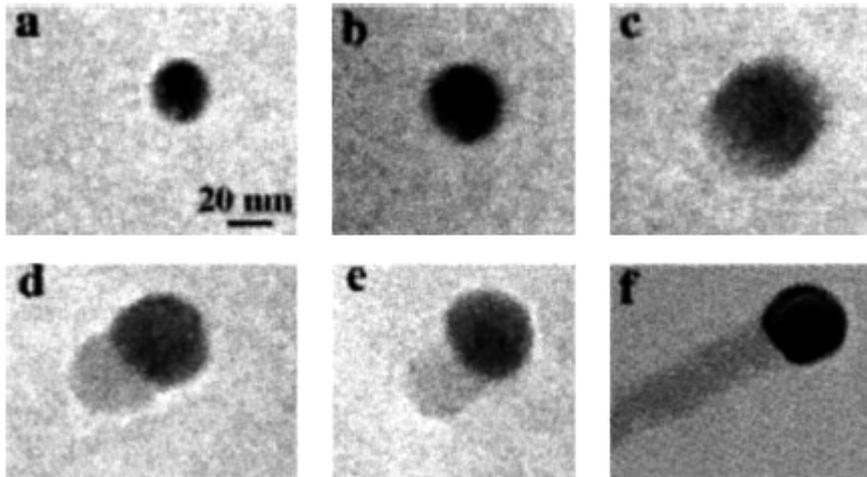


Figura 2.3: Imagens de MET gravadas in-situ durante o crescimento dos nanofios de germânio, utilizando ouro como catalisador: (a) partículas de Au no estado sólido a 500°C; (b) início da formação da liga a Au/Ge a 800°C, (c) gota da liga líquida; (d) nucleação do nanocristal de Ge na superfície da gota; (e) crescimento do cristal de Ge e (f) formação do nanofio[u].

2.3 Óxido de estanho

Óxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor tipo n de banda larga, ele é um material muito importante tecnologicamente, por apresentar um conjunto de interessantes propriedades elétricas, ópticas e químicas. Algumas aplicações deste material são catalisadores, dispositivos fotovoltaicos, componentes ópticos e eletrônicos, em baterias de lítio e sensor de gases. A forma cristalográfica mais estável do SnO_2 é a cassiterita, sua estrutura é do tipo rutilo e sua célula unitária está ilustrada na Figura 2.4.

A vantagem de se usar sensores de gases de SnO_2 é a alta sensibilidade, *design* simples, baixo peso e custo. Assim, o estudo destes sensores tem o objetivo de melhorar sua sensibilidade a gases inflamáveis e perigosos, como H_2 [16], NH_3 [17], CO e CH_4 [18], podendo ser utilizado na detecção de vazamentos e controle de processos industriais. Outra função dos sensores de SnO_2 é o monitoramento dos gases poluentes do ar, os principais são CO , NO , NO_2 , O_3 e hidrocarbonetos. Becker et al [19] desenvolveram um micro-reator de

SnO_2 e conseguiram monitorar quantitativamente todos os gases poluentes citados.

É sabido que a sensibilidade dos sensores de gases baseados em óxidos semicondutores está relacionado à mudança da condutividade elétrica resultante da variação dos gases atmosféricos que estão ao redor do sensor. Por exemplo, a condutividade de um sensor de SnO_2 (semicondutor tipo n) em uma atmosfera oxidante aumenta quando o sensor entra em contato com gases redutores como H_2 e CO . Isto ocorre devido à adsorção de O_2^- e O^- na superfície o que resulta na formação de regiões deficientes em elétrons dentro do grão, quando o sensor entra em contato com os gases redutores estes reagem entre si e os elétrons são transportados para as regiões deficientes, aumentando assim, a condutividade elétrica do sensor. [19] Deste modo, sensores com alta área superficial apresentam uma maior quantidade de sítios ativos para adsorção de oxigênio e reações superficiais, apresentando assim maiores mudanças das propriedades superficiais e eventualmente um aumento na sensibilidade a gases. Li *et al* [20] verificaram que há uma relação linear entre a área superficial de sensores de SnO_2 e sua sensibilidade aos gases H_2 e CO , concluíram que quanto maior a área superficial do sensor de SnO_2 maior será sua sensibilidade aos gases redutores. Desta forma, é de extremo interesse a síntese de nanoestruturas de SnO_2 (pois quanto menor uma material maior será sua área superficial relativa) para melhorar a performance dos sensores e empregá-los em sistemas mais complicados e condições mais severas.

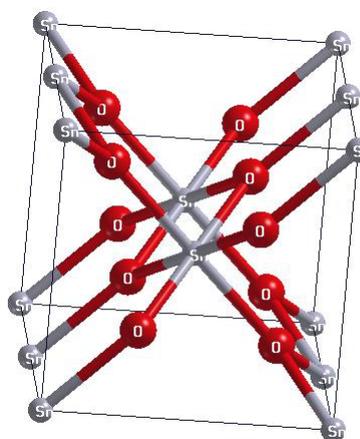
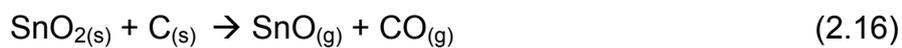


Figura 2.4: Célula unitária da estrutura rutilo de SnO_2 .

2.3.1 Nanoestruturas 1D de SnO₂

Nanoestruturas unidimensionais de óxido de estanho foram sintetizadas pela primeira vez em 2001 por Wang *et al* [9]. O método utilizado para a produção das nanofitas foi a evaporação térmica simples dos pós SnO e SnO₂. A evaporação térmica ocorreu dentro de um forno tubo, o SnO foi aquecido a 1000°C e o SnO₂ a 1350°C por 2h sob pressão de 300Torr e fluxo de gás argônio. As nanofitas foram caracterizadas por MET e observou-se que são formadas por monocristais perfeitos da fase rutilo do SnO₂ e a direção de crescimento é a [101]. Uma técnica similar de evaporação térmica usando misturas de SnO/Sn e SnO a temperaturas de 1050-1150°C e sob pressão de 200 a 800 Torr resultou em nanofitas de SnO₂ de duas fases, tetragonal rutilo (a=0,470 nm e c=3,188nm) e ortorrômbico (a=0,471 nm, b=0,573 nm e c=0,521 nm). A fase SnO₂ ortorrômbica só é formada sob altas pressões, mas podemos associar esta formação ao efeito de superfície dos nanomateriais [21].

Leite *et al* [10] produziram nanofitas e nanofios de SnO₂ pelo método de evaporação carbotérmica, misturando SnO₂ com negro de fumo (“*carbon black*”) a temperatura entre 1100°C e 1200°C. O carbono reduz o SnO₂, formando vapor de SnO, pois a pressão de vapor do SnO é muito maior que a do SnO₂. O vapor de SnO reage com O₂ e precipita em regiões mais frias do forno formando as nanoestruturas de SnO₂, como descreve as equações abaixo:



É importante destacar que neste trabalho a síntese ocorreu sem aplicação de pressão. Por análises de MEV e MET observou-se a presença de dois tipos de estruturas de SnO₂, os nanofios com partículas metálicas em uma de suas extremidades e as nanofitas sem a presença de partículas.

Beltrán *et al* [22] uniram cálculos teóricos e dados experimentais sobre o crescimento de nanofitas de SnO_2 pelo mecanismo VS. Eles calcularam as energias superficiais para vários planos, pois cada superfície tem um número diferente de átomos nas camadas e a distância entre eles também não é a mesma. Observaram que as superfícies (100), (010), (101) e (10-1) apresentam baixa energia, sendo preferencialmente as superfícies laterais das nanofitas. A direção mais provável de ser a de crescimento das nanofitas de SnO_2 é a [101], por ser de alta energia. Isto explica porque as nanofitas crescem anisotropicamente, elas crescem na direção da superfície de maior energia para minimizar a quantidade de área exposta desta, e assim diminuir o valor de energia superficial do cristal formado. As superfícies de menor energia ficam nas laterais das fitas, e apresentam área superficial exposta muito maior que a direção de crescimento. A Figura 2.5 ilustra de forma esquemática uma nanofita de SnO_2 .

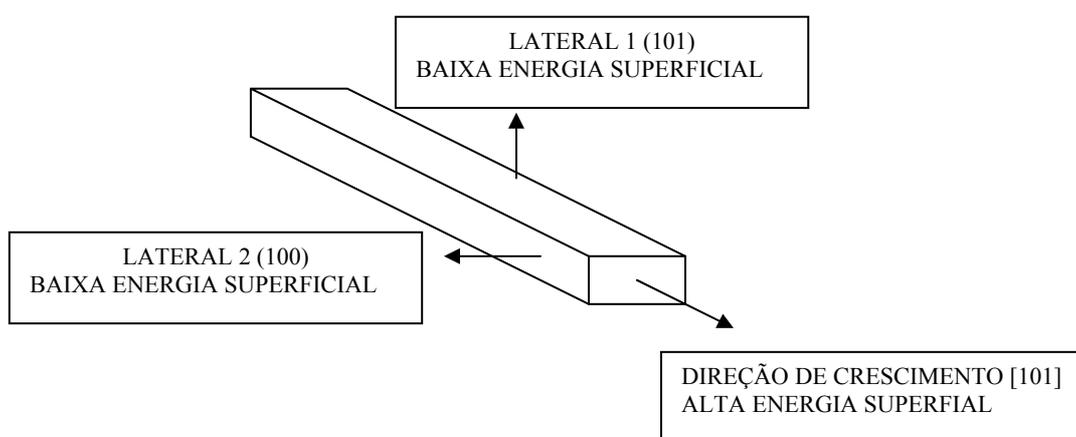
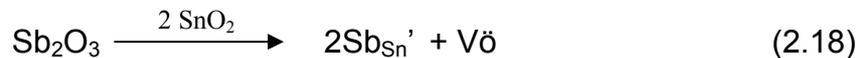


Figura 2.5: Esquema de uma nanofita de SnO_2 , mostrando a direção de crescimento de alta energia superficial e as faces laterais de baixa energia superficial.

2.3.2 Óxido de estanho dopado com antimônio

Quando SnO_2 é dopado com quantidade suficiente de Sb_2O_3 , exibe uma condutividade elétrica quase metálica, que depende fracamente da temperatura, mantendo sua transparência na região do visível [23]. Esta interessante propriedade opto-eletrônica é explorada em células fotovoltaicas, painéis planos, revestimentos condutores, componentes óticos e eletrônicos, etc.

Para explicar este comportamento elétrico do SnO_2 dopado com Sb_2O_3 , Mishra *et al* [24] fizeram cálculos de mecânica-quântica para a estrutura eletrônica de SnO_2 dopado com antimônio, e mostraram que os íons de antimônio formam uma banda de impureza parcialmente preenchida por elétrons livres dentro da banda de gap do óxido de estanho. A equação mais provável que descreve a dopagem é a equação (2.18), quando o antimônio entra em solução sólida na rede do estanho, ocorre a substituição do estanho pelo antimônio que resulta em elétrons livres e formação de vacâncias de oxigênio para manter a neutralidade do cristal.



Devido à presença de cargas livres na rede cristalina, os cristais e os filmes de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ exibem um alto coeficiente de absorção na região do infravermelho (IR). A concentração de cargas livres no material $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ pode ser variada facilmente pela mudança na concentração de átomos dopantes. Se a concentração de dopante é alta, a absorção será alta na região do vermelho, e o material apresentará cor azulada [25].

Terrier *et al* [26] produziram filmes $\text{Sb}:\text{SnO}_2$ pelo método sol-gel e obtiveram valores de resistividade mínimo ($4,5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) para a concentração de 10% de antimônio. Concluíram que acima desta porcentagem há competição entre os estados de oxidação do antimônio [Sb^{+3}] e [Sb^{+5}]. Para concentrações de dopagem menores o [Sb^{+5}] é dominante e resulta em baixa resistividade. Quando a concentração de antimônio aumenta, o estado [Sb^{+3}]

aparece e sua concentração se torna importante. Para um dado valor de dopagem, o fenômeno de compensação entre os dois tipos de condução (tipo n para $[Sb^{+5}]$ e tipo p para $[Sb^{+3}]$) deve ocorrer, resultando num aumento da resistividade.

Outros trabalhos [27, 28] mostraram que em cerâmicas, apenas dopagens abaixo de 5% de Sb_2O_3 em SnO_2 resulta solução sólida de $Sb:SnO_2$ e em baixa resistividade. Acima deste valor, surge uma nova fase cristalina, a Sb_2O_4 ortorrômbica que normalmente precipita entre os contornos de grãos, aumentando a resistividade elétrica do material.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

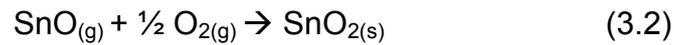
3.1 Síntese de nanofitas de SnO₂

A metodologia utilizada neste trabalho foi a mesma descrita no trabalho de Leite *et al* [10]. Tanto Leite quanto Wang *et al* [9] basearam a síntese de nanoestruturas 1D de SnO₂ no mecanismo vapor-sólido. Mas há uma diferença muito importante entre estes dois trabalhos, Wang aplicou vácuo para aumentar pressão de vapor dos óxidos e facilitar a evaporação. Por outro lado, Leite utilizou carbono para reduzir o SnO₂ [equação (3.1)], e assim aumentar a taxa de evaporação do óxido. É importante salientar que a pressão de vapor do SnO₂ é de $3,63 \cdot 10^{-5} \text{ N/m}^2$ a 1250°C, e a pressão de vapor do SnO é de $235,5 \text{ N/m}^2$ na mesma temperatura, ou seja, sete ordens de grandeza acima [29].

Nanoestruturas de óxido de estanho foram crescidas por evaporação carbotérmica do SnO₂ comercial (Cesbra-Brasil, 99,9% de pureza) dentro de um forno tipo tubo. O óxido de estanho em pó foi misturado com 5% em peso de negro de fumo (SnO₂: C razão molar 1,6:1,0). O carbono foi utilizado para reduzir o óxido e ajudar na evaporação, seguido a equação abaixo:



A mistura (1g de SnO₂ e 0,05g de C) foi colocada numa barquinha de alumina localizada na zona mais quente do forno tubo (na região central), com temperatura e fluxo de nitrogênio e oxigênio controlados. As amostras foram sintetizadas a 1250°C por 2 h, taxa de aquecimento/resfriamento de 15°C/min e fluxo de gás nitrogênio fixado em 50 cm³ por minuto. O gás N₂ foi introduzido no forno com o objetivo de transportar o SnO vapor para regiões mais frias do forno. Já o gás O₂ foi introduzido no forno, em sentido oposto ao gás N₂, para oxidar o SnO vapor e formar SnO₂, conforme a equação 3.2. O método experimental está esquematizado na Figura 3.1.



O tratamento térmico induziu a evaporação do monóxido de estanho, o qual foi formado a partir da redução do SnO_2 . O SnO foi levado para uma região mais fria do forno, com a ajuda do fluxo de gás nitrogênio, nesta região o SnO reagiu com o O_2 e condensou formando as nanofitas de SnO_2 .

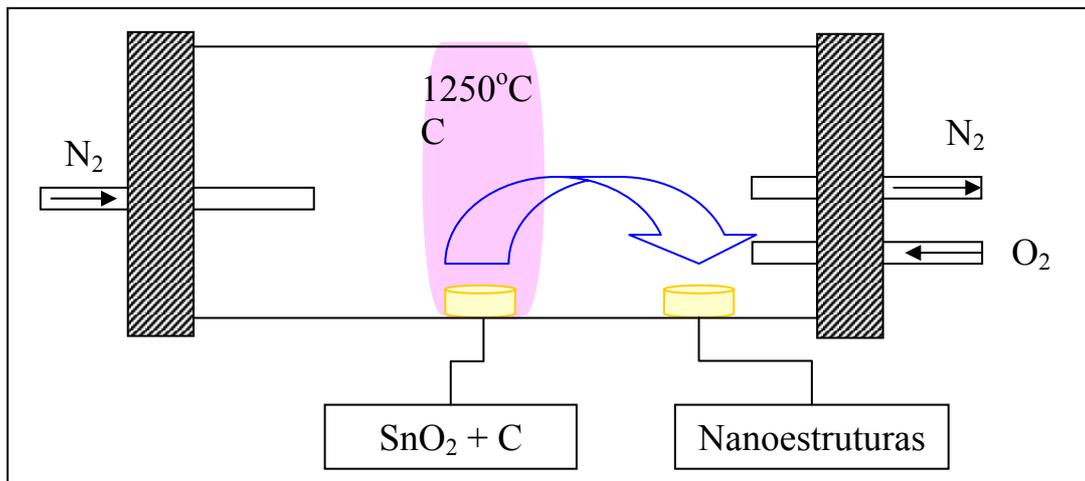


Figura 3.1: Esquema do forno tubo utilizado para a produção das nanofitas de SnO_2 .

3.2 Estudo da influência da atmosfera

Escolheu-se estudar a influência da atmosfera sobre a síntese das nanoestruturas de óxido de estanho porque este provavelmente é o parâmetro de síntese mais importante quando se trata de reações de oxi-redução. Assim, a metodologia utilizada neste trabalho é baseada na redução do óxido de estanho pelo carbono, formando vapor do subóxido [equação (3.1)], e depois na oxidação, ou não, do subóxido que condensa formando as nanoestruturas.

A metodologia utilizada neste estudo foi quase a mesma descrita no item 3.1. Todos os parâmetros foram mantidos constantes, com exceção da atmosfera dentro do forno, a introdução de gás N_2 foi mantida, mas eliminou-se a aplicação do gás O_2 . Deste modo, a síntese de nanoestruturas de óxido de

estanho com diferentes estados de oxidação utilizou-se de duas diferentes configurações experimentais: (a) forno com o tubo de alumina vedado, impedindo a entrada de ar; (b) a extremidade oposta à entrada do fluxo de N_2 aberta, permitindo a entrada de ar. Os materiais obtidos apresentam aparência de algodão e foram coletados nas zonas frias do forno (próximas à extremidade do tubo oposta à entrada de gás N_2). As configurações (a) e (b) estão ilustradas na Figura 3.2.

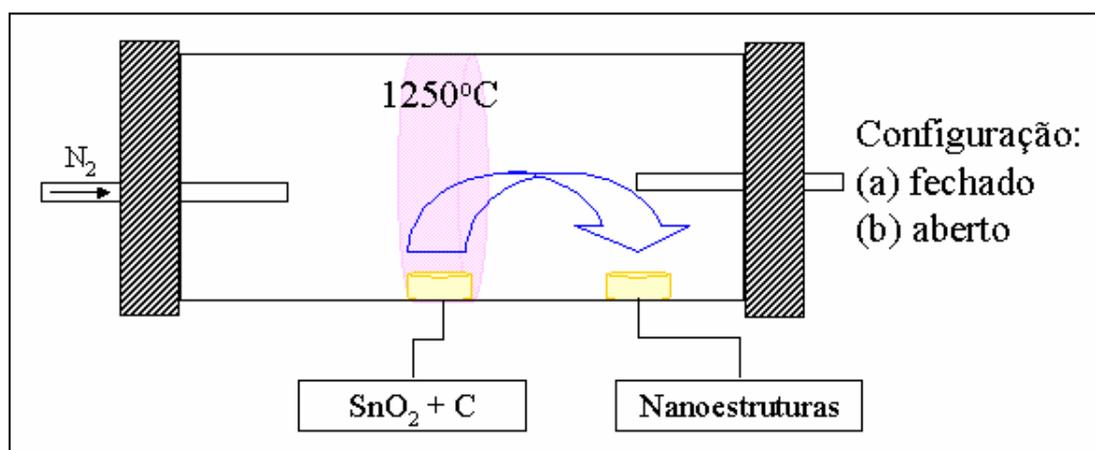


Figura 3.2: Esquema do forno tubo utilizado para a produção das nanoestruturas 1D de óxido de estanho com diferentes estados de oxidação.

3.3 Síntese das fitas de SnO_2 dopadas com antimônio

O procedimento experimental seguido para a síntese das nanofitas de óxido de estanho dopadas com óxido de antimônio foi a configuração (b) descrita no item 3.2, ou seja, com uma extremidade do forno aberta. O material de partida utilizado foi obtido pela técnica de mistura de óxidos, na qual o SnO_2 foi misturado em meio alcoólico com Sb_2O_3 em moinho de bolas por 12h. O material foi seco em estufa por 2h a $80^\circ C$ e calcinado por 2h a $1000^\circ C$. Duas porcentagens em massa (5% e 20%) de trióxido de antimônio foram utilizadas.

Utilizou-se o método de mistura de óxidos ao invés do método de co-evaporação (técnica que consiste na evaporação dos óxidos separadamente

dentro do forno tubo para a formação das nanofitas dopadas [30]) para tentar manter a estequiometria das nanofitas formadas. Como cada óxido tem um valor específico de pressão de vapor, isso resulta em taxas de evaporação diferentes sob uma temperatura fixa, sendo muito difícil ter um controle sobre a porcentagem de dopantes do produto final, na síntese por co-evaporação.

As técnicas utilizadas na caracterização das amostras estão descritas a seguir.

3.4 Difração de raios X (DRX):

A técnica de difração de raios X fornece informações sobre a estrutura cristalina do material analisado, através das distâncias interplanares e intensidades de reflexão nos planos que constituem o retículo cristalino. Quando se aplica o feixe monocromático de raios X sobre a amostra, ocorrem interferências construtivas e destrutivas de raios X, pelos planos cristalinos da amostra. As interferências construtivas resultam num conjunto de linhas/picos de difração que é relacionado ao espaçamento entre os planos do retículo cristalino e à intensidade da reflexão, num ângulo de difração igual ao de incidência, o que possibilita a caracterização da fase sólida ordenada reticularmente. As reflexões, em direções definidas obedecem à Lei de Bragg, descrita na equação 3.3:

$$n\lambda=2d\text{sen}\theta \quad (3.3)$$

Em que: n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (para o cobre $\lambda=1,5406\text{Å}$), d é a distância interplanar e θ é o ângulo de difração de Bragg.

As amostras foram colocadas sobre substrato de vidro e caracterizadas no equipamento Rigaku modelo Dmax2500PC com radiação $\text{CuK}\alpha$, modo theta - 2 theta (θ - 2θ), com 2 theta variando de 5 a 75° e de 10 a 110° . As análises de raios X foram indispensáveis para a determinação das fases cristalinas

presentes nas nanofitas. Os picos dos difratogramas de raios X das amostras foram indexados com o auxílio do software JADE.

3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV):

Na microscopia eletrônica de varredura, a amostra é bombardeada por um feixe de elétrons, assim estes interagem com a superfície da amostra gerando a emissão de novos elétrons. Os elétrons emitidos podem ser de dois tipos: elétrons secundários e retroespalhados. Quando os elétrons são secundários a interação feixe-matéria arranca elétrons da camada de valência da amostra, e a imagem no MEV apresenta um efeito de topografia, uma vez que os elétrons gerados são resultantes da interação feixe-matéria em função da profundidade em que ocorre a sua geração, os átomos superiores emitirão mais elétrons que os inferiores. Se os elétrons forem retroespalhados a imagem obtida mostrará a diferença de massa entre os átomos, os mais pesados serão os mais claros na micrografia, pois estes têm um maior núcleo que interage mais intensamente com o feixe de elétrons.

Para as caracterizações por MEV, foram preparadas suspensões das amostras em etanol, foi utilizado ultra-som para dispersar as fitas no líquido. Uma gota da suspensão foi depositada em substrato de vidro, as amostras foram secas em ar a temperatura ambiente e recobertas com ouro. As nanofitas foram observadas no microscópio eletrônico de varredura marca Zeiss, modelo DSM 940 A. No MEV observou a morfologia e o tamanho das maiores fitas.

3.6 Energia dispersiva de raios X (EDX) e WDX:

Para a realização da análise química das nanofitas de SnO₂ dopadas com antimônio foram utilizadas as técnicas de EDX e WDX acopladas ao microscópio eletrônico de varredura. Estas duas técnicas são muito parecidas,

em ambas um feixe de elétrons excita a amostra a ser analisada, assim ocorre a emissão de energia/ondas quando a mostra volta ao seu estado normal (não excitado). A técnica de EDX consiste na análise química por medidas espectroscópicas das energias de raios-X emitidas pela amostra devido à interação com o feixe de elétrons. As energias das emissões de raios-X do estanho e antimônio são muito próximas, sendo que por esse motivo a técnica de EDX não possibilita a distinção entre esses elementos. Já a análise de WDX baseia-se na medida do comprimento da onda dos raios-X emitidos, e deste modo permite a separação dos picos referentes ao Sn e Sb.

O método de preparo das amostras para serem analisadas por EDX/WDX seguiu o mesmo procedimento para as análises de MEV.

3.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET):

Na microscopia eletrônica de transmissão um feixe de elétrons atravessa a amostra e as interações feixe-amostra são observadas. Pode-se obter dois tipos de informações na análise de MET (i) morfologia do material analisado, tanto de baixa quanto de alta resolução, na qual observa-se até os planos atômicos e (ii) com o padrão de difração sabe-se qual a fase cristalina presente no material e se este é monocristal ou policristalino.

Para as caracterizações por microscopia eletrônica de transmissão, foram preparadas suspensões com as amostras sintetizadas em etanol, foi utilizado ultra-som para promover a dispersão. Uma gota da suspensão foi depositada em grade de cobre recoberta com carbono, as amostras foram secas em ar a temperatura ambiente. As nanofitas foram observadas no MET de marca Philips, modelo CM200. Nestas análises foi possível observar a morfologia das fitas e nas imagens de alta resolução observou-se os planos atômicos das faces das fitas e a direção de crescimento. Nos padrões de difração confirmaram-se as fases presentes nas amostras.

4 RESULTADOS

4.1 Nanofitas de SnO₂

As nanofitas de SnO₂ foram sintetizadas conforme o item 3.1, ou seja, a mistura de SnO₂ com 5% de negro de fumo foi colocada no centro de um forno tubo e aquecida a 1250°C por 2h, o carbono misturado à amostra reduz o SnO₂ formando vapor de SnO. O fluxo de N₂ foi utilizado para transportar o vapor de SnO para regiões mais frias do forno e o gás O₂ foi inserido para oxidar o SnO, formando as nanofitas de SnO₂.

As nanoestruturas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). O difratograma de raios X [Figura 4.1] é característico de amostra policristalina e mostra que apenas a fase cassiterita do SnO₂ está presente na amostra. É possível observar uma reflexão intensa no difratograma, característica de materiais amorfos, essa banda provavelmente aparece devido ao porta-amostra de sílica amorfa utilizado nas análises de raios X.

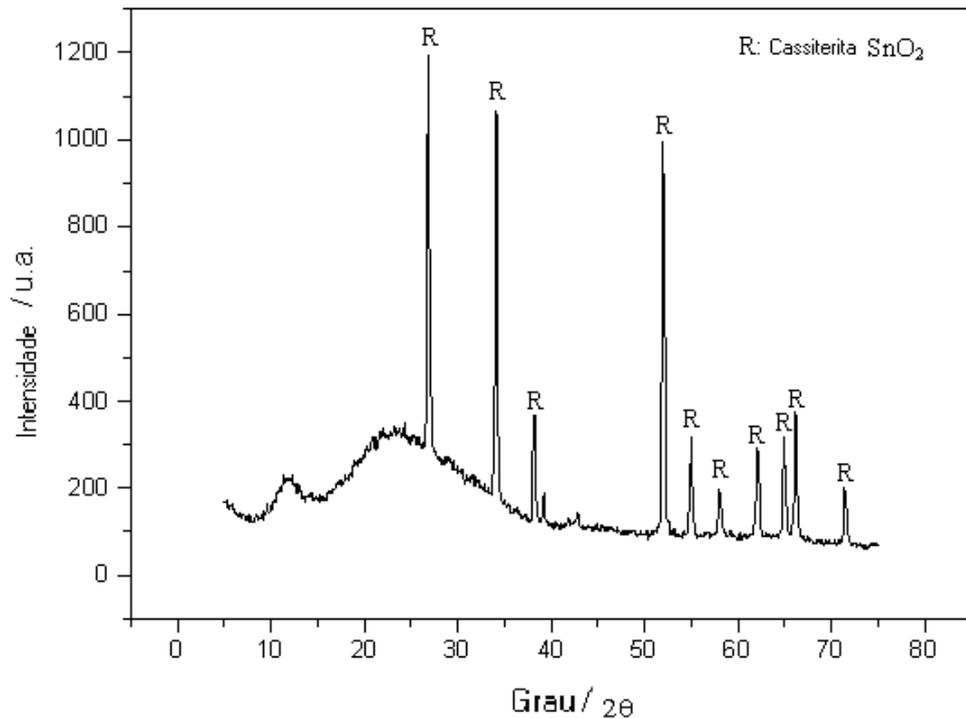


Figura 4.1: Difratoograma de raios X das nanofitas de SnO₂.

A microscopia eletrônica de varredura (Figure 4.2) mostra que o produto sintetizado é composto de fibras nanométricas e sua seção transversal apresenta formato retangular, assim podemos descrevê-las como nanofitas. É possível observar que a espessura de todas as fitas é nanométrica, sendo que esta característica é de interesse para certas aplicações, como em sensores de gases, por exemplo. No entanto, é possível observar a presença de algumas partículas misturadas às fitas, o que não é desejado. As nanofitas possuem diferentes valores de comprimento que vai desde alguns micrômetros até dezenas de milímetros, deste modo percebe-se que ainda não foi possível obter um total controle sobre a síntese. Há um grande interesse na possibilidade de obter nanofitas de SnO₂ com dimensões pré-definidas. Porém, para que isso se torne viável, existe a necessidade de maiores conhecimentos em relação aos mecanismos de crescimento e dos processos cinéticos e termodinâmicos relacionados a estes.

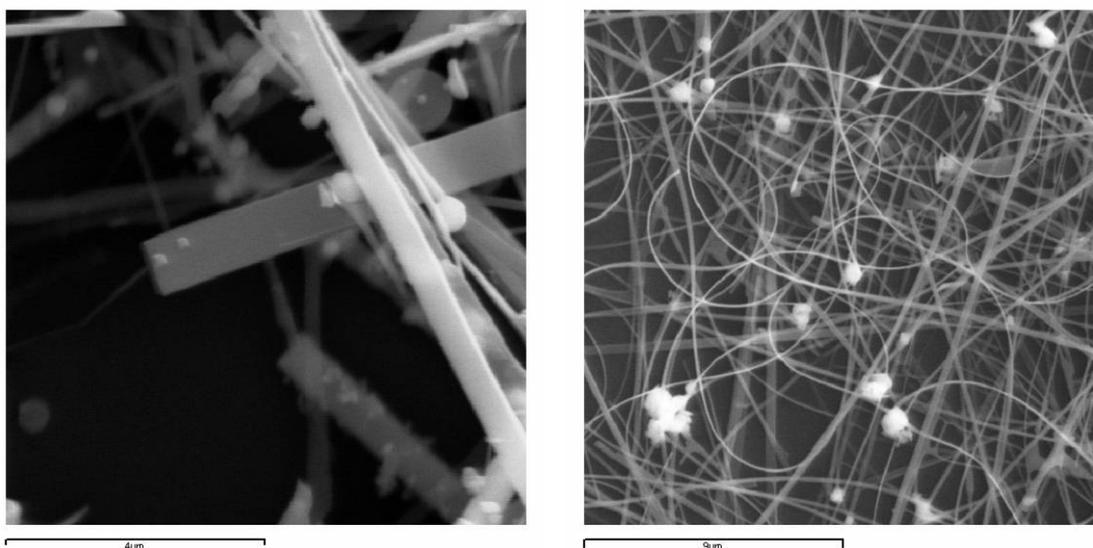


Figura 4.2: Microscopias eletrônicas de varredura das fitas de SnO₂.

As Figuras 4.3 (a) e (b) mostram imagens de microscopia eletrônica de transmissão de campo claro. A morfologia característica de nanofitas das estruturas unidimensionais pode ser confirmada. O padrão de difração de elétrons da área selecionada [Figura 4.3 (d)] é característico de materiais monocristalinos e pode ser indexado para a fase cassiterita. Estes resultados indicam que a amostra branca consiste em uma grande quantidade de nanofitas monocristalinas de SnO₂, com comprimento da ordem de vários microns. A Figura 4.3 (c) é uma microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das nanofitas de SnO₂. É possível confirmar que as nanofitas são monocristalinas. Na imagem, é possível estimar a distância entre os planos atômicos paralelos à face de uma nanofita em aproximadamente 3,3 Å, o que corresponde à família de planos {110}. De acordo com o trabalho de Beltrán *et al*, os planos (110) são os planos mais estáveis, e por esse motivo é esperado que a família {110} corresponda a uma das faces. Além disso, a direção perpendicular a esses planos corresponde à [101], o que também foi observado teoricamente por Beltrán *et al*.

Além disso, nenhuma fase amorfa foi encontrada pela MET, o que confirma que a banda observada nas análises de DRX é devido ao substrato vítreo.

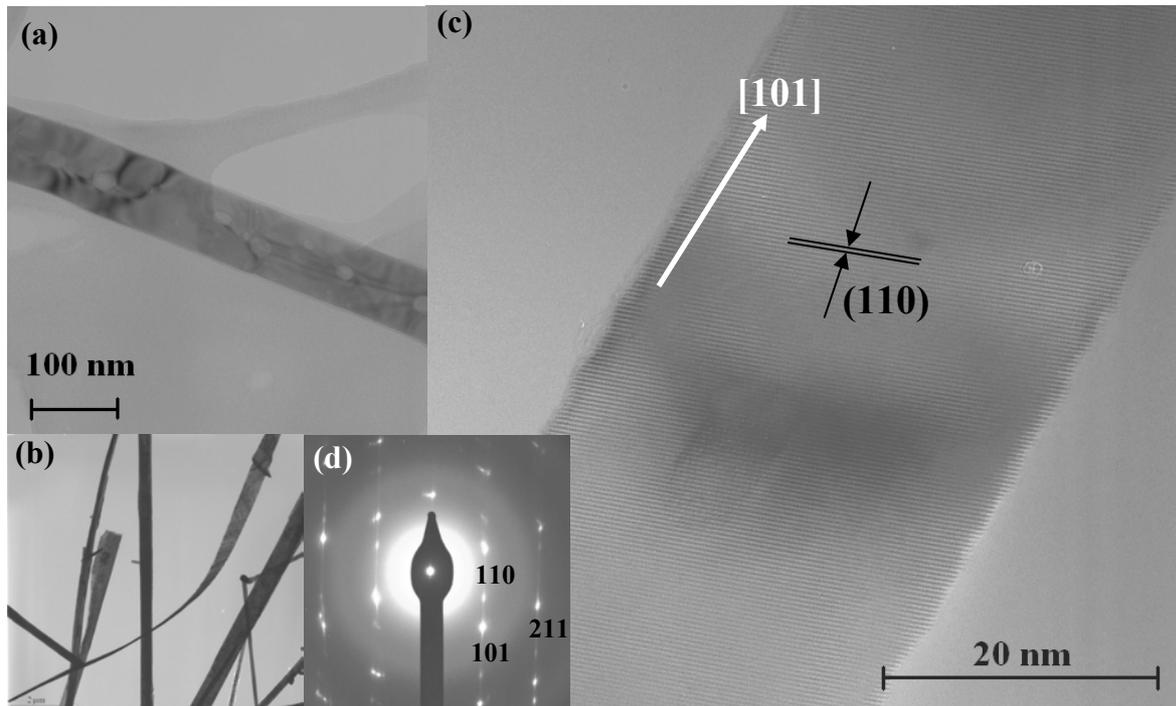


Figura 4.3: microscopia eletrônica de transmissão das nanofitas de SnO_2 : (a) e (b) imagem de campo claro por MET da nanofita, (c) imagem de alta resolução (HR-MET), mostrando a fita monocristalina e (d) padrão de difração da área selecionada SAED.

4.2 Nanoestruturas de óxido de estanho com diferentes estados de oxidação: influência da atmosfera

A síntese das nanoestruturas ocorreu dentro de um forno tubo, com a redução do SnO_2 por carbono, formando vapor de SnO . Para estudar a influência da variação da atmosfera sobre a síntese, duas configurações experimentais foram utilizadas: (a) forno com o tubo de alumina vedado, impedindo a entrada de ar; (b) a extremidade oposta à entrada do fluxo de N_2 aberta, permitindo a entrada de ar.

As nanoestruturas de óxido de estanho foram coletadas na região próxima à extremidade oposta ao fluxo de N_2 do forno tubo, uma vez que a condensação ocorre nas regiões mais frias do forno. O uso de duas diferentes configurações de síntese resultou na obtenção de três tipos de nanoestruturas unidimensionais, todas com aparência de algodão, mas com cores diferentes. Utilizando a configuração (a), ou seja, tubo de alumina vedado, um produto de cor escura foi obtido. Já com a configuração (b) obteve-se dois tipos de materiais: (1) um material branco, foi recolhido da região mais próxima à abertura do tubo e (2) um material amarelo, foi recolhido da região intermediária entre o centro do forno e a abertura do tubo. Estes resultados estão resumidos na Tabela 4.1. As amostras foram fotografadas e podem ser observadas na Figura 4.4. Os produtos obtidos serão classificados como escuro, branco e amarelo no texto a seguir.

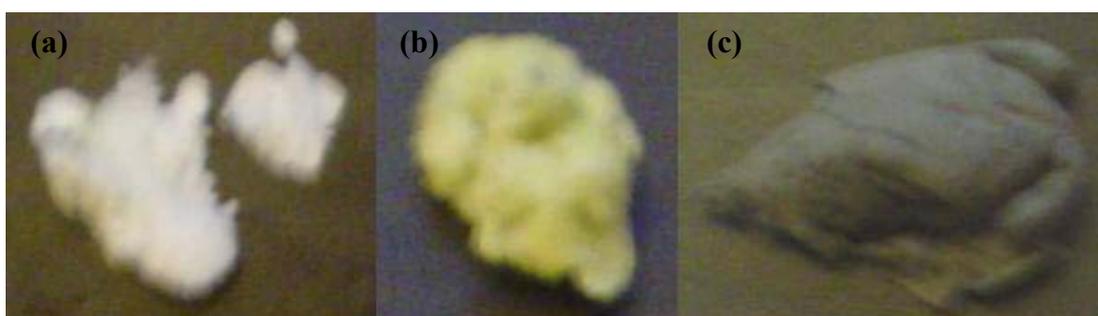


Figura 4.4: Fotografias das amostras obtidas: (a) branca, (b) amarela e (c) escura.

Figura 4.5 mostra os padrões de difração de raios X (DRX) das três diferentes amostras. Todos os padrões de difração são característicos de amostras policristalinas. Todos os picos presentes no padrão da amostra branca [Figura 4.5 (a)] correspondem à fase cassiterita do SnO_2 . O padrão de difração da amostra amarela [Figura 4.5 (b)] apresenta duas diferentes fases: SnO_2 tetragonal (cassiterita) e Sn_2O_3 triclínico. Finalmente, o difratograma da amostra escura [Figura 4.5 (c)] possui três fases cristalinas: SnO_2 tetragonal, SnO ortorrômbico e estanho metálico (Sn^0). Estes resultados indicam que a

atmosfera é uma variável de síntese de extrema importância na definição dos produtos finais.

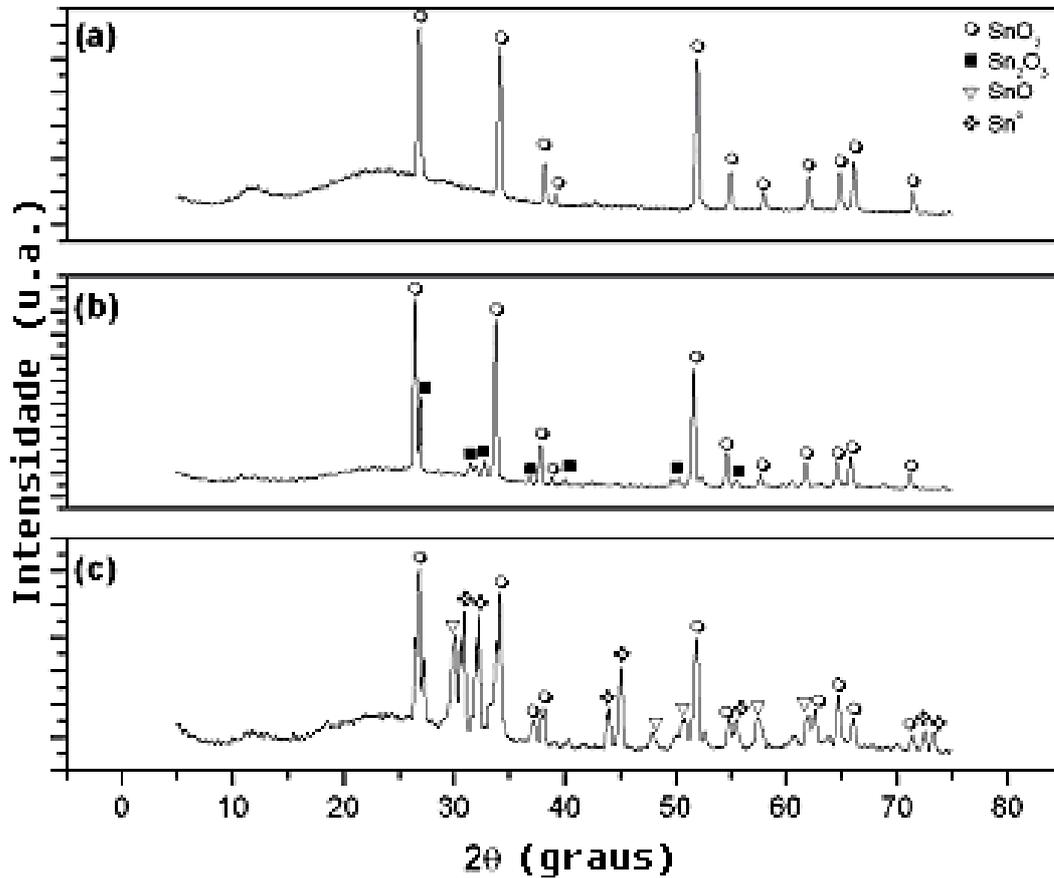


Figura 4.5: difração de raios X das amostras: (a) branca, (b) amarela e (c) escura.

Tabela 4.1: Resumo dos resultados obtidos para as nanoestruturas 1D de óxido de estanho.

Amostra	Condição experimental	Lugar de condensação	Fases cristalinas
Escura	(a)	-	Sn ⁰ , SnO, SnO ₂
Branca	(b)	Perto da abertura	SnO ₂
Amarela	(b)	Perto do centro	SnO ₂ , Sn ₂ O ₃

A amostra branca foi caracterizada por MEV e MET, sendo que as nanofitas de SnO₂ sintetizadas pela configuração experimental (b) são quimicamente e morfologicamente idênticas às nanofitas de SnO₂ sintetizadas conforme o item 3.1. Portanto, os resultados não serão novamente expostos e discutidos.

O mesmo procedimento de caracterização foi utilizado para analisar as amostras amarela e escura. A primeira amostra apresenta duas fases cristalinas (SnO₂ e Sn₂O₃), de acordo com a análise de difração de raios X. A caracterização por MEV (Figura 4.6) mostra que a morfologia das nanofitas da amostra amarela é muito similar às das nanofitas presentes na amostra branca. Nas análises morfológicas feitas por MET [Figura 4.7 (a)] é possível observar a presença de cristais na superfície das fitas. As imagens de alta resolução [Figura 4.7 (b) e (c)] mostram que a distância interplanar da fita é de aproximadamente 2,6 Å, o que pode corresponder ao plano (101) da fase cassiterita do SnO₂. Dessa forma, a direção de crescimento equivale à [101]. Beltrán *et al* verificou que esta direção de crescimento é favorável termodinamicamente, e leva à formação de nanofitas de SnO₂. A distância interplanar dos cristais superficiais é de aproximadamente 3,70 Å, correspondente ao plano (001) da fase Sn₂O₃ triclínica. Assim, a estrutura das nanofitas presentes na amostra amarela é diferente da amostra branca, sendo que é possível observar uma fita de SnO₂ com cristais de Sn₂O₃ aderidos à sua superfície.

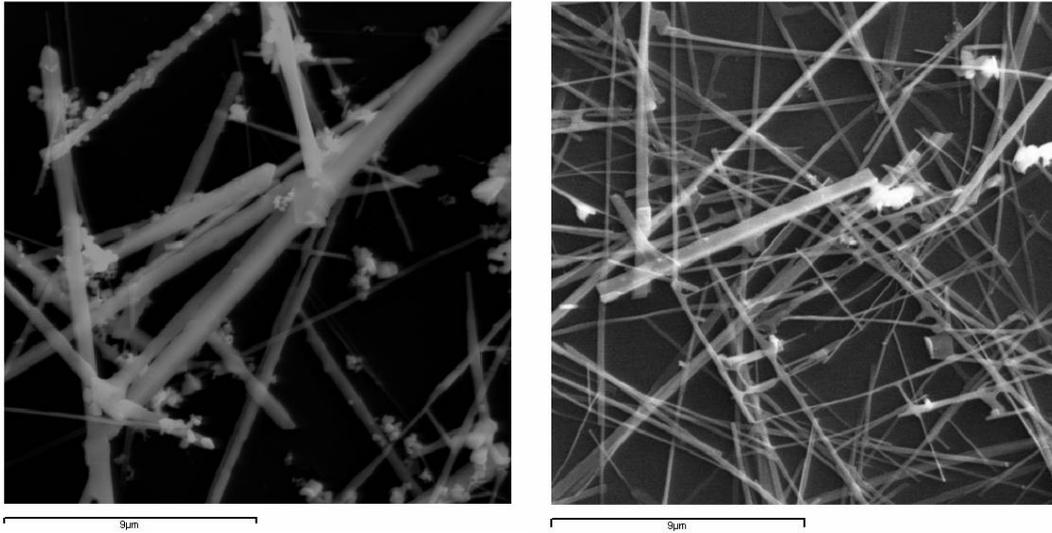


Figura 4.6: Imagens de MEV da amostra amarela.

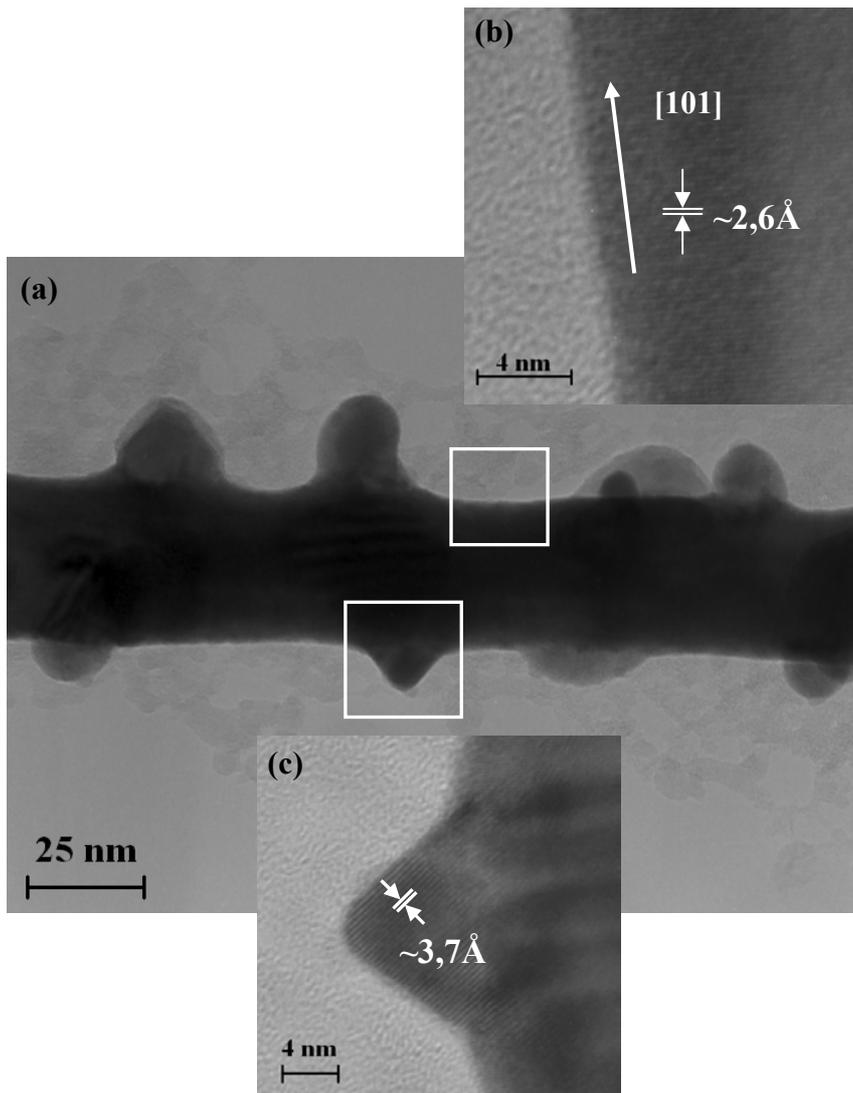


Figura 4.7: Imagens de MET da amostra amarela: (a) vista geral de nanofita com cristais superficiais e (b) imagem de alta resolução da nanofita e (c) imagem de alta resolução de um cristal superficial.

A amostra escura também foi caracterizada, e a Figura 4.8 mostra uma imagem típica de microscopia eletrônica que descreve a sua morfologia. Uma visão geral das nanoestruturas formadas pode ser observada na micrografia por MEV na Figura 4.8 (a). É possível notar a presença de nanofios crescendo a partir de esferas. Análises de espectroscopia de EDX indicam que os únicos elementos presentes na amostras são estanho e oxigênio. No entanto não é possível distinguir as fases cristalinas sem análises de difração. Assim, nanofitas com morfologia idêntica às previamente reportadas também foram observadas. Figura 4.8 (b) mostra uma imagem de BF-TEM da nanoestrutura unidimensional crescendo de uma esfera escura. Análises de difração de elétrons mostra que a esfera escura é composta apenas por estanho metálico (Sn^0), enquanto que a nanoestrutura 1D é SnO monocristalino. Figura 4.8 (c) mostra uma imagem de HR-TEM da região de interface entre a nanoestrutura 1D e a esfera metálica, é possível notar que esta nanoestrutura apresenta formato de fio e não de fita como nas amostras branca e amarela. Observa-se a presença de uma camada de nanopartículas recobrando a esfera. Medidas de distâncias interplanares indicam que as nanopartículas são de SnO . As caracterizações por MET também mostram que as nanofitas consistem na fase cristalina SnO_2 , enquanto que os nanofios consistem na fase SnO . Resumindo, as caracterizações por microscopia eletrônica mostram que a amostra escura é composta por três fases cristalinas: (a) Sn^0 , esferas metálicas, (b) SnO , nanofios crescendo das esferas metálicas e camada de nanopartículas ao redor das esferas e (c) SnO_2 , nanofitas idênticas às encontradas na amostra branca, sem esferas na extremidade.

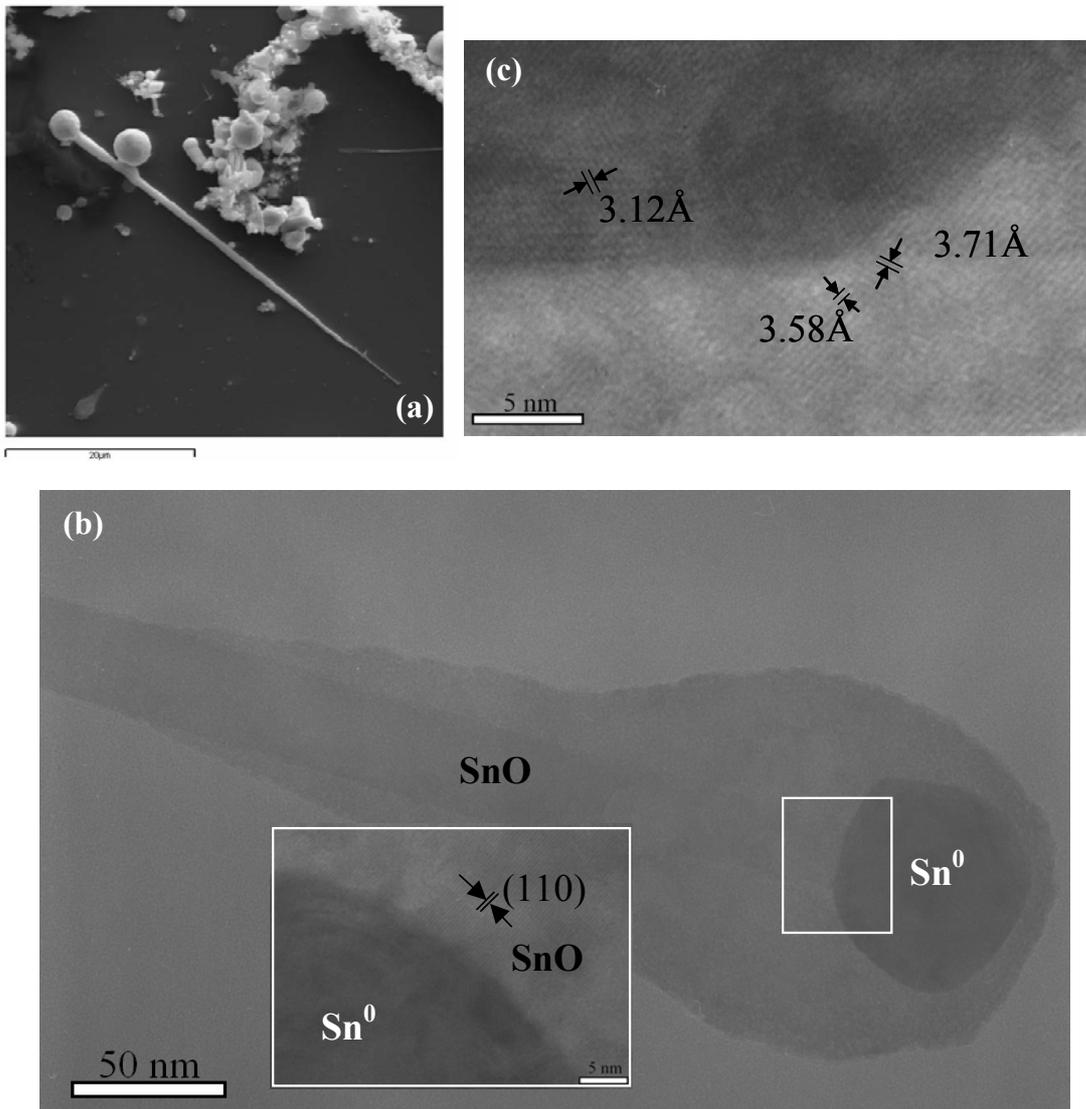


Figura 4.8: Microscopia eletrônica da amostra escura: (a) .MEV; (b) imagem de campo claro por MET da nanoestrutura de SnO crescendo de uma esfera de Sn⁰; (c) região de interface entre o nanofio de SnO e a esfera metálica.

4.3 Nanofitas de SnO₂ dopadas com antimônio

Dois tipos de nanofitas dopadas foram produzidas utilizando-se diferentes pós misturados com 5% em massa de negro de fumo: (i) SnO₂ dopado com 5% em massa de Sb₂O₃ e (ii) SnO₂ dopado com 20% em massa de Sb₂O₃. Esta mistura foi colocada no centro do forno tubo e as condições de síntese foram as mesmas aplicadas para a condição experimental (b), ou seja, com uma das extremidades do tubo aberta, permitindo a entrada de ar. No texto a seguir as nanoestruturas obtidas a partir destes materiais serão referidas como A5 para dopagem de 5% de Sb₂O₃ e A20 para dopagem de 20% de Sb₂O₃.

A Figura 4.9 mostra os difratogramas de DRX para as amostras de SnO₂ pura, A5 e A20. A amostra pura apresenta apenas a fase cassiterita do SnO₂ com picos estreitos. A amostra A5 também apresentou apenas a fase cassiterita, mas os seus picos estão deslocados e alargados. Já a amostra A20 além de apresentar a fase cassiterita apresentou a fase Sn₂O₃ triclínica e a fase Sb₂O₄ ortorrômbica.

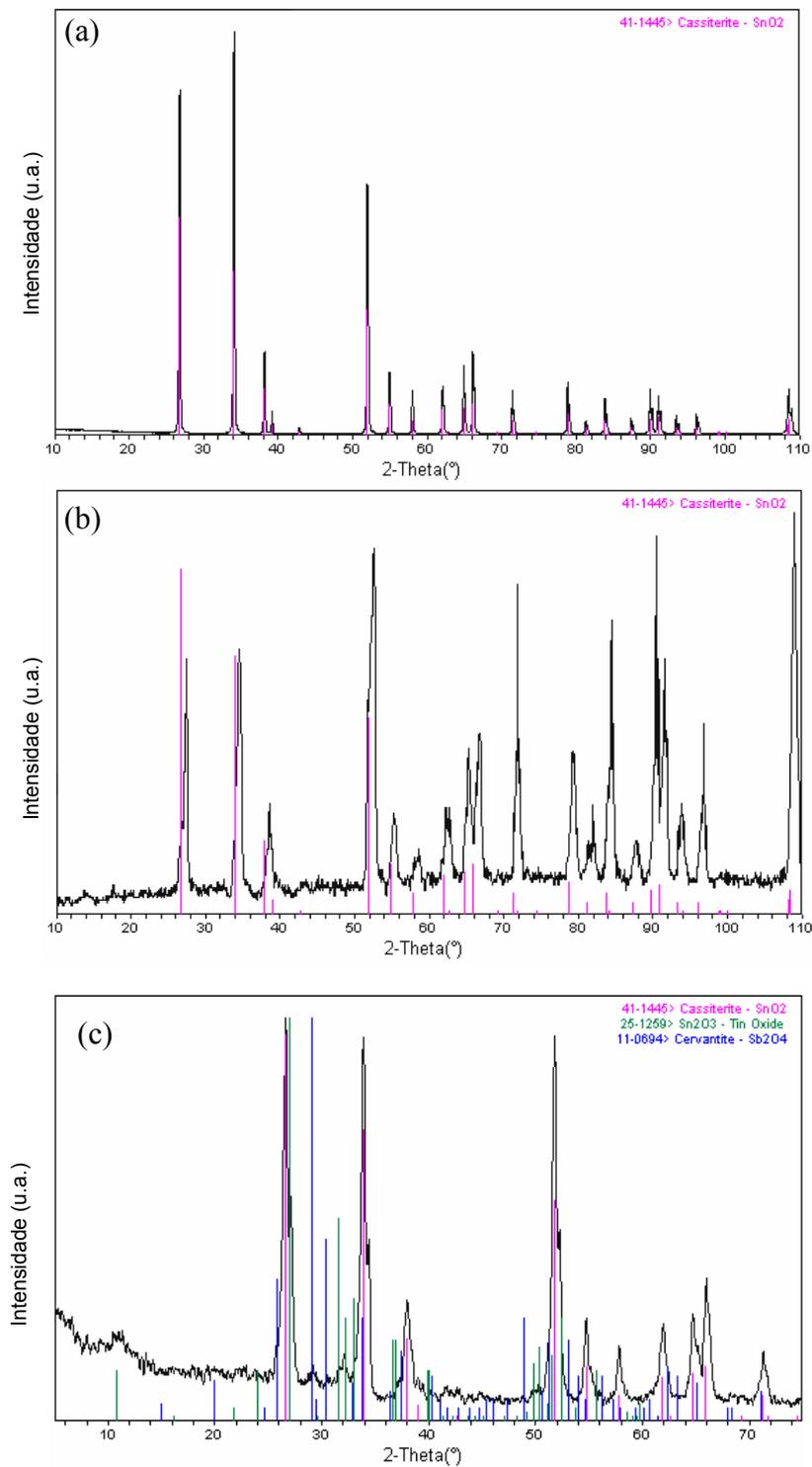


Figura 4.9: Difratoigramas de raios X das nanofitas: (a) SnO₂ puro (b) SnO₂ dopado com 5% de Sb₂O₃ e (c) SnO₂ dopado com 20% de Sb₂O₃.

As nanofitas dopadas A5 e A20 foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura com EDX / WDX acoplados. A Figura 4.10 (a), uma imagem de MEV da amostra A5, mostra que a fita apresenta alguns cristais sobre sua superfície. A Figura 4.10 (b) mostra as análises de EDX e WDX. As energias das emissões de raios-X do estanho e antimônio são muito próximas, sendo que por esse motivo a técnica de EDX não possibilita a distinção entre esses elementos. Já a análise de WDX baseia-se na medida do comprimento da onda dos raios-X emitidos, e deste modo permite a separação dos picos referentes ao Sn e Sb. É possível observar a presença dos picos referentes ao antimônio na análise de WDX, mas estes apresentam baixa intensidade. As Figuras 4.10 (c) e (d) são imagens feitas por microscopia eletrônica de transmissão de uma fita, a distância interplanar da fita é aproximadamente $3,4\text{\AA}$ e corresponde a família de planos (101) da fase cassiterita do SnO_2 e a direção de crescimento é a [101]. Também é possível observar uma camada amorfa sobre a fita, seria necessário mais estudos para explicar a formação desta camada.

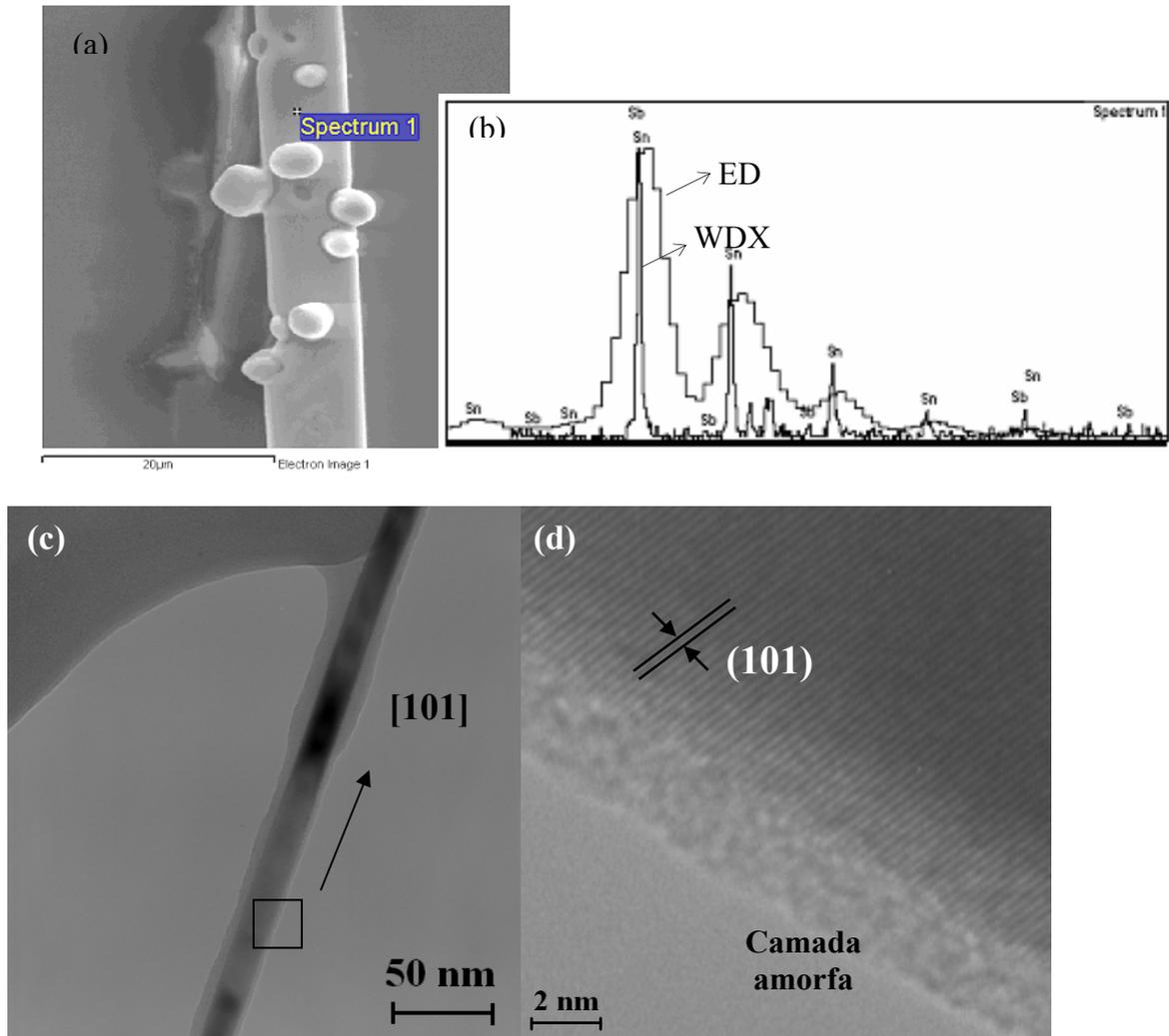


Figura 4.10: Amostra A5 analisada por (a) MEV, (b) EDX e WDX, (c) MET e (D) HR-MET.

A Figura 4.11 corresponde à análise da amostra A20 (a) por microscopia eletrônica de varredura. A imagem mostra que a fita é homogênea, sem a presença de cristais superficiais. A Figura 4.11 (b) ilustra uma análise de WDX, sendo que é possível notar que os picos do antimônio são mais intensos do que na amostra A5.

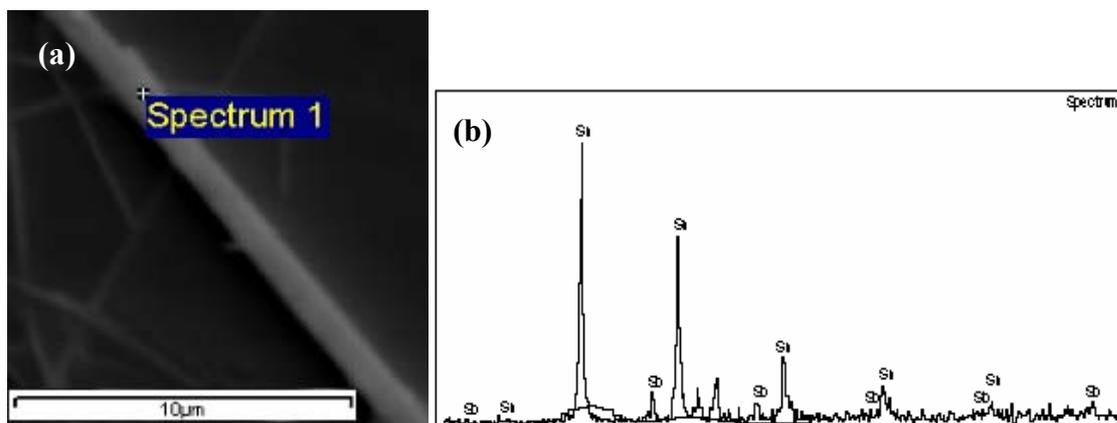


Figura 4.11: Amostra A20 analisada por (a) MEV e (b) WDX.

As nanofitas de SnO_2 dopadas com 5% e 20% em massa de Sb_2O_3 foram caracterizadas por curvas do tipo corrente *versus* tensão. As medidas realizadas foram feitas em dois pontos a temperatura ambiente, utilizando fonte DC com variação de tensão entre $-10,2$ e $10,2\text{V}$ e multímetro HP 34401A. Na Figura 4.12 estão exibidas as curvas de corrente *versus* tensão de três nanofitas dopadas, duas da amostra A5 e uma A20. É possível observar que as fitas apresentaram um comportamento de semicondutor ôhmico, a resistência elétrica (ρ) das fitas é dada pelo coeficiente linear das retas. É possível calcular a resistividade (R) das fitas multiplicando o valor da resistência pela área da secção transversal (A) e dividindo pelo comprimento (l), segundo a equação abaixo:

$$\rho = R A / l \quad (4.1)$$

Os valores de resistividade de cada fita estão expostos na Tabela 4.2. Como apenas foi possível medir o comprimento e a largura das fitas, considerou-se a espessura variando entre 10 e 100nm, assim na Tabela 4.2 há dois diferentes valores de resistividade para cada fita.

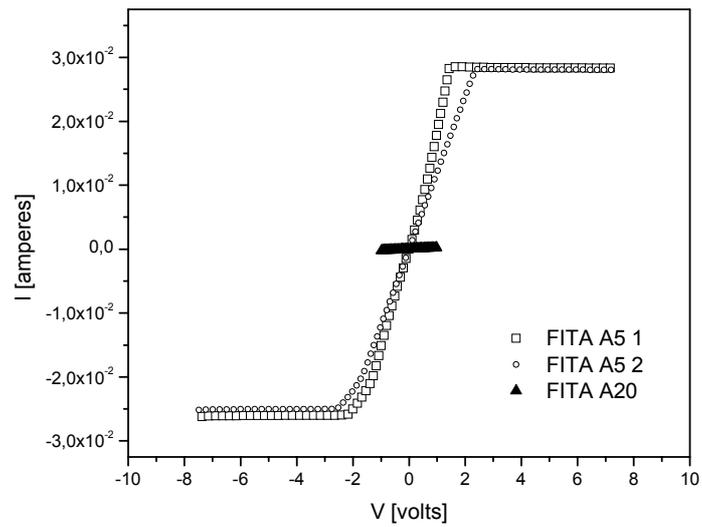


Figura 4.12: Medida de tensão *versus* corrente das amostras A5 e A20.

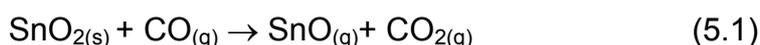
Tabela 4.2: Resistividade das nanofitas de SnO₂ dopadas com 5 e 20% em massa de Sb₂O₃.

Fita	Resistividade (ohm.cm) e=10nm	Resistividade (ohm.cm) e=100nm
A5 1	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$
A5 2	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$
A20	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$

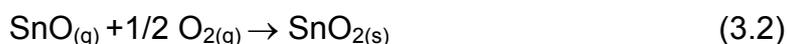
5 DISCUSSÃO

5.1 Formação das nanofitas de SnO₂ e Sn₂O₃

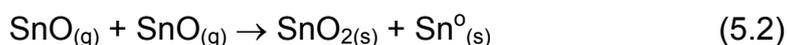
O método evaporação-condensação foi o procedimento utilizado na preparação das nanofitas de SnO₂. Negro de fumo foi usado como agente redutor para facilitar a evaporação do óxido [equações (3.1) e (5.1)]. Assim, monóxido de estanho vapor é gerado no centro do forno tubo. O fluxo de gás nitrogênio leva o vapor para regiões mais frias do forno.



A condensação é a etapa determinante na formação da fase nanocristalina. Para a síntese de nanoestruturas de SnO₂, o vapor de SnO deve ser oxidado. Leite et al [10] reportaram a síntese de nanofitas de SnO₂ utilizando uma condição experimental que fornecia fluxo de oxigênio. Análises de DRX e MET confirmam que nenhuma outra fase cristalina foi observada. A condensação das nanofitas de dióxido de estanho poderia ocorrer seguindo as equações:



$$\Delta G_{(5.3a)} = -79 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G_{(5.3b)} = 206 \text{ kJ/mol}$$

Utilizando a condição experimental (b), obteve-se nanofitas tanto de SnO₂ como de Sn₂O₃. As nanofitas de SnO₂ foram coletas na região próxima à abertura para entrada de ar. Enquanto que a amostra amarela foi coletada na região entre a abertura e o centro do forno. A síntese das nanofitas com diferentes estados de oxidação pode ser explicada pelo gradiente de

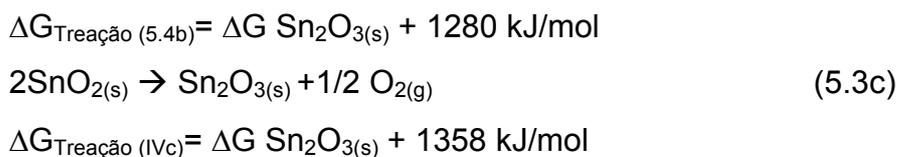
concentração de oxigênio dentro do forno. A abertura na extremidade do tubo induz a difusão de ar para dentro do forno. No entanto a entrada de ar não deve ser eficiente, devido ao fluxo simultâneo de N_2 no sentido oposto, assim a concentração de O_2 deve ser menor nas regiões mais afastadas da abertura do tubo. Esta é uma evidência que a concentração de oxigênio é um fator determinante na formação da fase cristalina final. Portanto, é esperado que a equação (3.2) seja dominante na formação das nanofitas de SnO_2 , uma vez que a equação (5.2) não é dependente da concentração de oxigênio. É importante observar que não ocorreu reação inversa da (5.2) porque os reagentes estão separados fisicamente dentro do forno tubo. Também se calculou a energia livre de Gibbs para as reações que envolvem a formação das fitas de SnO_2 nas equações (3.2) e (5.2), e estes valores confirmam que a equação (3.2) é mais favorável termodinamicamente. A explicação detalhada de como os cálculos foram feitos está descrita no Apêndice A.

A formação das nanofitas pertencentes à amostra amarela deve ocorrer em duas etapas. No primeiro estágio, ocorre a formação das nanofitas de SnO_2 , e subsequentemente ocorre a formação de cristais de Sn_2O_3 sobre a superfície das fitas. A formação das nanofitas de SnO_2 deve ocorrer de modo idêntico ao descrito para a amostra branca. Depois, devido a uma diminuição da concentração de oxigênio dentro do tubo ocorrerá a condensação do vapor de SnO , formando cristais na forma reduzida do óxido de estanho, que é o Sn_2O_3 . É importante observar que a reação ocorreu com uma das extremidades do forno aberta, e inicialmente o forno estava repleto de ar. Devido ao fluxo de N_2 e à presença de carbono redutor, uma redução na concentração de O_2 deverá ocorrer na zona de formação da amostra amarela. As equações (5.3a)-(5.3c) descrevem possíveis reações que resultam nos cristais de trióxido de estanho. Todos os cálculos das reações descritas foram feitos para temperatura de $1250^\circ C$.



$$\Delta G_{\text{reação (5.4a)}} = \Delta G_{Sn_2O_{3(s)}} + 1202 \text{ kJ/mol}$$





A redução do estado sólido das nanofitas de SnO₂, descrita pela equação (5.3c) não é termodinamicamente favorável, pois esta é a equação com maior valor de energia livre de Gibbs. Além disso, reações do estanho sólido não são cineticamente favoráveis, quando comparadas com reações que ocorrem na fase gasosa.

Como o valor do ΔG da equação (3.2) é muito baixo (-79 kJ/mol), todo o oxigênio presente na atmosfera do forno tubo será consumido para a formação das nanofitas de SnO₂ e portanto a equação (5.3a) não ocorrerá devido a falta de oxigênio dentro do forno. Assim, quando todo o oxigênio for consumido para a formação das nanofitas de SnO₂, ocorrerá a precipitação de cristais de SnO sobre as fitas. Deste modo, haverá difusão de oxigênio das fitas de SnO₂ para os cristais de SnO, formando regiões de Sn₂O₃, e a equação (5.3b) é a mais provável de ocorrer.

Mesmo não sendo possível encontrar dados tabelados de entropia padrão, entropia e calor específico para o Sn₂O₃, este é o produto formado em todas as reações e assim podemos considerar o $\Delta G \text{ Sn}_2\text{O}_{3(s)}$ como uma constante. Estes cálculos também estão descritos no Apêndice A.

As análises de microscopia eletrônica das nanofitas de SnO₂ e Sn₂O₃ revelam que nenhuma das nanoestruturas apresenta esferas metálicas nas suas extremidades. Isto é um forte indício que o mecanismo de crescimento para as nanoestruturas unidimensionais ocorre pelo mecanismo vapor-sólido (VS). O mecanismo VS pode ser descrito pelo simples processo de evaporação-condensação, ilustrado na Figura 5.2. Estes resultados estão de acordo com outros estudos que sintetizaram nanofitas de SnO₂ [9, 10 e 14]. É interessante observar que o trabalho publicado por Pan *et al* [14] demonstra que o crescimento por VS das nanofitas de SnO₂ ocorre por evaporação direta do SnO₂ em pó. Isto é, não são encontradas nanofitas com outros estados de oxidação, porque não ocorre redução na etapa inicial da síntese. Resultados

similares foram obtidos na síntese de nanofitas de óxido de zinco, pois o ZnO foi evaporado diretamente. Assim, uma importante diferença do processo de evaporação carbotérmica é a possibilidade de controlar o estado de oxidação final das nanoestruturas. Isto é devido ao fato de o mecanismo VS com o processo carbotérmico ser um pouco diferente, pois o processo de condensação ocorre com reações de oxi-redução [equações (3.2) e (5.3a)].

Podemos associar a nucleação dos cristais das nanofitas de SnO₂ ao mecanismo de crescimento de cristais com nucleação heterogênea, uma vez que a condensação ocorre sobre a parede do tubo do forno. A formação dos embriões gera um aumento da energia global do sistema, mas quando estes ultrapassam o valor crítico, crescem indefinidamente, pois a energia livre do sistema será diminuída. A energia necessária para a formação dos embriões é fornecida por flutuações do sistema e/ou pela energia térmica fornecida pelo forno.

Devido as nanofitas apresentarem um formato extremamente anisotrópico e interfaces facetadas, pode-se associá-las ao crescimento de cristais com alta mudança de entropia ($\Delta S > 4R$), que é caracterizado por grandes diferenças entre as taxas de crescimento das várias direções. Esta diferença entre as taxas e crescimento das diferentes direções das nanofitas é o que resulta no seu formato característico. As direções com menor valor de energia superficial crescem menos e se tornam as faces com maior área exposta, já a direção de maior energia superficial cresce muito mais que as outras e sua área em exposição é minimizada, resultando na diminuição de energia superficial do cristal. A taxa de crescimento das nanofitas é dependente da temperatura e do grau de saturação do sistema.

A nucleação dos cristais de Sn₂O₃ sobre as nanofitas de SnO₂ ocorre por nucleação heterogênea, pois a superfície das nanofitas age no sentido de reduzir a energia necessária para a formação da nova fase.

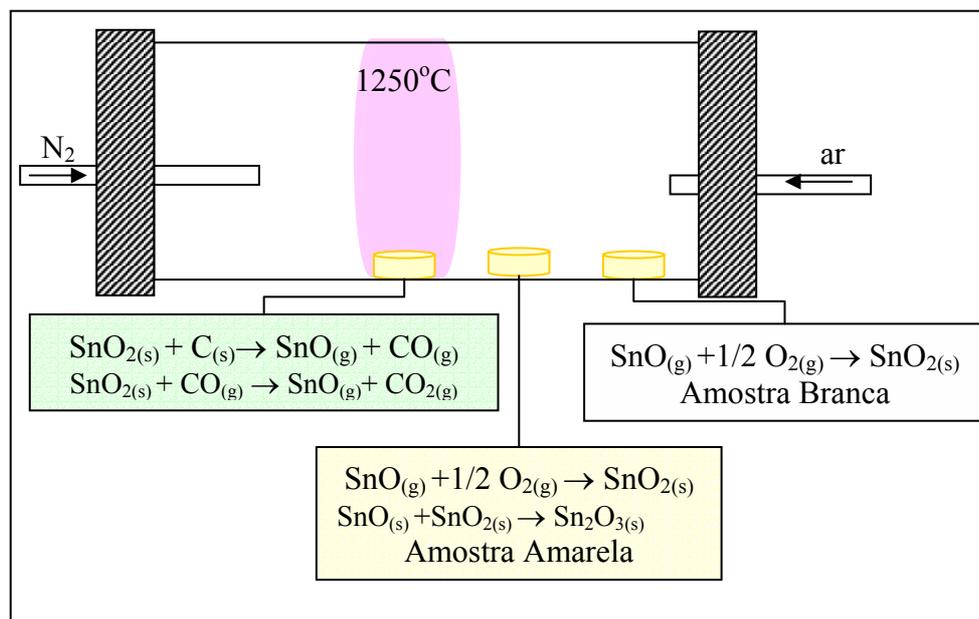


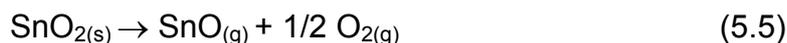
Figura 5.1: Esquema ilustrando o mecanismo de crescimento VS para as nanofitas de Sn_2O_3 e SnO_2 .

5.2 Formação de nanofios de SnO

A amostra escura foi obtida no forno tubo totalmente vedado, exceto pela entrada para o fluxo N_2 e a saída conectada ao borbulhador para evitar a entrada de ar. Por DRX foi verificado que as fases presentes na amostra são Sn^0 , SnO e SnO_2 . Todas as condições do experimento foram mantidas constantes, com exceção da eliminação da abertura para a entrada de ar. Assim, as equações (3.1) e (5.1) também devem ocorrer durante a síntese, resultando em vapor de SnO , que é transportado para as regiões mais frias do forno, pelo fluxo de N_2 . Devido ao fluxo de N_2 ser mantido constante desde o começo do aquecimento do forno, assume-se que não há oxigênio dentro do tubo durante as reações de síntese. A equação (5.4) deve ocorrer para a formação das esferas metálicas.



Assim, as equações acima explicam a presença de esferas de estanho metálico na amostra escura. As gotas de estanho líquido podem agir como catalisador para o crescimento dos nanofios, pelo mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS). Este processo consiste na dissolução do SnO vapor nas gotas de Sn⁰, seguido pela precipitação dos nanofios de SnO. O mecanismo de crescimento dos nanofios de óxido por VLS foi verificado por P. Gao e Z. L. Wang [31]. A nanoestrutura esperada para os materiais crescidos pelo mecanismo VLS está de acordo com os resultados obtidos pelas caracterizações feitas no MET. Porém, nas imagens de HR-MET nota-se a presença de uma camada de nanopartículas ao redor das esferas metálicas. Estas nanopartículas são formadas da fase SnO, pois todas as distâncias interplanares pertencem à fase SnO, a distância interplanar 3,12Å corresponde ao plano (112), assim como 3,58Å e 3,71 Å correspondem aos planos (111) e (110), respectivamente. Como foi assumido que não há presença de oxigênio dentro do forno, deve ocorrer alguma reação que produza oxigênio. É sabido que a altas temperaturas SnO₂ apresenta decomposição peritética, descrita pela equação (5.5):

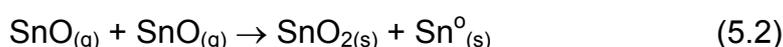


Esta decomposição deve ocorrer no material de partida (SnO₂ em pó), ou seja, na região mais quente do forno, quando todo o carbono for consumido (no material inicial a relação molar SnO₂:C era de 1,6:1,0). O oxigênio gasoso é também carregado pelo fluxo de N₂ para regiões mais frias do forno, onde ocorre a condensação. É bem provável que a formação de O₂ pela equação (5.6) pode ser controlada pela variação da concentração de negro de fumo no material inicial. A oxidação das esferas de estanho metálico foi estudada por Huh *et al* [32]. Os autores mostram que a oxidação das partículas de estanho resulta nas fases ortorrômbica e tetragonal do SnO₂ quando submetidas a temperaturas acima de 500°C. Por outro lado, oxidação a 225°C resultou em uma camada de óxido de estanho amorfo ao redor da partícula. Estes

resultados diferem dos obtidos neste trabalho, pois apenas observou-se a formação de uma camada de nanopartículas de SnO induzida pela oxidação da esfera metálica [equação (5.6)]



A equação (5.2) descreve uma outra reação que pode colaborar para a formação do O₂ gasoso.



No entanto a formação de O₂ também pode induzir a condensação de nanofitas de SnO₂ pelo mecanismo VS, idêntico ao processo descrito na seção anterior. O mecanismo auto-catalítico VLS está ilustrado na Figura 5.2.

No mecanismo auto-catalítico VLS as esferas agem como catalisadores que reduzem a barreira energética na formação dos cristais. O vapor de SnO se dissolve no líquido. Quando a gota líquida torna-se supersaturada em SnO ocorre a precipitação do cristal de SnO sobre a superfície do líquido, formando a interface cristal-líquido, assim, a taxa de crescimento do nanofio será dependente do grau de saturação de SnO na gota metálica. A interface na qual ocorre o crescimento do nanofio tem grande influência sobre a cinética de crescimento e morfologia do cristal, será o tamanho da gota que determinará o diâmetro do nanofio formado.

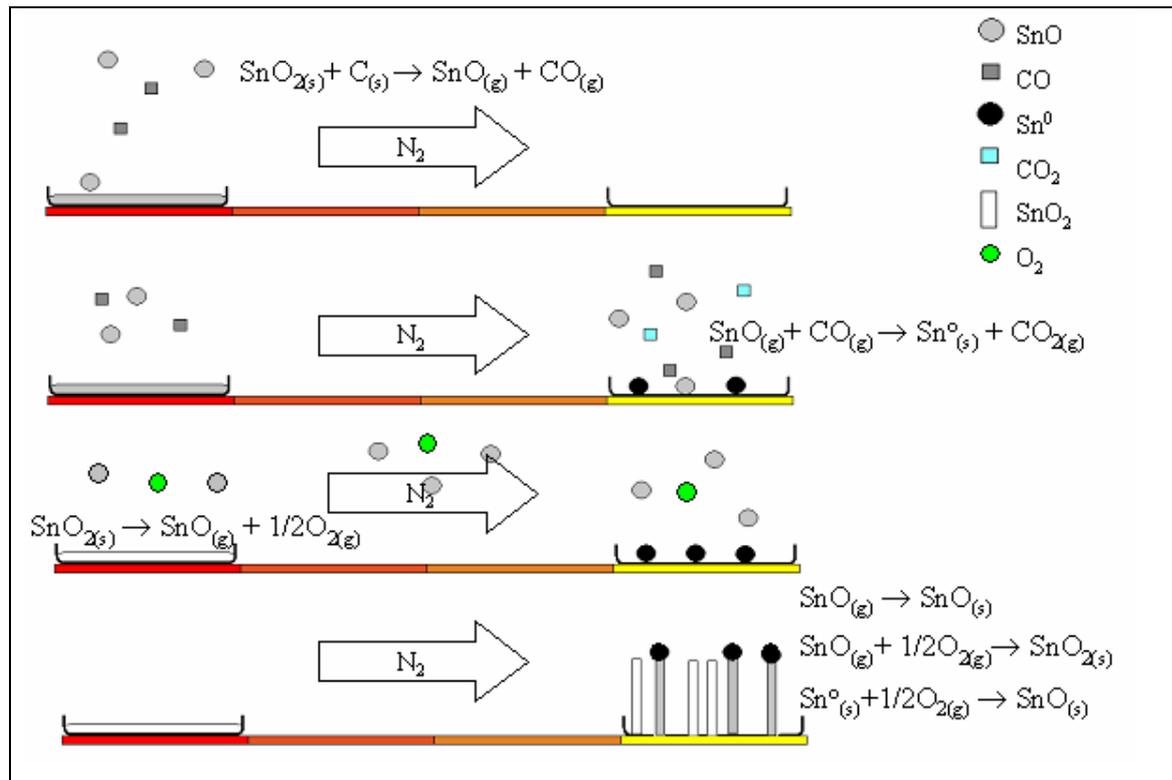


Figura 5.2: Esquema ilustrando o mecanismo auto-catalítico VLS para a formação dos nanofios de SnO sobre as esferas de estanho metálico.

5.3 Formação das nanofitas de SnO₂ dopadas com Sb₂O₃

As nanofitas dopadas com 5% em massa de Sb₂O₃ quando caracterizada por DRX [Figura 4.9 (b)] apresentaram apenas a fase rutilo do SnO₂. Entretanto é possível notar que quando comparado com o difratograma das fitas de SnO₂ puro [Figura 4.9 (a)], que estas apresentaram um alargamento dos picos o que provavelmente é devido à presença de antimônio em solução sólida com o SnO₂, o que causa tensões/deformações na rede. Já as nanofitas dopadas com 20% em massa de Sb₂O₃ [Figura 4.9 (c)], apresentaram além da fase rutilo as fases Sn₂O₃ e Sb₂O₄, provavelmente a fase Sb₂O₄ precipitou na forma de cristais. Nas análises de WDX [Figuras 4.10 e 4.11] confirmou-se que há presença de antimônio nas fitas dopadas e que a os picos referentes ao Sb são

mais intensos na amostra A20 do que na amostra A5. Este resultado era esperado, uma vez que a quantidade de Sb_2O_3 adicionada no material inicial da amostra A20 foi quatro vezes maior do que na amostra A5. Nestas figuras também foi possível observar a presença de cristais e uma camada amorfa sobre as fitas, o que poderia ser um indício de segregação de fases que contém antimônio. No entanto, caracterizações por meio de DRX não indicaram a presença de fases diferentes da cassiterita (SnO_2), na amostra A5. Seriam necessárias análises mais detalhadas para verificar a natureza desta camada, como por exemplo, espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS).

As fitas foram submetidas a ensaios de medida elétrica (Figura 4.12), e como visto na Tabela 4.2, as amostras A5 apresentaram resistividade elétrica variando de $3,1 \cdot 10^{-5}$ a $5,9 \cdot 10^{-6}$ ohm.cm, enquanto que a resistividade das fitas A20 ficou entre $3,2 \cdot 10^{-3}$ e $3,2 \cdot 10^{-4}$ ohm.cm. Assim, com a variação da quantidade de trióxido de antimônio adicionada ao SnO_2 ocorre uma variação no valor da resistividade das fitas dopadas. Provavelmente na amostra A5 todo o antimônio entrou em solução sólida com o SnO_2 , resultando em baixa resistividade elétrica. Por outro lado, na amostra A20 a quantidade de antimônio adicionada ultrapassou o limite de solubilidade da rede de SnO_2 e ocorreu precipitação da fase Sb_2O_4 (pois esta fase também foi detectada pelas análises de DRX) que atuou como barreira no transporte de elétrons. Estes resultados estão de acordo com trabalhos [26, 27 e 28] que estudaram a porcentagem limite de Sb_2O_3 na rede do SnO_2 . Outro interessante resultado é que as nanofitas dopadas apresentaram resistividade elétrica muito menor do que os filmes finos de $\text{Sb}:\text{SnO}_2$, isso é explicado pelo fato das fitas serem em sua maioria monocristalina e os filmes serem policristalinos e muito porosos. Deste modo, os contornos de grão e poros atuam como espalhadores de elétrons, aumentando a resistividade elétrica dos filmes finos.

A resistividade elétrica das fitas é um bom parâmetro para saber se há ou não antimônio em solução sólida com o óxido de estanho nas fitas, pois quanto menor a resistividade das fitas maior deverá ser a quantidade de antimônio em solução sólida nestas, e se a resistividade começar a aumentar é um indício de que o antimônio está precipitando. Por outro lado, com as técnicas utilizadas

neste trabalho não é possível dizer quantitativamente a porcentagem de antimônio presente nas fitas. Uma técnica mais sofisticada deveria ser utilizada para se detectar a porcentagem de antimônio na rede, por exemplo a análise de EELS.

6 CONCLUSÕES

Neste estudo foi possível sintetizar nanofitas de SnO_2 e estudar a influência da atmosfera sobre a síntese de nanoestruturas 1D de óxido de estanho com diferentes estados de oxidação. O método de evaporação carbotérmica para o preparo das nanoestruturas, ao contrário da outra técnica evaporação-condensação, consiste na redução do óxido para facilitar a evaporação. Conseqüentemente esta etapa da condensação determina a estrutura, morfologia e mecanismo de crescimento. A atmosfera do forno controla as reações de oxidação/redução que podem ocorrer na etapa final.

As nanofitas de SnO_2 apresentam uma morfologia secção transversal retangular e o seu comprimento variou desde microns a milímetros, assim estudos mais aprofundados devem ser feitos para se obter nanofitas de SnO_2 com tamanhos pré-definidos.

A variação da atmosfera dentro do forno teve uma forte influência sobre a síntese. Quando se permitiu a entrada de ar dentro do forno, foram formadas nanofitas de SnO_2 lisas e nanofitas de SnO_2 com cristais de Sn_2O_3 sobre elas, conclui-se que o mecanismo de crescimento destas nanoestruturas é o processo vapor-sólido um pouco modificado, no qual a condensação das nanofitas depende da reação química (oxidação do SnO vapor). Por outro lado a inexistência de oxigênio dentro do forno tubo, resultou na síntese de nanofios de SnO . O processo de crescimento para este tipo de nanoestruturas pode ser descrito como o mecanismo autocatalítico vapor-líquido-sólido, pois há formação de gotas de metal que agem como catalisadores.

Há fortes evidências de que se conseguiu dopar as nanofitas de SnO_2 com duas diferentes porcentagens de antimônio. Uma vez que as fitas apresentaram baixo valor de resistividade elétrica em torno de 10^{-5} ohm.cm, no entanto não foi possível medir quantitativamente a porcentagem de antimônio que entrou em solução sólida nas fitas.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Os resultados obtidos neste estudo são encorajadores, pois estes permitem a otimização do processo de evaporação carbotérmica para a síntese de nanofitas e nanofios de óxidos. Assim, seria promissor um maior controle da atmosfera dentro do forno para uma investigação mais sistemática da produção de nanoestruturas 1D de óxido de estanho com diferentes estados de oxidação.

Outra sugestão é utilizar a metodologia de síntese desenvolvida para a produção de nanoestruturas 1D dopadas para diferentes óxidos e assim produzir nanofios/nanofitas com diferentes propriedades físicas e químicas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] M.C. Rocco, *Reviews of national research program in nanoparticle and nanotechnology research*, J. Aerosol Sci., 29 (5/6) (1998) 749-760.

[2] M. Ritala, K. Kukli, A. Rahtu, P. I. Räisänen, M. Leskelä, T. Sajavaara, and J. Keinonen, *Atomic layer deposition of oxide thin films with metal alkoxides as oxygen sources*, Science 288 (2000) 319-321.

[3] L. Samuelson, C. Thelander, M.T. Björk, M. Borgström, K. Depperta, K.A. Dick, A.E. Hansen, T. Martensson, N. Panev, A.I. Persson, W. Seifert, N. Sköld, M.W. Larsson, L.R. Wallenberg, *Semiconductor nanowires for 0D and 1D physics and applications*, Phys. B (in press)

[4] K. Suzuki, K. Kijima, *Well-crystallized barium titanate nanoparticles prepared by plasma chemical vapor deposition*, Materials Letters 58 (2004) 1650– 1654.

[5] C. M. Lieber, *One-dimensional nanostructures: chemistry, physics and applications*, Sol. State Commun. 107 (11) (1998) 607-616.

[6] B. Gilbert, F. Huang, H. Zhang, G. A. Waychunas e J. F. Bannfield, *“Nanoparticles: Strained and Stiff”*, Science 305 (2004) 651-654.

[7] V. Ya. Shevchenko, A.E. Madison, V.E. Shudegov, *The structural Diversity of the nanoworld*, Glass Phys. Chem 29 (6) (2003) 577-582.

[8] M.L. Cohen, *Nanotubes, nanoscience, and nanotechnology*, Mat. Sci. Eng. C 15 (2001) 1-11.

[9] Z.R. Dai, Z.W. Pan, Z.L. Wang, *Ultra-long single crystalline nanoribbons of tin oxide*, Solid State Commun 118 (2001) 351– 354.

[10] E.R. Leite, J.W. Gomes, M.M. Oliveira, E.J.H. Lee, E. Longo, J.A. Varela, C.A. Paskocimas, T.M. Boschi, F. Lanciotti, P.S. Pizani e P.C. Soares, *Synthesis of SnO₂ nanoribbons by carbothermal reduction process*, J. Nanosci. Nanotech. 2 (2002) 125-128.

[11] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, John Wiley & Sons (1975) 328-344.

[12] C.N.R. Rao, F.L. Deepak, Gautam Gundiah, A. Govindaraj, *Inorganic nanowires*, Progress in Solid State Chem. 31 (2003) 5–147.

[13] V. N. Popov, *Carbon nanotubes: properties and application*, Mater. Sci. and Eng. R 43 (2004) 61-102.

[14] Z. W. Pan, Z.R. Dai and Z. L. Wang, *Nanobelts of semiconducting oxides*, Science, 291 (2001) 1947-1949.

[15] S.T. Lee, N. Wang, C.S. Lee, *Semiconductor nanowires: synthesis, structure and properties*, Mat. Sci. Eng. A 286 (2000) 16-23.

[16] S. Shukla, S. Patil, S.C. Kuiry, Z. Rahman, T. Du, L. Ludwig, C. Parish, S. Seal, *Synthesis and characterization of sol-gel derived nanocrystalline tin oxide thin film as hydrogen sensor*, Sensors and Actuators B 96 (2003) 343-353

[17] A. Jerger, H. Kohler, F. Becker, H. B. Keller, R. Seifert, *New applications of tin oxide gas sensors II. Intelligent sensor system for reliable monitoring of ammonia leakages*, Sensors and Actuators B 81 (2002) 301-307.

[18] P. Fau, M. Sauvan, S. Trautweiler, C. Nayral, L. Erades, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Nanosized tin oxide sensitive layer on a silicon platform for domestic gas applications*, Sensors and Actuators B 78 (2001) 83-88.

[19] T. Becker, S. Mühlberger, C. B. Braunmühl, G. Müller, T. Ziemann, K. V. Hechtenberg, *Air pollution monitoring using tin-oxide-based microreactor systems*, Sensors and Actuators B 69 (2000) 108-119.

[20] G. J. Li, X. H. Zhang, S. Kawi, *Relationships between sensitivity, catalytic activity, and surface areas of SnO₂ gas sensors*, Sensors and Actuators B 60 (1999) 64-70.

[21] Z. R. Dai, J.L. Gole, J.D. Stout, Z.L. Wang, *Tin oxide nanowires, nanoribbons, and nanotubes*, J Phys Chem B 106 (2002) 1274-1279.

[22] A. Beltrán, J. Andrés, E. Longo, E.R. Leite, *Thermodynamic Argument About SnO₂ Nanoribbon Growth*, Appl. Phys. Lett. 83 (4) (2003) 635-637.

[23] A. Ovenston, D. Sprinceană, J. R. Walls, M. Căldăraru, *Effect of frequency on the electrical characteristics of tin-antimony-oxide mixtures*, J. Mat. Sci. 29 (1994) 4946-4952.

[24] K.C. Mishra, K. H. Johnson, P.C. Schmidt, *Electronic structure of antimony-doped tin oxide*, Phys. Rev. B 51 (20) (1995) 13972-13976.

[25] T. Nütz and M. Haase, *Wet-chemical synthesis of doped nanoparticles: optical properties of oxygen-deficient and antimony-doped colloidal SnO₂*, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 8430-8437.

[26] C. Terrier, J.P. Chatelon, *Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method*, J.A. Roger, Thin Solid Films 295 (1997) 95-100.

[27] M.R. Sahar, M. Hasbullah, *Properties of SnO₂-based ceramics*, J. Mat. Sci. 30 (1995) 5304-5306.

[28] B. Slater, C.R.A. Catlow, D.H. Gay, D.E. Williams, V. Dusastre, *Study of surface segregation of antimony on SnO₂ surfaces by computer simulation techniques*, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 10644-10650.

[29] G.V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, Plenum Press, London (1973) p138.

[30] M. O.Orlandi, R. Aguiar, A. J. C. Lanfredi, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, *A simple route to produce tin-doped indium oxide nanobelts*, Appl. Phys. A (2004) **in press**.

[31] P. Gao and Z. L. Wang, *Self-assembled nanowire-nanoribbon junction arrays of ZnO*, J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 12653-12658.

[32] M. Y. Huh, S. H. Kim, J. P. Ahn, J. K.Park and B. K. Kim, *Oxidation of nsnophase tin particles*, Nanostruct. Mater., 11 (1999) 211-220.

[33] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 4th Edition, Oxford University Press, Oxford (1990).

APÊNDICE A

Para o cálculo da energia livre de Gibbs (ΔG) das reações que estão envolvidas na formação das nanofitas de óxido de estanho com diferentes estados de oxidação foram utilizadas as seguintes equações da termodinâmica[33]:

$$\Delta G_{\text{Treação}} = \Delta H_{\text{Treação}} - T \Delta S_{\text{Treação}} \quad (\text{A.1})$$

Onde, ΔH é entalpia, ΔG é entropia e T é a temperatura na qual ocorreu a reação.

Considerando que o sistema está sendo aquecido e que está sob pressão constante (pressão atmosférica), a entalpia será dada pela equação:

$$\Delta H_{\text{Treação}} = \Delta H_f^\circ + \int C_p dT \quad (\text{A.2})$$

Onde, ΔH_f° é entalpia padrão, i.e *standard enthalpy* (o estado padrão de uma substância a uma temperatura específica é a sua forma pura a 1 bar de pressão), C_p é capacidade calorífica a pressão constante, e a variação de temperatura ocorre do valor ambiente (298°K) até a temperatura em que ocorre a reação.

A variação de entropia de um sistema ocorre com o aquecimento, e é descrita pela equação:

$$\Delta S_{\text{Treação}} = \Delta S_f^\circ + \int C_p/T dT \quad (\text{A.3})$$

Onde, ΔS_f° é a entropia padrão.

Os valores de ΔH_f° (entalpia padrão), ΔS_f° (entropia de formação) e C_p são tabelados para os diferentes compostos químicos e seus estados físicos (sólido, líquido ou gasoso). Estes valores foram adquiridos das referências bibliográficas [29 e 33]. Estas expressões nos permitem encontrar os valores de energia livre de Gibbs para qualquer reação na temperatura desejada. Se o

valor de ΔG for negativo a reação química será espontânea na direção da diminuição da energia livre de Gibbs.

Para esclarecer como se chegou aos valores de ΔG para os compostos que estão envolvidos nas reações de formação das nanoestruturas de óxido de estanho será feita uma demonstração de como foram feitos os cálculos para o $\text{SnO}_{(\text{sólido})}$ e $\text{SnO}_{(\text{gasoso})}$. As equações foram resolvidas com a ajuda do software Maple.

Valores tabelados [29 e 33]:

$$\Delta H_f^\circ \text{SnO} = -285800 \text{ J/mol},$$

$$\Delta S_f^\circ \text{SnO} = 56,5 \text{ J/mol.}^\circ\text{K},$$

$$C_p \text{SnO(s)} = (39,3634 + 0,1516T) \text{ J/mol.}^\circ\text{K},$$

$$C_p \text{SnO(g)} = (35.2529+0.00134T+351690T^2) \text{ J/mol.}^\circ\text{K}.$$

O SnO fica no estado sólido apenas até 1273^oK, acima desta temperatura ocorre evaporação, então esta será a temperatura limite nas equações.

Utilizando primeiramente a equação (A.2):

$$\Delta H_{\text{Treação}} = \Delta H_f^\circ + \int C_p dT,$$

$$\begin{aligned} \text{H}_{\text{SnO(s)}} &:= -285800 + \text{int}((39.3634 + (0.1516 * x)), x=298..1273); \\ \text{H}_{\text{SnO(s)}} &:= -131315.9300 \end{aligned}$$

Aplicando a equação (A.3):

$$\Delta S_{\text{Treação}} = \Delta S_f^\circ + \int C_p/T dT$$

$$\begin{aligned} \text{S}_{\text{SnO(s)}} &:= 56.5 + \text{int}(((39.3634/x) + 0.1516), x=298..1273); \\ \text{S}_{\text{SnO(s)}} &:= 261.4671570 \end{aligned}$$

E finalmente a equação (A.1):

$$\Delta G_{\text{Treação}} = \Delta H_{\text{Treação}} - T \Delta S_{\text{Treação}}$$

$$\begin{aligned} &> \text{G}_{\text{SnO}}(\text{s}) := \text{H}_{\text{SnO}}(\text{s}) - 1473 \cdot \text{S}_{\text{SnO}}(\text{s}); \\ &\text{G}_{\text{SnO}}(\text{s}) := -516457.0523 \end{aligned}$$

Para o cálculo do ΔG para SnO vapor, deve-se incluir a transformação de fase que ocorre a 1273°K:

$$\Delta H_{\text{Treação}} = \Delta H_f^{\circ} + \int_{\text{Cp}(\text{s})} / T \, dT \quad (298 < T < 1273) + \int_{\text{Cp}(\text{g})} / T \, dT \quad (1273 < T < 1473)$$

$$\begin{aligned} &> \text{H}_{\text{SnO}}(\text{v}) := -285800 + \text{int}((39.3634 + (0.1516 \cdot x)), \\ &x = 298..1273) + \text{int}((35.2529 + (0.00134 \cdot x) + (351690 \cdot (x^{-2})))), x = 1273..1473); \\ &\text{H}_{\text{SnO}}(\text{v}) := -123859.8750 \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{Treação}} = \Delta S_f^{\circ} + \int_{\text{Cp}(\text{s})} / T \, dT \quad (298 < T < 1273) + \int_{\text{Cp}(\text{g})} / T \, dT \quad (1273 < T < 1473)$$

$$\begin{aligned} &> \text{S}_{\text{SnO2}}(\text{v}) := 56.5 + \text{int}(((39.3634/x) + 0.1516), x = 298..1273) + \\ &\text{int}(((35.2529/x) + 0.00134 + 351690 \cdot (x^{-3}))), x = 1273..1473); \\ &\text{S}_{\text{SnO2}}(\text{v}) := 266.9068963 \end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{Treação}} = \Delta H_{\text{Treação}} - T \Delta S_{\text{Treação}}$$

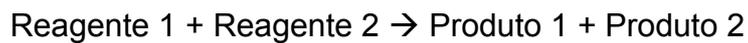
$$\begin{aligned} &> \text{G}_{\text{SnO}}(\text{v}) := \text{H}_{\text{SnO}}(\text{v}) - 1473 \cdot \text{S}_{\text{SnO}}(\text{v}); \\ &\text{G}_{\text{SnO}}(\text{v}) := -517013.7332 \end{aligned}$$

Os cálculos feitos para todos os compostos que reagem para a formação das nanofitas estão resumidos na Tabela A.1.

Tabela A.1: Energia de formação de Gibbs para os compostos que participam das reações de formação das nanoestruturas 1D de óxido de estanho a 1473K.

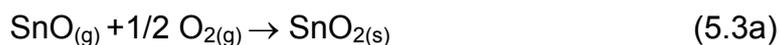
Material	ΔG (kJ/mol)
$\text{Sn}^0_{(s)}$	-27
$\text{Sn}^0_{(l)}$	-92
$\text{SnO}_{(s)}$	-516
$\text{SnO}_{(g)}$	-517
$\text{SnO}_2_{(s)}$	-763
$\text{C}_{(s)}$	-18
$\text{CO}_{(g)}$	-436
$\text{CO}_2_{(g)}$	-752
$\text{O}_{(g)}$	-13
$\text{O}_2_{(g)}$	-336

Com os dados da Tabela A.1, realizou-se os cálculos de energia livre de Gibbs para as reações que estão envolvidas na formação das nanoestruturas 1D de óxido de estanho (descritas no Capítulo 5 – Discussão). Para se calcular o valor de ΔG de uma dada reação subtrai-se o valor de energia dos reagentes do valor de energia produtos. As equações abaixo descrevem o procedimento utilizado:



$$\Delta G_{\text{reação}} = (\Delta G_{\text{Produto 1}} + \Delta G_{\text{Produto 2}}) - (\Delta G_{\text{Reagente 1}} + \Delta G_{\text{Reagente 2}})$$

Exemplo de cálculo do ΔG para a equação (5.3a):



$$\Delta G_{(5.3a)} = \Delta G_{\text{SnO}_2_{(s)}} - (\Delta G_{\text{SnO}_{(g)}} + 1/2 \Delta G_{\text{O}_2_{(g)}})$$

$$\Delta G_{(5.3a)} = -763 - (-516 - 168)$$

$$\Delta G_{(5.3a)} = -79 \text{ kJ/mol}$$