

Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza
ETEC Júlio de Mesquita
Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio

Otimização da Síntese de nanofios de SnO₂ visando aplicações em nanodispositivos eletrônicos

Isaias de Oliveira Almeida¹

Alexandre José de Castro Lanfredi²

Jhonny Frank Sousa Joca³

Maria do Socorro Sousa Silva⁴

Resumo: Nos últimos anos, a pesquisa em nanomateriais tem avançado significativamente devido às suas propriedades únicas e potenciais aplicações em sensores, dispositivos eletrônicos e catalisadores. Dentre esses materiais, os nanofios de óxido de estanho (SnO₂) se destacam por sua estabilidade e características eletrônicas ajustáveis. Este trabalho teve como objetivo otimizar a síntese de nanofios de SnO₂ utilizando o método VLS (vapor-líquido-sólido), com nanopartículas de ouro como sementes catalisadoras. Foram avaliadas diferentes condições experimentais, como temperatura, fluxo e tipo de gás inerte, além da dispersão e concentração das nanopartículas de ouro sobre substratos de silício. A caracterização morfológica e composicional dos nanofios foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e análise de fase por espectroscopia micro-Raman. Os resultados mostraram que parâmetros como temperatura, fluxo gasoso e preparo do precursor influenciam diretamente a morfologia, uniformidade e taxa de crescimento dos nanofios. Foi possível obter fios com comprimentos superiores a 10 µm e seções transversais variando de dezenas a centenas de nanômetros, com formas circulares ou quadradas. A análise por EDS confirmou a presença de Sn e O na proporção próxima de 2:1, e o micro-Raman confirmou a formação da fase SnO₂. Conclui-se que a otimização do método VLS proporcionou maior controle estrutural, possibilitando a síntese de nanofios com propriedades aprimoradas e adequados para aplicações tecnológicas futuras.

Palavras-Chave: Nanofios, óxido de estanho, VLS, Nanodispositivos

¹Aluno do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio – isaias.almeida@etec.sp.gov.br

²Professor Orientador da Iniciação Científica na UFABC – alexandre.lanfredi@ufabc.edu.br

³Professor do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio – jhonny.joca@etec.sp.gov.br

⁴Professora do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio – maria.silva2473@etec.sp.gov.br

1 INTRODUÇÃO

As nanoestruturas unidimensionais vêm sendo amplamente estudadas nas últimas duas décadas devido ao seu potencial de aplicação em diversas áreas, como eletrônica, óptica, térmica, mecânica e energia (Dasgupta et al., 2014, Lu, Xie & Lieber, 2008). Inicialmente, as pesquisas se concentraram na obtenção dessas nanoestruturas por diferentes técnicas, bem como na aplicação em dispositivos como transistores de efeito de campo (FET – Field Emission Transistor), sensores de gases e luz, além da caracterização de suas propriedades físicas, químicas e mecânicas para otimizar parâmetros de aplicação tecnológica.

Dentre os métodos de síntese do tipo bottom-up, o crescimento pelo mecanismo Vapor-Líquido-Sólido (VLS) destaca-se como um dos mais utilizados e estudados. Esse método foi descrito inicialmente por Wagner e Wellis (Wagner & Ellis, 1964), que demonstraram e explicaram o crescimento de monocristais de Si na forma de whiskers. O processo ocorre por meio da formação de uma solução binária (ouro + silício) na gota líquida do catalisador metálico, onde a absorção do vapor de Si resulta na nucleação e crescimento do material. Esse método se destaca por permitir um crescimento altamente controlado, sem formação de discordâncias estruturais e apresentando a gota metálica na ponta dos whiskers.

Com a evolução das técnicas de síntese, hoje é possível obter nanofios com diâmetros inferiores a 5 nm e comprimentos superiores a 100 μm , garantindo maior controle morfológico, dopagem precisa e um rendimento elevado. Essas melhorias possibilitam a produção em larga escala para aplicações em eletrônica, como na fabricação de filmes de nanofios com propriedades otimizadas.

A busca por nanofios semicondutores para eletrônica transparente tem ganhado relevância, impulsionada pelo desenvolvimento de dispositivos flexíveis, como celulares dobráveis e sensores vestíveis. Para aplicações em substratos flexíveis, a redução da temperatura de processamento é essencial para garantir a integridade estrutural dos materiais. Assim, a obtenção de nanofios em temperaturas mais baixas, mantendo um controle preciso de suas características físicas, químicas e morfológicas, é um desafio crucial para o avanço da área.

Os nanofios de SnO_2 são amplamente estudados devido ao seu comportamento semicondutor intrínseco do tipo-n, com banda proibida de 3,6 eV (Das

& Jayaraman, 2014). A condutividade deste material pode ser ajustada por meio de diferentes mecanismos, como deficiência de oxigênio, presença de átomos intersticiais de Sn, adsorção de espécies gasosas na superfície e incidência de luz ultravioleta. Essas propriedades tornam os nanofios de SnO₂ promissores para diversas aplicações, incluindo sensores de gás, fotodetectores UV, dispositivos eletrônicos e baterias de lítio, onde esses nanofios vêm sendo explorados como ânodos de alta capacidade (Chen & Lou, 2013).

Com uma banda proibida de aproximadamente 3,6 eV, semelhante à do SnO₂, esses nanofios são amplamente utilizados em dispositivos eletrônicos transparentes, como transistores de filmes finos (TFTs), sensores químicos e biológicos, células solares de filmes finos, memórias resistivas (ReRAM) e diodos emissores de luz (LEDs) baseados em óxidos.

A temperatura mínima de síntese de nanofios de SnO₂ varia conforme a técnica empregada. Métodos como síntese hidrotermal, deposição por laser pulsado (PLD – Pulsed Laser Deposition) (Chen et al., 2009) e deposição química assistida por plasma (PECVD – Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) (Huang et al., 2012) permitem a síntese à temperatura ambiente. Outras técnicas, como spray pyrolysis, requerem temperaturas de 500°C (Sun et al., 2014), enquanto a deposição química por vapor aerossol ocorre a 450°C. Já o crescimento pelo método VLS em fornos tubulares, utilizando atmosferas controladas de vácuo ou fluxo de gás, permite a obtenção dos nanofios a partir de 680°C (Chen et al., 2003).

O crescimento orientado de nanofios em superfícies de substratos vem sendo cada vez mais estudado, visando otimizar a auto-organização, o alinhamento vertical e a integração com dispositivos semicondutores. Essa abordagem é essencial para viabilizar aplicações tecnológicas avançadas, como transistores, diodos, sensores químicos e biológicos (Wang et al., 2014).

A otimização das condições de síntese dos nanofios de SnO₂ é essencial para viabilizar suas aplicações em larga escala. O avanço dessas técnicas pode impulsionar o desenvolvimento de eletrônica transparente, sensores avançados, novos dispositivos semicondutores e baterias de alta eficiência, consolidando os nanofios como materiais-chave na nanotecnologia do futuro.

Os nanofios de óxidos semicondutores, em particular os baseados em óxido de estanho (SnO_2), têm se consolidado como sistemas fundamentais para o estudo de fenômenos em escala nanométrica e para o desenvolvimento de tecnologias avançadas (Dasgupta et al., 2014, Lu, Xie & Lieber, 2008). Esses materiais apresentam uma combinação única de propriedades físicas e químicas que os tornam especialmente interessantes para aplicações em diversas áreas da nanotecnologia. A compreensão detalhada de suas características e dos mecanismos que governam seu crescimento e funcionamento é essencial para o avanço tanto da ciência básica quanto das aplicações tecnológicas (Dasgupta et al., 2014, Lu, Xie & Lieber, 2008, Wagner & Ellis, 1964).

O SnO_2 cristaliza na estrutura rutilo de simetria tetragonal (Das & Jayaraman, 2014, Chen & Lou, 2013). Essa diferença estrutural fundamental resulta em propriedades eletrônicas distintas entre os dois materiais. O SnO_2 apresenta uma banda proibida relativamente larga de aproximadamente 3,6 eV (Zhao et al., 2015, Chen et al., 2009). Ambos os materiais se comportam como semicondutores intrínsecos do tipo-n, onde a condutividade elétrica é predominantemente mediada por defeitos intrínsecos da rede cristalina. No caso do SnO_2 , as vacâncias de oxigênio são os principais defeitos responsáveis pelo comportamento tipo-n (Huang et al., 2012, Sun et al., 2014).

O crescimento controlado de nanofios desse óxido pode ser realizado através de diferentes abordagens, sendo os mecanismos Vapor-Líquido-Sólido (VLS) e Vapor-Sólido (VS) os mais amplamente estudados e utilizados (Wagner & Ellis, 1964, Haddad et al., 2016). O processo VLS, que emprega um catalisador metálico como o ouro para formar uma fase líquida intermediária, permite um crescimento altamente direcionado dos nanofios com excelente controle morfológico (Chen et al., 2003). Para o SnO_2 , esse processo tipicamente ocorre em temperaturas entre 800 e 1000°C (Wang et al., 2014, Orlandi et al., 2005). Por outro lado, o mecanismo VS, que não requer o uso de catalisador e ocorre por deposição direta do vapor no substrato, oferece uma abordagem mais simples, embora geralmente com menor controle sobre as características morfológicas dos nanofios (Chiquito et al., 2007).

Recentemente, a técnica de redução carbotérmica tem se mostrado particularmente eficaz para a síntese do material, permitindo reduzir significativamente as temperaturas de processo enquanto mantém a qualidade cristalina dos nanofios produzidos (Dresselhaus et al., 2003, Shankar & Raychaudhuri, 2005). Essa abordagem tem aberto novas possibilidades para a integração desses materiais em dispositivos que requerem compatibilidade com substratos sensíveis à temperatura (Chen et al., 2004, Chen, Campbell & Zhou, 2004).

Estudos avançados de caracterização, particularmente utilizando microscopia eletrônica de alta resolução, revelaram detalhes importantes sobre a estrutura atômica desses nanofios. Os nanofios de SnO₂ tendem a crescer preferencialmente ao longo da direção cristalográfica [101] (Orlandi et al., 2006, Bell et al., 2004). Essas orientações cristalográficas específicas têm profundo impacto nas propriedades de transporte eletrônico e nas interações superficiais dos materiais, influenciando diretamente seu desempenho em aplicações tecnológicas (Dresselhaus et al., 2003, Shankar & Raychaudhuri, 2005).

As aplicações potenciais desses nanomateriais são vastas e continuam a se expandir. O SnO₂ tem se mostrado excepcional para aplicações em sensores químicos, demonstrando alta sensibilidade para detecção de gases como NO₂, CO e H₂S, com limites de detecção na faixa de partes por bilhão em alguns casos (Chen et al., 2004, Chen, Campbell & Zhou, 2004). Além disso, sua combinação de transparência óptica e condutividade elétrica o torna interessante para aplicações em eletrodos transparentes condutores e dispositivos de armazenamento de energia, particularmente em baterias de íon-lítio (Bell et al., 2004).

Apesar dos avanços significativos, diversos desafios permanecem no campo de pesquisa desses materiais. O controle preciso da dopagem para modular propriedades elétricas, a redução adicional das temperaturas de síntese e o desenvolvimento de métodos eficientes para integração em dispositivos em larga escala estão entre as principais questões a serem enfrentadas (Diguéez et al., 2001, Shankar & Raychaudhuri, 2005). Avanços recentes na engenharia de superfícies e no desenvolvimento de técnicas de crescimento assistido por plasma estão abrindo novas possibilidades para superar essas limitações. Particularmente interessante é a combinação desses óxidos em estruturas heterogêneas, como configurações núcleo-casca, que representam uma fronteira promissora para o desenvolvimento de novos

dispositivos multifuncionais com propriedades ajustáveis (Chen et al., 2004, Shankar & Raychaudhuri, 2005).

O estudo contínuo desses materiais, combinando abordagens experimentais avançadas com modelagem computacional sofisticada, está permitindo progressos significativos no entendimento e controle de suas propriedades. Essa compreensão aprofundada das relações entre condições de síntese, estrutura atômica e propriedades funcionais é essencial para o desenvolvimento da próxima geração de dispositivos nanoeletrônicos baseados nesses materiais. À medida que as técnicas de caracterização e síntese continuam a evoluir, novas oportunidades surgem para explorar fenômenos físicos fundamentais e desenvolver aplicações tecnológicas inovadoras baseadas nestes fascinantes sistemas materiais (Bell et al., 2004).

1.2 Objetivos

A pesquisa teve como objetivo analisar e otimizar a síntese dos nanofios de SnO₂ utilizando o método VLS (vapor-líquido-sólido) e utilizando como sementes nanopartículas de ouro.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e métodos

Nesta seção, serão apresentados os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento do projeto. Inicialmente, serão apresentados os materiais e reagentes que fizeram parte das sínteses dos nanofios de óxido de estanho e, posteriormente, a etapa metodológica descritiva acerca dos precursores e processos sintéticos da pesquisa.

A Tabela 1 apresenta os reagentes utilizados nas sínteses dos nanofios, com ela é possível observar que os reagentes utilizados têm um alto grau de pureza, o que é indispensável para um bom resultado nas sínteses.

Tabela 1: Lista de materiais e reagentes utilizados no desenvolvimento da pesquisa

Reagente	Fórmula	Pureza	Procedência
Pó de estanho metálico	Sn	99,8%	Sigma-Aldrich
Gás nitrogênio	N ₂	99,999%	Air Liquide
Wafer de Silício	Si	100%	Somer Engineering Services Inc
Nanopartículas de ouro	Au	100%	-
Água Milli-Q	H ₂ O	100%	Merck
Acetona	C ₃ H ₆ O	P.A	-
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	P.A	-

Fonte: Do autor (2025)

A Tabela 2 mostra os materiais, materiais e vidrarias usados na etapa de síntese e desenvolvimento dos nanofios.

Tabela 2: Lista de materiais utilizados no desenvolvimento da pesquisa

Materiais	Procedência
Balança Analítica	Sigma-Aldrich
Almofariz	-
Forno Tubular	Somer Engineering Services Inc
Barcas de Alumina	-
Placas de Petri	-
Chapa de Aquecimento	IKA
Detergente Contrad 70	DeconLabs
Kitassato 250mL	-
Placas de Alumina	-
Erlenmeyer 250mL	-

Fonte: Do autor (2025)

2.2 Deposição de nanopartículas de ouro no substrato

Os substratos utilizados nas sínteses dos nanofios foram wafers de silício (Si) não oxidados, dopados do tipo-N, possuindo o fósforo como impureza doadora. Além disso, os substratos possuíam espessura igual a 350~400 μm , resistividade eletrônica 1~20 $\Omega\cdot\text{cm}$ e orientação (100) $\pm 1^\circ$.

Os substratos passaram por uma divisão, sendo cortados em quadrado possuindo uma área de 1 cm^2 , os mesmos passaram por uma lavagem envolvendo água deionizada, detergente Decon 70, acetona e isopropanol, nessa ordem. Todo o processo envolveu o uso de ultrassom, temperatura e umidade controladas, garantindo que não houvessem possíveis contaminações da superfície.

Após isso foram submetidos ao processo de deposição de nanopartículas de ouro por micropipetagem controlada. Para a preparação da solução catalítica, diluiu-se 100 μL de uma suspensão de nanopartículas de ouro (0,2 mMol) em 2 mL de isopropanol, assegurando homogeneidade antes da aplicação. A deposição foi realizada pela adição sucessiva de seis alíquotas de 10 μL da solução sobre a superfície dos substratos das amostras 1, 2 e 3, o quarta *wafers* contou com apenas quatro alíquotas 10 μL , de modo a promover uma cobertura uniforme. Durante todo o procedimento, os substratos permaneceram sobre uma chapa aquecedora, operando em regime estável de temperatura entre 80°C e 90°C, condição que favoreceu a evaporação controlada do solvente e a ancoragem eficiente das nanopartículas à superfície.

2.3 Síntese dos nanofios

Na etapa de sínteses foram variados alguns parâmetros, como a temperatura e fluxo de gás nitrogênio (N_2), com o propósito de acharmos a melhor combinação para o crescimento dos nanofios, os valores estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros usados nas sínteses dos nanofios

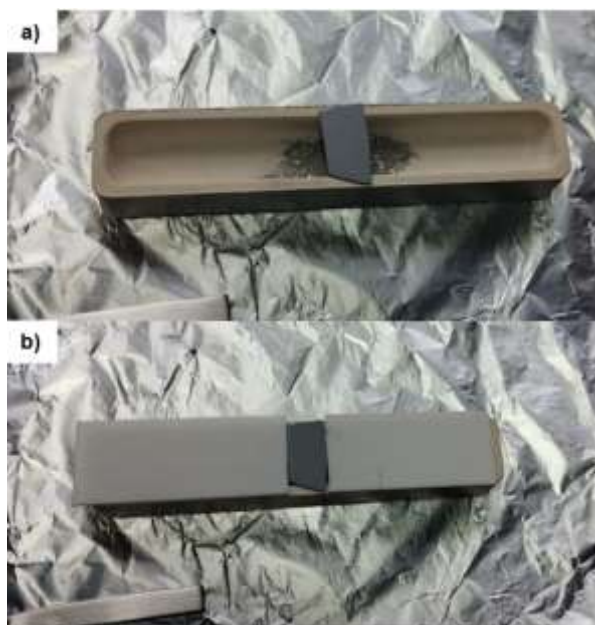
Número da síntese	Massa de Sn (mg)	Fluxo de N_2 (L/min)	Temperatura (°C)	Deposição do <i>wafers</i> (alíquotas de 10 μL)
1	97,0	0,2	800	6
2	98,1	0,1	800	6
3	97,5	0,1	750	6
4	97,3	0,2	750	4

Fonte: Do autor (2025)

Nas sínteses dos nanofios de SnO₂ utilizou-se como precursor o pó de estanho (Sn) metálico com 99,8% de pureza, sendo pesadas com o auxílio de uma balança analítica 3 amostras de aproximadamente 97mg.

Nessa etapa foram usadas duas barcas de alumina para deposição do agente precursor (Sn metálico em pó). O pó de Sn foi depositado, aproximadamente, no meio da barca, o substrato por sua vez foi colocado na barca, de forma que ficasse acima do percurso, porém sem ter contato direto com o mesmo, como ilustrado na Figura 2a. Foram também acrescentadas duas placas de alumina, com o objetivo de cobrir o material em conjunto com o *wafer*, deixando apenas uma pequena fresta, para permitir a passagem do gás inerte (N₂), como é apresentado na Figura 2b.

Imagem 1: Organização das barcas pré forno a) barca destampada; b) barca tampada com placas de alumina



Fonte: Do autor (2025)

Antes de depositar as barcas no forno foi necessário calibrar e configurar o mesmo. A configuração utilizada para o teste 1 foi de 10°C/min para a taxa de aumento da temperatura e o patamar foi ajustado para chegar em 800°C e se manter nessa temperatura por cerca de 60 minutos, os demais testes sofreram pequenas mudanças, para que fosse analisado as mudanças morfológicas dos nanofios, assim determinando o melhor padrão, desse modo o teste 2 teve sua taxa de aumento de temperatura alterada em 5°C/min, resultando em uma taxa de 15°C/min, a temperatura de patamar se manteve igual, já o teste 3 e 4 manteve a taxa do segundo

teste, porém a temperatura de patamar foi reduzida em 50°C, assim ficando em 750°C, seguido os mesmos padrões de aumento de temperatura. Todas as sínteses permaneceram em patamar por 60 minutos.

Outro aspecto que foi variado, foi o fluxo de gás nitrogênio, um gás inerte nas reações, porém que é empregado como veículo, tanto para o Sn em sua forma de vapor quanto para o O₂ que participa da reação de oxidação do material para formar os nanofios. Nas sínteses 1 e 4 usou-se um fluxo de 0,2 L/min do gás, já nas demais sínteses foi utilizado um fluxo menor, equivalente a 0,1 L/min.

O sistema também contava com um Kitassato com água, sobre uma placa de aquecimento com uma temperatura entre 100 e 115°C, onde a vidraria se encontrava conectada por mangueiras, tanto ao forno quanto à fonte de N₂. Essa vidraria com água em ebulição foi utilizada para fornecer oxigênio para o sistema (devido à pouquíssima quantidade de O₂ necessária) e também como forma de averiguar se o fluxo de N₂ estava fluindo corretamente, sem vazamentos ou infortúnios semelhantes. O final do sistema também contava com um Erlenmeyer com água conectado à saída do forno, seu objetivo era funcionar como uma espécie de *trap* para possíveis moléculas e compostos nocivos que poderiam ter sido gerados durante a síntese.

Ao fim da configuração do sistema, as barcas foram colocadas no forno, aproximadamente no meio. O mesmo foi ligado e vigiado pela equipe do laboratório e após o fim dos 60 minutos de síntese subsequentes da entrada do equipamento em patamar foi necessário aguardar o resfriamento do sistema, após isso a barca de alumina com o substrato é cuidadosamente retirada do forno e o substrato é transferido cuidadosamente para uma placa de petri, com a face dopada voltada para cima, e é mantida em um ambiente seco e seguro até o momento das caracterizações.

2.4 Caracterização das amostras

As caracterizações consistem em usar o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS) e a espectroscopia Raman para ajudar a analisar a morfologia dos nanofios e sua composição, a fim de garantir sua formação de forma correta e comprovação do método e dos parâmetros das sínteses.

2.4.1 Microscópio Eletrônico de Varredura

O MEV foi empregado para analisar a morfologia dos nanofios, com base nas

imagens geradas pelo equipamento, para que isso fosse possível o Microscópio Eletrônico de Varredura foi configurado com uma tensão de aceleração entre 5 e 10 kV, sendo mais usual os 5kV, e o modo de elétrons secundários.

O funcionamento do MEV é com base em um feixe de elétrons, que são emitidos por um canhão de elétrons, em um sistema a vácuo para que os elétrons não colidam para com as moléculas do ar, assim gerando interferências nas imagens. O feixe eletrônico varre a superfície da amostra, gerando sinais como elétrons secundários e retroespalhados, esses sinais são captados por detectores e usados para formar imagens tridimensionais da amostra, revelando assim sua morfologia, quando usado em conjunto com um detector EDS pode-se obter também a composição química da amostra.

2.4.2 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva

O EDS foi usado, em conjunto com o MEV, para analisar a composição dos nanofios, para que tivéssemos certeza de que realmente ocorreu a oxidação do estanho usado como precursor, assim gerando o SnO₂.

A identificação ocorre por com base na assinatura de raios X gerada pela amostra, que é única para cada elemento. O equipamento emite um feixe de elétrons na amostra que se excita e devolve a energia na forma de raios X, a energia específica liberada por cada elemento permite que o equipamento analise a composição da amostra e a intensidade da energia emitida indica a abundância do equipamento. A Imagem 2 mostra o equipamento MEV em conjunto com o EDS.

Imagem 3: Microscópio Eletrônico de Varredura FESEM JMS-6701F, JEOL



Fonte: Parque de equipamentos da UFABC

2.4.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para fazer a identificação de fases da amostra, assim garantindo que o sinal obtido pelo EDS se tratava de SnO_2 ao invés de estanho metálico e oxigênio, ou então óxidos indesejados como o SnO .

A técnica consiste em um laser incidir luz sobre o analito e analisar a interação da luz com a amostra. A maior parte da luz que é incidida na amostra é redirecionada ou espalhada sem nenhum tipo de deformação, porém uma pequena parte interage com as ligações químicas dos compostos e sofre um estiramento inelástico, como cada tipo de ligação tem um espalhamento inelástico específico que funciona como uma “impressão digital” da ligação, assim o equipamento pode coletar essas informações e analisar o espectro Raman (luz espalhada), assim podendo indicar os elementos ligados entre si e quais ligações são feitas.

Para a caracterização dos nanofios utilizou-se o equipamento Raman em seu modo micro, que permite fazer as análises com resolução de até 5nm, e foi usado também o Laser Verdi G5 (Coherent Inc.) operando em 532 nm (verde) com potência máxima de 5W. A Imagem 3 mostra o espectrômetro Raman responsável pelas análises.

Imagem 3: Espectrômetro Raman triplo T64000 (Horiba Jobin-Yvon)



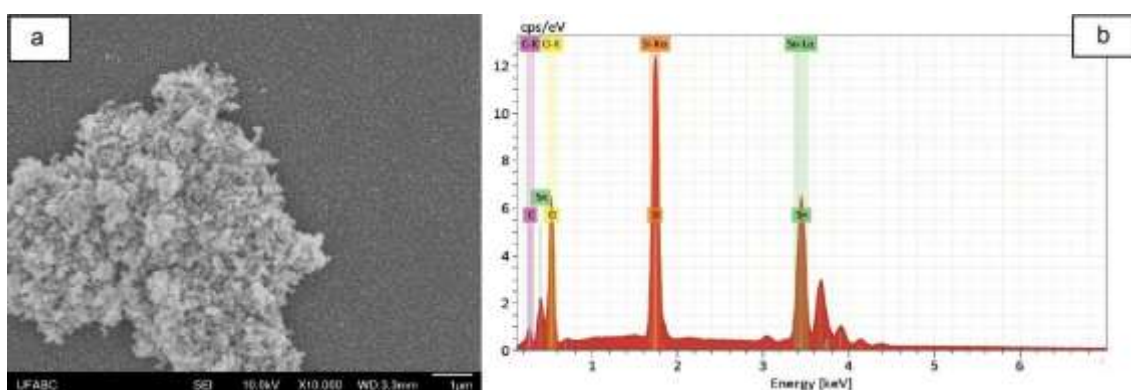
Fonte: Parque de equipamentos da UFABC

2.5 Resultados e Discussão

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados do experimento, dando ênfase a composição e morfologia obtidas nas sínteses de acordo com cada padrão utilizado.

A síntese número 1, realizada a uma temperatura de 800°C e com um fluxo de N₂ de 2,0 L/min, não foram observados crescimentos de nanofios. A caracterização morfológica da amostra feita por MEV apresentou estruturas espalhadas pelo substrato, após uma caracterização utilizando o EDS dessas regiões, confirmou-se que as estruturas possuem óxido de estanho em sua composição. A imagem 4 mostra um retrato visual retirado do MEV e o espectro de EDS para a região do material resultante da primeira síntese.

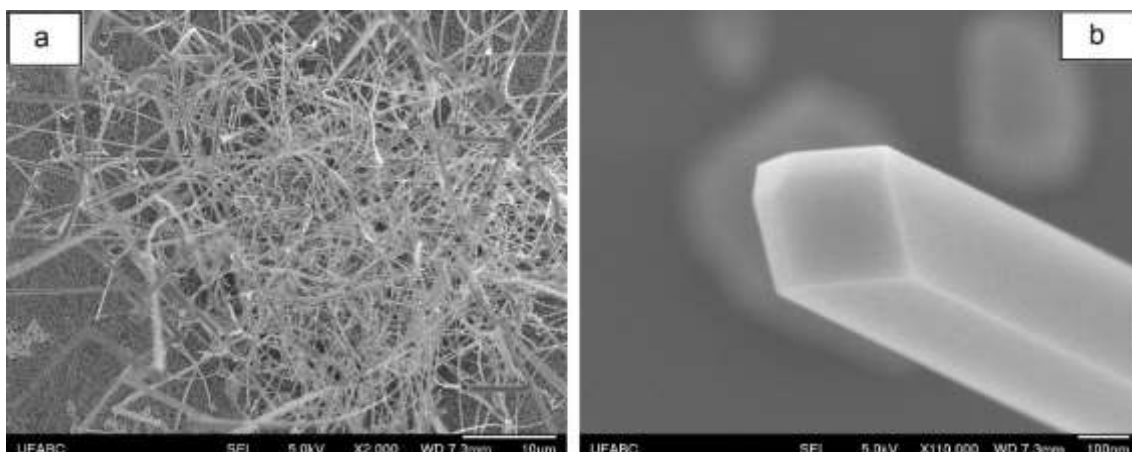
Imagem 4: a) Imagem retirada do MEV da primeira síntese, a 800°C; b) Espectro de EDS da estrutura



Fonte: Do Autor (2025)

Se tratando da síntese de número 2, foi possível observar a formação de nanoestruturas que se assemelham a nanofios, assim como indicado na imagem 5a. Contudo a imagem 5b demonstra detalhadamente a extremidade de um dos nanofios formados. Observou-se a ausência da gota de catalisador, uma característica marcante do método VLS, porém o resultado foi satisfatório e cumpriu o objetivo da formação dos nanofios de SnO₂ (composição conformada por EDS).

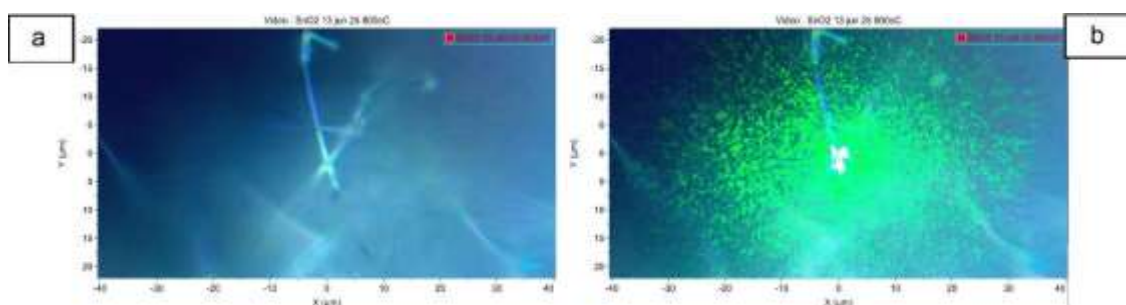
Imagem 5: Imagem retirada do MEV, nanofios identificado na amostra da segunda síntese, 800°C



Fonte: Do Autor (2025)

Ainda sobre a segunda síntese, foi utilizado a técnica de espectroscopia Raman para realizar a análise estrutural da amostra. Na imagem 6, estão contidos os registros visuais produzidos com o uso da lente de 100x (equivalente a 1000x na objetiva ocular), onde podemos observar a barra de tamanho de 4 μm . Os fios por efeito da luz (focagem) parecem ser maiores, porém possuem um diâmetro menor que 1 μm . A imagem 6a demonstra alguns micro/nanofios e a imagem 6b o laser que incide no encontro entre os dois fios.

Imagem 6: Imagens produzidas com lente de 100X, focadas sobre um fio submicrométrico. Laser com potência atenuada para aproximadamente 10 mW. Modo de análise, 20 acumulações com tempo de 10 s cada.

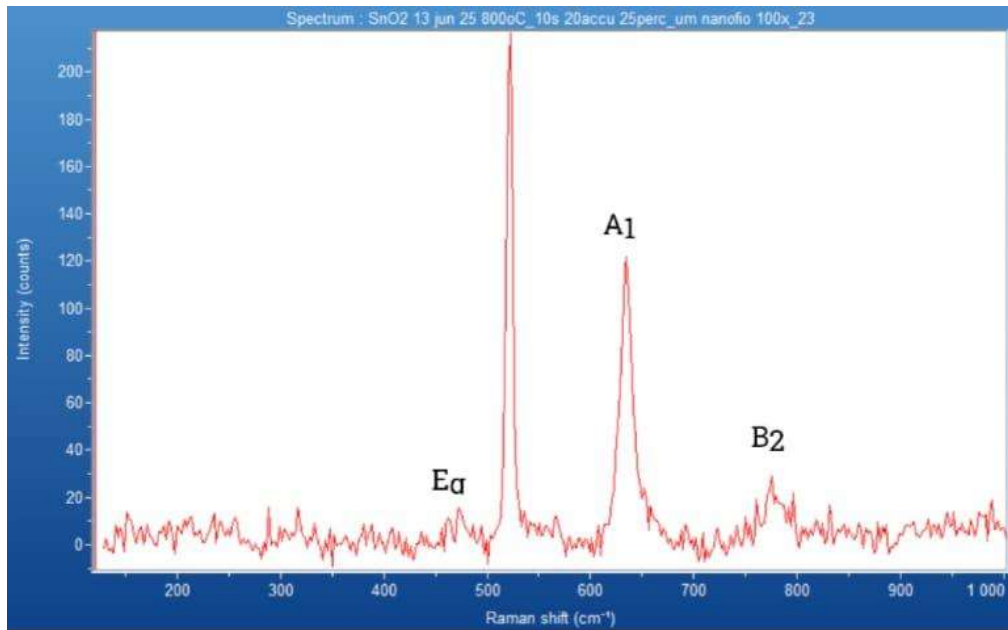


Fonte: Do Autor (2025)

A Imagem 7 apresenta o espectro Raman obtido para a amostra referente à síntese número dois. No espectro, observam-se picos de intensidade em 521 cm^{-1} , 634 cm^{-1} , 776 cm^{-1} e 476 cm^{-1} . O pico em 521 cm^{-1} está associado ao substrato de silício. Já em aproximadamente 634 cm^{-1} identifica-se o modo Raman ativo A_{1g} , em 776 cm^{-1} o

modo B_{g2} e, em 476 cm^{-1} , o modo E_g . Dessa forma, ao comparar os valores obtidos com aqueles reportados na literatura (apresentados na Tabela 4), confirma-se a presença da fase rutila do SnO_2 , correspondente à estrutura tetragonal (grupo pontual $D_{4h} 14$ e grupo espacial $P4_2/mnm$).

Imagem 7: Espectro Raman SnO_2 obtido para a segunda amostra



Fonte: Do Autor (2025)

Tabela 6: As frequências dos diferentes modos ópticos do SnO_2 foram reunidas a partir da referência, considerada suficiente para cobrir todos os modos reportados. Nela o estudo foi realizado em cristais de grandes dimensões. Valores acompanhados por sobrescrito * correspondem a cálculos teóricos. (TO indica modos ópticos transversais e LO, modos ópticos longitudinais.)

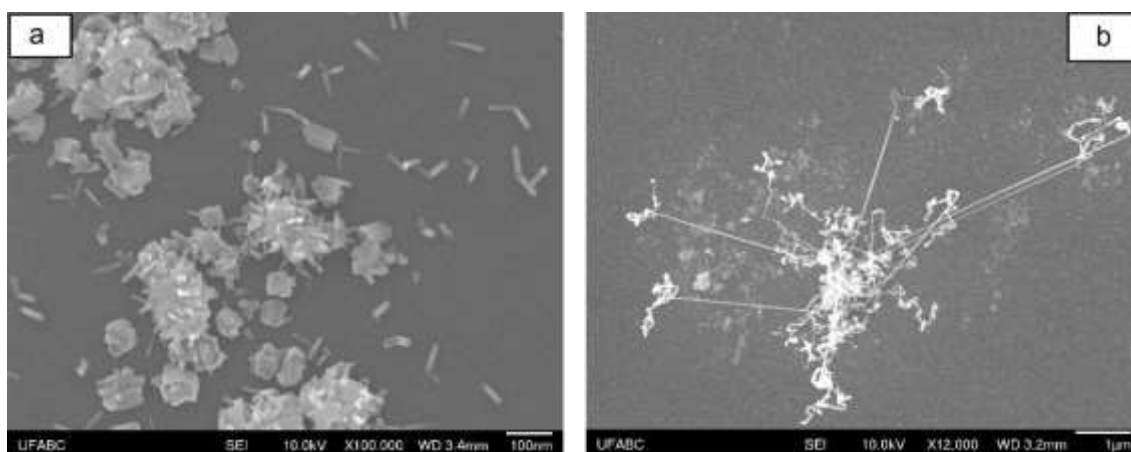
TABLE I. Frequencies of the different optical modes of SnO_2 . Three references have been considered enough to report all of them. In the three references large crystals were examined. A superscript * indicates that the value has been calculated. (TO is transverse optical and LO is longitudinal optical.)

A_{1g}	B_{2g}	B_{1g}	A_{2g}	E_g	A_{2u}		B_{1u}	E_u		Reference
					TO	LO		TO	LO	
638	782	100*	398*	476	477	705	140*	244	276	5
							505*	293	366	
								618	710	
					465	704		243	273	6
								284	368	
								605	757	
634	776	123		475						7

Fonte: Adaptado de Diéguez *et al.* (2001).

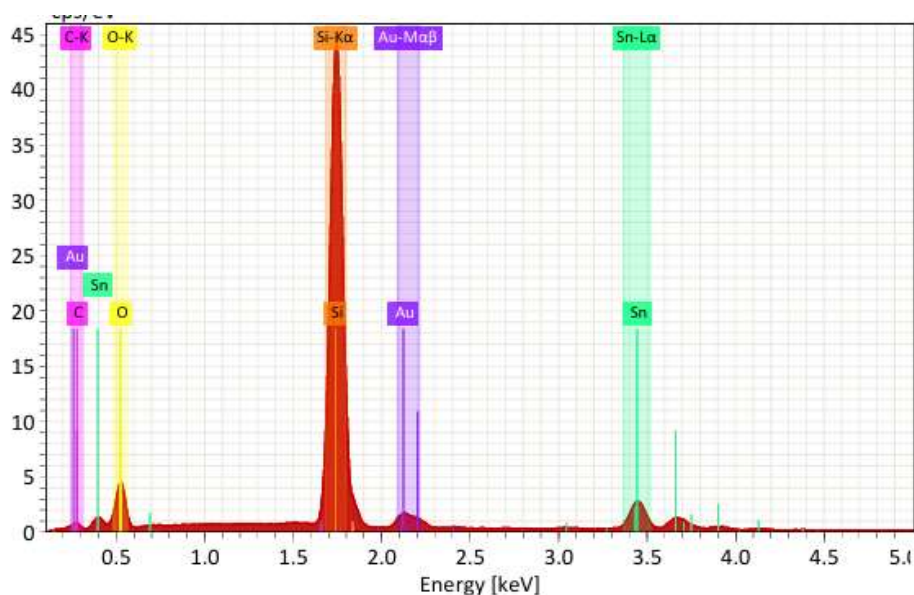
Pretendendo averiguar a alteração da solução catalítica, foi realizada a síntese de número 3, na qual foi usada a temperatura de 750°C, fluxo de N₂ com uma vazão de 0,1 L/min e presença da chapa de aquecimento associada à água, como na síntese 1. a imagem 8 demonstra imagens retiradas do MEV para uma região do material resultante da segunda, sendo podendo-se observar estruturas que remetem a nanofios de SnO₂, contudo, de diferentes comprimentos. Fazendo o mapeamento químico por EDS, foi confirmado a presença de oxigênio e estanho sobre o substrato de silício (imagem 9).

Imagem 8: Imagens MEV da amostra sintetizada na sétima síntese, a 750°C, contendo nanofios de SnO₂ de diferentes comprimentos.



Fonte: Do Autor (2025)

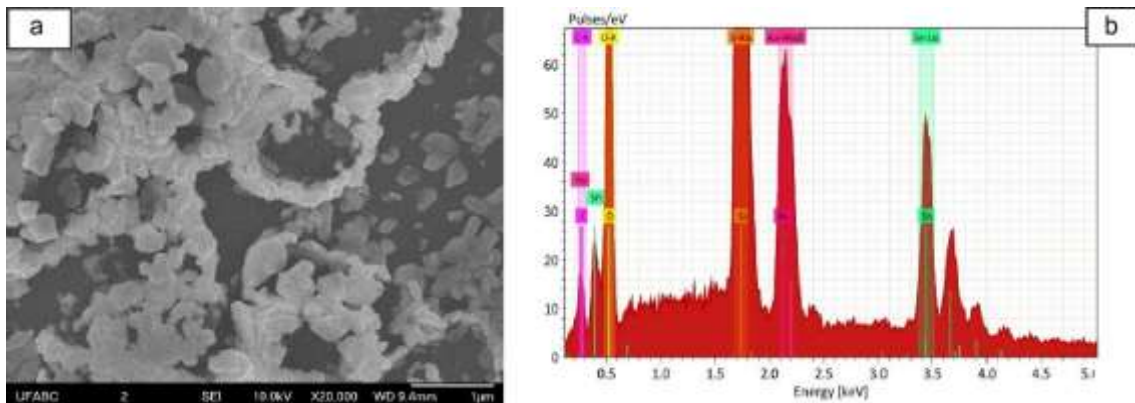
Imagem 9: Espectro EDS da estrutura



Fonte: Do Autor (2025)

A síntese de número 4, não apresentou a formação de nanofios. A caracterização morfológica da amostra por MEV evidenciou partículas de ouro dispersas pelo substrato. Com o espectro de EDS destas regiões, foi possível constatar que, em determinadas regiões, as partículas de ouro continham estanho. A imagem 10 mostra a uma registro visual do MEV e o espectro EDS obtidos da amostra, a 750°C e 0,2 L/min de fluxo.

Imagem 10: Imagem MEV e espectro EDS da vista geral da amostra da quarta síntese, a 750°C



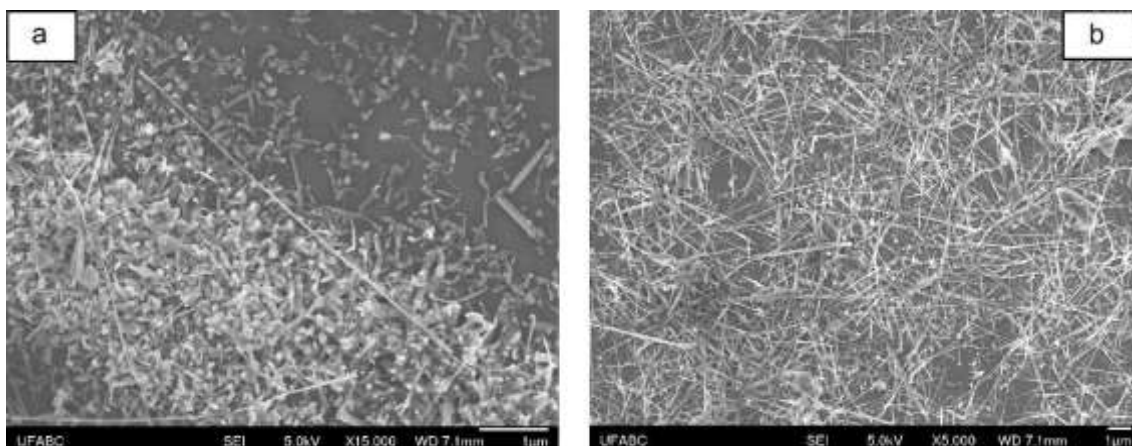
Fonte: Do Autor (2025)

Pode-se observar que na imagem 10a as estruturas não se assemelham a nanofios, no entanto na imagem 10b, os picos do EDS indicam a presença de oxigênio, estanho e ouro, lembrando que os picos que correspondem ao silício se referem ao substrato utilizado.

A última síntese foi realizada à uma temperatura de 700°C e apresentou formação de nanofios

Na imagem 11, evidencia-se um análise MEV de nanofios de óxido de estanho, sintetizados previamente pelo orientador do projeto, a síntese foi feita a 800°C e utilizou o método VLS, os quais foram usados de referência para o trabalho. É possível notar que a presença dos nanofios está disposta por todo o substrato, indicando uma síntese bem-sucedida.

Imagem 11: Imagem MEV, vista geral da amostra da síntese elaborada pelo orientador, a 800°C



Fonte: Elaborado pelo orientador

Dessa forma, observa-se que, no crescimento de nanofios pelo processo VLS, a gota de catalisador permanece localizada no topo do fio durante o crescimento axial, característica que não foi identificada nas sínteses realizadas. Esse método, entretanto, é conhecido por proporcionar maior controle sobre a uniformidade e o alinhamento dos nanofios (Zhu et al., 2012). Considerando tais evidências, sugere-se que, neste caso, o crescimento tenha ocorrido predominantemente pelo mecanismo Vapor-Sólido (VS).

3 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com os resultados obtidos, é possível observar que a síntese ocorreu pelo método VS, mesmo não sendo a técnica esperada, se provou um meio significativamente eficiente para a obtenção de nanofios. Porém, alterando a temperatura de síntese e o fluxo de gás inerte (N₂), foi observado uma melhoria, tanto no crescimento quanto na formação dos nanofios.

Observou-se que o crescimento ideal dos nanofios ocorreu a uma temperatura de 800°C com um fluxo de N₂ próximo a 0,1 L/min, favorecendo assim a formação e o crescimento adequado do material, ou seja, alta taxa de formação e um crescimento uniforme, sem grandes ramificações. Os nanofios, nesses parâmetros, atingiram um comprimento superior a 100 µm e um diâmetro mínimo de até 10nm. Em contrapartida, em temperaturas abaixo de 750°C observamos uma maior dificuldade para o crescimento dos nanofios, podendo ser necessário um maior tempo de síntese para obter os resultados observados a temperaturas próximas de 800°C.

Foi possível chegar à conclusão de que o precursor escolhido para as sínteses (Sn metálico em pó) teve um papel crucial no processo, dando ênfase a moagem feita previamente para diminuir a gramatura do material. Acredita-se que esses resultados foram obtidos devido ao baixo ponto de fusão e evaporação (se comparado a outros metais) e pela boa dispersão do mesmo pela barca.

Com os dados adquiridos, podemos afirmar que a síntese foi feita pelo método VS, porém acredita-se que as nanopartículas de ouro favoreceram o crescimento dos nanofios, apesar de não estarem presentes nas extremidades dos nanofios, como foi possível observar nas imagens, o que é algo característico do método VLS.

Conclui-se que a otimização dos parâmetros de síntese permitiu um maior controle estrutural, possibilitando o desenvolvimento de nanofios de SnO₂ com propriedades aprimoradas e adequados para futuras aplicações tecnológicas.

4 REFERÊNCIAS

BELL, D. C. et al. *Microscope Research and Technique*, v. 64, p. 373-389, 2004.

CHEN, Jun Song; LOU, Xiong Wen (David). “SnO₂-Based Nanomaterials: Synthesis and Application in Lithium-Ion Batteries”, *Small*, 2013.

CHEN, Yiqing; CUI, Xuefeng; ZHANG, Kun et al. “Bulk-quantity synthesis and self-catalytic VLS growth of SnO₂ nanowires...”, *Chemical Physics Letters*, 2003.

CHEN, Y.X.; CAMPBELL, L.J.; ZHOU, W.L. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2004.

CHEN, Z.W.; JIAO, Z.; WU, M.H. et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2009.

CHIQUITO, A.J. et al. “Electron Dephasing...”, *Nano Letters*, 2007.

DAS, Soumen; JAYARAMAN, V. “SnO₂: A comprehensive review...”, *Progress in Materials Science*, 2014.

DASGUPTA, Neil P. et al. “Semiconductor Nanowires...”, *Advanced Materials*, 2014.

DRESSELHAUS, M. S. et al. *Materials Science & Engineering C*, 2003.

DIGUÉEZ, A.; ROMANO-RODRÍGUEZ, A.; VILA, A.; MORANTE, J.R. “The complete Raman spectrum...”, *Journal of Applied Physics*, 2001.

HADDAD, K. et al. “Growth of single crystal, oriented SnO₂ nanocolumn arrays...”, *CrystEngComm*, 2016.

HUANG, Hui et al. “SnO₂ nanorod arrays...”, *Nanoscale*, 2012.

Lu, Wei; Xie, Ping; Lieber, Charles M. “Nanowire Transistor Performance...”, *IEEE Trans. Electron Devices*, 2008.

Orlandi, M.; et al. “Tin-doped indium oxide nanobelts...”, *Applied Physics A*, 2005.

Orlandi, M. O. et al. *J. Phys. Chem. B*, 2006.

SHANKAR, K. S.; RAYCHAUDHURI, A. K. *Materials Science & Engineering C*, 2005.

SUN, Jianbo; SUN, Peng; ZHANG, Dalin et al. “Growth of SnO₂ nanowire arrays...”, *RSC Adv.*, 2014.

WAGNER, R. S.; ELLIS, W. C. “Vapor–Liquid–Solid Mechanism...”, *Applied Physics Letters*, 1964.

WANG, Xiaoli; AROONYADET, N.; ZHANG, Y. et al. “Aligned Epitaxial SnO₂ Nanowires...”, *Nano Letters*, 2014.

ZHAO, Kan; DU, Guofang; LUO, Li et al. “Novel multi-layered SnO₂ nanoarray...”, *CrystEngComm*, 2015.

ZHU, B.; WANG, X.; ZHENG, Y.; LIU, J.; MIAO, J. “Vertically aligned ultra-long ZnO nanowires...”, *Nanotechnology*, 2012.