

Efeito de confinamento quântico na energia dos éxcitons de nanopartículas de SnO₂ impregnados em suporte mesoporoso de sílica

Deleon Nascimento Correa (PG), Italo Odone Mazali* (PQ)

LQES - Instituto de Química – UNICAMP, CP 6154, Campinas, SP, Brasil, CEP: 13083-970

E-mail: mazali@iqm.unicamp.br;

Palavras Chave: confinamento quântico, nanocristalitos de SnO₂, vidro poroso Vycor.

Introdução

A síntese e a caracterização de nanocristalitos de óxidos semicondutores representam recente área de intensas pesquisas. Quando o raio do nanocristalito se aproxima do raio de Bohr, a_B , do éxciton, a quantização das bandas de energia se torna aparente e a transição da energia do éxciton desloca para o azul. Estes efeitos de confinamento quântico podem ser descritos qualitativamente por modelos baseados na aproximação da massa efetiva¹. Neste trabalho reporta-se o estudo de monitoramento do efeito de confinamento quântico no *bandgap* óptico de nanocristalitos de SnO₂ disperso em vidro poroso Vycor, (PVG), preparado via processo de decomposição de compostos metalorgânicos (MOD). Estudos da decomposição térmica de precursores tipo *single-source* no interior de suportes porosos funcionais tal como o PVG mostrou que os sítios de interação da superfície dos poros foram regenerados após a decomposição térmica. Assim o procedimento de ciclos de impregnação-decomposição (CIDs), permite o controle da quantidade da espécie convidada que se deseja inserir no interior dos poros, constituindo uma nova metodologia de controle de tamanho.

Resultados e Discussão

O PVG (Corning®, código 7930, diâmetro de poro de 2 - 20nm) foi usado para a dispersão das nanopartículas. A decomposição do composto metalorgânico de Sn(hex)₂, 0,01, 0,1 e 0,75 molL⁻¹, impregnado no PVG foi realizado a 750°C/8h sob atmosfera ambiente, sendo removidas do forno a 100 °C, constituindo os CIDs. O ganho de massa acumulativo foi monitorado sendo conferido a linearidade respeitando-se a concentração e o número de CIDs. O efeito de confinamento quântico foi estudado empregando-se a técnica espectroscópica de refletância difusa e as transformações de Kubelka-Munk. A borda de absorção do espectro UV-VIS corresponde ao *bandgap* dos semicondutores e pode ser avaliado pela função $[F(R)h\nu]^2$ vs. $h\nu$ para transições interbandas diretas². A dependência do *bandgap* pelo 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

diâmetro das partículas, $E(\varnothing)$, foi calculado pela equação de Brus da aproximação da massa efetiva¹, (Tabela 1), confirmando a obtenção das partículas no regime nanométrico.

Tabela 1. Bandgap e tamanho das partículas nas amostras PVG@SnO₂.

Amostra	Conc. MolL ⁻¹	Bandgap E(eV)	Tamanho \varnothing (nm)	Scherrer T (nm)
SnO ₂ bulk	-	3,6	-	-
PVG@3SnO ₂	0,75	3,90	4,0	7,1
PVG@1SnO ₂	0,75	3,95	3,7	6,4
PVG@1SnO ₂	0,25	4,0	3,4	-
PVG@1SnO ₂	0,10	4,0	3,4	-

O modo vibracional A_{1g} em 633 cm⁻¹ no espectro Raman e a indexação dos picos de difração $2\theta = 26,48^\circ$ (110), $33,75^\circ$ (101) e $51,76^\circ$ (211) dados por XRD confirmaram a estrutura rutilo dos nanocristalitos de SnO₂ impregnados no PVG. Aplicando-se a equação de Scherrer aos referido picos de difração obteve-se uma estimativa do tamanho de partícula, T, de 7,1 e 6,4 nm para as amostras de PVG@3SnO₂ e PVG@1SnO₂, 0,75 molL⁻¹, o que está em concordância com o modelo de Brus, 4,0 e 3,7, respectivamente, dado na Tabela 1, salvo os desvios. O a_B (SnO₂) \cong 2,7 nm, assim amostras em torno de 5,4 nm de tamanho cristalito estão dentro do regime de confinamento quântico previsto pelo modelo. As medidas de microscopia eletrônica de transmissão estão sendo realizadas para a verificação final dos resultados.

Conclusões

No espaço confinado da matriz hospedeira PVG, o controle do tamanho do cristalito sintetizado in-situ via método MOD condicionou a obtenção de nanocristalitos de SnO₂.

Agradecimentos

CAPES e LQES

¹ Brus, L., *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 2555-2560.

² Karvaly, B., Hevesi, I., *Z. Naturforsch*, **1971**, 26a, 245-249