

Efeito quântico de tamanho em TiO₂ nanoestruturado

Deleon Nascimento Correa¹ (PG), Diogo Burigo Almeida² (PG), Italo Odone Mazali^{1,*} (PQ)

¹ Instituto de Química, CP: 6154, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, CEP: 13083-970, Campinas, SP, Brasil, *mazali@iqm.unicamp.br.

² Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

Palavras Chave: confinamento quântico, nanocristalitos de TiO₂, vidro poroso Vycor.

Introdução

A estrutura eletrônica dos sólidos nanométricos é alterada, se comparado ao sólido estendido, quando o confinamento dos elétrons ocorre em pelo menos uma direção espacial, fenômeno descrito como efeito de confinamento quântico. Neste contexto, a dependência da estrutura eletrônica dos semicondutores pela dimensionalidade e pelo tamanho dos cristais tem revolucionado a pesquisa de nanomateriais. Estudos espectroscópicos, na região UV-VIS e Raman, apresentam grande campo para o entendimento dos efeitos quânticos de tamanho. O Modelo da Aproximação da Massa Efetiva (MAME) relaciona os deslocamentos *blue shift* dos espectros eletrônicos como uma função do tamanho de cristalito. O Modelo do Confinamento de Fônons (MCF) descreve que os modos vibracionais no espectro Raman sofrem *blue/red shift* em função da diminuição do tamanho de cristalito. Portanto, a partir de dados experimentais UV-Vis e Raman, podem-se descrever funções que relacionam propriedades espectroscópicas com o tamanho de partícula, constituindo procedimento de alto nível para a caracterização do tamanho de cristais sintetizados no regime nanométrico. Neste trabalho, reporta-se o estudo e o monitoramento do efeito de confinamento quântico descrito pelo MCF e MAME para nanocristais de TiO₂ disperso em vidro poroso Vycor (PVG), preparado via processo de decomposição de compostos metalorgânicos.

Resultados e Discussão

A decomposição do composto metalorgânico, Ti(OnPr)₂(hex)₂, 0,01, 0,1 e 0,75 molL⁻¹ impregnado no PVG por 24 h, foi realizado a 750°C/8h sob atmosfera ambiente, sendo removidas do forno a 100 °C, constituindo os ciclo de impregnação-decomposição ou metodologia CID. Foram obtidas as amostras PVG/xTiO₂ (x = 3, 5 e 7 CID). O efeito de confinamento quântico foi estudado a partir das espectroscopias Raman e de refletância difusa (DRS – Kubelka-Munk). Foram observados deslocamentos *blue shift* no modo vibracional T_{2g} em 144 cm⁻¹, no espectro Raman, para os diferentes tamanhos de nanocristais de TiO₂ dependentes da metodologia CID e dado pelo coeficiente x. A partir da resolução do MCF foi possível modelar os espectros Raman para os

diversos tamanhos de nanocristais (3, 4, 5, 8 nm) e comparar aos espectros experimentais, obtendo-se uma estimativa do tamanho dos nanocristais confirmados então por TEM. 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 sofre um *blue shift*. A borda de absorção dos espectros DRS correspondente à banda proibida das amostras PVG/xTiO₂ (x = 3, 5 e 7 CID) demonstraram sistemáticos *blue shift* dependentes de x e da concentração do Ti(OnPr)₂(hex)₂. A dependência da banda proibida pelo diâmetro das partículas, $E_g^* = f(2r)$, foi estimado pelo MAME, a partir de parâmetros propostos na literatura: Toyoda e Tsuboya¹ ($m_e = 1,0m_0$, $m_h = 0,01m_0$ e $\epsilon_R = 31,0$); Enright e Fitzmaurice⁽²⁾ ($m_e = 10,0m_0$, $m_h = 0,8m_0$, $\epsilon_R = 12,0$ e $a_B = 0,8$ nm). O a_B expressa o efeito de confinamento quântico e o MAME. Os valores de a_B descritos na literatura não condicionaram uma estimativa pelo MAME aproximada aos dados TEM para as amostras PVG/xTiO₂ (x = 3, 5, 7 CID). A partir da resolução da contribuição das energias da banda de condução e da banda de valência para a construção da energia da banda proibida (E_g^*) pelo MAME, foi possível cruzar os dados experimentais de DRS com a associação Raman/MCF e determinar os parâmetros $m_e = 10,0m_0$, $m_h = 0,1m_0$ e $\epsilon_R = 12,0$ para os nanocristais PVG/xTiO₂ (x = 3, 5 e 7 CID). O a_B experimental estimando foi de 6,4 nm, conduzindo a obtenção de uma curva que associa diretamente a banda proibida ao tamanho de nanocristais PVG/xTiO₂, $E_g^* = f(2r)$.

Conclusões

O estudo do efeito quântico de tamanho através do Raman/MCF e do DRS/MAME se mostrou um procedimento prático e de alto nível para a caracterização e o estudo do tamanho de nanocristais de PVG/xTiO₂ sintetizados no regime nanométrico de tamanho.

Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES e FAPESP.

¹ Toyoda, T., Tsuboya, I., *Rev. Sci. Instrum.*, **2003**, 74, 782-784.

² Enright, B., Fitzmaurice, D., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 1027-1035.