

Avaliação da influência da cristalinidade sobre a determinação do tamanho de cristalito do óxido semicondutor SnO₂

Diego C. Ferreira Moreira¹(IC), Mathias Strauss¹(PG) *, Fernando A. Sigoli¹(PQ), Italo O. Mazali¹(PQ)

*mazali@iqm.unicamp.br

¹Laboratório de Materiais Funcionais- LMF - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas- SP

Palavras Chave: óxidos semicondutores, nanopartículas, cristalinidade

Introdução

A maioria das rotas de síntese de nanopartículas que consistem no método sol-gel ou em etapas de hidrólise levam a nanopartículas não-cristalinas em um estado inicial. Nestes casos a cristalinidade é obtida via tratamento térmico e o aumento do grau de cristalinidade pode ser acompanhado pelo crescimento de cristalito, devido à elevada taxa de coalescência. A principal técnica para a avaliação desses dois parâmetros, cristalinidade e tamanho de cristalito, é a difração de raios X (XRD), sendo a equação de Scherrer aplicada para a determinação do tamanho médio dos cristalitos. A diminuição do grau de cristalinidade é evidenciado por XRD pela diminuição da intensidade e aumento da largura a meia-altura dos picos de difração, o mesmo pode ser observado para cristalitos inferiores a 1 µm. Assim nanopartículas altamente cristalinas exibem um padrão de XRD caracterizado por picos largos e de baixa intensidade. O objetivo deste trabalho é investigar a contribuição dos parâmetros tamanho e cristalinidade sobre a largura a meia-altura dos picos de XRD. Experimentalmente foram empregadas duas metodologias de síntese de nanopartículas de SnO₂: processo sol-gel e a metodologia de ciclos de impregnação-decomposição (CID) de precursor metalorgânico de Sn "in situ" em vidro poroso Vycor® (PVG), que permitiram a obtenção de cristalitos de diferentes cristalinidades e tamanhos respectivamente.

Resultados e Discussão

A metodologia CID consistiu em etapas de impregnação, em que as peças de PVG foram submersas em solução de precursor 2-etilhexanoato de estanho (II), à temperatura ambiente, com um tempo de impregnação de 5 h e posterior decomposição térmica a 750 °C por 16 h. Foram feitos 3, 5 e 7 CID sucessivos e todas as amostras foram submetidas ao mesmo tempo de tratamento térmico independentemente do número de CID, afim de se obter uma cristalinidade constante. Verificou-se um incremento linear de massa com uma razão de 2,17 mg SnO₂/1 g de PVG por CID, indicando que

o crescimento das nanopartículas ocorre por incremento de massa.

No método sol-gel utilizou-se como precursor o SnCl₄.5H₂O, com tratamento térmico em 400, 600 e 800 °C, por 2h.

O tamanho de cristalito foi calculado a partir da equação de Scherrer (Tabela 1). Na Figura 1 observa-se que na metodologia CID o alargamento dos picos ocorre devido a diminuição do tamanho de cristalitos enquanto que na metodologia sol-gel o alargamento de picos ocorre com a diminuição tanto de cristalinidade como de tamanho. Este comportamento pode ser confirmado pela análise dos deslocamentos da banda Raman em 632cm⁻¹ do SnO₂.

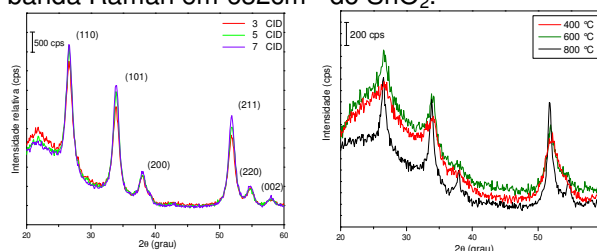


Figura 1. XRD de SnO₂ obtido por CID e sol-gel.

Tabela 1. Tamanho de cristalito em função de CID e temperatura.

CID (750°C)	Tamanho de cristalito (nm) *	T (°C) Sol-gel	Tamanho de cristalito (nm)
3	10,4	400	4,8
5	11,6	600	7,9
7	12,9	800	19,3

*plano cristalográfico (2 1 1)

Conclusões

Os resultados mostram um aumento da cristalinidade e o crescimento dos cristalitos nas amostras via sol-gel. Nas amostras obtidas por CID nota-se exclusivamente um aumento de tamanho de cristalitos, uma vez que a cristalinidade é constante. Observa-se assim a diferença da largura a meia-altura dos picos de XRD devido à cristalinidade e o tamanho de cristalitos.

Agradecimentos

FAPESP, CAPES, CNPq, INOMAT e LMF.