



ISSN: 2447-5580

Síntese de nanocristais de óxido de estanho para deposição de filmes finos com potencial aplicação em sensor de gás

SYNTHESIS OF TIN OXIDE NANOCRYSTALS FOR THIN FILMS DEPOSITION WITH POTENTIAL APPLICATION AS GAS SENSOR

Michael Rodrigues Silva¹; Cleocir José Dalmaschio².

- 1 Graduando em Licenciatura em Química. Bolsista de Iniciação Científica pela Fapes. UFES, 2016. Centro Universitário Norte do Espírito Santo – CEUNES. São Mateus, ES. michaelrodrigues-99@hotmail.com
- 2 Mestre e Doutor em Ciências, Área de Concentração Físico-Química (UFSCar). 2012, Professor do Departamento de Ciências Naturais. UFES, 2016. Centro Universitário Norte do Espírito Santo – CEUNES. São Mateus, ES. Cleocir.dalmachio@ufes.br

Recebido em: 30/06/2016 - Aprovado em: 16/08/2016 - Disponibilizado em: 30/09/2016

RESUMO: Nos últimos anos, tem-se aumentado o interesse por materiais na escala nanométrica e pesquisas evidenciam que estes materiais têm muitas vantagens se comparado a materiais micrométricos. Com o grande avanço da tecnologia foi preciso desenvolver sínteses para obtenção de materiais na escala nanométrica, dentre estas rotas, as que se destacam são as rotas químicas de síntese, com especial notoriedade rotas que utilizam meios líquidos e que possuem um grande potencial de produção de nanopartículas, com baixo custo de reagentes e equipamentos. Utilizando processo de hidrólise do cloreto de estanho em solução alcoólica, nanocristais do semicondutor dióxido de estanho podem ser obtidos em escala nanométrica com excelente controle de propriedades como tamanho e polidispersão das nanoestruturas, se comparado a rotas de sínteses mais elaboradas. Assim, o objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar nanocristais de dióxido de estanho e depositar filmes finos de SnO₂, avaliando o potencial para aplicação como sensor de gases.

PALAVRAS-CHAVE: Nanotecnologia, dióxido de estanho, nanocristais.

ABSTRACT: In recent years, there has been increased interest in the nanoscale materials and research show that these materials have many advantages compared to micrometric materials. With the breakthrough technology was necessary to develop syntheses for obtaining materials at nanometric scale, of these routes, which stand out are the chemical synthesis routes, with special notoriety routes using liquid media and have a large potential for production nanoparticles, with a low cost of reagents and equipment. Using hydrolysis process tin chloride in alcoholic, nanocrystals tin dioxide semiconductor solution can be obtained at the nanoscale with excellent control properties such as size and polydispersity of nanostructures, compared to more elaborate synthesis routes. The objective of this work is to synthesize and characterize tin dioxide nanocrystals and deposit thin films of SnO₂, evaluating the potential for use as a gas sensor.

KEYWORDS: Nanotechnology, tin dioxide, nanocrystals.

1. INTRODUÇÃO

Pesquisas na área de nanomateriais, tem sido de grande interesse de estudos nas últimas décadas. O expressivo interesse pela área está associado ao fato

de materiais nanométricos em geral possuírem propriedades diferentes daquelas apresentadas por materiais macro e/ou micrométricos (MACIEL et al. 2003). Apesar do atual despertar para a nanociência,

é possível notar que seu desenvolvimento já se iniciou a aproximadamente dois séculos, com os estudos de Michael Faraday sobre interações da luz com partículas de Au, publicado em 1857 (FARADAY, 1857). A partir de então, os estudos sobre o comportamento de nanocristais (NCs) em escala manométrica tem recebido grande importância. Com o avanço das técnicas experimentais, principalmente as microscopias eletrônicas, muitos trabalhos começaram a se importar com otimização dos parâmetros, por exemplo, espessura de filmes, da morfologia, baixa distribuição de tamanho e em alguns casos evitando aglomerações das partículas, como formas de obtenção de nanomateriais inovadores.

Dentre as rotas de obtenção de nanomateriais, as rotas químicas se tornaram importante, pois apresentam resultados relevantes que envolvem custos menos elevados de reagentes e equipamentos, se comparada a rotas físicas de obtenção dos mesmos materiais nanométricos. Nas rotas químicas de síntese, quando realizadas de forma sistemática e considerando os estágios de formação de cluster, muitos materiais podem ser obtidos com adequado controle de tamanho (MURRAY et al. 2000; MACIEL et al. 2003).

O termo “nano” vem do grego *nánnos* e significa “anão” ou algo de pequeno tamanho. Só para se ter ideia, um nanômetro (10^{-9} m) é algo quase 100 mil vezes menor que um fio de cabelo em termos de espessura. O termo nanotecnologia tem definição de criação ou manipulação de materiais que apresentem escala nanométrica (entre 1 a 100 nanômetro). Os materiais na escala nanométrica tem tipos de classificação, como: 1) materiais nanométricos 2D, onde uma de suas dimensões está entre 1 e 100 nm (filmes finos). 2) materiais nanométricos 1D, onde por sua vez possuem duas dimensões entre 1 e 100 nm (nanofitas) e 3) materiais na escala nanométrica 0D, que tem todas as três dimensões (X, Y, Z) entre 1 e 100 nm (nanopartículas) (XIA et. al. 2003).

Com o grande avanço da tecnologia, foi preciso desenvolver sínteses para obtenção destes materiais, dentre estas rotas, as rotas que se destacam são as rotas químicas de sínteses, com destaque para rotas aquosas, Figura 1.

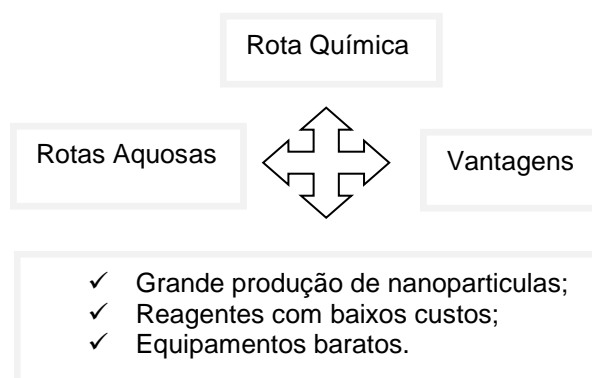


Figura 1 - Vantagens da síntese de nanopartículas de dióxido de estanho pela Rota Aquosa.

Na última década diferentes áreas de tecnologia veem explorando de forma cada vez mais intensa as nanoestruturas, especialmente na área de eletrônica graças à nanotecnologia possibilitou uma miniaturização de dispositivos e equipamentos até então nunca experimentada. Um campo que ganhou significativo incremento foi a área de sensores. Atualmente usamos sensores no cotidiano em grande número, sendo muito comum nos veículos, nas construções modernas e mesmo nos dispositivos *smartphones*. Dentre os materiais mais empregados como elemento sensor para gases está o dióxido de estanho, suas características de comportamento elétrico e variação de condutividade quando exposto a gases redutores e oxidantes o faz como o material mais explorado para tal aplicação seja em níveis comerciais ou de pesquisa básica (RIBEIRO, 2004). Assim os níveis de detecção avançaram e nos possibilitam monitoramento ambiental e doméstico cada vez mais preciso, confiável e em índices de menor concentração.

1.1. SENSOR DE GÁS A BASE DE SnO_2

A forma de funcionamento do sensor consiste em uma mudança de condutividade, a qual depende de interações químicas e físicas muito forte entre o gás em determinada atmosfera e o material sensor. Sensor de gás a base de óxido de estanho são atualmente os dispositivos mais aplicados em alarmes de detecção de gases em vários tipos de ambientes.

O dióxido de estanho policristalino é atualmente o mais utilizado como sensores de gás e a mudanças de suas propriedades resulta da adsorção do gás sobre a superfície do material. A condutância elétrica depende de vários fenômenos que ocorre na superfície do material. A mesma depende ainda do comportamento intrínseco do material e pode ser analisado visualizando alguns defeitos químicos.

O motivo de estudar este tipo de material, é porque o mesmo possui uma capacidade de sustentar em temperaturas elevadas, reações reversíveis de oxidação com substâncias gasosas, seja de forma direta ou por meio de um ativante, envolvendo assim íons negativos de oxigênio e/ou compostos hidróxidos (LICZNERSKI, 2004).

1.2. FUNCIONAMENTO NA DETECÇÃO DE GÁS

A camada de óxido, que é um material semicondutor, podendo ser de estanho ou de outro óxido, pode ser descrito em forma de adsorção de um certo gás, podendo se difundir ou reagir quimicamente. Em condições normais de atmosfera a camada do óxido adsorve o oxigênio, tirando assim, todos os elétrons para a banda de condução. Com a injeção de uma espécie gasosa (agentes redutores) inicia uma difusão dentro do material semicondutor e reação com o oxigênio da superfície, liberando assim, os elétrons que foram capturados.

Com isso, os elétrons que foram liberados penetram na banda de condução do semicondutor, causando uma mudança na resistência elétrica do material, ou seja, sem a presença do oxigênio e aumentando a

temperatura do sensor, os elétrons transitam de forma mais fácil pelas fronteiras dos grãos de óxido de estanho. Em atmosfera que contenha apenas o oxigênio, o material sensor adsorve este gás e forma uma camada de depleção na superfície dos grãos. Esta camada de depleção dificulta a transição de elétrons causando assim o aumento da resistência elétrica (GASPARETTI, 2007).

O objetivo desse trabalho foi sintetizar nanocristais de dióxido de estanho, para a obtenção de filmes finos e seu posterior processo de caracterização, para aplicação de sensores de gás.

2. METODOLOGIA

2.1. SÍNTESE DO DIÓXIDO DE ESTANHO

Para a síntese do dióxido de estanho partiu-se de uma reação de hidrólise do cloreto de estanho (II) dihidratado (1,50g) em solução alcóolica (66 ml de álcool absoluto e 60 ml de água destilada), esta solução ficou sob agitação por 15 minutos. Nesta etapa ocorreu a substituição do ligante cloro por água seguido por um processo oxidativo do estanho do estado de oxidação (II) para o estado de oxidação (IV) resultando na formação de nanocristais de SnO_2 em uma suspensão turva esbranquiçada (MACIEL et al. 2003). Para eliminação de íons cloretos do meio reacional a suspensão foi submetida a processo de diálise até completa eliminação dos íons, substituindo a água do processo de diálise a cada 24 horas. Em cada troca, um ensaio de adição de nitrato de prata (AgNO_3) foi realizada para a detecção de íons cloreto. Após o fim da diálise, o material encontra-se na forma de uma solução coloidal, obtida pela redução da força iônica do meio. A Figura 2 abaixo demonstra de forma sistemática o procedimento realizado em laboratório.

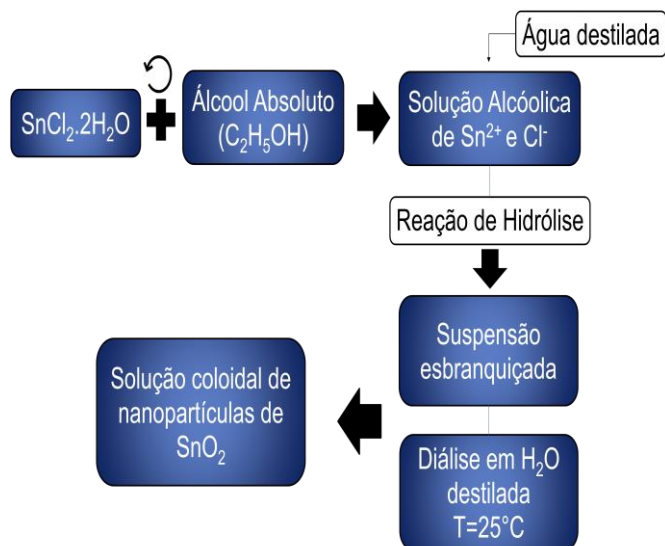


Figura 2 - Procedimento para síntese das nanocristais de dióxido de estanho.

Para caracterização uma alíquota da solução coloidal contendo NCs de SnO₂ foi seca a temperatura ambiente e posteriormente analisada por difração de raios-X, com o intuito de identificar a fase cristalina do óxido e o tamanho de cristalito resultante.

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os NCs sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) para identificação de fase cristalina e estimativa de tamanho preferencial do cristal. O equipamento utilizado para a caracterização foi um Miniflex 600 da Fabricante Rigaku tendo como anodo emissor de radiação um tubo de cobre operando com os parâmetros de 40 Kv e 30 mA.

2.2.2. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Caracterização elétrica do filme depositado em substrato de silício foi realizada em equipamento multímetro de bancada, tipo SourceMeter modelo 2400 da fabricante Keithley. Nestas medidas foram tomadas curvas de tensão por corrente as quais permitem avaliar o tipo de contato elétrico formado entre o filme e o circuito de medida.

2.3. DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS DE SNO₂

A solução coloidal de SnO₂ será utilizada para deposição de filmes finos por processo DipCoating. Para controle da espessura a concentração da solução será ajustada para valor em torno de 1% em massa de óxido e então depositada sobre substrato de silício. Para deposição foi utilizado um aparelho de dipcoating desenvolvido pelo grupo que permite a imersão e emersão do substrato na solução com velocidade controlada, neste caso velocidade de 9 mm/segundo. Possibilitando assim, o controle na espessura do filme.

Para que a solução se espalhe de forma homogênea sobre o substrato, as laminas de Si/SiO₂ a ser utilizadas como substrato serão lavados por processo de limpeza RCA. Esta limpeza permite a eliminação de impurezas orgânicas e inorgânicas da superfície dos substratos e adicionalmente resulta na hidroxilação da superfície do óxido de silício, o que possibilita uma melhor molhabilidade da solução com o substrato resultando em filmes mais uniformes. Sendo assim, a deposição de filmes de SnO₂ sobre o substrato de silício seguiu o procedimento apresentado na Figura 3 abaixo.

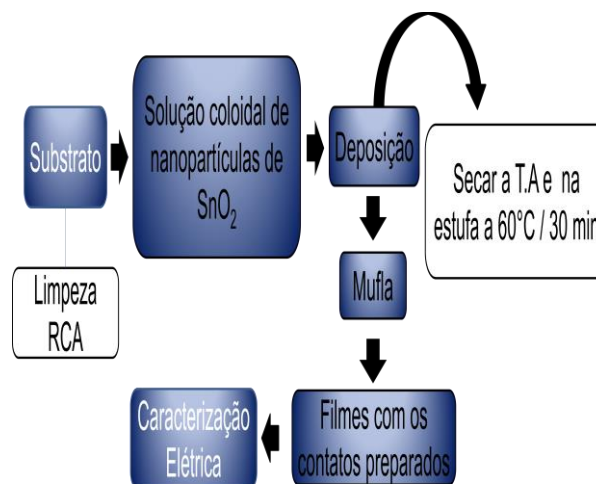


Figura 3 - Deposição dos filmes de dióxido de estanho nanocristalino.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O dióxido de estanho sintetizado, após seco, foi caracterizado por Difração de Raios-X (DRX), com o objetivo de visualizar as características estruturais do material. Deste modo, a Figura 4 apresenta o difratograma de raios-X do dióxido de estanho em pó.

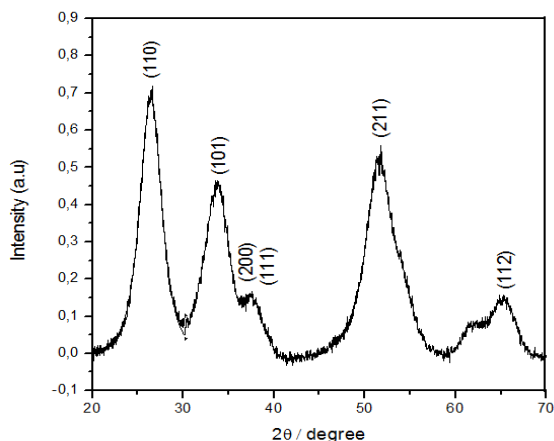


Figura 4 – Difratograma de raios-X para caracterização estrutural do dióxido de estanho.

Observa-se que todos os picos cristalográficos são referentes a fase de dióxido de estanho (SnO₂). Esses valores foram indexados de acordo com o arquivo de difração de pó (powder diffraction file) PDF n° 41-1445. Sendo que cada um dos picos cristalográficos estar relacionado a um conjunto de planos nos cristais de dióxido de estanho, ou seja, cada pico tem uma direção específica no cristal.

Além disso, utilizando-se o difratograma e a **Equação de Scherrer** (Equação 1), pode-se estimar o tamanho médio do cristalito. Esta equação descreve uma relação entre o alargamento dos picos em relação ao tamanho do cristalino.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Equação 1: Equação de Scherrer

Onde: D é o diâmetro médio das nanopartículas, K é a constante que depende da forma das nanopartículas (esfera = 0,94), λ é o comprimento de onda da

radiação eletromagnética, θ é o ângulo de difração e β (2θ) é a largura na metade da altura do pico de difração.

Logo, a partir desta equação calculou-se que o tamanho médio estimado do nanocristalino de SnO₂ foi de 2,29 nm, indicando assim, um resultado positivo, pois a qualidade do sensor de SnO₂ aumenta com a diminuição do tamanho do cristalino.

Além disso, as caracterizações elétricas dos filmes depositados foram realizadas em equipamento multímetro de bancada, tipo SourceMeter. Nestas medidas foram tomadas curvas de tensão por corrente as quais permitiram avaliar o tipo de contato elétrico formado entre o filme e o circuito de medida, onde a partir daí pode ser observado que o filme apresentou um comportamento ôhmico, tendo então um grande potencial de ser aplicado como sensor de gás, Conforme estar apresentado na Figura 5.

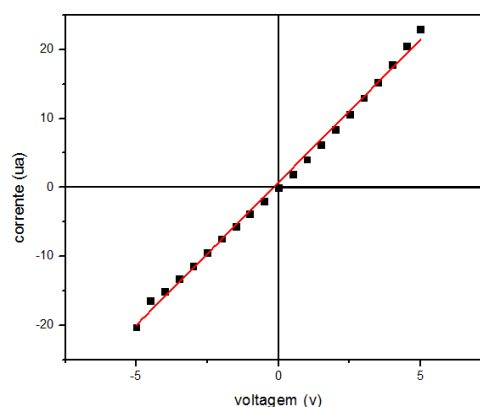


Figura 5 -Caracterização elétrica dos filmes de dióxido de estanho.

Desta forma pode se observar uma certa linearidade entre as medidas, ou seja, uma uniformidade, favorecendo desta forma qualidade nas medidas, com uma Resistência de 24 megaOhm (MΩ), e um coeficiente de determinação (R²) igual a 0,99644, este valor varia de 0 a 1, e quanto mais próximo do 1 mais próximo à curva experimental do ajuste, no caso linear. E com o aumento da concentração do gás,

muda-se a resistência, logo a resistência tem que apresentar um comportamento o mais linear possível com a concentração o que permite correlacionar de forma mais precisa mudanças de atmosfera gasosa com o sinal elétrico do óxido que atua como elemento sensor em um dispositivo.

4. CONCLUSÃO

Os resultados demonstram que a rota aquosa para síntese do SnO₂ que foi feita de forma sistemática para um melhor controle do tamanho do nanocristalino, demonstrou uma efetividade neste controle, pois pode-se obter através da síntese do dióxido de estanho, nanocristais de tamanho médio estimado de 2,29 nm. Além disso, observou-se apenas uma fase cristalina de SnO₂ de acordo com o pdf nº 41-1445. Na deposição dos filmes finos de dióxido de estanho nanocristalino pode-se observar uma certa uniformidade das nanopartículas depositadas no substrato resultando assim em um filme fino com um comportamento ôhmico durante as medidas de tensão versus corrente, caracterizando desta forma a sua potencial utilização em sensores de gases futuramente.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Universidade Federal do Espírito Santo – UFES e ao Centro Universitário Norte do Espírito Santo – CEUNES pelo espaço físico.

Agradecemos também a CNPq e a FAPES pelo apoio financeiro aos projetos desenvolvidos.

6. REFERÊNCIAS

Maciel, A. P.; Longo, E.; Leite, E R. Nanostructured tin oxide: synthesis and growth of nanocrystals and nanoribbons, São Carlos, 2003. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed>. Acesso em: 24 de ago. 2016.

Faraday, M., Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light. **Philosophical Transactions**, 147, 1857. Disponível em: <http://rstl.royalsocietypublishing.org/content/147/145.full.pdf>. Acesso em 24 de ago. 2016.

Xia, Y. N.; Yang, P. D.; Sun, Y. G.; Wu, Y. Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y. D.; Kim, F.; Yan, Y. Q. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications. **Advanced Materials**, v. 15, n. 5, p. 353-389. 2003.

Lee, J.S.; Ahn H.J.; Yoon, J.C., Jang, J.H., Three-dimensional nano-foam of few-layer graphene grown by CVD for DSSC. **Phys. Chem. Chem. Phys.** Coréia, 14 de mar. 2012. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/srep02125#supplementary-information>. Acesso em 24 de ago. 2016.

Pinna, N.; Niedergerger, M., Surfactant-free nonaqueous synthesis of metal oxide nanostructures. **Angew Chem Int Edit.** 2008. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18561355>. Acesso em: 25 de ago. 2016.

Murray, C.B.; Kagan, C.R.; Bawendi, M.G., Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. **Annu Rev Mater Sci.** ago. 2000. Disponível em: <http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.matsci.30.1.545>. Acesso em: 25 de ago.2016.

Maciel, A.P., Longo, E., Leite, E.R., Dióxido de Estanho Nanoestruturado: Síntese e Crescimento de Nanocristais e Nanofitas, Rev. **Química Nova**, Maceió, nov 2003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422003000600014>. Acesso em: 25 de ago. 2016.

Ribeiro, C. Et al. Study of synthesis variables in the nanocrystal growth behavior of tin oxide processed by controlled hydrolysis. **Journal of Physical Chemistry B**, 12 de fev. 2012. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11051-012-0750-7>. Acesso em: 25 de ago. 2016.

Licznerski, B. "Trick Film Gas Microsensor Based on Tin Oxide". Bulletin of Polish academy of sciences. **Technical Science**, 01 de nov. 2004. Disponível em: [http://bulletin.pan.pl/\(52-1\)37.pdf](http://bulletin.pan.pl/(52-1)37.pdf). Acesso em 29 de ago. 2016.

Gasparetti, A.C. Sensores de gás de dióxido de estanho. São Judas, 27 de fev. 2004. Disponível em: <ftp://ftp.usjt.br/pub/revint/6748.pdf>. Acesso em: 26 de ago. 2016.