

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE
ESTANHO (SnO₂) A PARTIR DE SUSPENSÕES COLOIDAIIS**

EDUARDO JIAN HUA LEE

São Carlos
2004

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE
ESTANHO (SnO₂) A PARTIR DE SUSPENSÕES COLOIDAIIS**

EDUARDO JIAN HUA LEE

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos

2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

L477sc

Lee, Eduardo Jian Hua.

Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de estanho (SnO₂) obtidas a partir de suspensões coloidais / Eduardo Jian Hua Lee. -- São Carlos : UFSCar, 2004.
98 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Cristais - crescimento. 2. Óxido de estanho. 3. Nanopartículas. I. Título.

CDD: 548.5(20^a)

*Dedico esta dissertação à
minha família e à Rosiana por
todo incentivo e apoio, que
foram fundamentais para a
realização deste trabalho.*

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais com ênfase em Cerâmica pela UFSCar (2002).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE

EDUARDO JIAN HUA LEE

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 23 DE SETEMBRO DE 2004.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Elson Longo
Orientador
PPG-CEM/UFSCar

Prof. Dr. Mario Cilense
IQ/Unesp

Profa. Dra. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza
PPG-CEM/UFSCar

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, pelas bolsas de mestrado e iniciação científica.

À minha família, em especial aos meus pais, Lee e Lone, e aos meus irmãos, Érika e Ernesto, por nunca deixar de apoiar meus estudos e de incentivar passos cada vez mais largos em minha vida.

À Rosiana, por sempre demonstrar paciência, amizade, carinho e apoio nos momentos de necessidade.

Aos Prof. Dr. Elson Longo e Prof. Dr. Edson Roberto Leite, pelas discussões, colaborações, orientação e amizade durante os últimos seis anos, o que possibilitou o desenvolvimento deste e de outros trabalhos.

Aos amigos e colegas do LIEC, que contribuíram diretamente ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho. Em especial ao Dr. Fenelon Pontes, por toda a ajuda fornecida desde as épocas de iniciação científica, e à Caue pelas colaborações nos trabalhos desenvolvidos nos últimos dois anos.

Aos Prof. Dr. José Arana Varela e Dr. Yves Manietti, pelo treinamento, auxílio e disponibilidade no uso do microscópio eletrônico de transmissão do Instituto de Química da Unesp – Araraquara.

Ao Prof. Dr. Oswaldo Serra do Instituto de Química da USP – Ribeirão Preto, por possibilitar a realização de medidas de fotoluminescência em seu laboratório.

RESUMO

Suspensões coloidais de nanopartículas de SnO₂ foram preparadas a partir de uma nova rota química. A síntese baseia-se na reação de hidrólise do cloreto de estanho (II), o que permite a obtenção de nanopartículas à temperatura ambiente. O crescimento das nanopartículas em suspensão foi estudado para elucidar os mecanismos de crescimento. Para tal, as propriedades superficiais das nanopartículas foram modificadas pela adição do surfactante tetra-butil hidróxido de amônia e pela variação do pH da suspensão, o que modifica as cargas superficiais e conseqüentemente o estado de aglomeração dos cristais. Estas amostras foram estudadas por meio de suas propriedades ópticas e por microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados indicaram que o mecanismo de coalescência orientada é importante mesmo à temperatura ambiente. Um estudo de crescimento mais sistemático foi realizado pela aplicação de tratamentos hidrotermais às suspensões preparadas. Suspensões diluídas em álcool também foram estudadas por meio de tratamentos hidrotermais, para verificar se o processo de coalescência é inibido. Os resultados indicam que o crescimento por maturação de Ostwald não ocorre para o SnO₂ devido à baixa solubilidade deste composto no solvente. Assim, o mecanismo de coalescência orientada é, de fato, o processo de crescimento dominante para o óxido de estanho. As amostras tratadas em menores temperaturas ou maiores diluições apresentaram um crescimento menos acelerado. Estes resultados podem ser compreendidos se for considerado que as nanopartículas crescem por coalescência quando chocam em orientações similares, sendo que a velocidade das partículas é devido ao movimento Browniano das mesmas. Por último, as propriedades fotoluminescentes das nanopartículas foram estudadas. O modelo das massas efetivas foi utilizado para estudar o efeito de confinamento quântico nessas partículas. Foi possível concluir que o processo de fotoluminescência das nanopartículas de SnO₂ ocorre pelo decaimento radiativo de *éxcitons* livres.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TIN OXIDE (SnO_2) NANOPARTICLES OBTAINED BY COLLOIDAL SUSPENSIONS.

A novel chemical route was used to obtain colloidal suspensions of SnO_2 nanoparticles. The synthesis is based on the hydrolysis reaction of tin chloride (II), and allows the preparation of nanocrystals at room temperature. The growth behavior of the dispersed nanoparticles was studied in order to elucidate the mechanisms involved. For this purpose, the superficial properties of the nanoparticles were modified by adding the surfactant tetra-butyl ammonium hydroxide and by modifying the pH of the suspensions, which promotes variations in the surface charge and consequently in the agglomeration state. These samples were studied by transmission electron microscopy, and their optical properties were analyzed. The results indicate that the oriented attachment mechanism is significant even at room temperature. Hydrothermal treatments were applied over the suspensions, for further investigations in the growth behavior. The suspensions were also diluted in alcohol and submitted to hydrothermal treatments, in order to verify if growth mechanism is inhibited. The results show that the Ostwald ripening process is not significant for tin oxide, due to its low solubility in the solvent. Therefore, it can be concluded that the oriented attachment mechanism is the dominant growth process for this material. The diluted samples and those that were hydrothermally-annealed at lower temperatures presented lower growth rates. This result can be ascribed to the fact that oriented attachments occur when particles collide with a similar crystallographic orientation and, considering that the Brownian motion determines the particle velocity in suspension, the collision frequency increases with temperature and particle concentration. Finally, the photoluminescent properties of the SnO_2 nanocrystals were characterized. The effective mass model was used to investigate the quantum confinement effects in the nanoparticles. The results are strong indicators that the photoluminescence in the SnO_2 nanocrystals is due to the radiative decay of free *excitons*.

PUBLICAÇÕES

1. LEE, E. J. H., RIBEIRO, C., GIRALDI, T. R., LONGO, E., VARELA, J. A., LEITE, E. R.; Photoluminescence in quantum-confined SnO₂ nanocrystals: Evidence of free exciton decay. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 10, p. 1745-1747, 2004.
2. LEITE, E. R., LEE, E. J. H., GIRALDI, T. R., PONTES, F. M., LONGO, E.; A simple and novel method to synthesize doped and undoped SnO₂ nanocrystals at room temperature. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 4, n. 7, p. 774-778, 2004.
3. RIBEIRO, C., LEE, E. J. H., GIRALDI, T. R., LONGO, E., VARELA, J. A., LEITE, E. R.; Study of synthesis variables in the nanocrystal growth behavior of tin oxide processed by controlled hydrolysis. **Journal of Physical Chemistry B**, em publicação.
4. RIBEIRO, C., LEE, E. J. H., GIRALDI, T. R., AGUIAR, R., LONGO, E., LEITE, E. R.; Study of in situ oriented crystal growth in a ceramic nanostructured system. **Journal of Applied Physics**, aceito para publicação.
5. LEITE, E. R., LEE, E. J. H., RIBEIRO, C., LONGO, E.; Layer-by-layer deposition of ultrathin ceramic films by spin coating. (em preparo).
6. LEE, E. J. H., RIBEIRO, C., LONGO, E., LEITE, E. R.; Oriented attachment: na effective mechanism in the formation of anisotropic nanocrystals. (em preparo).

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS	xxi
1 – Introdução	1
1.1 Este Trabalho	3
2 – Revisão Bibliográfica	5
2.1 Síntese e crescimento de nanopartículas	5
2.1.1 Síntese de nanoestruturas	6
2.1.2 Síntese de suspensões coloidais de óxidos nanocristalinos	9
2.1.3 Mecanismos de crescimento de nanopartículas	12
2.1.3.1 Maturação de Ostwald	12
2.1.3.2 Coalescência orientada	17
2.2 Propriedades ópticas de nanocristais semicondutores	32
2.2.1 Modelo das massas efetivas	35
2.2.1.1 Partícula em caixa esférica com potencial infinito	35
2.2.1.2 <i>Éxciton</i> : analogia com átomo de hidrogênio	36
2.2.2 Fotoluminescência em nanocristais de SnO ₂	39
3 – Materiais e Métodos	41
3.1 Síntese das suspensões coloidais de SnO ₂ nanocristalino	41
3.1.1 Estudo dos efeitos do uso de surfactantes e do estado de aglomeração das suspensões nos processos de crescimento	44
3.2 Estudo das propriedades fotoluminescentes de SnO ₂ nanocristalino	46
3.3 Crescimento de nanopartículas por meio de tratamentos hidrotermais	47
3.4 Caracterização das nanopartículas	49

3.5 Observação <i>in situ</i> de crescimento em sistema nanoestruturado de SnO ₂	50
4 – Resultados e Discussão	53
4.1 Propriedades fotoluminescentes de nanocristais de óxido de estanho	53
4.2 Estudo dos efeitos do uso de surfactantes e do estado de aglomeração das suspensões nos processos de crescimento	60
4.3 Crescimento de nanopartículas de SnO ₂ induzido por tratamento hidrotermal	69
4.4 Observação <i>in situ</i> de coalescência orientada em sistema nanoestruturado	78
5 – Conclusões	85
6 – Sugestões Para Trabalhos Futuros	87
7 – Referências Bibliográficas	89

LISTA DE TABELAS

- Tabela 2.1 – Raízes das funções esféricas de Bessel $\chi_{n,l}$ 35
- Tabela 3.1 – Lista de reagentes utilizados na síntese de nanopartículas. 42
- Tabela 4.1 - Valores de tamanho médio de partícula calculado por MET e da energia da banda gap, estimado a partir das medidas de fotoluminescência. 58
- Tabela 4.2 – Valores de raios médios de nanopartículas de SnO₂ calculados por diferentes técnicas e valor da energia da banda gap estimada por fotoluminescência. 64

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 – Classificação de nanoestruturas de acordo com número de dimensões na escala nanométrica, segundo ref. [12]. 7
- Figura 2.2 – Taxa de crescimento (dr/dt) de partículas por meio do mecanismo de maturação de Ostwald. 15
- Figura 2.3 – Comportamento da solubilidade de uma nanopartícula em função de seu raio de acordo com a equação de Thompson-Freundlich. 16
- Figura 2.4 – Crescimento de nanocristais em suspensão por meio dos mecanismos de: (a) maturação de Ostwald e (b) coalescência orientada. 19
- Figura 2.5 – Esquema de realinhamento de esfera monocristalina sobre um substrato monocristalino de mesma composição. 21
- Figura 2.6 – Curva de energia interfacial em função de ângulo de inclinação entre os planos de esfera e placa monocristalinas. 21
- Figura 2.7 – Evolução de microestrutura de filme fino de Pd, obtida por meio de simulações de dinâmica molecular, indicando crescimento de grãos por meio de coalescência orientada e migração de contornos [59]. 24
- Figura 2.8 – Evolução do processo de sinterização de duas nanopartículas de cobre a uma temperatura de 700K [62]. 25
- Figura 2.9 – Dinâmica molecular de sistema de cinco nanopartículas de ZnS [63] após tempos de: (a) 0 ps, (b) 16,3 ps, (c) 28,8 ps, (d) 41,3 ps, (e) 78,9 ps, (f) 167,0 ps, (g) 479,5 ps e (h) 1100 ps. 26

Figura 2.10 – Imagem de nanopartícula coalescida de Fe_2O_3 [51]. Flechas escuras indicam regiões de defeito na interface de coalescência, flechas brancas mostram regiões de coalescência perfeita.	27
Figura 2.11 – Imagem de MET-AR de três partículas coalescidas de TiO_2 . As flechas escuras indicam regiões de coalescência orientada imperfeita [64].	29
Figura 2.12 – Curva cinética de crescimento de nanopartículas de ZnS, submetidas a tratamentos hidrotermais a 140°C , obtida por Huang <i>et al</i> [65].	31
Figura 2.13 – Esquema ilustrativo de variações na distribuição eletrônica com a redução de tamanho de um sólido, segundo ref. [49].	33
Figura 3.1 – Esquema do procedimento utilizado na síntese de suspensões coloidais de SnO_2 nanocristalino.	43
Figura 3.2 – Autoclave confeccionado para realização de tratamentos hidrotermais nas suspensões coloidais de SnO_2 nanocristalino.	48
Figura 4.1 - Imagem, obtida por microscopia eletrônica de transmissão, de nanopartículas de SnO_2 sintetizadas a 25°C . A imagem de alta resolução inserida corresponde a uma nanopartícula isolada. Um padrão de difração de um aglomerado de nanopartículas está inserido no canto inferior direito.	54
Figura 4.2 – Distribuição de tamanho de partículas de suspensão coloidal de nanopartículas de SnO_2 sintetizada a 25°C	55
Figura 4.3 - Medidas de (a) fotoluminescência e (b) absorbância por espectroscopia UV-Vis para nanopartículas de SnO_2 preparadas em diferentes condições.	56

Figura 4.4 - Comportamento da energia da banda “gap” em relação a variação no tamanho médio de partícula.	59
Figura 4.5 - Potencial zeta de suspensão coloidal de nanopartículas de SnO ₂ em função do pH.	61
Figura 4.6 –Adição do surfactante TBAOH às nanopartículas de SnO ₂ em suspensão: (a) partículas em suspensão com carga superficial negativa e (b) TBAOH adsorvido superficialmente, gerando uma barreira estérica.	63
Figura 4.7 – Propriedades fotoluminescentes de amostras sintetizadas com e sem TBA.	63
Figura 4.8 – Imagens de microscopia eletrônica de alta resolução de: (a) amostra sintetizada com adição de TBAOH (proporção 10/1) e (b) amostra sintetizada sem adição de surfactante, a 25°C. As linhas escuras indicam defeitos criados para acomodação da coalescência.	65
Figura 4.9 - Estudo da variação do pH final das suspensões coloidais nas características das mesmas: (a) medidas de fotoluminescência e (b) tamanho médio das partículas de SnO ₂ em função do pH final das suspensões.	67
Figura 4.10 – Imagens de alta resolução obtidas por microscopia eletrônica de transmissão: (a) amostra inicial (pH de aproximadamente 8,5) e (b) amostra aglomerada (pH de aproximadamente 3,0).	68
Figura 4.11 – Curvas de absorção óptica de suspensões coloidais de nanopartículas de SnO ₂ submetidas a tratamentos hidrotermais a 200°C. ..	70
Figura 4.12 – Cinética de crescimento de nanopartículas submetidas a tratamentos hidrotermais. Os raios de partículas foram estimados por meio do modelo das massas efetivas e espectros de absorbância óptica.	70

Figura 4.13 – Evolução temporal de \bar{r}^3 no crescimento de nanocristais e SnO ₂ em suspensão, por meio de tratamentos hidrotermais.	71
Figura 4.14 – Imagens de MET de alta resolução de nanopartículas submetidas a tratamentos hidrotermais: (a) Vista geral da amostra de normalização de 200°C, (b) partícula primária, (c), (d) e (e) partículas coalescidas com diferentes graus de coalescência. (Flechas brancas indicam partículas coalescidas, enquanto as flechas escuras indicam defeitos formados por coalescência orientada imperfeita).	73
Figura 4.15 – Comportamento de crescimento de nanopartículas primárias em diferentes condições de tratamentos hidrotermais. Os raios médios e os desvios foram obtidos a partir de distribuições de tamanho de partículas calculadas por MET.	74
Figura 4.16 – Evolução do grau de coalescência das nanopartículas em função das condições de tratamento hidrotermal.	76
Figura 4.17 – Imagens de MET de alta resolução de aglomerado de nanopartículas de SnO ₂ : evolução estrutural com tempo de irradiação de feixe de elétrons.	79
Figura 4.18 – Nanofita de óxido de estanho obtida por meio de processo de evaporação carbotérmica.	81
Figura 4.19 – Imagens de MET de alta resolução de região de interface entre nanopartículas de SnO ₂ e nanofita de SnO ₂ : coalescência de nanopartículas.	82
Figura 4.20 – Formação de discordância em região de interface de nanopartículas e nanofita de SnO ₂ devido a coalescência orientada imperfeita.	84

LISTA DE ABREVIÇÕES

TBA	tetra-butil hidróxido de amônia
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MET-AR	microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
UV-Vis	Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e luz visível

Capítulo 1

1. Introdução

O interesse em pesquisa na área de nanomateriais tem crescido de forma bastante intensa nas últimas décadas. A grande motivação para esse crescimento se deve ao fato de que nanoestruturas em geral apresentam propriedades diferentes daquelas apresentadas por materiais de maior escala (i.e. do tipo “*bulk*”), o que gera uma diversidade de novas aplicações em potencial [1-3]. Existe um grande interesse científico para o estudo e elucidação das novas propriedades e efeitos na escala nanométrica. Por outro lado, a possibilidade de utilizar nanomateriais em aplicações tecnológicas é muito atraente. Até o presente momento, a aplicação de nanotecnologia industrialmente tem sido ainda bastante limitada. No entanto, muito investimento tem sido feito para permitir o desenvolvimento dessa área, e a possibilidade de aplicações em maior escala.

O termo “nanomaterial” é geralmente utilizado para os materiais que apresentem pelo menos uma de suas dimensões inferiores a 50 nm. É a partir dessa escala que efeitos de tamanho podem ser observados nas propriedades dos materiais. Os responsáveis pelo surgimento destas diferentes propriedades em nanoestruturas são: (1) os efeitos de superfície e (2) os efeitos de confinamento quântico [4].

Os átomos superficiais em materiais cristalinos possuem menor coordenação em relação aos átomos do “*bulk*”, o que acaba levando a uma contribuição distinta para a energia livre do cristal. Assim, o elevado número de átomos superficiais em nanoestruturas resulta em uma série de alterações nas propriedades físicas do material, como redução da temperatura de fusão e variação na estabilidade de fases, por exemplo [5, 6]. Por outro lado, o confinamento espacial de portadores de cargas em nanomateriais proporciona variações bastante significativas nas propriedades ópticas e eletrônicas, devido às mudanças na densidade de estados eletrônicos. As propriedades de nanomateriais são diretamente dependentes do tamanho e da morfologia dos nanocristais [7, 8]. Para permitir que os efeitos de confinamento quântico sejam

elucidados, é fundamental que nanoestruturas de tamanho e morfologia controladas sejam preparadas. Além disso, é de grande interesse o desenvolvimento de técnicas que permitam um controle fino sobre essas características, para possibilitar futuras aplicações de nanomateriais em maior escala.

Atualmente, entre as diversas áreas de pesquisa em nanotecnologia, os seguintes tópicos estão despertando um maior esforço por parte da comunidade científica:

- Estudos de síntese e processamento de nanoestruturas, com o objetivo de controle de tamanho e morfologia. Neste quesito destacam-se os estudos relacionados ao desenvolvimento de novas técnicas para a obtenção de nanoestruturas complexas (e.g. técnicas de auto-organização e uso de nanopartículas como “blocos de construção” para outras estruturas);
- Estudos relacionados à caracterização de nanoestruturas e de suas propriedades;
- Modelamento e simulação de propriedades e características de nanoestruturas;
- Estudos de crescimento de nanoestruturas, para possibilitar o controle de tamanho e morfologia de partículas;
- Estudos de aplicações de nanodispositivos.

Em relação aos estudos de síntese e processamento de nanoestruturas, pode ser encontrada na literatura uma quantidade grande de trabalhos sobre o preparo dos mais diversos tipos de nanomateriais [9-11]. A morfologia mais simples apresentada por nanoestruturas consiste em formas aproximadamente esféricas. Existe um enorme interesse nesse tipo de nanocristal devido à possibilidade de confinar espacialmente os portadores de carga em três dimensões [12]. Nesse caso, é esperado que o cristal apresente um espectro energético totalmente quantizado, com uma distribuição eletrônica similar ao de átomos. As nanopartículas são denominadas pontos quânticos quando apresentam confinamento quântico nas três dimensões. Apesar de que a maioria dos trabalhos tem sido realizada em relação a nanopartículas de materiais semicondutores, nanopartículas de óxidos também despertam

bastante interesse. Desta forma, o óxido de estanho é um material particularmente interessante devido ao conjunto de suas propriedades ópticas, elétricas e químicas. Existe uma quantidade considerável de trabalhos publicados referentes a rotas de síntese de nanocristais de óxido de estanho [13-16]. No entanto, muito pouco é conhecido sobre o comportamento de crescimento de nanocristais desse óxido.

1.1 Este trabalho

O principal objetivo deste trabalho é contribuir na análise do comportamento de crescimento de nanocristais de óxido de estanho, para que seja possível obter nanopartículas com tamanho e morfologia controlados. Para tal, uma nova rota química para obtenção de nanopartículas de SnO₂ na forma de suspensões coloidais foi estudada. A otimização de alguns parâmetros da síntese possibilitou a elucidação de alguns aspectos do comportamento de crescimento das nanopartículas. Além disso, um estudo mais detalhado referente a crescimento foi realizado por meio do uso de tratamentos hidrotermais para induzir os mecanismos de crescimento. As propriedades ópticas das suspensões coloidais preparadas foram investigadas, para verificação da qualidade das nanopartículas e das potenciais aplicações das mesmas.

A apresentação deste trabalho obedece à seguinte organização: no Capítulo 2 são discutidos os mecanismos de crescimento de cristais na escala nanométrica. Também é apresentada uma breve revisão referente aos trabalhos mais importantes publicados em relação ao controle na obtenção de nanopartículas, propriedades ópticas de nanopartículas semicondutoras e obtenção de filmes ultrafinos nanoestruturados.

No Capítulo 3, o procedimento experimental utilizado neste trabalho é descrito. A rota química de preparo das nanopartículas é resumida, assim como as investigações de otimização das variáveis de síntese. É de particular interesse a descrição do autoclave confeccionado para a realização de tratamentos hidrotermais. Por último, uma breve descrição das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho é realizada.

Os resultados obtidos nas investigações realizadas neste trabalho são discutidos no Capítulo 4. Em primeiro lugar, é apresentado o estudo da influência do tamanho das nanopartículas preparadas nas propriedades fotoluminescentes das mesmas. A seguir, a otimização de variáveis da rota química e seu efeito no crescimento das nanopartículas é discutido. Os resultados do estudo de crescimento das nanopartículas de SnO₂ por meio de tratamentos hidrotermais é apresentado e discutido. Por último, um estudo de processamento de filmes ultrafinos a partir das suspensões coloidais sintetizadas é apresentado.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão discutidos alguns dos resultados mais importantes publicados na literatura, referentes à síntese e ao crescimento de nanopartículas. Os mecanismos atuantes no crescimento na escala nanométrica serão discutidos. Além disso, também serão abordados trabalhos relacionados às propriedades ópticas de nanocristais semicondutores.

2.1 Síntese e crescimento de nanopartículas

O primeiro desafio para o desenvolvimento da nanotecnologia é o preparo de nanoestruturas com tamanho e morfologia controlados. Em geral, o tamanho reduzido dos nanomateriais impede que técnicas usuais de preparo de materiais do tipo “*bulk*” sejam empregadas. Por esse motivo, uma quantidade imensa de trabalhos tem sido publicada nos últimos anos, descrevendo rotas de síntese de nanomateriais com diversas composições, morfologias e tamanhos. As técnicas de preparo de nanoestruturas podem ser divididas em duas categorias: (1) os processos “*top-down*” e (2) os métodos “*bottom-up*”. A diferença entre esses processos está relacionada ao caminho utilizado para obter os nanocristais.

As técnicas do tipo “*top-down*” baseiam-se no preparo de nanoestruturas a partir de cristais de maior tamanho. É muitas vezes mencionado, como analogia, que para esses processos as nanoestruturas são obtidas a partir da “escultura” de cristais do tipo “*bulk*”. Dentre essa categoria, a técnica mais utilizada é a litografia de cristais, que é análoga aos processos utilizados na fabricação de dispositivos semicondutores. Por esse motivo, a litografia de nanoestruturas é uma tecnologia razoavelmente bem desenvolvida e que possibilita a obtenção de morfologias controladas [17]. Por outro lado, as atuais resoluções dos processos de litografia devem ser melhoradas para que estes possam ser aplicados em maior escala. Além disso, a litografia ainda é uma

técnica relativamente dispendiosa. Uma outra rota bastante utilizada é a moagem de cristais do tipo “*bulk*” para a obtenção de grãos nanométricos [18]. Porém, os processos de moagem geralmente não permitem um controle fino sobre a morfologia, o tamanho e a distribuição dos nanocristais produzidos.

Por sua vez, os processos “*bottom-up*” consistem em rotas de obtenção e nanoestruturas a partir de entidades menores, como átomos, moléculas ou nanopartículas [19]. As rotas de síntese baseadas em reações químicas são bastante utilizadas para a obtenção de um número grande de nanoestruturas de diversas composições. Uma outra área de bastante interesse é o preparo de nanoestruturas utilizando nanopartículas como blocos de construção, pelo controle dos mecanismos de crescimento [20]. Os processos de auto-organização (i.e. “*self-assembly*”) também têm concentrado bastante atenção, por apresentar o potencial de obtenção de nanodispositivos com estrutura controlada [21]. As técnicas “*bottom-up*” requerem um conhecimento sólido em relação aos processos de nucleação e crescimento de cristais, para que seja possível controlar as características das nanoestruturas preparadas. Existe uma grande expectativa por conta da comunidade científica que o estudo dos processos físico-químicos envolvidos na nucleação e crescimento de cristais possibilite o preparo de virtualmente todas as nanoestruturas desejadas, pelo desenvolvimento de processos simples e pouco dispendiosos.

Neste trabalho, a discussão será focada em processos do tipo “*bottom-up*” para obtenção de nanopartículas. Em particular, uma rota baseada na nucleação de cristais de óxido de estanho por meio de reações de hidrólise em meio líquido será apresentada e discutida.

2.1.1 Síntese de nanoestruturas

As nanoestruturas podem ser separadas em diferentes categorias, de acordo com o número de dimensões que estão no regime nanométrico (Figura 2.1). As nanopartículas são nanoestruturas com morfologia aproximadamente esférica, sendo que todas suas dimensões se encontram na faixa de alguns nanômetros, i.e. podem ser consideradas como estruturas de dimensão aproximadamente zero. Assim, as nanopartículas apresentam um confinamento espacial tridimensional, e também são conhecidos como pontos

quânticos. Existe um grande interesse no uso de pontos quânticos semicondutores para aplicações em dispositivos opto-eletrônicos. As nanopartículas que apresentam uma morfologia levemente assimétrica, com uma de suas dimensões um pouco maior do as outras, são conhecidas como nanobastonetes ou "*nanorods*". Muito tem sido feito em relação a estudos de síntese de nanopartículas e nanobastonetes, especialmente para compostos semicondutores [22]. Uma vez que o principal foco deste estudo é investigar a síntese, o comportamento de crescimento e as propriedades ópticas de nanopartículas de SnO₂, uma revisão mais detalhada de rotas de síntese de nanopartículas de óxidos metálicos será feita a seguir.

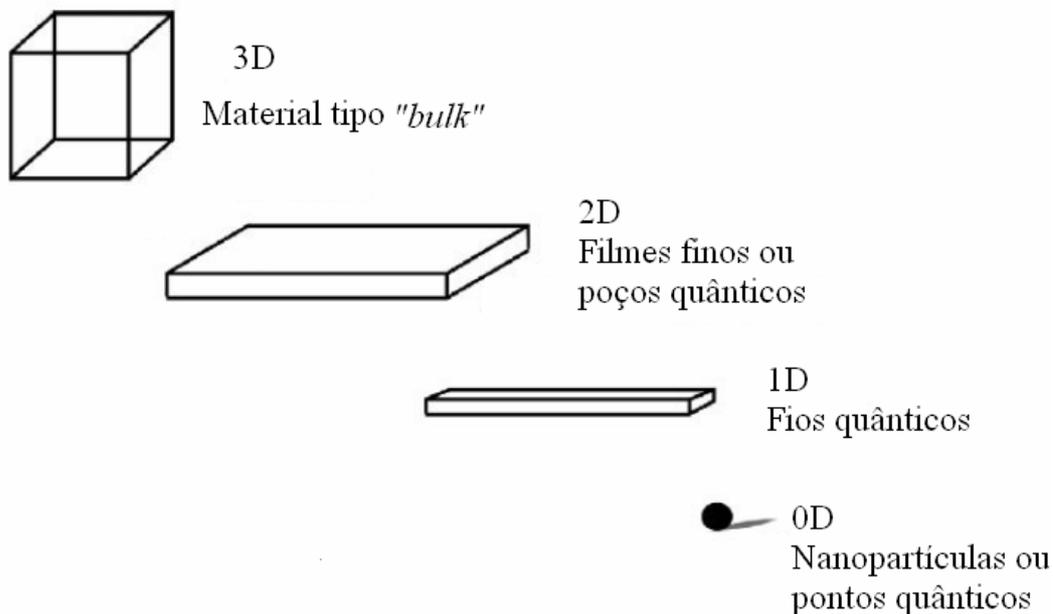


Figura 2.1 – Classificação de nanoestruturas de acordo com número de dimensões na escala nanométrica, segundo ref. [12].

As nanoestruturas que apresentam confinamento espacial em apenas duas de suas dimensões são consideradas estruturas aproximadamente unidimensionais. Nessa categoria, as estruturas são conhecidas como fios quânticos, na qual se enquadram os nanotubos, nanofios e nanofitas. A grande motivação para o estudo de nanoestruturas unidimensionais se deve ao fato de que estes materiais podem ser utilizados no futuro como conectores em nanodispositivos. Os nanotubos de carbono, descobertos por S. Iijima em 1991, são um dos nanomateriais mais estudados na última década [23]. Até o

presente momento, existe uma quantidade enorme de estudos relacionados aos nanotubos de carbono, relatando propriedades que são de grande interesse para muitas aplicações em potencial. Um exemplo é o uso dos nanotubos de carbono como fonte de elétrons, sendo que estudos na literatura relatam que os canhões de elétrons construídos com esse material apresentam emissões superiores aos canhões de emissão de campo [24]. Existe ainda o potencial de aplicar esses materiais em sensores, transistores de efeito de campo, etc [25, 26]. Recentemente, Pan *et al* relatou a produção de nanofitas de óxidos metálicos (e.g. ZnO, SnO₂, In₂O₃) por meio de uma técnica baseada na condensação de vapor [27-29]. Estas estruturas apresentam uma seção transversal retangular com dimensões nanométrica e comprimento de vários micrômetros. Leite *et al* apresentaram uma modificação dessa rota, na qual carbono é adicionado ao material de partida (i.e. pó de SnO₂) para facilitar a evaporação do óxido. Dessa forma, foi possível reduzir a temperatura de síntese [30].

Por último, estruturas aproximadamente bidimensionais, em que apenas uma das dimensões está na escala nanométrica, são conhecidas como filmes finos ou poços quânticos. Filmes finos são muito utilizados em um número grande de aplicações. Por esse motivo, é uma área de pesquisa bastante intensa há alguns anos. Existem muitos métodos de preparo, tanto físicos como químicos, desenvolvidos para a deposição de filmes finos [31]. Os métodos físicos mais utilizados para a obtenção de filmes são a deposição por abrasão de laser, as técnicas de “*sputtering*”, e as técnicas de evaporação física. Estes métodos baseiam-se na transferência de átomos de um material (fonte) para um substrato, onde ocorrem a formação e crescimento do filme. A grande vantagem dessas técnicas é a possibilidade de obter um ótimo controle quanto à espessura e uma boa homogeneidade estrutural. Por outro lado, as desvantagens são a impossibilidade de recobrir grandes superfícies e a necessidade do uso de equipamentos relativamente complexos. Alguns dos métodos químicos mais utilizados para a obtenção de filmes finos são as técnicas de deposição de vapor químico (e.g. MOCVD, deposição de vapor químico organo-metálico) e os processos do tipo “*sol-gel*”. Os processos de CVD (i.e. deposição de vapor químico) baseiam-se na evaporação de uma substância precursora, cujo vapor reage na interface do substrato formando o

filme desejado. A técnica de MOVCD, por exemplo, faz uso de uma substância organo-metálica (e.g. alcóxidos) como precursor. As técnicas do tipo “sol-gel” consistem na síntese de um gel precursor que é posteriormente depositado sobre um substrato e submetido a tratamentos térmicos para promover a cristalização do material desejado [32].

2.1.2 Síntese de suspensões coloidais de óxidos nanocristalinos

O óxido de estanho (SnO_2) é um material tecnologicamente importante devido ao seu potencial em diversas aplicações, como sensores de gases, dispositivos fotovoltaicos, eletrodos para células de combustível, varistores, dispositivos opto-eletrônicos etc. [13, 14, 33]. O interesse no estudo de SnO_2 na forma nanocristalina se deve às interessantes propriedades que surgem com a redução do tamanho de cristal. Por exemplo, o princípio de funcionamento de sensores de gases consiste na adsorção superficial de gases sobre o cristal em questão [34]. Em temperaturas acima de 100°C , oxigênio é adsorvido quimicamente nas superfícies do óxido, agindo como um acceptor de elétrons. A transferência de elétrons da superfície para as espécies de oxigênio adsorvido cria uma região deficiente em elétrons na superfície do SnO_2 . A presença de gases redutores faz com que a concentração de oxigênio adsorvido seja reduzida, de forma que ocorre uma re-injeção de elétrons para a superfície do óxido, diminuindo a resistência do material. O uso de nanopartículas é bastante interessante, uma vez que ao possuir uma alta área superficial, os sensores de SnO_2 teriam um melhor desempenho.

Existe um grande número de rotas de preparo de óxido de estanho nanocristalino, sendo que a mais comum consiste em processos do tipo sol-gel. O óxido de estanho é geralmente preparado pela reação de hidrólise de SnCl_4 com hidróxido de amônia, o que resulta em um gel amorfo. O produto é submetido a tratamentos térmicos para promover a cristalização do óxido, após a lavagem e a secagem do produto de hidrólise. Em geral, as calcinações são realizadas em temperaturas superiores a 300°C . É importante ressaltar que o tratamento térmico utilizado para promover a cristalização dos nanocristais de SnO_2 determina as características das nanopartículas [19].

O método dos precursores poliméricos para obtenção de óxido de estanho baseia-se na dissolução do hidróxido de estanho (IV) obtido pela hidrólise do SnCl₄ em uma solução aquosa de ácido cítrico, o que promove a formação de um citrato de estanho [32, 35]. A adição de um poliálcool promove reações de poliesterificação, o que resulta em uma resina que contém os íons de estanho distribuídos homogeneamente nas cadeias de poliéster. A pirólise desta resina em temperaturas de 500°C promove a formação de nanopartículas de SnO₂. Este método tem sido utilizado com sucesso para obtenção de pós e filmes finos de óxido de estanho puro e dopado. Porém, o controle das características das partículas produzidas não é simples, uma vez que dependem do tratamento térmico utilizado para promover a cristalização dos compostos.

A obtenção de colóides de óxidos cerâmicos, a partir de reações de hidrólise de íons metálicos dissolvidos em meio líquido, tem sido estudada há algum tempo. Por meio dessas rotas, suspensões coloidais são geradas a partir da nucleação e crescimento de óxidos, devido a um estado de supersaturação de íons em solução. A formação de óxidos metálicos nessas rotas pode ser descrita por duas etapas: (a) reação de hidrólise do sal metálico [equação (1)] e (b) reações de policondensação do hidróxido metálico formado, gerando o óxido metálico [equação (2)]:



No caso do óxido de zinco, a utilização desta metodologia possibilitou a obtenção de suspensões coloidais de nanocristais em baixa temperatura (i.e. 0°C), como descrito no trabalho de Bahnemann *et al*, publicado em 1987 [36]. A síntese baseia-se em reações de hidrólise pela adição de hidróxido de sódio a uma solução de acetato de zinco em 2-propanol. A mistura foi envelhecida por três dias, sendo que o solvente é subsequente evaporado. Após esta etapa, um filme branco é formado, sendo que este é disperso novamente em água, formando uma suspensão transparente e estável. O estudo por espectroscopia óptica nas regiões das radiações ultravioleta e visível (UV-Vis) mostrou que diferentes tempos de envelhecimento levam a deslocamentos na

curva de absorção, devido ao crescimento das nanopartículas. Em 1991, Spanhel e Anderson [37] publicaram um trabalho em que uma rota levemente modificada para obtenção de suspensões de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) foi descrita. Em uma primeira etapa, acetato de sódio é adicionado a etanol absoluto em um sistema de destilação, sendo que há a formação de um produto higroscópico. Este produto é diluído novamente em etanol e hidróxido de lítio é adicionado para promover as reações de hidrólise. Esta mistura é levada à agitação em ultra-som, sendo que o produto final são suspensões estáveis de ZnO nanocristalino. O tamanho dos colóides sintetizados foi estimado em aproximadamente 3,5 nm, por meio de análise por difração de raios-X. O envelhecimento da suspensão por cinco dias proporciona um aumento do tamanho de cristalito para aproximadamente 5,5 nm. Ambas as rotas de síntese descritas acima permitem a obtenção de nanopartículas cristalinas de óxido de estanho em temperaturas baixas (de até 0°C).

Existem trabalhos reportados na literatura em relação à obtenção de nanopartículas de TiO₂, por meio de rotas baseadas em reações de hidrólise. Harris e Byers [38] obtiveram cristais de TiO₂ a partir da hidrólise de etóxido de titânio, em diferentes tipos de solventes. Oskam *et al* prepararam suspensões coloidais de TiO₂ a partir da hidrólise de isopropóxido de titânio (IV) em meio aquosa acidificado pela adição de ácido nítrico [39]. No caso de óxido de estanho, existem alguns trabalhos encontrados na literatura reportando a obtenção de nanopartículas de óxido de estanho a partir de técnicas baseadas na hidrólise de sais de estanho. Usualmente, o reagente mais utilizado nas sínteses é o cloreto de estanho (IV). No entanto, as reações de hidrólise dos íons Sn⁴⁺ promovem a formação de compostos amorfos que necessitam ser submetidos a tratamentos térmicos para a cristalização de nanopartículas de SnO₂ [40]. Ou seja, ao contrário do que ocorre no caso do ZnO, as metodologias encontradas na literatura para obtenção de nanopartículas de SnO₂ a partir de reações de hidrólise não permitem a obtenção de nanocristais a temperatura ambiente.

Nütz e Hasse [41] prepararam nanopartículas de SnO₂ deficientes em oxigênio e dopadas com Sb₂O₃ a partir de processos hidrotermais. As suspensões coloidais foram obtidas por intermédio da dissolução de SnCl₄ em HCl a 85 °C (para as suspensões dopadas, foi adicionado SbCl₃ ou SbCl₅). A

seguir a solução foi misturada com água e resfriada até 0°C. Hidróxido de amônia foi então adicionado, até que um pH entre 3-4 fosse obtido, o que promoveu reações de hidrólise, formando um precipitado branco. O precipitado foi lavado e disperso em água, formando uma suspensão turva. Esta sofreu um processo de diálise, resultando em uma suspensão coloidal transparente. Por último, tratamentos hidrotermais foram realizados a 270°C por 4 dias. Este processo foi realizado para acelerar o envelhecimento das partículas. Foram obtidas nanopartículas de SnO₂ com estrutura do tipo rutilo e diâmetro de 4 a 9 nm. Ambos os tipos de cloretos de antimônio foram utilizados com sucesso para a obtenção de nanopartículas de SnO₂:Sb. Neste trabalho uma nova rota de síntese de suspensões coloidais de nanopartículas de óxido de estanho será utilizada. Esta rota foi descrita por Leite *et al* e baseia-se na reação de hidrólise do cloreto de estanho (II) [42]. Uma das grandes vantagens deste método é a possibilidade de obtenção de nanocristais em reações à temperatura ambiente.

2.1.3 Mecanismos de crescimento de nanopartículas

O grande interesse no estudo de crescimento de nanocristais se deve ao fato de que as propriedades de nanomateriais estão intimamente relacionadas com o tamanho e a morfologia das estruturas. Assim, por meio do controle dessas características, torna-se possível controlar as propriedades dos materiais. Além disso, somente por intermédio do conhecimento dos mecanismos de crescimento será possível desenvolver plenamente a área de estudo de obtenção de nanoestruturas pelo uso de nanopartículas como blocos de construção.

2.1.3.1 Maturação de Ostwald

Os processos de crescimento de cristais e grãos são decorrentes da estabilização do sistema pela redução das energias-livres de superfície e/ou contornos de grãos. Em geral, os sistemas policristalinos são governados por um ou mais mecanismos de crescimento. O processo de maturação de Ostwald (ou "*Ostwald ripening*") é usualmente considerado o mecanismo de

crescimento de cristais em suspensão. Assim como outros mecanismos de crescimento, a maturação de Ostwald ocorre devido à diferença de energia entre superfícies curvas [43]. Todo o processo baseia-se na equação de Thompson-Freundlich, ou seja:

$$c(r) = c_0 \exp\left[\frac{\gamma M}{\rho RT} \frac{2}{r}\right], \quad (3)$$

em que $c(r)$ é a solubilidade de uma partícula com raio r , c_0 é a solubilidade de equilíbrio de um cristal com superfície plana (i.e. $r = \infty$), γ é a energia interfacial entre o cristal e o meio líquido, ρ e M são a densidade e a massa molar do material, respectivamente, T é a temperatura absoluta e R é a constante universal dos gases. Esta relação indica que a solubilidade de cristais depende do tamanho de partícula, além da interação entre o solvente e o soluto. Assim, partículas de menor tamanho apresentam uma maior solubilidade, o que resulta em um gradiente de concentração de soluto no meio líquido. Em seguida, os íons dissolvidos se difundem para regiões de menor concentração de soluto (i.e. para as regiões ao redor de partículas de maior tamanho), onde ocorre o crescimento de partículas por meio da reprecipitação de íons. É muito interessante notar que o crescimento pelo processo de maturação de Ostwald promove o crescimento das partículas de maior tamanho pelo consumo das partículas menores. Deve ser ressaltado que o processo de maturação de Ostwald é diferente do processo de crescimento de cristais que ocorre pela deposição de íons em solução sobre os núcleos formados nos estágios iniciais de reação.

O modelo de Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) descreve um tratamento quantitativo para a cinética de crescimento pelo processo de maturação de Ostwald [44]. G. W. Greenwood [45] desenvolveu independentemente uma cinética de crescimento de partículas pelo mecanismo de maturação de Ostwald, no caso em que o processo é limitado pela difusão de íons no solvente. Neste modelo, considera-se que as reações interfaciais (i.e. dissolução e reprecipitação) ocorram rapidamente, o que é uma boa aproximação para muitos sistemas. O autor discute que para uma partícula de raio r envolto por um campo de difusão, com raio equivalente a x , a taxa de crescimento das partículas é dada por:

$$4\pi r^2 \frac{dr}{dt} = D(4\pi x^2) \frac{dc}{dx}, \quad (4)$$

em que dc/dx é o gradiente de concentração a uma distância x e D é o coeficiente de difusividade no meio. Considerando que a solubilidade em $x \gg r$, para um sistema bem disperso, é igual à solubilidade de uma partícula com raio equivalente ao tamanho médio \bar{r} , tem-se que:

$$\frac{dr}{dt} \int_r^\infty \frac{1}{x^2} dx = \frac{D}{r^2} \int_r^\infty dc, \quad (5)$$

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{D}{r} [c(r) - c(\infty)] = -\frac{D}{r} [c(r) - c(\bar{r})]. \quad (6)$$

Inserindo a equação de Thompson-Freundlich na relação acima, obtém-se:

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{D}{r} \left(\frac{c_0 2\gamma M}{\rho RT} \right) \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{\bar{r}} \right). \quad (7)$$

Alguns fenômenos interessantes do processo de crescimento por maturação de Ostwald podem ser previstos a partir da última equação. A Figura 2.2 ilustra curvas da taxa de crescimento (dr/dt), em função do raio de partícula. Em primeiro lugar, é fácil notar que quando o raio de uma partícula é igual a \bar{r} , a taxa de crescimento é igual a zero. Partículas com raio menor do que o tamanho médio apresentam uma taxa de crescimento negativa, o que indica a dissolução dos cristais. Além disso, a taxa de dissolução aumenta com a redução no tamanho de partículas. Por outro lado, partículas maiores que \bar{r} apresentam taxas de crescimento positivas. O autor chegou a uma relação cinética de crescimento por esse mecanismo pela integração da equação (8):

$$\bar{r}(t)^3 - \bar{r}(0)^3 = kt = \frac{3Dc_0\gamma M}{4\rho RT} t. \quad (8)$$

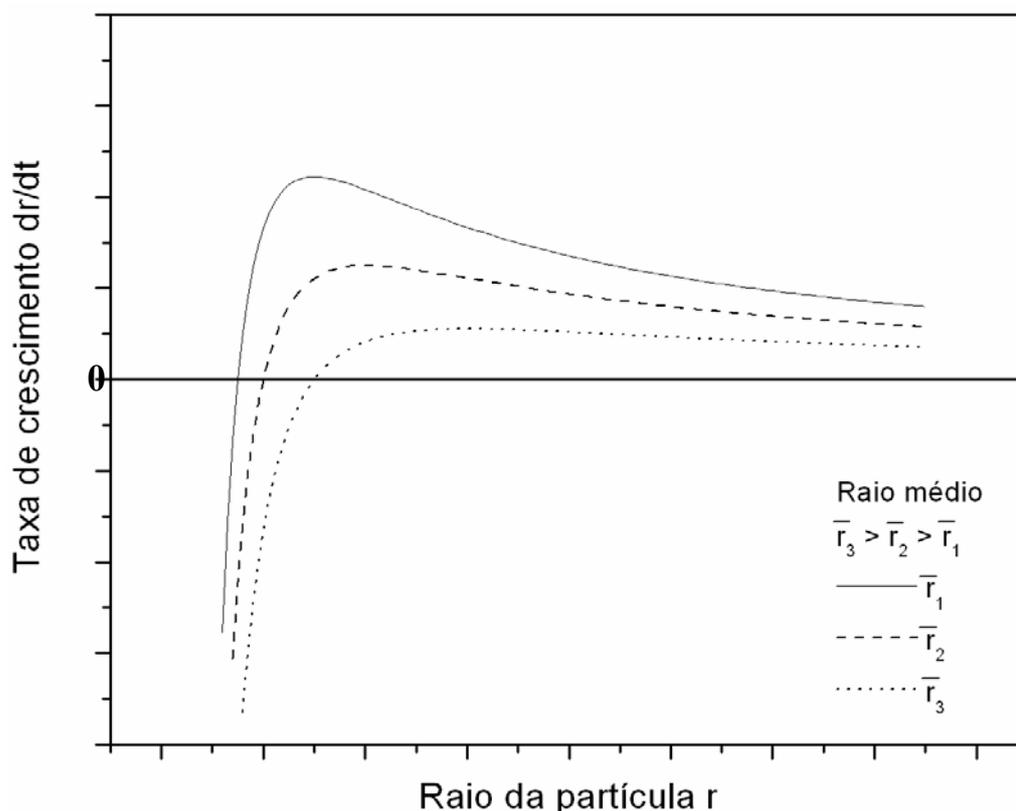


Figura 2.2 – Taxa de crescimento (dr/dt) de partículas por meio do mecanismo de maturação de Ostwald.

A cinética de crescimento de vários sistemas de materiais nanocristalinos tem sido tratada com sucesso pelo mecanismo de maturação de Ostwald. Uma vez que a derivação das relações que descrevem esse mecanismo não apresenta, a princípio, nenhuma limitação quanto ao tamanho, não existe nenhum empecilho quanto ao seu uso na escala nanométrica. Além disso, devido ao tamanho extremamente reduzido das nanopartículas, a dissolução dos cristais é aumentada significativamente em relação ao “*bulk*”. A Figura 2.3 ilustra o comportamento da solubilidade de nanopartículas de óxidos em relação ao raio, na escala nanométrica, de acordo com a equação de Thompson-Freundlich. A energia superficial de óxidos no vácuo está na ordem de 1 J/m^2 . No entanto, devido à presença de um solvente, a energia interfacial de óxidos em suspensão é reduzida para $0,1\text{-}0,5 \text{ J/m}^2$. Para obter os valores de solubilidade ilustrados na Figura 2.3, o valor de γ foi fixado em $0,5 \text{ J/m}^2$ e uma solubilidade c_0 de $1 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$ (que é um valor razoável para óxidos, como o TiO_2), foi utilizada.

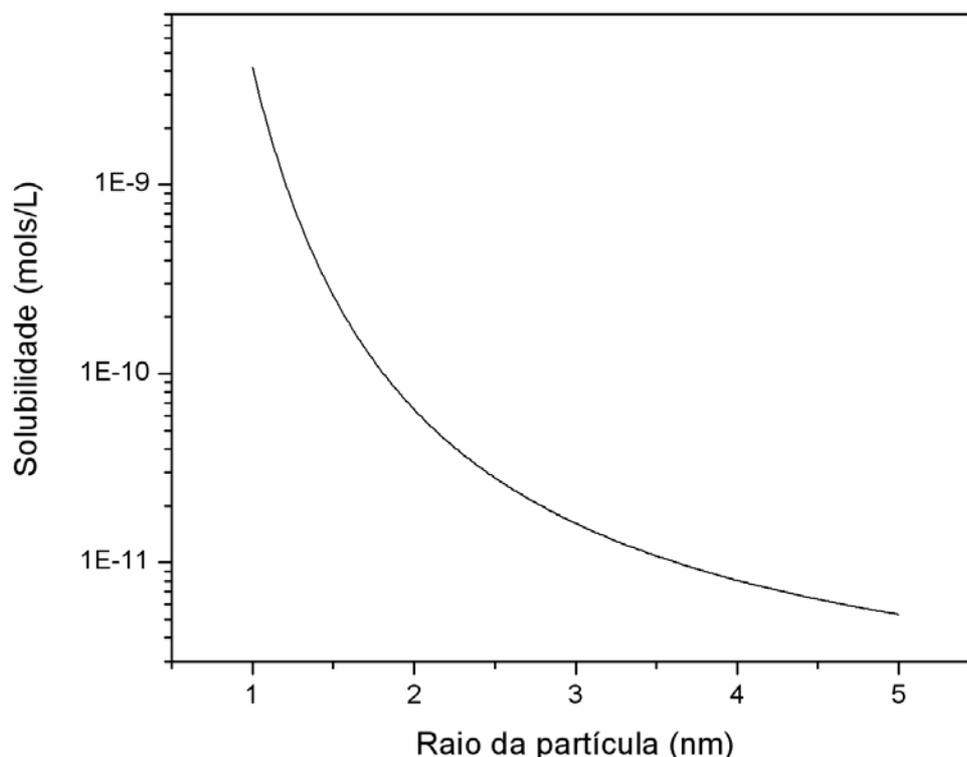


Figura 2.3 – Comportamento da solubilidade de uma nanopartícula em função de seu raio de acordo com a equação de Thompson-Freundlich.

O comportamento de crescimento de nanopartículas de óxido de zinco em suspensão foi bastante estudado pelo grupo de P. C. Se arson [39, 46-48]. Wong *et al* [46] estudaram a cinética de crescimento de nanopartículas de ZnO suspensas em 2-propanol, preparadas de acordo com a metodologia descrita por Bahnemann *et al* [36]. Os tamanhos de partículas foram calculados a partir de espectros de absorvância e o modelo da massa efetiva, derivado por L. Brus [49] (ver secção 2.2). O mecanismo cinético de crescimento de partículas foi estudado em função do tempo e da temperatura de envelhecimento das suspensões coloidais. Foi possível observar que o tamanho médio de partículas evolui proporcionalmente a $t^{1/3}$, o que é consistente com o mecanismo de maturação de Ostwald. Um estudo mais detalhado em relação à constante k [equação (8)] foi realizado para confirmar o mecanismo de crescimento dos nanocristais. O valor do coeficiente de difusão D , calculado pela equação (8) e dados encontrados na literatura, está na ordem de 10^{-5} cm^2/s , que corresponde a valores típicos encontrados na difusão de íons em

solução. A dependência de D com a temperatura foi estudada, pela comparação dos valores de D estimados pela relação cinética do processo de maturação de Ostwald e utilizando os dados experimentais, e pelas previsões da relação de Stokes-Einstein [equação (9)]:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}, \quad (9)$$

em que η é a viscosidade do solvente, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e a é o raio hidrodinâmico do íon solvatado. O bom ajuste entre as relações de D em função de temperatura são um forte indício de que o crescimento é de fato governado pela maturação de Ostwald.

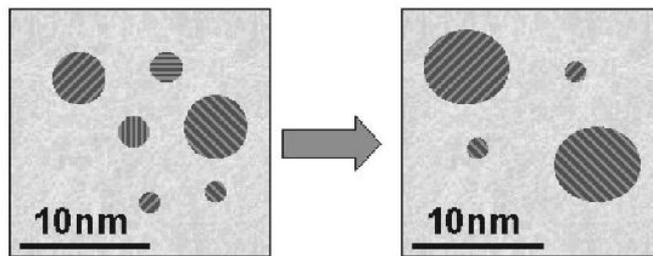
Hu *et al* estudaram a influência do solvente no crescimento de nanopartículas de ZnO [47]. O solvente possui um papel muito importante no mecanismo de maturação de Ostwald, uma vez que está diretamente relacionado tanto às reações interfaciais como na difusão de solventes. Os autores utilizaram água e álcoois de diferentes tamanhos de cadeia para realizar os experimentos. A água é um solvente dipolar com alta constante dielétrica, e conseqüentemente dissolve a maioria dos sais. Por outro lado, os álcoois são solventes dipolares que apresentam uma redução da constante dielétrica e um aumento na viscosidade com o aumento do tamanho de cadeia. Os experimentos mostraram que o uso de álcoois com maiores cadeias levaram a processos mais rápidos de nucleação e crescimento de partículas (pela deposição de íons da solução sobre os núcleos formados). O envelhecimento das suspensões levou ao início de crescimento de partículas, pelo mecanismo de maturação de Ostwald. O tamanho médio de partículas aumentou levemente com o aumento da cadeia do álcool. Análise dos dados experimentais por meio da relação cinética do processo de maturação de Ostwald e da equação de Stokes-Einstein mostrou que a constante de equilíbrio K é afetado por diversos parâmetros relacionados ao solvente, como a viscosidade, a solubilidade do material e a energia interfacial sólido-líquido.

2.1.3.2 Coalescência orientada

O processo de maturação de Ostwald não apresenta uma boa representação do comportamento de alguns sistemas de nanopartículas em

suspensão. Nos últimos anos, um novo mecanismo para o crescimento de nanoestruturas, conhecido como mecanismo de coalescência orientada ou mecanismo de coalescência induzida pela rotação de grãos (*“grain rotation-induced grain coalescence”* ou GRIGC), foi proposto. Este processo é baseado no crescimento de partículas pela coalescência de cristais com orientação cristalográfica similar. A força-motriz para o crescimento por coalescência orientada é a redução na energia-livre do sistema, pela redução de área superficial ou de contornos. A Figura 2.4 ilustra o crescimento de nanocristais em suspensão pelos processos de coalescência orientada e maturação de Ostwald [50]. A coalescência orientada de cristais pode ocorrer basicamente de duas formas. A situação mais simples ocorre em sistemas de alto grau de liberdade para o movimento de cristais, como em suspensões ou em meios gasosos. Neste caso, pode haver colisões entre partículas com orientação cristalográfica similar o que levaria a coalescência direta das mesmas. No caso de conjuntos de partículas não-alinhadas em contato, crescimento por coalescência orientada pode ocorrer por meio de rotações relativas que levem ao alinhamento dos planos das partículas. Dessa forma, a princípio, o mecanismo de crescimento por coalescência poderia ser aplicado para qualquer sistema que permita a rotação de partículas ou grãos (e.g. aglomerados, corpos policristalinos etc.) [51].

(a) Maturação de Ostwald



(b) Coalescência Orientada

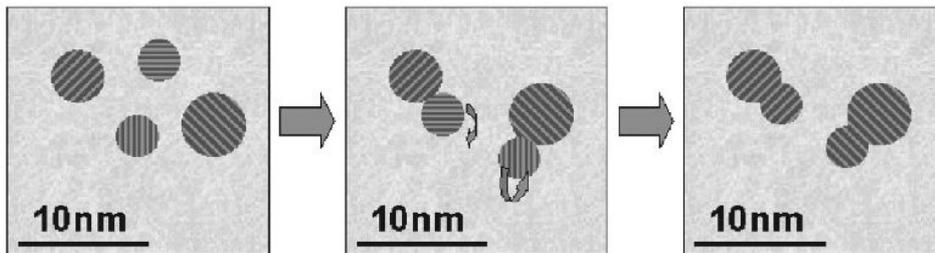


Figura 2.4 – Crescimento de nanocristais em suspensão por meio dos mecanismos de: (a) maturação de Ostwald e (b) coalescência orientada.

Os processos de crescimento de cristais por meio da coalescência de grãos têm sido estudados há vários anos. No final da década de 1970, H. Gleiter e co-autores demonstraram interessantes resultados em relação ao processo de sinterização de esferas metálicas monocristalinas sobre placas planas monocristalinas de mesma composição [52-55]. O processo de sinterização promove a redução da energia-livre do sistema devido à redução de área superficial de partículas, pela formação de contornos de grãos em regiões de contato entre partículas. Este processo leva à consolidação de corpos particulados, muito comuns em cerâmicas e metais. O uso de tratamentos térmicos também favorece fenômenos de crescimento de grãos, além da sinterização. O crescimento de grãos ocorre devido à natureza curva dos contornos de grãos, o que promove a difusão de íons através dos mesmos, resultando no crescimento de certos grãos em detrimento de outros. Este tipo de crescimento pode ser visualizado como um processo de crescimento por meio da migração de contornos de grãos. Este processo está associado a uma redução na energia-livre do sistema, devido à redução na área de contornos, que também são regiões de energia elevada devido à falta de alinhamento cristalográfico entre os grãos [56].

Em um trabalho de 1976, Hermann *et al* [52] realizaram um experimento onde milhares de esferas monocristalinas de cobre (com diâmetro de aproximadamente 100 μm) foram dispostas de forma aleatória sobre uma placa monocristalina do mesmo material. Este sistema foi submetido a tratamentos térmicos, e foi analisado por meio de difração de raios-X, para que a evolução cristalográfica fosse estudada ao decorrer do processo térmico. Como é comumente observado em processos de sinterização, em um primeiro estágio ocorre a formação de pescoços entre as esferas e a placa, devido à difusão de íons para as regiões de contato. Nas regiões de contato entre as esferas e a placa (i.e. pescoços) são formados contornos de grãos. Com o decorrer do tempo, o sistema passou a apresentar padrões de difração texturizados. Ao contrário do que é geralmente observado em processos de crescimento por migração de contornos de grãos, em materiais policristalinos, a microestrutura do sistema foi pouco alterada com os tratamentos térmicos. Os resultados são um forte indício de que a texturização é provocada pelo realinhamento das esferas em relação à placa, induzido pelo tratamento térmico. A Figura 2.5 ilustra uma esfera monocristalina sobre o substrato, sendo que θ corresponde ao ângulo de inclinação (i.e. o ângulo de desalinhamento cristalográfico entre a esfera e a placa). A rotação da esfera pode ser realizada pela difusão de íons através do contorno de grão (e.g. da região A para a região B, na Figura 2.5). A força-motriz para a rotação é a minimização da energia interfacial associada ao contorno de grão. A Figura 2.6 ilustra um esquema da energia interfacial em função do ângulo de inclinação. É possível observar que existem algumas configurações entre dois cristais que apresentam mínimos na energia interfacial. Portanto, a energia térmica fornecida pelo tratamento permite a rotação das esferas em direção das configurações de menor energia interfacial. Existe um tempo crítico em que o tratamento térmico não induz maiores alterações cristalográficas. Isto provavelmente está relacionado com o fato de que todas as esferas atingiram configurações correspondentes a mínimos de energia interfacial. Sautter *et al* [53] realizaram estudos similares sobre sistemas de prata e ligas de prata, para verificar o efeito do soluto e de segregações nos contornos de configurações de baixa energia interfacial. Os autores verificaram que a presença de átomos em solução sólida e a segregação de fases nos

contornos modificam as curvas de energia interfacial em função do ângulo de inclinação.

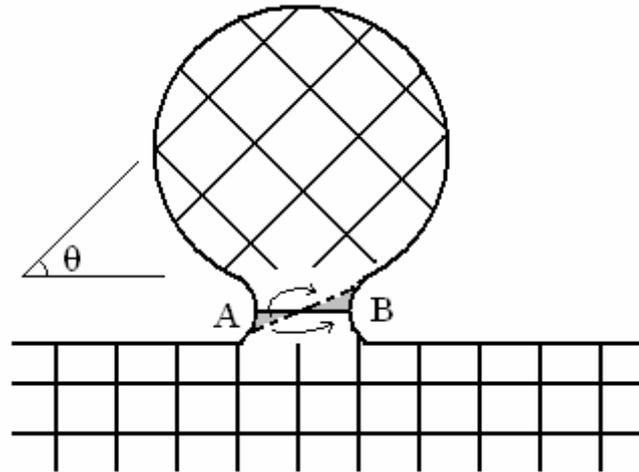


Figura 2.5 – Esquema de realinhamento de esfera monocristalina sobre um substrato monocristalino de mesma composição.

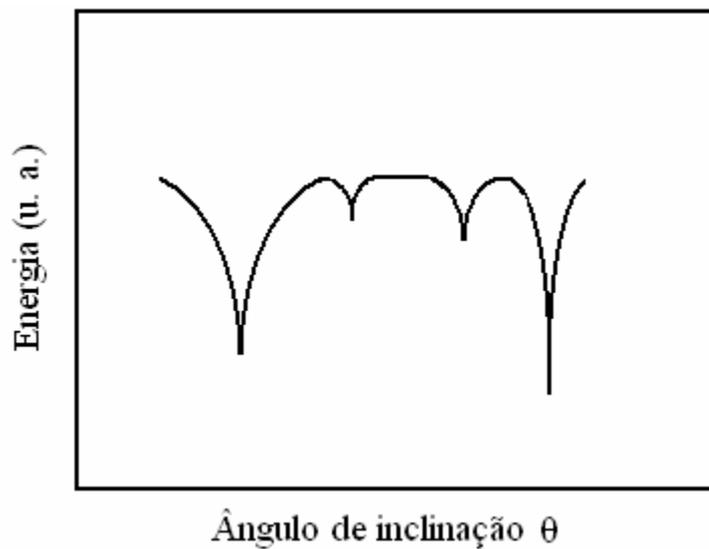


Figura 2.6 – Curva de energia interfacial em função de ângulo de inclinação entre os planos de esfera e placa monocristalinas.

Experimentalmente, processos de rotação de grãos seguidos pela eliminação de contornos pelo processo de coalescência já foram observados para vários materiais metálicos com grãos nanométricos e micrométricos. Trabalhos de V. Randle e de Yamasaki *et al* [57, 58] mostraram que o

mecanismo de crescimento por coalescência pode ser significativo em policristais de níquel e alumínio na escala micrométrica. Na última década alguns trabalhos foram realizados em termos de simulações computacionais, para verificar a possibilidade do mecanismo de coalescência orientada ser significativo no crescimento de grãos em materiais policristalinos. Este problema apresenta algumas diferenças em relação ao estudado por H. Gleiter, como: (a) diferença na forma dos grãos, já que estes não são esféricos e (b) a liberdade para rotação dos grãos é limitada, devido à presença de uma matriz rígida ao redor do grão. A consideração principal dos estudos de simulação é a de que a força-motriz para a rotação dos grãos é o torque resultante devido às interações de desalinhamento entre os grãos vicinais. Além disso, uma vez que os grãos são não-esféricos, é necessário que exista algum mecanismo de acomodação, para evitar a formação de regiões com vazios ou tensionadas.

D. Moldovan e co-autores [59-61] realizaram várias investigações em relação aos mecanismos de crescimento de grãos em materiais metálicos policristalinos com grãos na escala nanométrica, por meio de simulações de dinâmica molecular. Haslam *et al* [59] estudaram o crescimento de grãos em filmes finos nanocristalinos de Pd em temperaturas de 1400K. Os autores construíram uma microestrutura com 25 grãos alinhados aleatoriamente, porém com ângulos de inclinação superiores a $14,9^\circ$. Os resultados são bastante interessantes e indicam que para esse sistema o crescimento de grãos pode ocorrer por meio de dois mecanismos: (a) crescimento por meio de migração de contornos de grãos curvos e (b) crescimento por coalescência de grãos. Na realidade, aparentemente ambos os mecanismos são bastante significativos simultaneamente. A Figura 2.7 ilustra uma região da microestrutura utilizada, onde os mecanismos de crescimento podem ser observados. É importante lembrar que o crescimento por meio de migração dos contornos ocorre na direção do centro de curvatura dos mesmos. Na configuração inicial do sistema, os grãos 8 e 14 estão desalinhados por um ângulo de 18° (as linhas sólidas indicam as orientações cristalográficas dos grãos). Após 1,1 ns de simulação, os grãos 8, 14 e 16 diminuíram de tamanho devido à migração dos contornos de grão. Simultaneamente, o ângulo de inclinação entre os grãos 8 e 14 (θ_{8-14}) diminuiu, o que indica uma rotação relativa entre esses grãos. Após 1,47 ns, θ_{8-14} é bastante reduzido, sendo que o grão 14 volta a crescer por meio do

mecanismo de migração de contornos. Por final, a coalescência entre os grãos 8 e 14 ocorre após 1,83 ns de simulação. É interessante notar que o contorno formado pela coalescência dos grãos 8 e 14 apresenta uma curvatura favorável ao crescimento por migração de contornos pelo consumo do grão 16. Ou seja, a simulação indica que neste caso, processos de coalescência podem induzir crescimentos subseqüentes por um mecanismo diferente. Os autores também verificaram, em outras regiões, que existem grãos que não sofrem crescimento por coalescência. O motivo para isso são os elevados ângulos de inclinação entre os grãos vicinais. O mecanismo de acomodação necessário para permitir a rotação de grãos envoltos por uma matriz rígida foi estudado por Moldovan *et al* [60]. Os autores mostraram por meio de simulações que a rotação de um grão em uma matriz rígida induz a formação de regiões sobre tensões de compressão ou tração. As diferenças de tensão levam a um gradiente no potencial químico, o que provoca a difusão de íons. Esta difusão possibilita o processo de rotação de grãos, pelo alívio de tensões.

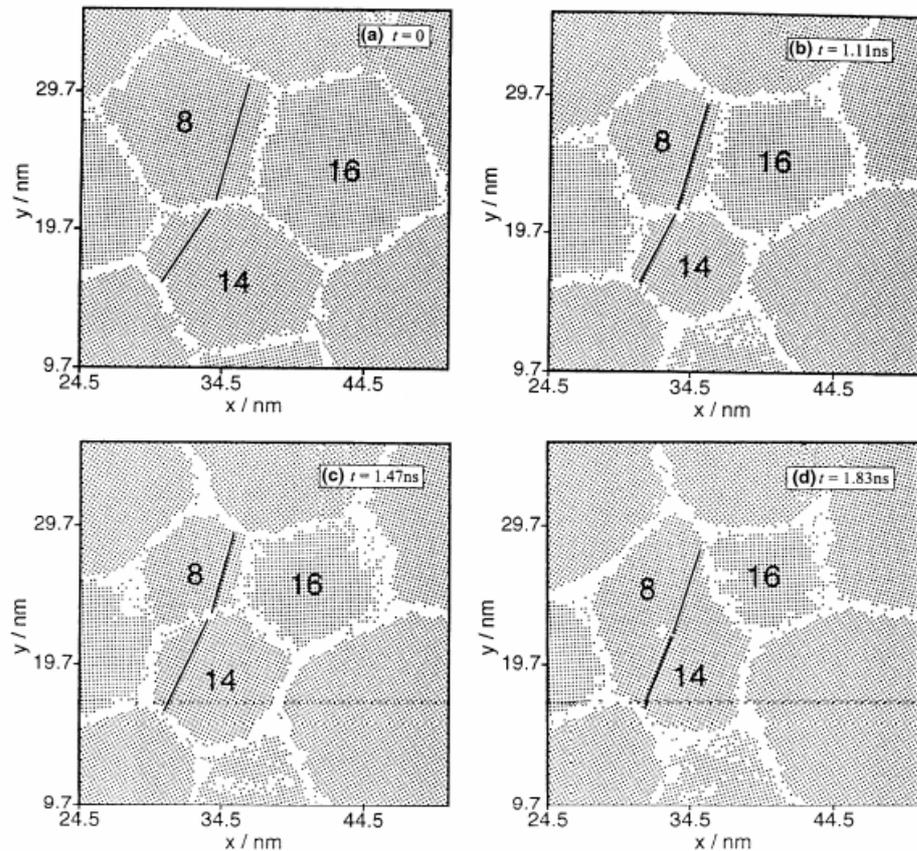


Figura 2.7 – Evolução de microestrutura de filme fino de Pd, obtida por meio de simulações de dinâmica molecular, indicando crescimento de grãos por meio de coalescência orientada e migração de contornos [59].

Zhu e Averback [62] realizaram simulações por dinâmica molecular referente à sinterização de duas nanopartículas monocristalinas de cobre (diâmetro de 4,8nm) a uma temperatura de 700 K. A Figura 2.8 ilustra a evolução do sistema com o decorrer do tempo. As orientações cristalográficas das partículas foram definidas aleatoriamente. A tendência para minimização da elevada energia superficial faz com que as partículas sejam atraídas, formando uma região de pescoço após 5 ps de simulação. Até este estágio a deformação provocada pela formação do pescoço é puramente elástica. Após 20 ps, as partículas apresentam uma maior retração, sendo que há a formação de uma irregularidade morfológica na superfície da nanopartícula inferior. Isso é um indício de que as deformações passam a ser plásticas e provavelmente dominadas pelo movimento de discordâncias. Como discordâncias não foram inseridas inicialmente na simulação, é provável que as tensões de cisalhamento geradas pelas interações de contato entre as partículas na região

do pescoço tenham provocado a formação desses defeitos. Além disso, com o decorrer da simulação uma rotação relativa entre as nanopartículas é observada. Quando a configuração entre as nanopartículas atinge um ponto de mínimo na energia interfacial, ocorre a coalescência das mesmas. Neste caso, o contorno de baixa energia encontrada corresponde a uma macla (i.e. “*twin boundary*”) de 180° . Este resultado é muito similar ao encontrado experimentalmente por Hermann *et al* [52].

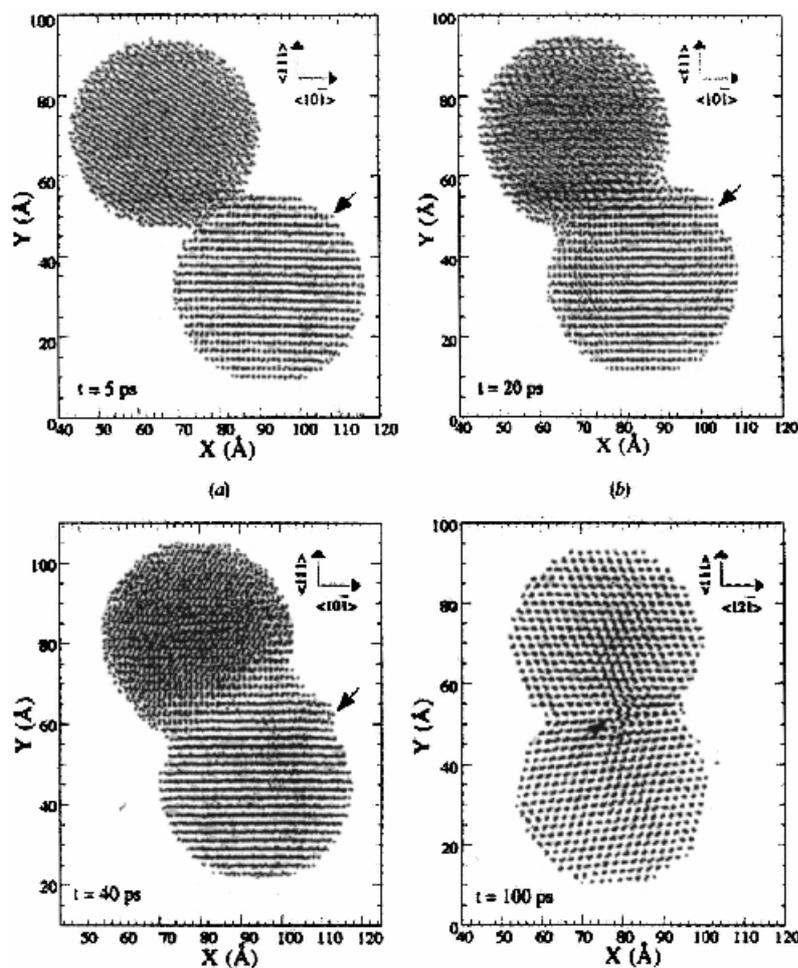


Figura 2.8 – Evolução do processo de sinterização de duas nanopartículas de cobre a uma temperatura de 700K [62].

A possibilidade do mecanismo de coalescência orientada ser significativa à temperatura ambiente foi demonstrada em outro trabalho de simulação por dinâmica molecular, realizado por Zhang e Banfield [63]. O sistema estudado foi um aglomerado de cinco nanopartículas (com diâmetro de 3 nm) de sulfeto de zinco (ZnS). Quatro nanopartículas foram posicionados em

vértices de um tetraedro, enquanto a quinta foi posicionada no centro. A Figura 2.9 ilustra os processos de agregação e crescimento das nanopartículas em função do tempo de simulação. Inicialmente as nanopartículas se rearranjam de forma a minimizar a energia do sistema, pela redução de ligações superficiais não-satisfeitas. A seguir as nanopartículas sofrem processos de translações e rotações relativas, de forma a se alinhar entre si. Quando o alinhamento é atingido, ocorre o processo de coalescência pela eliminação de um contorno de grão em comum. As partículas 2 e 5 apresentam coalescência após 167 ps de simulação, enquanto as partículas 3 e 5 coalescem após 479,5 ps. Após 1,1 ns a nanopartícula resultante de ZnS sofre uma transição de fase.

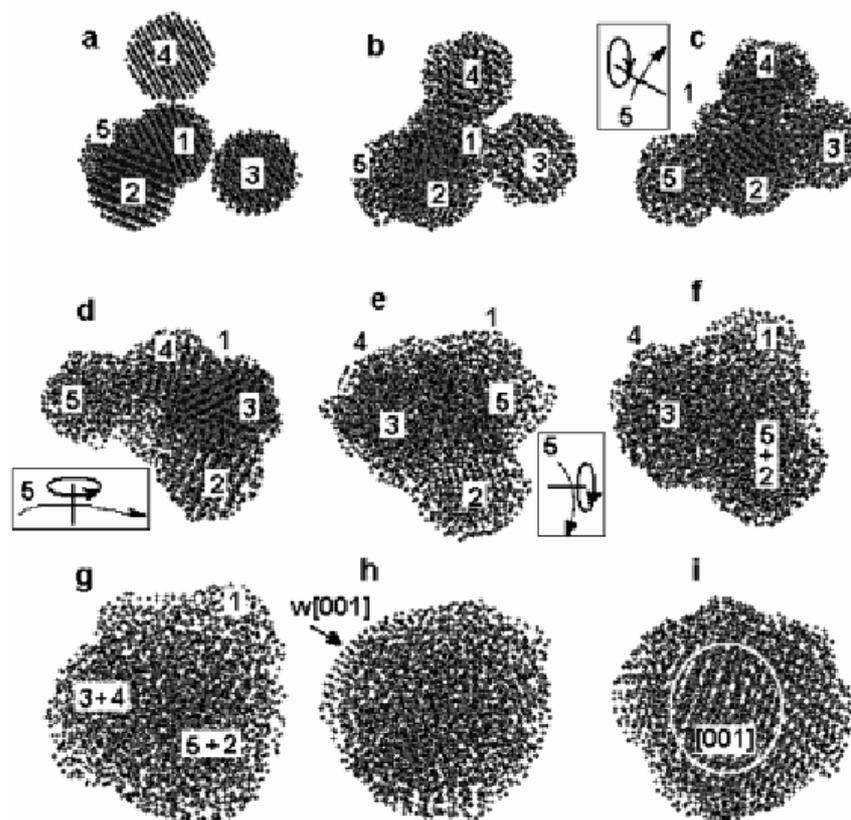


Figura 2.9 – Dinâmica molecular de sistema de cinco nanopartículas de ZnS [63] após tempos de: (a) 0 ps, (b) 16,3 ps, (c) 28,8 ps, (d) 41,3 ps, (e) 78,9 ps, (f) 167,0 ps, (g) 479,5 ps e (h) 1100 ps.

R. Lee Penn, J. F. Banfield e co-autores, nos últimos anos, têm estudado experimentalmente o mecanismo de coalescência orientada em relação ao crescimento de nanocristais, de forma bastante intensa [39, 51, 64-66]. A

maioria dos estudos foi realizada sobre suspensões coloidais de nanopartículas. A pesquisa em relação a este mecanismo de crescimento foi iniciada pela observação da morfologia de nanopartículas coalescidas. Na realidade, a morfologia de nanopartículas crescidas é uma característica muito importante na determinação do mecanismo de crescimento. Partículas que crescem pelo mecanismo de maturação de Ostwald costumam apresentar formas regulares, uma vez que o crescimento ocorre pela reprecipitação de íons sobre as partículas maiores. A morfologia final destas partículas depende da anisotropia dos valores de energia superficial, podendo ser esférica ou alongada. Por outro lado, crescimento por coalescência orientada pode levar a morfologias irregulares, partículas alongadas e defeitos nas regiões de coalescência. A Figura 2.10 ilustra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR) de uma nanopartícula monocristalina de hematita (Fe_2O_3) com morfologia bastante irregular [51]. As flechas escuras correspondem a regiões de coalescência onde há a presença de defeitos, enquanto as flechas brancas demarcam regiões de coalescência orientada perfeita.

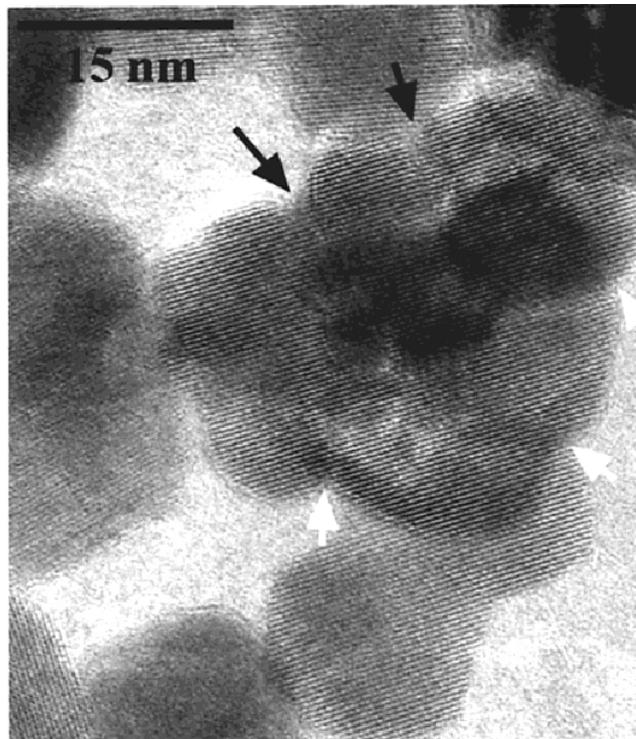


Figura 2.10 – Imagem de nanopartícula coalescida de Fe_2O_3 [51]. Flechas escuras indicam regiões de defeito na interface de coalescência, flechas brancas mostram regiões de coalescência perfeita.

O conceito de formação de defeitos no processo de coalescência de nanopartículas foi descrito em 1998 por Lee Penn e Banfield [64]. Os autores descrevem que a coalescência de partículas pode ocorrer de duas formas: (1) coalescência perfeita entre dois cristais exatamente alinhados e (2) coalescência orientada imperfeita, quando existe um pequeno ângulo de inclinação entre duas partículas vizinhas. No caso da existência de um pequeno desalinhamento entre as orientações cristalográficas de dois cristais, a energia-livre ainda é reduzida pela eliminação da região de interface (i.e. contorno) entre os mesmos. Porém, ocorre a formação de alguns defeitos, como discordâncias e maclas (i.e. *“twin boundaries”*) na região de coalescência para acomodação do crescimento. Estas configurações de coalescência imperfeita equivalem a alguns mínimos de curvas de energia interfacial, em função do ângulo de inclinação, como descrito por Hermann *et al* [52]. A Figura 2.11 ilustra imagens obtidas por MET-AR de uma partícula formada pela coalescência de três nanopartículas de TiO₂. No detalhe os defeitos formados pelo processo de coalescência imperfeita são ressaltados. Este tipo de defeitos em nanoestruturas é característico do processo de crescimento por coalescência orientada, uma vez que o mecanismo de maturação de Ostwald baseia-se em um processo de recristalização e conseqüentemente deve promover a eliminação de todos os defeitos não-pontuais.

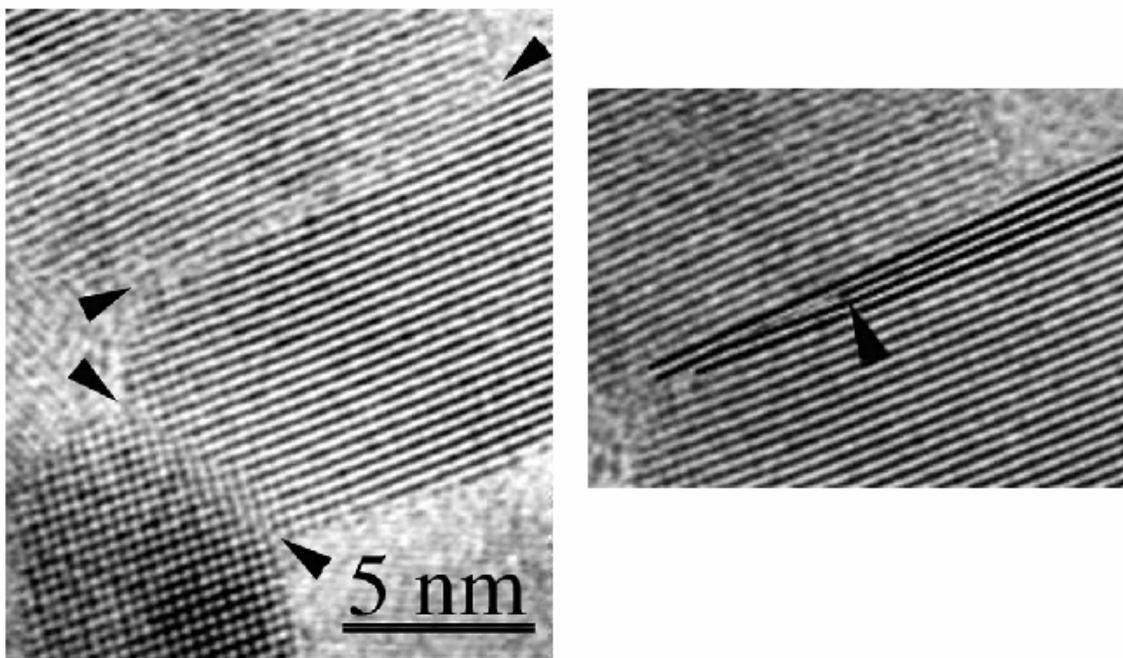


Figura 2.11 – Imagem de MET-AR de três partículas coalescidas de TiO_2 . As flechas escuras indicam regiões de coalescência orientada imperfeita [64].

Estudos mostraram que nanocristais coalescidos podem ser observados em certos óxidos (e.g. TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3), sulfetos (e.g. ZnS) e oxi-hidróxidos metálicos (e.g. FeOOH , CoOOH) etc [39, 51, 67, 68]. Investigações mais detalhadas mostraram que alguns destes sistemas apresentam crescimento por meio de ambos os mecanismos simultaneamente. Oskam *et al* estudou a cinética de crescimento de nanopartículas de TiO_2 induzido por tratamentos hidrotermais [39]. Foi possível observar um grande número de partículas coalescidas, por meio de caracterizações por microscopia. No entanto, os autores mediram a cinética de crescimento apenas das partículas primárias (i.e. não coalescidas) a partir de imagens obtidas por microscopia eletrônica. Foi possível verificar que as partículas primárias crescem de acordo com o comportamento esperado pelo mecanismo de maturação de Ostwald. Por outro lado, uma curva cinética do crescimento total do sistema foi obtida a partir de valores estimados de tamanhos médios por meio da aplicação da equação de Scherrer a padrões de difração de raios-X. O resultado indica que o crescimento é maior do que o observado nas partículas primárias, e os autores atribuíram este efeito à presença simultânea do mecanismo de coalescência orientada.

Huang *et al* realizou um estudo detalhado em relação ao crescimento de nanopartículas de sulfeto de zinco, induzido por tratamentos hidrotermais [65]. Os autores observaram por meio de análise por microscopia eletrônica, que as nanopartículas apresentam morfologias irregulares, caracterizando a importância do crescimento por coalescência orientada. A cinética de crescimento foi traçada por meio de valores de tamanhos médios de partículas estimados pela equação de Scherrer. Os autores utilizaram quatro diferentes temperaturas de tratamento (i.e. 140, 175, 200 e 225°C), e períodos de tratamento de até 1400h. As curvas cinéticas de crescimento apresentam dois comportamentos distintos. A Figura 2.12 ilustra a curva cinética de crescimento das partículas de ZnS submetidas a tratamentos térmicos a 140°C. O comportamento cinético esperado para crescimento dominado por maturação de Ostwald (i.e., $\bar{r} \propto t^{1/3}$) pode ser ajustado somente para o segundo estágio de crescimento. Para o primeiro estágio os autores desenvolveram um modelo baseado no processo de coalescência orientada. A principal consideração realizada é que o processo de coalescência leva à redução do número de partículas com o tempo. A taxa de consumo de partículas $[dN(t)/dt]$ é dada por:

$$-\frac{dN(t)}{dt} = KN(t)^2, \quad (10)$$

na qual $N(t)$ é o número de partículas em função do tempo e K é a constante de equilíbrio. Integrando essa equação, e utilizando o princípio de balança de massa e a definição de tamanho médio de partículas, chega-se à seguinte relação:

$$\bar{r} = \frac{\bar{r}(\sqrt[3]{2k_1t + 1})}{(k_1t + 1)}, \quad (11)$$

onde k_1 é igual ao número de partículas inicial (N_0) multiplicado pela constante K da equação (10).

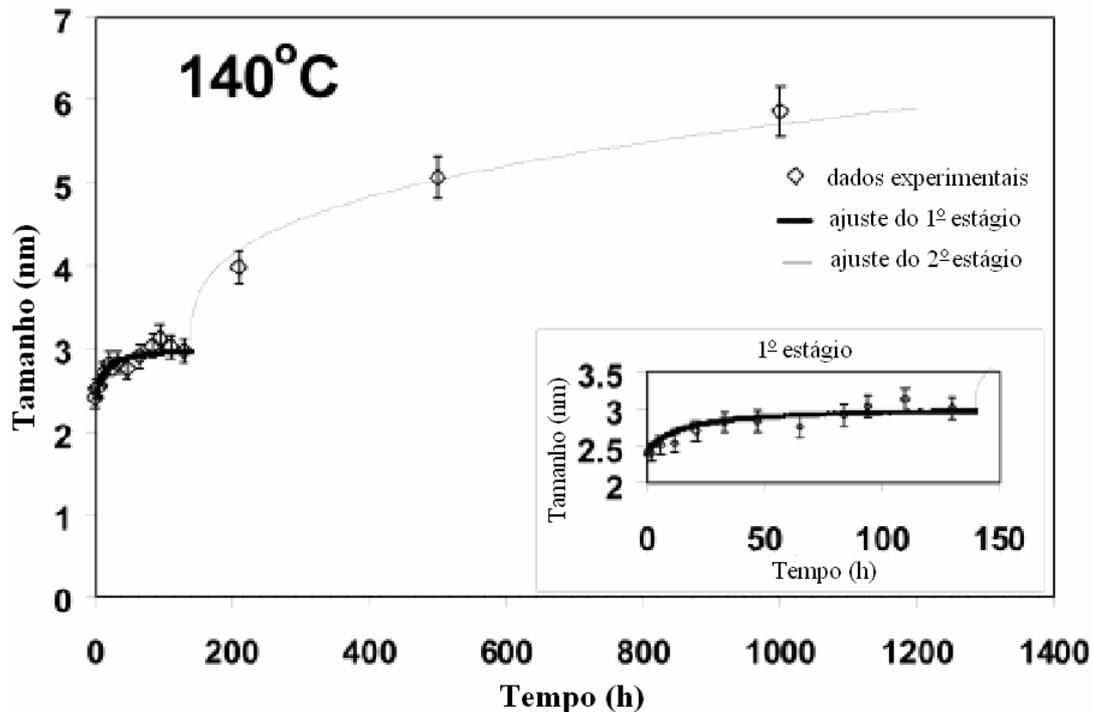


Figura 2.12 – Curva cinética de crescimento de nanopartículas de ZnS, submetidas a tratamentos hidrotermais a 140°C, obtida por Huang *et al* [65].

R. Lee Penn desenvolveu um outro modelo cinético para descrever o processo de crescimento por coalescência orientada [69]. O autor considera que processos de agregação podem ocorrer de duas formas em suspensões coloidais. A formação de agregados aleatórios, ou seja, em que as partículas não apresentam qualquer orientação cristalográfica preferencial, é um fenômeno bastante conhecido para dispersões de partículas em meio líquido. Na realidade este tipo de agregado, como foi definido pelo autor, é um aglomerado formado pelas forças de atração de van der Waals. Por outro lado, existe também o mecanismo de agregação orientada, que consiste na formação de agregados coalescidos com orientação cristalográfica preferencial. Ou seja, a agregação orientada consiste no mecanismo de coalescência orientada. A agregação orientada pode ocorrer pela colisão de coalescência de duas partículas orientadas ou por uma aglomeração de partículas seguida por rotações relativas que levam a ao alinhamento e coalescência das partículas. O modelo do autor é baseado nos modelos cinéticos de reações químicas, em que as nanopartículas individuais são tratadas como átomos. Portanto, a

situação de coalescência pela colisão de duas partículas orientadas pode se descrita como:



em que P denota uma nanopartícula individual e K corresponde à constante de equilíbrio. A segunda possibilidade de coalescência é descrita por:



em que K_1 , K_{-1} e K_2 são as constantes de equilíbrio das equações (13), (14) e (15), respectivamente. A equação (13) descreve o processo de aglomeração de duas nanopartículas não orientadas, por um processo de colisão que leva à formação de um complexo. Este complexo pode se desaglomerar [equação (14)], formando duas nanopartículas individuais, ou pode se tornar uma partícula coalescida $P-P$, por meio de rotações relativas entre as partículas, seguido pela coalescência. A relação cinética do primeiro mecanismo de agregação orientada é dada por uma cinética de segunda ordem:

$$\frac{d[P - P]}{dt} = k[P]^2. \quad (16)$$

Por outro lado, o segundo mecanismo de agregação orientada também é governado por uma cinética de segunda ordem:

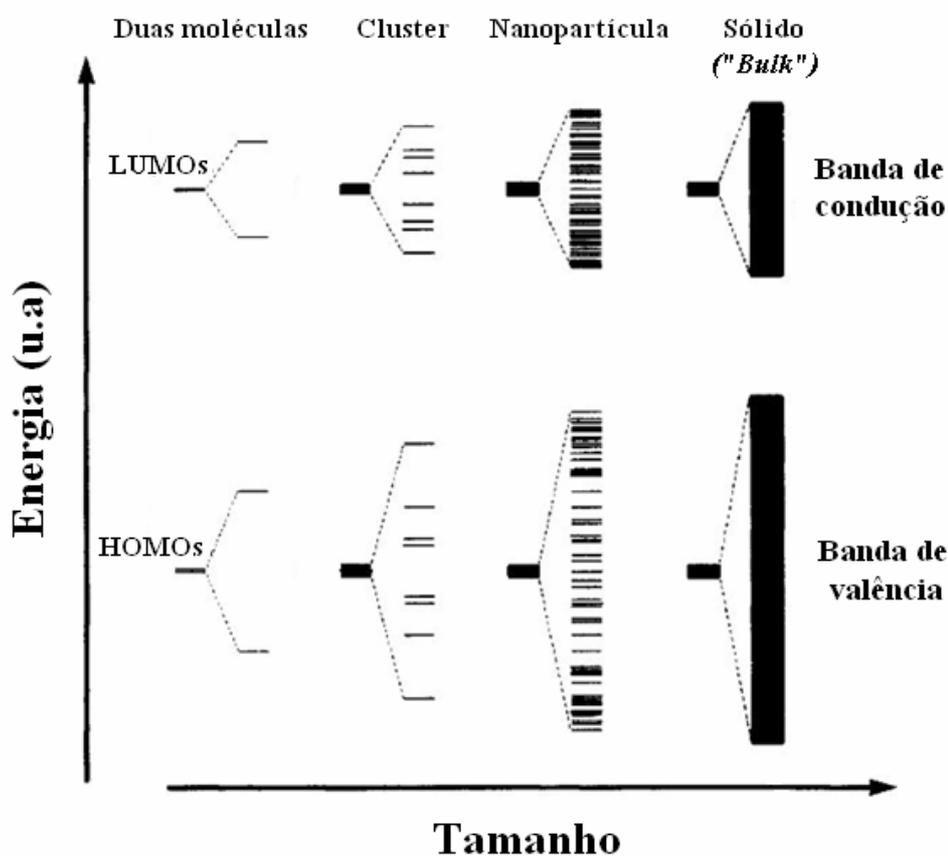
$$\frac{d[P - P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [P]^2}{(k_{-1} + k_2)}. \quad (17)$$

Este trabalho irá descrever algumas características do comportamento de crescimento de nanopartículas de óxido de estanho. Apesar de todo interesse no SnO_2 e na pesquisa de crescimento de nanocristais, poucos trabalhos têm sido realizados em relação a esse material.

2.2 Propriedades ópticas de nanocristais semicondutores

Diversos materiais nanométricos apresentam fortes variações em suas propriedades ópticas e elétricas, em relação aos materiais do tipo “*bulk*”. Estas alterações podem ser associadas a modificações na densidade de estados eletrônicos, decorrentes da redução do tamanho de cristais [4]. Devido ao seu

tamanho reduzido, as nanopartículas apresentam um comportamento intermediário entre o molecular e o de sólidos. A Figura 2.13 ilustra um diagrama da evolução da estrutura eletrônica de um composto com o aumento em seu tamanho: de moléculas até um sólido. Pode-se observar que a redução de tamanho de um sólido quebra a continuidade dos níveis de energia nas bandas de estados permitidos, ou seja, ocorre uma quantização de níveis de energia. As conseqüências desta modificação na estrutura eletrônica nas propriedades de nanopartículas são conhecidas como efeitos de confinamento quântico.



LUMOs: Orbitais Moleculares Não-Ocupados de Menor Energia
HOMOs: Orbitais Moleculares Ocupados de Maior Energia

Figura 2.13 – Esquema ilustrativo de variações na distribuição eletrônica com a redução de tamanho de um sólido, segundo ref. [49].

O aumento da energia da banda gap (E_g) com a redução no tamanho de cristal é um fenômeno observado para vários sistemas de materiais semicondutores e isolantes. Este efeito foi observado experimentalmente por

meio de medidas de espectroscopia óptica. Na nanoescala, a redução no tamanho de cristais leva a deslocamentos das curvas de absorção óptica para regiões de maior energia (i.e. deslocamento para o azul). Um simples modelo físico, conhecido como modelo de massas efetivas, é geralmente utilizado para a compreensão deste efeito de confinamento quântico [49, 70]. O modelo assume que a absorção óptica cria uma quasipartícula conhecida como *éxciton*, que corresponde a um elétron na banda de condução e um buraco na banda de valência ligados por um potencial Coulômbico. Assim, um *éxciton* em uma nanopartícula é tratado como uma partícula em uma caixa esférica com paredes infinitas.

A partícula na caixa é um dos modelos mais simples da mecânica quântica. É muito bem conhecido que o estado fundamental de uma partícula na caixa apresenta um valor de energia diferente de zero. Além disso, os níveis de energia de uma partícula na caixa são quantizados. Por outro lado, uma partícula livre não apresenta quantização de energia, sendo que a energia do estado fundamental é zero. De forma análoga, podemos considerar que em um sólido ("*bulk*") os *éxcitons* criados se comportam como partículas livres, uma vez que não são confinados espacialmente. Assim, a energia necessária para formar um *éxciton* corresponde a E_g , uma vez que a energia do estado fundamental do *éxciton* é zero. Por outro lado, em nanopartículas o estado fundamental dos *éxcitons* apresenta uma energia diferente de zero. Dessa forma, a energia necessária para a criação de um *éxciton* é equivalente a E_g acrescido da energia do estado fundamental do *éxciton*, ou seja, ocorre um alargamento efetivo da banda gap.

A seguir o modelo de massas efetivas será detalhado. Primeiramente o modelo de uma partícula em uma caixa esférica com paredes infinitas será solucionado, de forma que sejam obtidas as energias do sistema. A seguir, uma breve discussão referente a uma analogia entre *éxcitons* e o átomo de hidrogênio será feita. Finalmente, os resultados obtidos serão unidos de forma a obter uma relação entre a energia da banda gap em função do tamanho de um nanocristal.

2.2.1 Modelo das massas efetivas

2.2.1.1 Partícula em caixa esférica com potencial infinito

A resolução do problema de uma partícula em uma caixa esférica com paredes infinitas (i.e. potencial infinito) é feita pela solução da equação de Schrödinger apropriada [71]. A solução desse sistema torna-se mais simples se coordenadas esféricas forem utilizadas. Portanto, a equação diferencial a ser resolvida é:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \text{ sendo que} \quad (18)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{1}{\sin\theta} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + U(r), (19)$$

onde r, θ e ϕ são as coordenadas, m é a massa da partícula, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π . O potencial $U(r)$ é igual a zero para $r \leq R$ e é infinito para $r \geq R$, sendo que R é o raio da caixa esférica. A solução da equação (18) resulta em:

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2mR^2}, \quad (20)$$

na qual $\chi_{n,l}$ são as raízes das funções esféricas de Bessel (Tabela 2.1), sendo n o número da raiz e l a ordem da função.

Tabela 2.1 – Raízes das funções esféricas de Bessel $\chi_{n,l}$.

l	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
0	3,142 (π)	6,283 (2π)	9,425 (3π)
1	4,493	7,725	10,904
2	5,764	9,095	12,323
3	6,988	10,417	
4	8,183	11,705	
5	9,356		

2.2.1.2 *Éxciton*: analogia com átomo de hidrogênio

O *éxciton* é uma quasipartícula que consiste em um par elétron-buraco ligado por atração Coulômbica. É fácil notar que essa quasipartícula pode ser tratada em analogia com um átomo de hidrogênio. O átomo de hidrogênio consiste em um elétron atraído por meio de atração eletrostática pelo núcleo atômico (i.e. próton). A diferença entre esses dois sistemas se encontra na diferença entre as massas de um elétron livre (m_0) e do núcleo de um átomo de hidrogênio (M_N) em relação às massas de elétrons e buracos encontrados nos cristais. Dessa forma, os valores de m_0 e M_N são substituídos, respectivamente, pelas massas efetivas de elétrons e buracos (m_e^* e m_h^*) no cristal em questão. Assim, o Hamiltoniano que descreve um *éxciton* é dado por:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|}, \quad (21)$$

em que ∇^2 corresponde ao operador Laplaciano, e e é a carga de um elétron e ϵ corresponde à constante dielétrica do cristal onde o *éxciton* se encontra.

As soluções das funções de onda e dos níveis de energia do *éxciton* são obtidas por meio do mesmo procedimento utilizado para resolver analiticamente o átomo de hidrogênio. O centro de massa do *éxciton* se comporta como uma partícula livre de massa $M = m_e^* + m_h^*$. O movimento relativo do *éxciton* é caracterizado por sua massa efetiva reduzida [equação (22)].

$$\mu^{-1} = m_e^{*-1} + m_h^{*-1}. \quad (22)$$

Na solução do movimento relativo do átomo de hidrogênio é possível observar que os níveis de energia podem ser divididos em duas categorias. Para energias maiores do que zero, os níveis são considerados não-ligados, e correspondem ao caso de ionização do átomo. Os níveis não-ligados do átomo de hidrogênio são contínuos, ou seja, podem assumir qualquer valor de energia. Para energias menores do que zero, os níveis de energia são quantizados, correspondendo a estados ligados, e são dados por:

$$E_n = -\frac{Ry}{n^2} = -\frac{13,6eV}{n^2}, \quad (23)$$

sendo que Ry equivale à energia de Rydberg e n corresponde ao número quântico principal. A energia de Rydberg do átomo de hidrogênio é, por sua vez, uma constante equivalente a 13,6 eV. Além disso, na dedução do átomo de hidrogênio, define-se um parâmetro conhecido como raio de Bohr (a_0). O raio de Bohr indica a distância mais provável para se encontrar o elétron em relação ao núcleo.

De forma análoga ao átomo de hidrogênio, a solução do *éxciton* é dada por:

$$E_n = -\frac{Ry^*}{n^2}, \quad (24)$$

sendo que:

$$Ry^* = \frac{e^2}{2\epsilon a_B} = \frac{\mu e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} = \frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon^2} \cdot 13,6eV, \quad (25)$$

$$a_B = \frac{\epsilon \hbar^2}{\mu e^2} = \epsilon \frac{m_0}{\mu} \cdot 0,53 \text{ \AA}, \quad (26)$$

em que Ry^* é a energia de Rydberg do *éxciton* e a_B é o raio de Bohr do *éxciton*.

Considerando que o estado fundamental de um cristal corresponde à configuração onde não existem elétrons excitados para a banda de condução, a relação de dispersão de um *éxciton* é dada por:

$$E_n(\mathbf{K}) = E_g - \frac{Ry^*}{n^2} + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M}, \quad (26)$$

em que o segundo termo da direita corresponde aos níveis de energia hidrogenóides do *éxciton*, o terceiro termo da direita representa a energia referente ao movimento translacional do centro de massa e \mathbf{K} são os vetores de onda do *éxciton*. Para baixas temperaturas, os níveis hidrogenóides do *éxciton* correspondem a estados ligados, enquanto a contribuição do termo cinético é desprezível. Portanto, é possível observar que é possível ocorrer a formação de *éxcitons* com energias menores do que a energia da banda gap. Por outro lado, em temperaturas altas, o par elétron-buraco estão “ionizados” de forma que são denominados *éxcitons* livres.

O modelo de massas efetivas leva em conta que o confinamento de *éxcitons* em nanocristais é equivalente ao confinamento de partículas em um caixa esférica com potencial infinito. Portanto, o terceiro termo da equação (26),

que corresponde à energia cinética de uma partícula livre deve ser substituído pelos níveis de energia de uma partícula na caixa [equação (20)]:

$$E_{nml} = E_g - \frac{Ry^*}{n^2} + \frac{\hbar^2 \chi_{ml}^2}{2MR^2}. \quad (27)$$

Esta equação é válida para situações nas quais o raio da partícula (R) é maior do que o raio de Bohr do *éxciton* (a_B), e é conhecida como regime de confinamento fraco. Considerando que a absorção de fótons somente pode criar *éxcitons* com momento angular igual a zero, utiliza-se no terceiro termo da direita de (27) as funções de Bessel com $l=0$. Assume-se ainda que à temperatura ambiente, o *exciton* se encontra no estado “livre”, e dessa forma o segundo termo da direita é igual a zero. Portanto, o efeito do aumento da banda de energia gap pode ser descrito, no confinamento fraco, por:

$$E_g^{eff} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}, \quad (28)$$

onde E_g^{eff} é o valor da energia efetiva da banda “gap”.

No regime de confinamento forte a existência do *exciton* não é mais estável, sendo que o elétron e o buraco são tratados de forma não-correlacionada. Neste caso o sistema deve se tratado por um Hamiltoniano que leve em consideração o elétron, o buraco e o potencial Coulômbico presente. L. Brus tratou esse problema por meio do método variacional, chegando na seguinte expressão:

$$E_g^{eff} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} + \dots \quad (29)$$

Ambas os regimes de confinamento quântico descrevem o alargamento da banda gap com a redução no tamanho de partículas. A metodologia utilizada para a obtenção dessas equações baseia-se em um simples modelo de física quântica. A relação entre energia efetiva da banda “gap” é bastante útil por permitir a obtenção indireta do tamanho de partículas, por meio de medidas ópticas.

2.2.2 Fotoluminescência em nanocristais de SnO₂

Este trabalho descreve também um estudo feito sobre os efeitos quânticos observados nas propriedades ópticas de nanopartículas de SnO₂. O modelo das massas efetivas será utilizado para tratar os dados obtidos experimentalmente. Um dos interesses do estudo de nanopartículas é a possibilidade de controlar o comprimento de onda da emissão fotoluminescente (i.e. controlar a energia da banda gap), pelo controle do tamanho de partícula. Este efeito pode ser aplicado no desenvolvimento sistemas de laser na região do ultravioleta. Até o presente momento alguns estudos foram encontrados na literatura relacionados à fotoluminescência de nanocristais de SnO₂. Gu *et al* [72] estudaram as propriedades luminescentes de nanopartículas de SnO₂ preparadas por um método sol-gel. As partículas obtidas apresentaram um diâmetro médio de 2,6 nm. A curva de emissão fotoluminescente apresentou duas bandas com picos em 3,1 eV e 2,9 eV. Os fótons correspondentes a essas energias não podem ser atribuídos ao decaimento de um *éxciton* livre (i.e. transição banda-banda), uma vez que essas energias são inferiores ao valor da energia da banda gap do “*bulk*”. Os autores sugerem que novos níveis eletrônicos são criados, o que gera uma variação efetiva da banda “gap”, devido aos defeitos da estrutura cristalina, ou seja, quebra da simetria do sistema. Assim, o decaimento radiativo entre esses níveis intermediários proporciona os fótons com as energias detectadas. Chiodini *et al* [73] estudaram as propriedades fotoluminescentes de um nanocompósito, no qual as nanopartículas de SnO₂ se encontram dispersas em uma matriz de SiO₂ vítrea. Também não foi possível observar emissões relacionadas a *éxcitons* livres nestas amostras, sendo que os fótons emitidos apresentaram uma energia de aproximadamente 2,5 eV. Os autores deste trabalho atribuem a transferência de energia do processo de decaimento radiativo aos defeitos interfaciais entre as nanopartículas e a matriz. Assim, não foi possível encontrar na literatura trabalhos relacionados a emissões fotoluminescentes provocados por decaimento radiativo de *éxcitons* livres. Por outro lado, Agekyan e Stepanov, [74] observaram fotoluminescência por *éxcitons* em monocristais de SnO₂.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

O principal objetivo dos estudos descritos nesta dissertação foi o estudo de alguns aspectos do comportamento de crescimento de nanocristais de óxido de estanho. Para tal, uma nova rota química, que permite a obtenção de suspensões coloidais de nanopartículas de SnO₂ à temperatura ambiente, foi empregada. O comportamento de crescimento das nanopartículas foi observado por meio de três estudos. Em primeiro lugar, os efeitos da adição de surfactantes durante a síntese e da variação do estado de aglomeração das suspensões foram analisados. Um estudo de crescimento dos nanocristais mais sistemático foi realizado por meio do uso de tratamentos hidrotermais nas suspensões preparadas. Por último, a importância do processo de coalescência orientada foi confirmada por meio de observação do crescimento *in situ* em um microscópio eletrônico de transmissão. Uma descrição mais detalhada dos procedimentos experimentais adotados neste trabalho será feita a seguir.

3.1 Síntese das suspensões coloidais de SnO₂ nanocristalino

Neste trabalho, uma nova rota química foi empregada para o preparo de nanopartículas de óxido de estanho. Este método baseia-se na hidrólise do cloreto de estanho (II) dihidratado (SnCl₂•2H₂O). Soluções alcoólicas de Sn²⁺ foram preparadas pela dissolução do cloreto de estanho em álcool etílico anidro, à temperatura ambiente. A concentração utilizada neste trabalho foi fixada em 0,025 mols/L. A seguir, água foi adicionada à solução alcoólica de íons de estanho, para promover as reações de hidrólise. Todas as reações foram realizadas à temperatura ambiente. Com o decorrer da reação de hidrólise, uma suspensão turva esbranquiçada foi formada. Estas suspensões foram submetidas a processos de diálise, para eliminação dos íons cloreto. A diálise foi realizada no decorrer de dois a três dias, utilizando água deionizada. Trocas periódicas da água destilada foram realizadas, sendo que em cada troca, um ensaio com adição de nitrato de prata (AgNO₃) foi realizado para

detecção de íons cloreto. Após o fim da diálise as suspensões tornaram-se límpidas. Um pó branco fino é formado pela secagem das suspensões coloidais. Caracterizações deste pó demonstraram que o produto final das reações consiste em óxido de estanho (SnO_2). A Tabela 3.1 lista os reagentes utilizados nas sínteses deste trabalho. A Figura 3.1 ilustra um esquema do procedimento experimental utilizado no preparo das suspensões coloidais de SnO_2 .

Tabela 3.1 – Lista de reagentes utilizados na síntese de nanopartículas.

Reagente	Fornecedor	Pureza
Cloreto de estanho (II) dihidratado - $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Mallinckrodt	99,9%
Tetra-butil hidróxido de amônia (TBA) – $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{OH}$	J. T. Baker	Solução aquosa 0,4 M
Hidróxido de amônia	Merck	Solução aquosa 0,25 M
Álcool etílico anidro – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Merck	99,8%

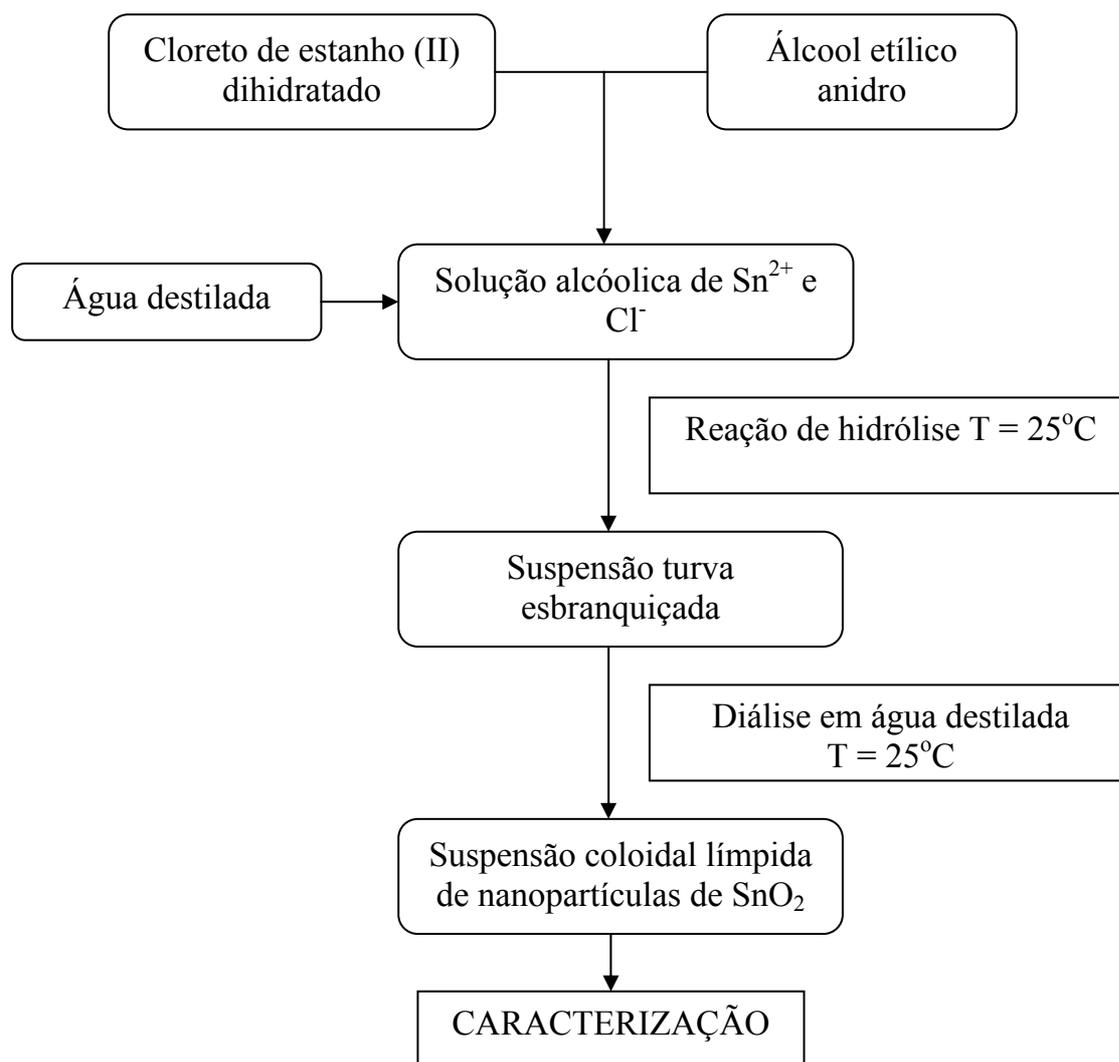
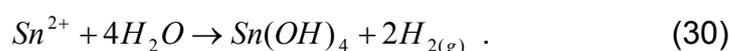


Figura 3.1 – Esquema do procedimento utilizado na síntese de suspensões coloidais de SnO₂ nanocristalino.

Como discutido anteriormente, as rotas químicas de síntese de nanopartículas de óxidos baseadas em hidrólise apresentam duas etapas de reação [equações (1) e (2)]. Para a síntese utilizada neste trabalho, é evidente que uma reação de oxi-redução também ocorre, uma vez que os íons Sn²⁺ são oxidados para Sn⁴⁺. Neste caso, supõe-se que a reação de oxi-redução deve ocorrer de forma simultânea às outras reações (i.e. hidrólise e poli-condensação). Leite *et al* [42] propuseram a seguinte equação para descrever a reação de oxidação dos íons Sn²⁺ para Sn⁴⁺:



Esta equação descreve um processo onde a oxi-redução ocorre simultaneamente com a hidrólise e hidrogênio gasoso é formado pela redução de íons H^+ . Apesar de que não existam evidências conclusivas que indiquem a validade da equação (30), sabe-se que as reações de oxi-redução e hidrólise em um certo estágio formam hidróxido de estanho (IV). A nucleação de nanopartículas de óxido de estanho ocorre a partir das reações de policondensação:



Após o processo de formação de núcleos inicia-se o crescimento dos mesmos pela deposição superficial de íons em solução. Este processo de crescimento ocorre devido à condição de supersaturação de íons solvatados. A nucleação e crescimento das nanopartículas são encerrados quando a solução deixa o estado de supersaturação. Todos os processos de crescimento subseqüentes (i.e. maturação de Ostwald e coalescência orientada) ocorrem pelo consumo de partículas já existentes.

3.1.1 Estudo dos efeitos do uso de surfactantes e do estado de aglomeração das suspensões nos processos de crescimento

O comportamento de nanopartículas em suspensão depende em grande escala de suas propriedades superficiais. Por exemplo, a estabilidade de suspensões é determinada pela presença de forças de repulsão entre as partículas, uma vez que forças atrativas de van der Waals são sempre atuantes. O processo de maturação de Ostwald também é afetado pelas propriedades superficiais das partículas, uma vez que atuam nas reações interfaciais (e.g. dissolução e reprecipitação). De forma análoga, é esperado que o crescimento por coalescência orientada também seja influenciado pelas características superficiais das partículas. Essa expectativa é baseada no fato de que o processo de coalescência depende da formação de ligações primárias entre os átomos superficiais de partículas diferentes. Além disso, o crescimento por coalescência induzida pela rotação de grãos depende do estado de aglomeração do sistema.

As propriedades superficiais das nanopartículas em suspensão foram alteradas de duas formas distintas, para modificar as condições de crescimento. Esses estudos foram feitos com o intuito de elucidar o mecanismo dominante no crescimento dos cristais. Em primeiro lugar, um surfactante foi adicionado durante a síntese das nanopartículas. Durante a síntese das nanopartículas, o composto molecular tetra-butil hidróxido de amônia (TBA) foi dissolvido na água a ser adicionada nas soluções de cloreto de estanho (II). Dessa forma, o TBA esteve presente no meio reacional desde os estágios iniciais. Este composto foi escolhido como surfactante devido ao fato de que as nanopartículas de SnO₂ sintetizadas apresentam cargas superficiais negativas, e o TBA é um surfactante catiônico (ver Seção 4.2). As seguintes relações molares de TBA/Sn²⁺ foram utilizadas: 5/1; 10/1 e 20/1.

O estado de aglomeração das suspensões foi alterado pelo controle do pH das mesmas. Segundo a teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek), existe uma tendência natural para a aglomeração de colóides devido às forças atrativas de superfície (i.e. forças de van der Waals) [75]. No entanto, a desaglomeração de colóides pode ser garantida por meio de forças repulsivas eletrostáticas, provenientes da interação entre as cargas espaciais de partículas.

Na teoria DLVO, uma dupla camada iônica é formada pela interação de uma partícula em suspensão com o ambiente iônico em solução. Por exemplo, se uma partícula carregada se encontra em suspensão, uma camada de contra-íons fortemente ligados irá se formar na superfície da partícula devido a interações eletrostáticas. Esta camada de contra-íons é conhecida como camada de Stern. A seguir, uma segunda camada, conhecida como camada difusa, é formada, sendo que esta é formada por uma certa concentração de contra-íons (mas em quantidade menor do que na camada de Stern) e de co-íons. À medida que se distancia da superfície da partícula, a concentração de contra-íons deve cair, enquanto a concentração de co-íons deve aumentar. O balanceamento entre a concentração de contra-íons e co-íons na superfície das partículas em suspensão definirá um potencial elétrico resultante. O potencial zeta é um parâmetro bastante importante, sendo que é definido como o potencial elétrico no ponto de encontro entre a camada de Stern e a camada difusa.

As forças de repulsão entre partículas em suspensão (que garantem a desaglomeração) são geradas pela interação entre as duplas camadas dos colóides. O potencial zeta é um parâmetro bastante interessante para indicar o estado de aglomeração e a estabilidade de suspensões. Por exemplo, quando o potencial zeta for igual a zero, não existirão forças de repulsão eletrostáticas e conseqüentemente haverá aglomeração.

Medidas de potencial zeta das suspensões em função do pH foram realizadas, por meio de um equipamento Zetaplus (Brookhaven Inst. Corp.). O pH das suspensões após os tratamentos de diálise é básico. Dessa forma o estado de aglomeração foi alterado pela adição de ácido nítrico (HNO_3) a alíquotas das suspensões originais. As amostras preparadas foram analisadas no âmbito de observar os efeitos das modificações no tamanho e morfologia das nanopartículas.

3.2 Estudo das propriedades fotoluminescentes de SnO_2 nanocristalino

As propriedades fotoluminescentes das suspensões coloidais de nanopartículas de óxido de estanho foram estudadas. As equações (28) e (29), que correspondem aos regimes de confinamento fraco e forte, respectivamente, do modelo das massas efetivas, fornecem relações entre a energia efetiva da banda gap em função do raio das partículas. O estudo do comportamento das emissões fotoluminescentes das nanopartículas de SnO_2 foi realizado pelo preparo de suspensões com diferentes tamanhos de partícula. Além da suspensão sintetizada a 25°C , também foram caracterizadas a amostra sintetizada com adição do TBA e algumas amostras submetidas a tratamentos hidrotermais a 200°C por diferentes períodos (5, 24, 48 e 100h). A posição do pico das bandas de emissão fotoluminescente foi considerada o valor da energia efetiva da banda gap. Assim, os dados experimentais foram traçados em curvas de energia efetiva da banda gap em função do raio médio das partículas, e comparados com o comportamento previsto pelo modelo das massas efetivas. O raio médio das partículas foi determinado por meio de distribuições obtidas a partir de imagens de microscopia eletrônica de

transmissão. A caracterização óptica das amostras foi realizada sobre as suspensões coloidais, à temperatura ambiente.

3.3 Crescimento de nanopartículas por meio de tratamentos hidrotermais

O estudo do crescimento de nanopartículas por meio de aplicação de tratamentos hidrotermais tem sido feito para diversos materiais, como ZnS, TiO₂ etc. Processos hidrotermais são tratamentos térmicos realizados sobre suspensões ou soluções armazenadas em um autoclave fechado, para evitar a evaporação do meio líquido e induzir a pressurização do sistema. A pressurização do sistema é atingida pelo aquecimento do autoclave. Este tipo de tratamento é a única forma de aplicar temperaturas relativamente elevadas (i.e. acima da temperatura de ebulição do meio líquido) a suspensões e soluções. Esta metodologia é bastante interessante para induzir crescimento de partículas em suspensão pela aplicação de energia térmica.

O principal objetivo deste trabalho é o estudo do comportamento de crescimento de nanopartículas de óxido de estanho em suspensão. O meio líquido das suspensões preparadas consiste em uma solução de água e álcool etílico. Tratamentos hidrotermais a 100 e 200°C foram realizados sobre as suspensões de SnO₂ durante períodos de até 48h. Cada tratamento foi realizado sobre 75 mL da suspensão original, sob constante agitação de uma barra magnética. Um autoclave de aço inox foi construído para a realização dos tratamentos hidrotermais (Figura 3.2). No interior do reator hidrotermal existe um cadinho de sílica amorfa, onde a suspensão é armazenada. Um termopar foi soldado na tampa do autoclave para permitir o monitoramento da temperatura dentro da suspensão. Um manômetro foi incorporado ao reator para permitir o monitoramento da pressurização do sistema. Pressões de aproximadamente 35 bar são obtidas nos tratamentos realizados a 200°C. Por último, o autoclave apresenta uma válvula de escape, que permite a despressurização do sistema.



Figura 3.2 – Autoclave confeccionado para realização de tratamentos hidrotermais nas suspensões coloidais de SnO₂ nanocristalino.

Os tratamentos térmicos aplicados ao autoclave foram realizados utilizando uma taxa de 5°C/min. É importante notar que durante a curva de aquecimento do autoclave, energia térmica já é fornecida ao sistema, o que pode levar a processos de crescimento. Sabe-se que durante o aquecimento do sistema (i.e. antes do patamar ser atingido), processos de crescimento já são atuantes sobre as nanopartículas dispersas. Portanto, para permitir estudos cinéticos de maior confiabilidade, amostras de normalização foram preparadas para cada condição utilizada. As amostras de normalização consistem em suspensões submetidas às curvas de aquecimento (de cada condição utilizada), por meio de tratamento hidrotermal. Estas suspensões foram consideradas como amostras de tempo de tratamento igual a zero.

As amostras submetidas a tratamentos hidrotermais foram caracterizadas para obtenção da distribuição média de partículas e do raio médio das partículas. Estes resultados possibilitaram o estudo cinético de crescimento das nanopartículas.

O mesmo procedimento descrito acima foi repetido para a obtenção de uma cinética de crescimento de partículas em suspensões diluídas. Para isso, as suspensões originais de nanopartículas de SnO₂ foram diluídas em etanol utilizando uma proporção volumétrica $V_{\text{suspensão original}}/V_{\text{etanol}}$ igual a 0,25.

3.4 Caracterização das nanopartículas

Para a realização dos estudos deste trabalho, foi necessário o uso de diversas técnicas de caracterização de materiais. A maioria das caracterizações foi realizada para observar o tamanho médio, a distribuição no tamanho de partículas e a morfologia dos nanocristais sobre várias condições de processamento. As técnicas de microscopia permitem medidas diretas dos tamanhos de nanopartículas. No entanto, é sempre necessária uma certa cautela em relação à representatividade da amostra analisada. Outros métodos de caracterização permitem medidas indiretas do tamanho de partículas. Padrões de difração de raios-X podem ser utilizados para esse fim, devido ao alargamento dos picos de difração com a redução no tamanho de cristalito [76]. A equação de Scherrer [equação (32)] descreve uma relação entre o alargamento dos picos em relação ao tamanho de cristalito:

$$t = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cos \theta_B}, \quad (32)$$

sendo que t é o tamanho de cristalito, λ é o comprimento de onda dos raios-X, θ_B é o ângulo de posição do pico de difração (i.e. ângulo de Bragg) e B é o alargamento do pico. Determinação do tamanho médio de partículas por meio da caracterização das propriedades ópticas pode ser realizada pelo uso do modelo de massas efetivas [equações (28) e (29)].

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão é uma das ferramentas mais poderosas para o estudo de nanoestruturas. Atualmente, não é difícil encontrar microscópios com resoluções na ordem de 2 Å, o que permite a obtenção de imagens de alta resolução [77]. Devido ao tamanho extremamente reduzido de nanopartículas, o contraste gerado por difração nas imagens é muito tênue. Assim, as imagens de alta resolução tornam-se indispensáveis para a obtenção de distribuições de tamanho de partículas. Neste trabalho, as amostras caracterizadas por MET foram preparadas pela deposição de uma gota de suspensão sobre um porta-amostra de cobre recoberto por uma membrana de carbono. Após aproximadamente 20s, os porta-amostras foram secos, à temperatura ambiente, para evitar efeitos de crescimento. Todas as amostras foram caracterizadas em um microscópio

eletrônico de transmissão Philips CM200, equipado com filamento de LaB₆ e operando em uma voltagem de aceleração de 200kV. Distribuições de tamanho de partículas foram obtidas por meio da contagem de pelo menos 200 partículas em imagens de alta resolução.

Os raios médios das amostras também foram determinados indiretamente pelo uso de caracterizações ópticas juntamente com o modelo das massas efetivas. As equações (28) e (29) fornecem relações entre a energia efetiva da banda gap, em função do tamanho de partícula. A energia da banda gap pode ser estimada por meio de medidas de absorção óptica ou pelas propriedades fotoluminescentes (se a emissão de fotoluminescência decorrer de uma transição banda-banda). As medidas de absorção óptica foram realizadas por meio de espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e da luz visível (UV-Vis). Para tal, foi utilizado um equipamento Perkin-Elmer. Por outro lado, as medidas de fotoluminescência foram realizadas em um fluorímetro Fluorog FL3-12 (Jobin-Yvon). Todas as medidas de caracterização óptica foram realizadas sobre suspensões coloidais em cubetas de sílica amorfo, à temperatura ambiente.

3.5 Observação *in situ* de crescimento em sistema nanoestruturado de SnO₂

Este estudo foi realizado com o intuito de realizar uma observação *in situ* do crescimento de nanopartículas de SnO₂ induzido pela irradiação do feixe de elétrons de um microscópio eletrônico de transmissão. Para realizar esse experimento, amostras de suspensões coloidais de SnO₂ sintetizadas a 25°C foram preparadas para observação no MET. O feixe de elétrons foi incidido de forma convergente sobre uma região da amostra composta por partículas aglomeradas. Após determinados períodos de irradiação, imagens de alta resolução foram obtidas para análise da evolução do crescimento.

Um outro experimento foi realizado para observar o crescimento das nanopartículas de SnO₂ em um substrato. Nanofitas de óxido de estanho foram utilizadas como substratos, neste estudo. As nanofitas são nanoestruturas monocristalinas aproximadamente unidimensionais, e apresentam seções transversais retangulares com dimensões nanométricas e comprimentos na

ordem de micrômetros ou até milímetros. Por apresentarem exatamente a mesma estrutura cristalina das nanopartículas, as nanofitas são substratos perfeitos para observação de crescimento por coalescência.

As nanofitas de óxido de estanho foram preparadas pelo método de evaporação carbotérmica descrito por Leite *et al* [30]. Pós comerciais de óxido de estanho foram misturados a negro de fumo. O aquecimento do material de partida promove reações de redução e conseqüentemente a formação de monóxido de estanho. O SnO apresenta uma pressão de vapor relativamente alta, e assim é evaporado em temperaturas de aproximadamente 1100°C. Este vapor é transportado por um fluxo de nitrogênio para regiões mais frias do forno, onde ocorre a nucleação e crescimento das nanofitas. O aspecto unidimensional das nanofitas é uma conseqüência da anisotropia da energia superficial do SnO₂.

As nanofitas foram dispersas em etanol, sob agitação ultra-sônica, e depositadas sobre uma grade de cobre para caracterização por MET. A seguir, nanopartículas de SnO₂ sintetizadas a 25°C foram depositadas na mesma grade de cobre. A amostra composta de nanofitas e nanopartículas de óxido de estanho foi caracterizada por MET. De forma análoga à observação do crescimento de nanopartículas *in situ*, o feixe de elétrons do microscópio (com energia de 200 keV) foi incidido de forma convergente nas regiões de interface entre as nanofitas e nanopartículas. Imagens de alta resolução foram tomadas depois de certos períodos, para observação da evolução estrutural.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 Propriedades fotoluminescentes de nanocristais de óxido de estanho

As características das nanopartículas de SnO₂, preparadas a partir da rota descrita acima, foram observadas por meio de microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 4.1 ilustra imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR) de uma amostra preparada a partir de suspensões coloidais de SnO₂ preparada a 25°C. É possível observar a partir da imagem de menor magnificação que a amostra preparada é formada por um grande número de partículas com dimensões inferiores a 10 nm. No detalhe é possível observar uma nanopartícula quasi-esférica isolada. Os planos cristalinos da nanopartícula podem ser observados na imagem. As distâncias interplanares estimadas por meio dessa imagem são de aproximadamente 3,35 e 2,64 Å. Essas distâncias podem ser associadas respectivamente às famílias de plano {110} e {101}, da fase cassiterita do óxido de estanho. Ainda na Figura 4.1 pode-se observar um padrão de difração de elétrons, correspondente a um aglomerado de partículas. O padrão de difração é característico de materiais policristalinos, sendo que os halos podem ser indexados à fase cassiterita do SnO₂. A caracterização por meio de MET confirma que as nanopartículas são cristalinas, apesar da baixa temperatura de síntese.

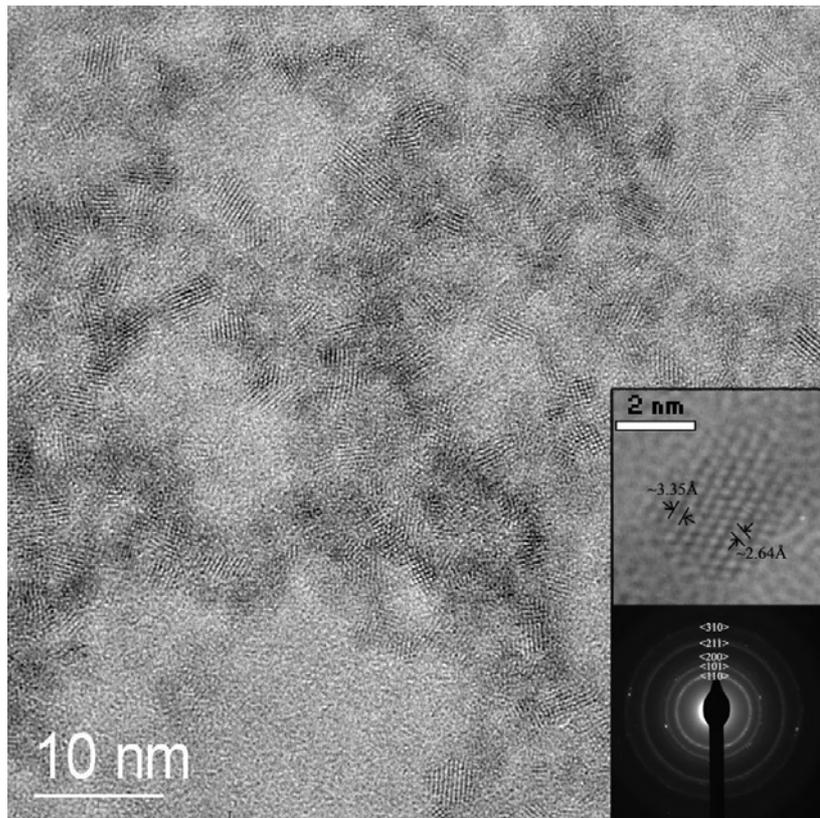


Figura 4.1 - Imagem, obtida por microscopia eletrônica de transmissão, de nanopartículas de SnO_2 preparadas a 25°C . A imagem de alta resolução inserida corresponde a uma nanopartícula isolada. Um padrão de difração de um aglomerado de nanopartículas está inserido no canto inferior direito.

A Figura 4.2 ilustra a distribuição de tamanho de partículas de uma suspensão preparada a 25°C , estimada a partir de imagens de MET de alta resolução. O tamanho médio de partículas desta amostra foi estimado em aproximadamente 1,75 nm. Por sua vez, a largura da distribuição de tamanho de partículas é de aproximadamente 0,8 nm, o que é relativamente alto se for considerado que este valor corresponde a aproximadamente 46% do valor do raio médio.

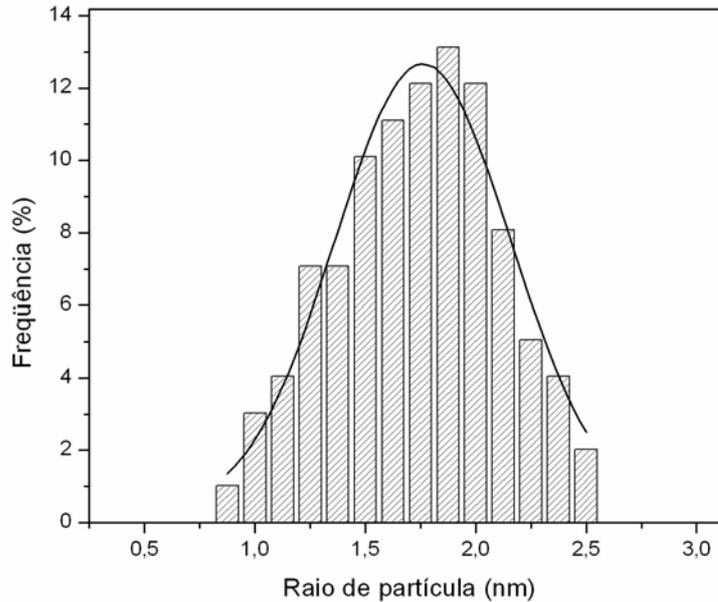


Figura 4.2 – Distribuição de tamanho de partículas de suspensão coloidal de nanopartículas de SnO₂ preparada a 25°C.

Para o estudo das propriedades fotoluminescentes, seis amostras foram preparadas: (a) suspensão sintetizada a 25°C, (b) suspensão sintetizada com adição de TBA, (c), (d), (e) e (f) suspensões submetidas a tratamentos hidrotermais a 200°C por 5, 24, 48 e 100h. A Figura 4.3 ilustra os resultados obtidos nas caracterizações por espectroscopia óptica (UV-Vis) e nas medidas de fotoluminescência das amostras. É possível observar nos resultados obtidos das medidas de fotoluminescência, que as curvas apresentam uma forma bastante similar, porém estão deslocadas entre si. As amostras com adição de TBA apresentaram um deslocamento para energias maiores (i.e. para o “azul”), enquanto as amostras submetidas a tratamentos hidrotermais apresentaram um deslocamento para energias menores (i.e. para o “vermelho”).

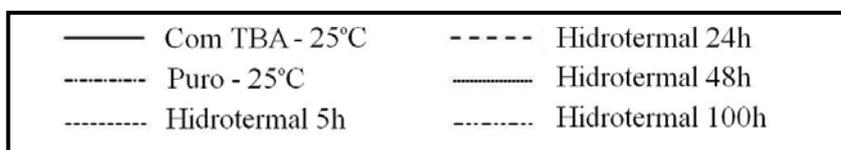
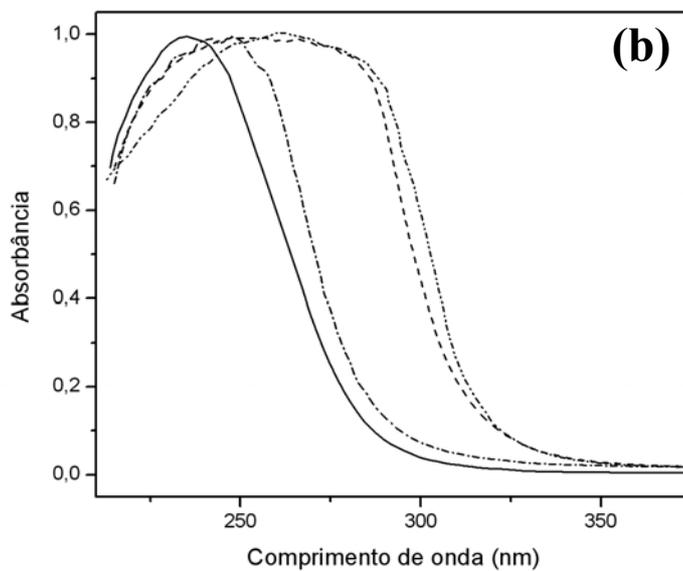
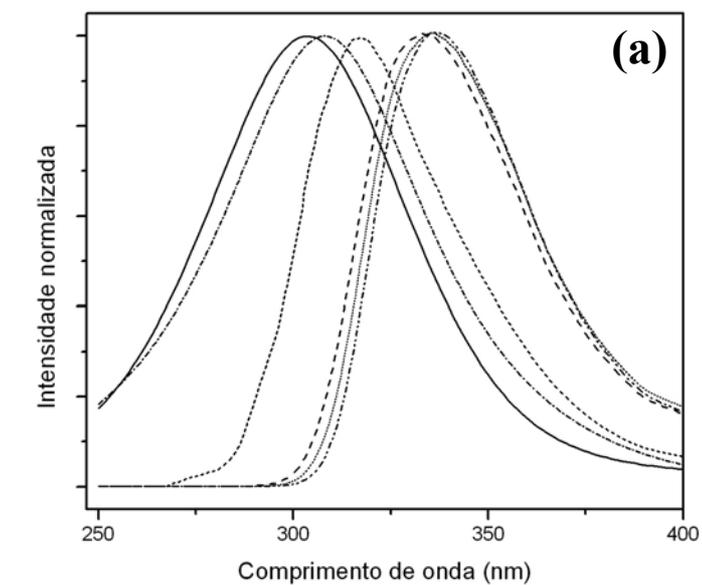


Figura 4.3 - Medidas de (a) fotoluminescência e (b) absorvância por espectroscopia UV-Vis para nanopartículas de SnO₂ preparadas em diferentes condições.

Os resultados observados na caracterização da fotoluminescência são bastante coerentes com o comportamento previsto pelo modelo das massas

efetivas. O tratamento hidrotérmal deve induzir o crescimento das partículas. Por outro lado, a adição de TBA proporciona menores partículas devido à inibição do crescimento por coalescência orientada (ver seção 4.2). As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, para estimar os tamanhos médios de partículas (Tabela 4.1). Imagens de diferentes regiões da amostra foram tomadas e a distribuição do tamanho de partículas foi estimada pela medida de pelo menos 200 partículas por amostra. Os efeitos de confinamento quântico também foram observados na caracterização das nanopartículas por espectroscopia óptica. Os espectros de absorvância óptica sofreram deslocamentos para o azul, com a redução do tamanho de partículas.

Foi possível observar pelo estudo da fotoluminescência das nanopartículas que os picos das bandas de emissão são correspondentes a fótons com energia superiores à energia da banda gap do “*bulk*” de SnO₂. Este resultado já é bastante diferente daqueles encontrados na literatura, uma vez que pode ser um indicativo de fotoluminescência provocada pelo decaimento radiativo de *éxcitons* livres. Para comprovar essa hipótese, foi feita uma comparação entre os resultados obtidos experimentalmente com o comportamento teórico previsto pelo modelo das massas efetivas. Como foi discutido anteriormente, o modelo das massas efetivas prevê a existência de dois regimes de confinamento quântico, sendo que para ambos existe uma relação entre o raio da partícula e sua energia da banda gap [equações (28) e (29)]. Para realizar este estudo, a energia correspondente ao pico da banda de emissão de cada amostra foi considerada a energia da banda gap (Tabela 4.1). Assim, foi estudada a relação experimental e teórica da variação da energia da banda gap em função do raio médio da partícula.

Tabela 4.1 - Valores de tamanho médio de partícula calculado por MET e da energia da banda gap, estimado a partir das medidas de fotoluminescência.

Amostra	Tamanho médio de partícula (nm)	Energia da banda gap (eV)
Com TBA – 25°C	1,50	4,05
Puro – 25°C	1,75	4,01
Hidrotermal 200°C/5h	1,99	3,94
Hidrotermal 200°C/24h	2,59	3,71
Hidrotermal 200°C/48h	4,26	3,69
Hidrotermal 200°C/100h	4,16	3,68

A Figura 4.4 apresenta as curvas teóricas e os pontos experimentais para a variação da energia do gap em função do tamanho de partícula. Os dois regimes de confinamento quântico são distinguidos em uma distância característica conhecida como raio de Bohr do *éxciton*, e é análogo ao raio de Bohr do átomo de hidrogênio. Nas equações (28) e (29) foram inseridos os seguintes valores, referentes às propriedades do SnO₂: $E_g = 3,6$ eV, $\epsilon = 14$ e μ pode ser substituído pela massa efetiva do elétron, uma vez que no SnO₂ esta é muito menor do que a massa efetiva do buraco [78]. Assim, o raio de *éxciton* de Bohr (a_B) estimado é de aproximadamente 2,7nm.

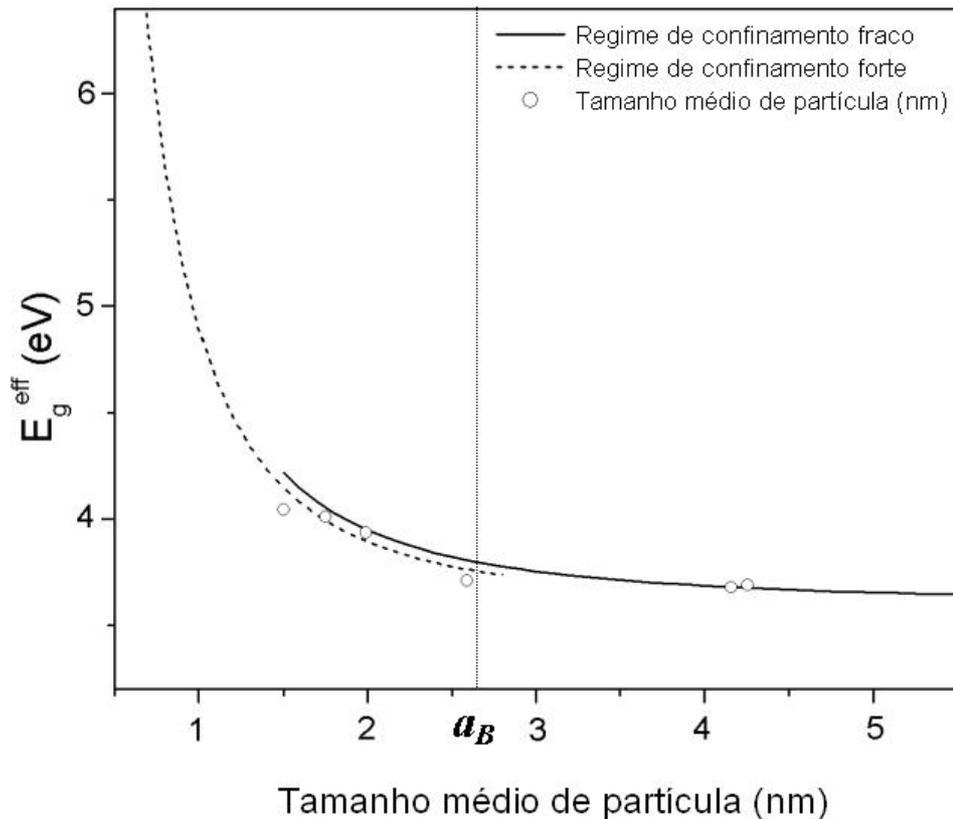


Figura 4.4 - Comportamento da energia da banda “gap” em relação a variação no tamanho médio de partícula.

É possível verificar um excelente acordo entre os pontos experimentais e as curvas teóricas na Figura 4.4. Esse fato é um forte indicativo de que a energia de emissão fotoluminescente é de fato equivalente à energia da banda gap. Portanto, existem fortes indícios de que a fotoluminescência medida nas nanopartículas ocorre por um processo de decaimento radiativo de *éxcitons* livres. Pode-se observar também que o ajuste entre os resultados experimentais para as amostras de maior tamanho é muito bom, sendo que nessa região é utilizada a equação definida pelo regime de confinamento fraco [equação (28)]. Porém, as partículas de menor tamanho apresentam um bom ajuste com ambos os confinamentos. Esse fenômeno é justificável porque estas partículas estão justamente no limiar de transição de um regime para o outro. Além disso, para uma constatação concreta da presença do regime de confinamento forte seria necessário preparar amostras com tamanhos de partículas ainda menores. No entanto, sintetizar nanopartículas com raios menores do que os preparados é uma tarefa bastante difícil. É possível fazer

uma distinção clara entre os regimes de confinamento forte e fraco para pontos quânticos de semicondutores, como CdSe, CdTe e GaAs, cujos valores de a_B são bem maiores.

Os resultados obtidos na caracterização das propriedades ópticas de SnO₂ são bastante interessante por principalmente dois motivos: (1) demonstra a possibilidade de utilização destas nanopartículas em dispositivos de geração de laser UV e (2) demonstra que as nanopartículas produzidas por este método apresentam uma excelente qualidade, uma vez que nanopartículas preparadas por outros métodos apresentaram emissões fotoluminescentes relacionadas a defeitos. Além disso, do ponto de vista prático, os resultados demonstram a possibilidade de determinação do tamanho médio de partículas a partir de medidas ópticas.

4.2 Estudo dos efeitos do uso de surfactantes e do estado de aglomeração das suspensões nos processos de crescimento

O comportamento de crescimento das nanopartículas de SnO₂ em suspensão foi estudado em relação a alguns parâmetros relacionados às suas propriedades superficiais. Estes estudos foram realizados para elucidar o mecanismo de crescimento de nanocristais de SnO₂.

De acordo com a teoria de coalescência orientada existem duas formas pelas quais pode ocorrer crescimento por coalescência: (a) choque de cristais orientados ou (b) realinhamento de cristais em contato, por meio de rotações relativas. Dessa forma, é muito fácil perceber que as propriedades superficiais das nanopartículas afetam diretamente o comportamento de crescimento. Por exemplo, quando em suspensão as nanopartículas tendem a adsorver moléculas para minimizar a energia superficial das mesmas. Portanto, ao ocorrer crescimento por meio de coalescência orientada, as moléculas adsorvidas devem ser removidas da região de interface, para que a formação de ligações primárias entre as partículas possa ocorrer. O primeiro estudo realizado em relação à otimização de variáveis de síntese foi a utilização de um surfactante, para tentar inibir o crescimento por coalescência orientada, pela formação de uma barreira física.

O tipo de carga acumulada superficialmente em partículas suspensas pode ser determinado por meio de medidas do potencial zeta das partículas em função do pH da suspensão. A aglomeração de colóides determina a estabilidade de suspensões, sendo que esta característica é afetada pelas cargas superficiais das partículas em suspensão. A Figura 4.5 ilustra o comportamento do potencial zeta em função do pH das suspensões coloidais de nanopartículas de SnO₂. É possível observar que para pH's básicos existe um patamar de potencial de aproximadamente -45 mV. Este valor é bastante significativo para promover uma boa estabilidade contra a aglomeração de partículas em suspensão. As suspensões são de fato muito estáveis, sendo que foi verificado experimentalmente que não ocorre o turvamento das mesmas em períodos superiores há 12 meses. O ponto isoelétrico corresponde a um valor de aproximadamente 3,0. A condição inicial das suspensões preparadas corresponde a um pH de aproximadamente 8,5. Por esse motivo, conclui-se que as superfícies das nanopartículas apresentam carga negativa.

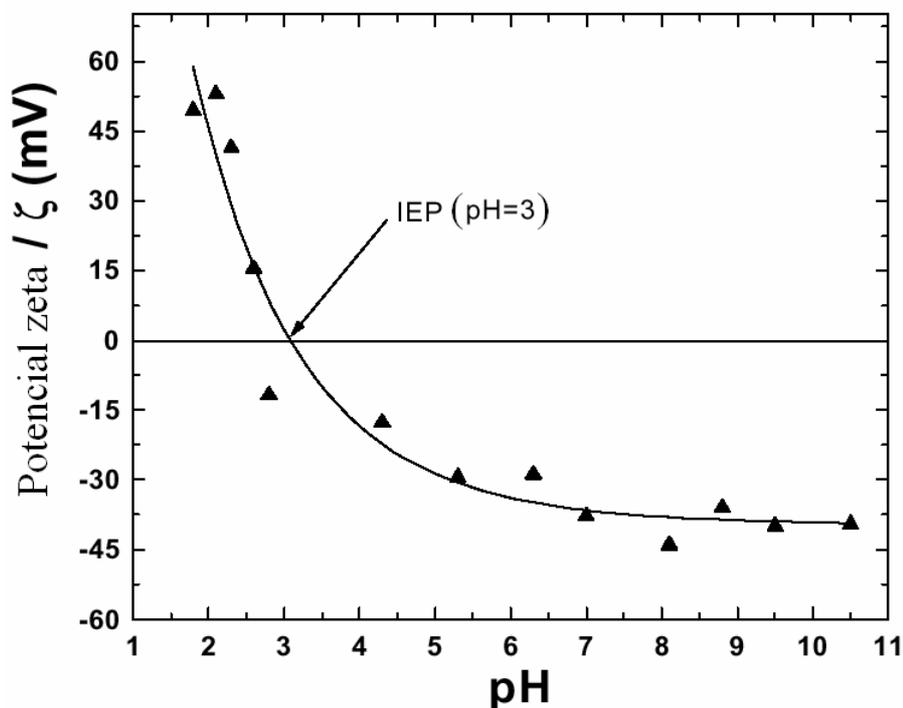


Figura 4.5 - Potencial zeta de suspensão coloidal de nanopartículas de SnO₂ em função do pH.

Uma vez que a carga superficial das partículas de SnO₂ é negativa, um surfactante catiônico foi escolhido para inibir o crescimento por coalescência orientada (Figura 4.6). O composto tetra-butil hidróxido de amônia (TBA) foi adicionado utilizando as seguintes razões TBA/Sn²⁺: 5/1; 10/1 e 20/1. O TBA foi adicionado simultaneamente à água na solução alcoólica de Sn²⁺, estando assim presente durante as reações e processos de nucleação e crescimento. Interessantemente, para as amostras com TBA, a adição de água não resultou em suspensões turvas, como observado nas sínteses sem adição de surfactante. Durante a reação de hidrólise do SnCl₂, o pH se mantém em aproximadamente 3, correspondente ao ponto isoelétrico. Assim, é esperado que ocorra aglomeração das partículas formadas na ausência de surfactantes. Com o processo de diálise e eliminação de íons cloreto, o pH da solução sobe para 8,5 e a suspensão fica límpida. A adição de TBA impede a aglomeração de nanopartículas devido ao impedimento estérico das moléculas adsorvidas. Por esse motivo, as suspensões sintetizadas com TBA não ficam turvas.

A Figura 4.7 mostra as curvas de emissão fotoluminescente para as amostras sintetizadas com e sem TBA. É possível observar que todas as amostras estão no regime de confinamento quântico. O uso de razões com maior teor de TBA levaram a curvas de fotoluminescência com maior deslocamento para o azul. A equação (28), relativa ao regime de confinamento fraco, foi utilizada para estimar os raios médios de partículas das amostras a partir das medidas de fotoluminescência. A Tabela 4.2 lista os valores estimados da energia da banda gap e dos raios médios calculados pelo modelo das massas efetivas, pela equação de Scherrer aplicada a padrões de difração de raios-X e por distribuições de partículas obtidas a partir de imagens de MET. É possível observar que há um bom acordo entre os raios médios calculados pelas várias técnicas. Além disso, observa-se que partículas menores são produzidas por meio da adição de maiores teores do surfactante na síntese. No entanto, é visível que a redução efetiva no tamanho de partícula com a adição de TBA não é linear. Assim, espera-se que exista uma concentração crítica onde aumentos na concentração de surfactantes não induzam reduções no tamanho das nanopartículas. O efeito da adição do TBA pode ser associado à formação de uma barreira para a coalescência entre partículas pela adsorção do surfactante sobre as nanopartículas.

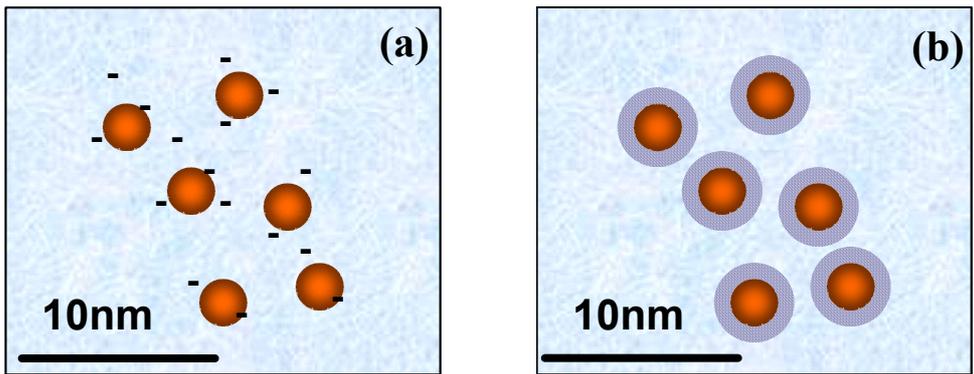


Figura 4.6 –Adição do surfactante TBAOH às nanopartículas de SnO₂ em suspensão: (a) partículas em suspensão com carga superficial negativa e (b) TBAOH adsorvido superficialmente, gerando uma barreira estérica.

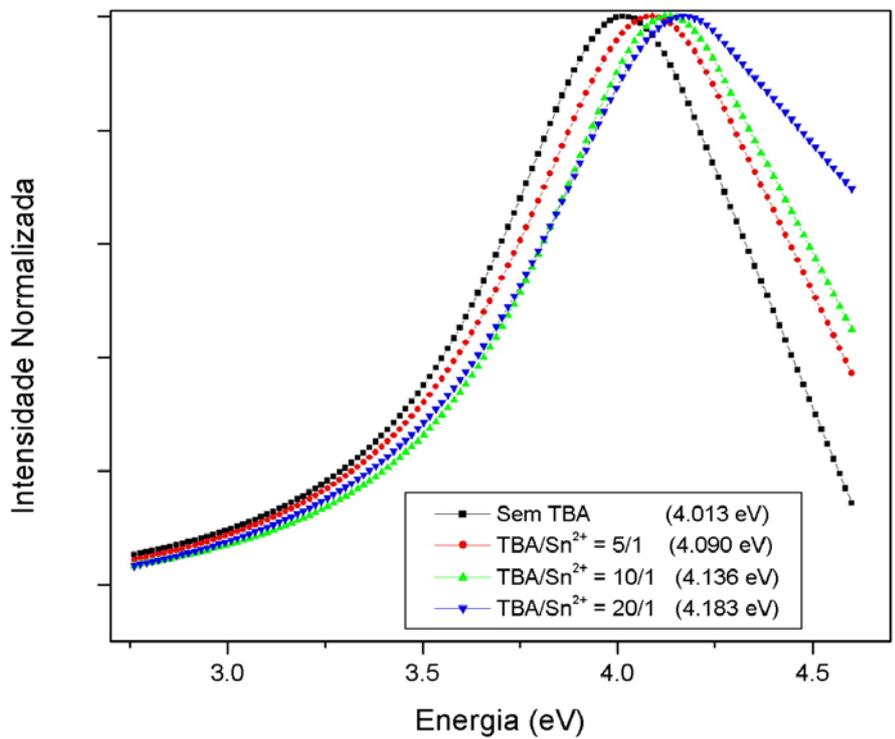


Figura 4.7 – Propriedades fotoluminescentes de amostras sintetizadas com e sem TBA.

Tabela 4.2 – Valores de raios médios de nanopartículas de SnO₂ calculados por diferentes técnicas e valor da energia da banda gap estimada por fotoluminescência.

Amostra	R _{DRX} (nm)	R _{MET} (nm)	R _(PL) (nm)	E _{gap} (eV)
Sem TBA	1,70	1,75	1,80	4,01
TBA (5/1)	1,40	1,50	1,70	4,09
TBA (10/1)	-	-	1,60	4,14
TBA (20/1)	-	-	1,50	4,18

A Figura 4.8 mostra algumas imagens de MET de alta resolução de amostras sintetizadas com e sem TBAOH. É possível observar nas amostras sem TBAOH que existe uma concentração de partículas com morfologias irregulares, o que é uma característica de crescimento por coalescência orientada. Além disso, nota-se que estas partículas aparentam serem formadas por outras de menor tamanho. Em alguns casos, defeitos nas regiões de coalescência podem ser observados [Figura 4.8 (b)]. Por outro lado, as amostras sintetizadas com TBAOH apresentam uma concentração muito menor de partículas coalescidas. Os resultados são fortes indícios de que o mecanismo de coalescência orientada é muito importante desde os estágios iniciais da síntese. Além disso, o uso de surfactantes parece ser uma alternativa razoável para controlar o crescimento por coalescência nesses estágios iniciais.

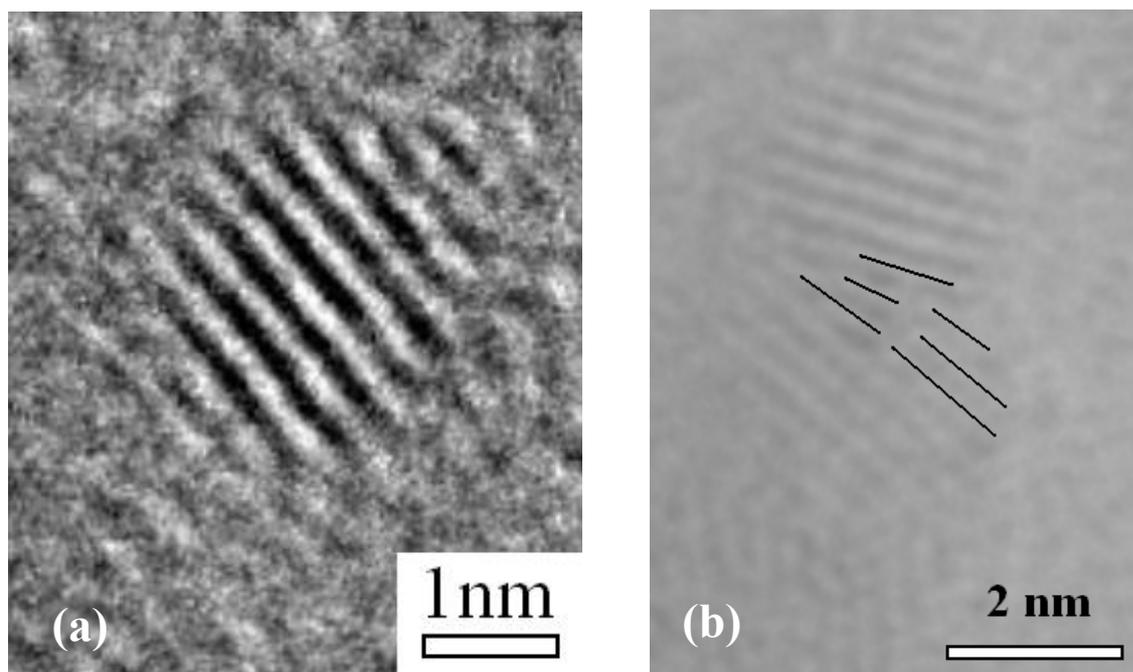


Figura 4.8 – Imagens de microscopia eletrônica de alta resolução de: (a) amostra sintetizada com adição de TBAOH (proporção 10/1) e (b) amostra sintetizada sem adição de surfactante, a 25°C. As linhas escuras indicam defeitos criados para acomodação da coalescência.

Partindo de suspensões coloidais preparadas sem adição de TBAOH, a influência do estado de aglomeração das nanopartículas no comportamento de crescimento foi estudada. Inicialmente as suspensões coloidais de SnO₂ apresentam um pH de aproximadamente 8,5. Ácido nítrico foi adicionado à suspensão inicial (com pH 8,5) de forma a obter amostras com pH's 7,1; 6,3; 5,0; 4,1; 3,5; 3,2; 3,0; 2,8; 2,55 e 1,5.

A Figura 4.9 mostra os efeitos observados pela variação do pH final das suspensões coloidais de SnO₂. É interessante notar que para condições de pH mais próximas do ponto isoelétrico, turvamentos praticamente imediatos puderam ser visualmente observados. Para evitar efeitos de aglomeração nas caracterizações ópticas, as suspensões foram redispersas, por meio da adição do surfactante TBAOH e por meio de agitação ultra-sônica. A Figura 4.9(a) mostra as curvas de medidas de fotoluminescência. É possível observar que a redução do pH das suspensões provocou um deslocamento das bandas de emissão para o vermelho. De acordo com o esperado para efeitos de confinamento quântico, esse resultado é um indicativo que a adição de ácido

nítrico provocou um crescimento das nanopartículas. A Figura 4.9(b) ilustra um gráfico do raio médio das partículas (calculado por meio dos dados de fotoluminescência e pelo modelo das massas efetivas) em função do pH das suspensões. É muito interessante notar que valores significativos de crescimento das nanopartículas somente puderam ser observados para pH's menores do que três, que é justamente o pH equivalente ao ponto isoelétrico das suspensões coloidais. Esses resultados mostram que existe uma relação entre o crescimento das nanopartículas e os efeitos de aglomeração.

Considera-se que, à temperatura ambiente, o crescimento de nanocristais de SnO₂ seja dominado pelo processo de coalescência orientada, devido à baixa solubilidade do óxido em álcool. Partículas em suspensão apresentam condições bastante favoráveis para o crescimento, devido ao alto grau de liberdade para movimentos de rotação e translação. O choque entre nanopartículas orientada deve levar a um crescimento por coalescência. Por outro lado, choques entre partículas não-orientadas não proporcionam crescimento. A aglomeração de nanopartículas pode favorecer o crescimento das mesmas por meio de duas diferentes formas: (1) a aglomeração leva inicialmente a um aumento considerável de choques, uma vez que gera a aproximação de um grande número de partículas e (2) após a formação de aglomerados, as partículas podem se reorientar entre si, de forma que uma vez que uma orientação cristalográfica similar é atingida, ocorre o crescimento. A Figura 4.10 ilustra imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, onde é possível verificar que as partículas de amostras com menor pH apresentam tamanhos médios maiores, além de morfologias irregulares e alongadas, características de crescimento por coalescência orientada.

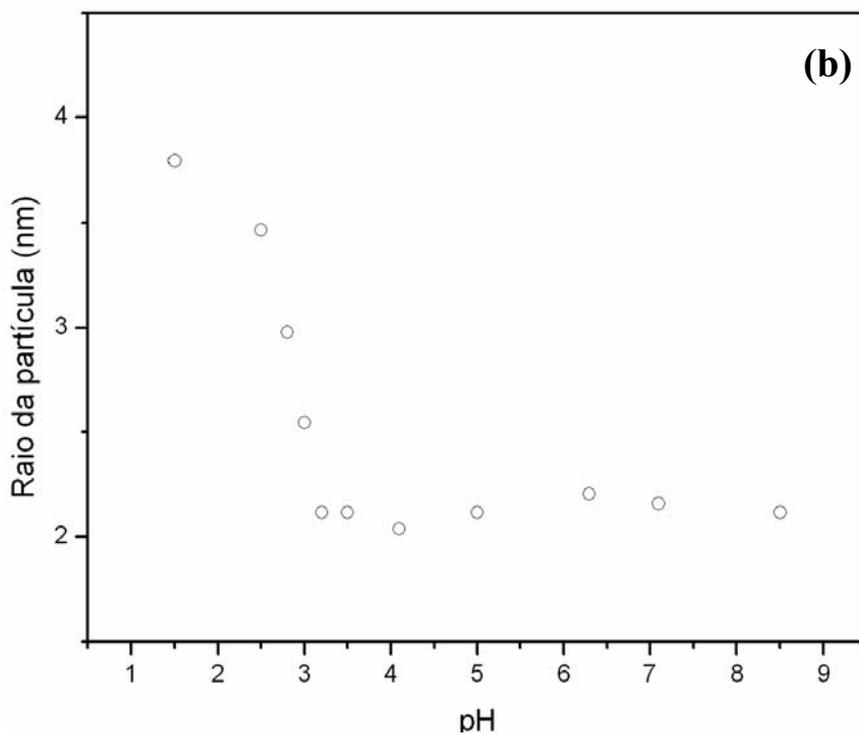
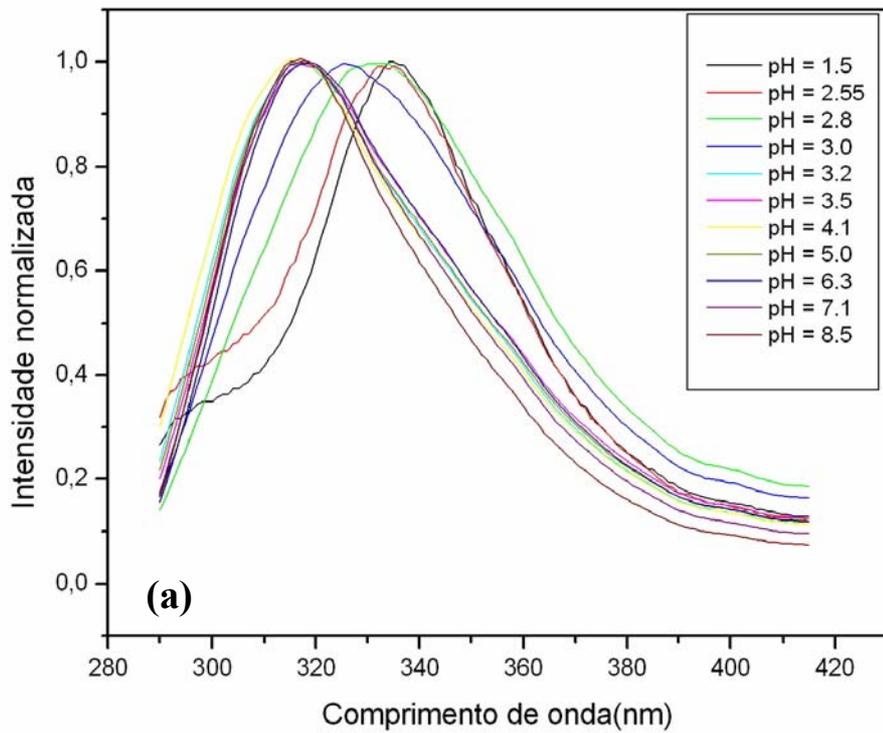


Figura 4.9 - Estudo da variação do pH final das suspensões coloidais nas características das mesmas: (a) medidas de fotoluminescência e (b) tamanho médio das partículas de SnO₂ em função do pH final das suspensões.

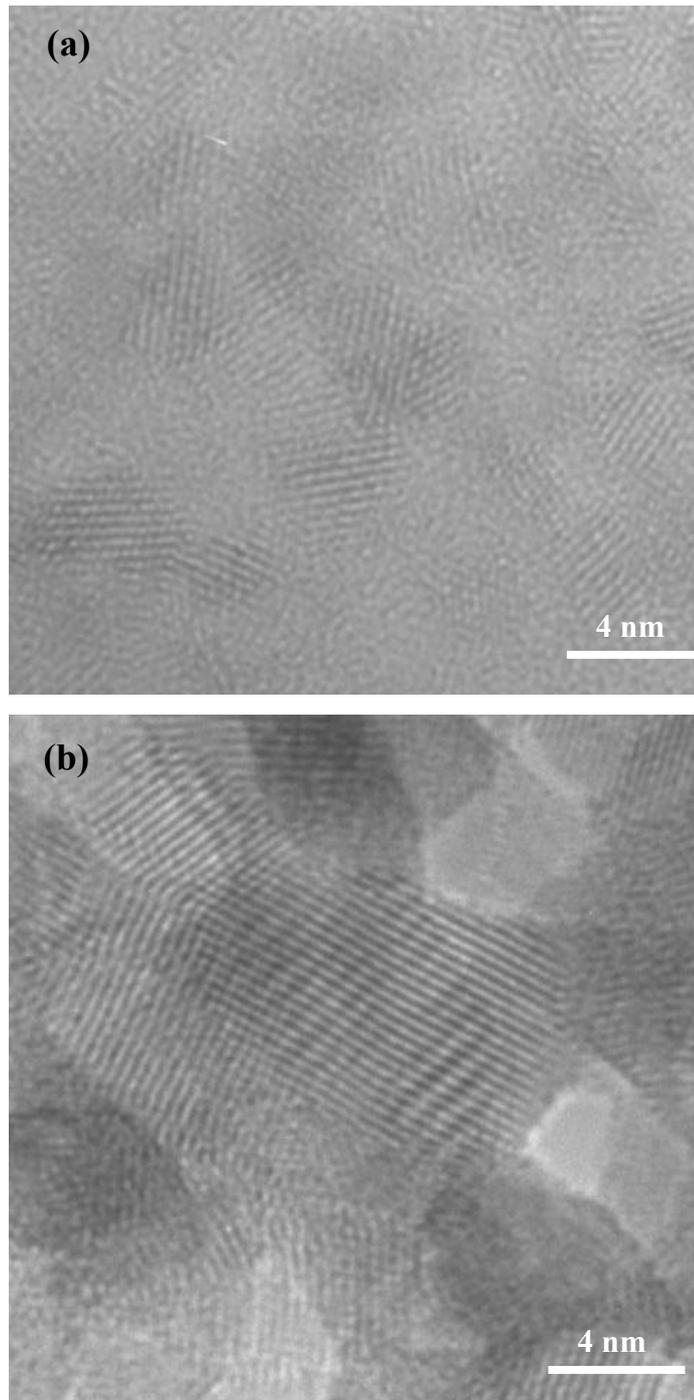


Figura 4.10 – Imagens de alta resolução obtidas por microscopia eletrônica de transmissão: (a) amostra inicial (pH de aproximadamente 8,5) e (b) amostra aglomerada (pH de aproximadamente 3,0).

4.3 Crescimento de nanopartículas induzido por tratamento hidrotermal

Um estudo sistemático do comportamento de crescimento de nanopartículas de SnO₂ foi realizado para elucidar os mecanismos atuantes nesse processo. Para tal, as suspensões coloidais de nanocristais de SnO₂ foram submetidas a diferentes condições de tratamentos hidrotermais, para acelerar os processos de crescimento. As amostras tratadas foram caracterizadas por espectroscopia óptica. As curvas de absorção óptica foram utilizadas para estimar a energia efetiva da banda gap das nanopartículas, e subseqüentemente o valor do raio médio das partículas, pela aplicação do modelo das massas efetivas [equação (28)]. A Figura 4.11 ilustra o deslocamento das curvas de absorção óptica de algumas suspensões coloidais de SnO₂ submetidas a tratamentos hidrotermais a 200°C. Os valores de E_g foram considerados equivalentes às energias do início da absorção óptica. Os raios médios calculados pelo modelo das massas efetivas foram utilizados para a obtenção de curvas cinéticas de crescimento (Figura 4.12). É importante lembrar que as amostras com tempos de tratamento zero correspondem, na realidade, às amostras de normalização. Ou seja, estas amostras foram submetidas apenas às curvas de aquecimento dos tratamentos hidrotermais.

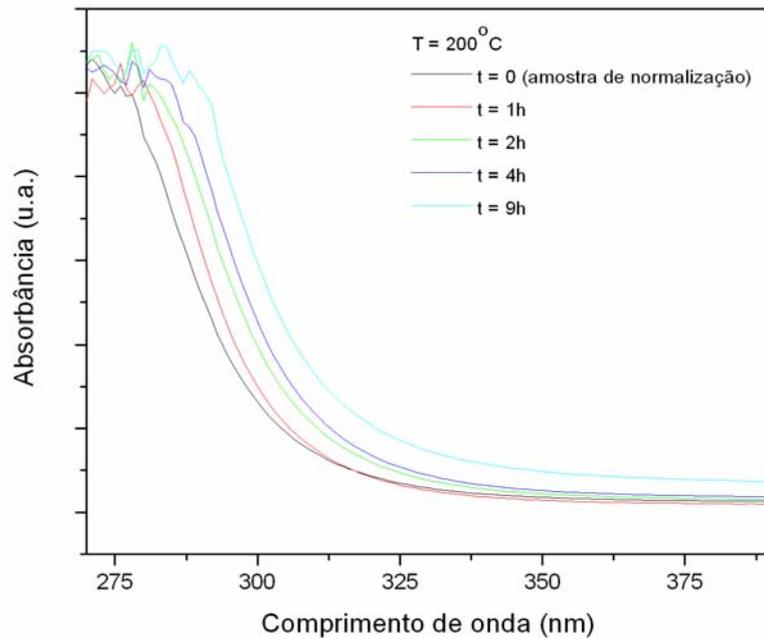


Figura 4.11 – Curvas de absorção óptica de suspensões coloidais de nanopartículas de SnO₂ submetidas a tratamentos hidrotermais a 200°C.

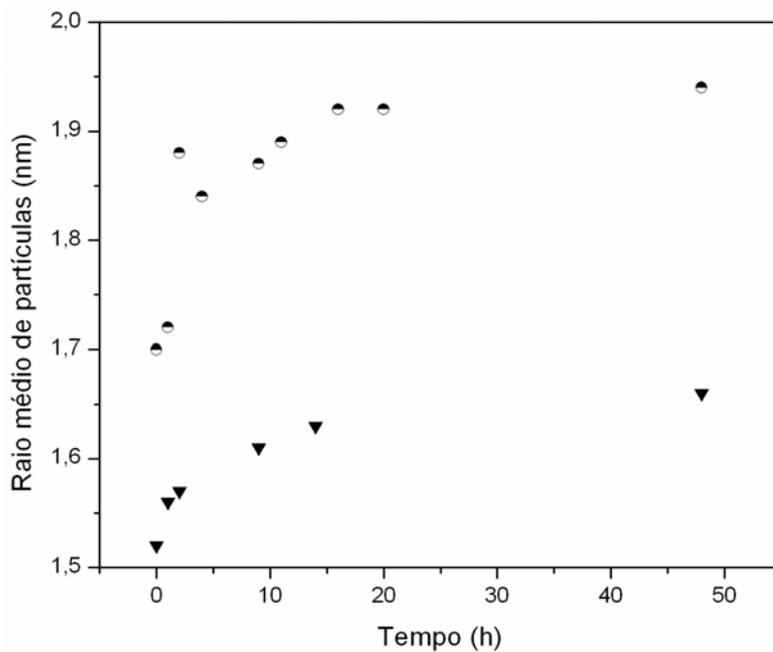


Figura 4.12 – Cinética de crescimento de nanopartículas submetidas a tratamentos hidrotermais. Os raios de partículas foram estimados por meio do modelo das massas efetivas e espectros de absorbância óptica.

Supõe-se que ambos mecanismos de crescimento de cristais (i.e. maturação de Ostwald e coalescência orientada) possam ser significantes para o sistema de nanopartículas de SnO₂ em suspensão. A Figura 4.13 mostra os dados utilizados na construção das curvas cinéticas, tratados na forma \bar{r}^3 em função do tempo. É possível observar que não existe uma relação linear entre esses parâmetros como seria esperado se o crescimento ocorresse somente pelo processo de maturação de Ostwald. Dessa forma, conclui-se que o crescimento das nanopartículas de SnO₂ não ocorre, ou não ocorre exclusivamente, por maturação de Ostwald. A princípio, os dados utilizados na Figura 4.12 não possibilitam que os mecanismos de crescimento sejam separados, uma vez que as suspensões são medidas como um todo. Caracterizações por meio de microscopia eletrônica são necessárias para que a evolução morfológica seja considerada.

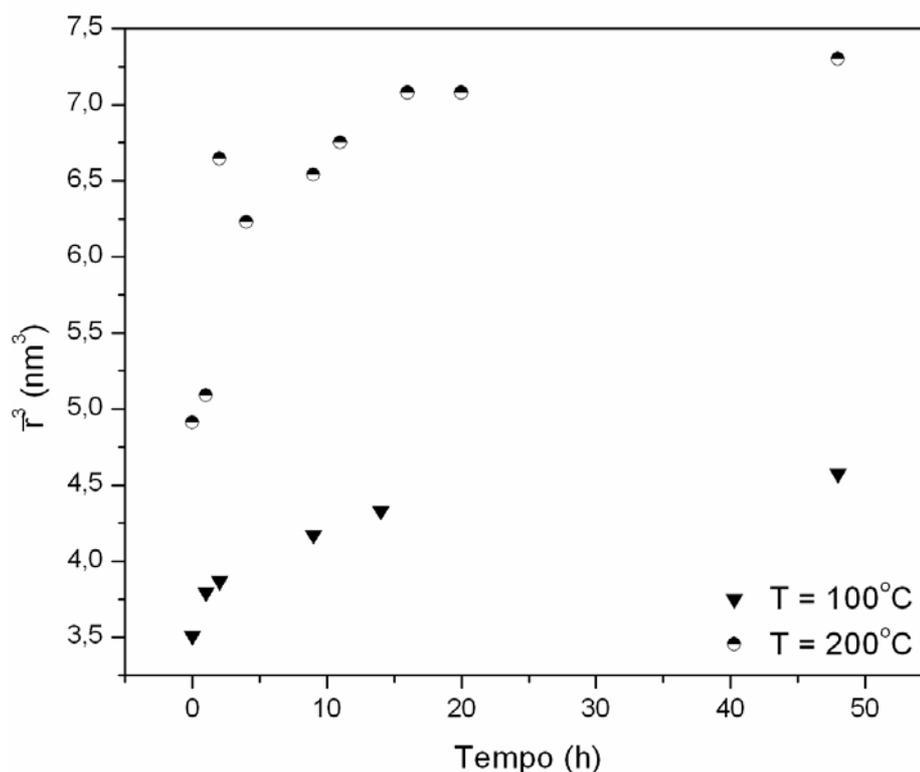


Figura 4.13 – Evolução temporal de \bar{r}^3 no crescimento de nanocristais de SnO₂ em suspensão, por meio de tratamentos hidrotermais.

Como foi possível observar no estudo de adição de surfactantes (ver seção 4.2), as suspensões coloidais sintetizadas a 25°C, com ou sem adição de TBAOH, apresentam nanopartículas com morfologia aproximadamente

esférica. As amostras sem adição de surfactante apresentaram algumas partículas coalescidas, o que é um indicativo de que o processo de coalescência é significativo à temperatura ambiente. A Figura 4.14 corresponde a imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de amostras submetidas a tratamentos hidrotermais. Uma visão geral da amostra de normalização para temperatura de 200°C pode ser observada na Figura 4.14 (a). Nanopartículas com morfologias irregulares são bastante freqüentes, sendo que estas aparentam serem formadas pela coalescência de partículas menores. Portanto, é possível concluir que o mecanismo de crescimento por coalescência orientada é atuante no sistema. Existem também, nas amostras tratadas hidrotermicamente, nanopartículas com morfologia aproximadamente esférica, que provavelmente não passaram por processos de coalescência. Por esse motivo, essas partículas foram denominadas primárias [Figura 4.14 (b)]. As Figuras 4.14 (c), (d) e (e) ilustram algumas partículas coalescidas formadas no decorrer dos tratamentos hidrotermais. É possível observar que o mecanismo de coalescência pode induzir a formação de cristais com morfologias bastante irregulares. Estes tipos de morfologia não poderiam ser obtidos se o processo de crescimento fosse dominado pelo mecanismo de maturação de Ostwald, uma vez que este é baseado na reprecipitação de íons sobre partículas já existentes. A partir das imagens de alta resolução, é possível estimar, em alguns casos, o número de partículas primárias que foram consumidas para formar uma partícula coalescida. Este parâmetro foi denominado “grau de coalescência” e está relacionado com o tamanho final das partículas.

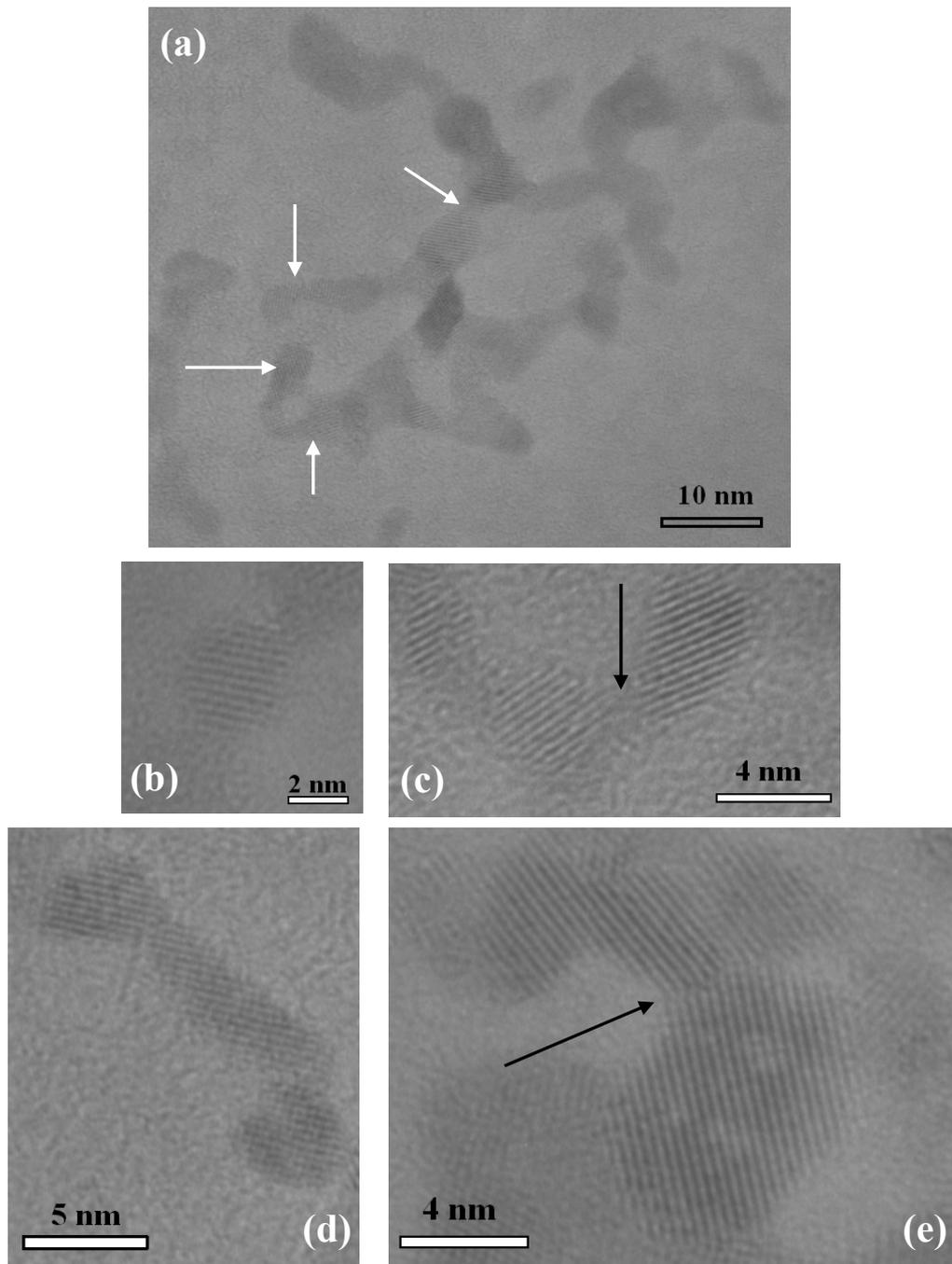


Figura 4.14 – Imagens de MET de alta resolução de nanopartículas submetidas a tratamentos hidrotermais: (a) Vista geral da amostra de normalização de 200°C, (b) partícula primária, (c), (d) e (e) partículas coalescidas com diferentes graus de coalescência. (Flechas brancas indicam partículas coalescidas, enquanto as flechas escuras indicam defeitos formados por coalescência orientada imperfeita).

A análise morfológica das nanopartículas indica que o mecanismo de coalescência orientada é importante para o processo de crescimento do óxido de estanho. No entanto, não pode ser descartada a possibilidade de que mecanismo de maturação de Ostwald ocorra simultaneamente. Para verificar essa hipótese, imagens de MET de alta resolução foram utilizadas para determinar os raios médios das partículas primárias, nas diversas amostras preparadas. É considerado que as nanopartículas primárias não passaram por eventos de coalescência e dessa forma apenas a maturação de Ostwald poderia proporcionar crescimento. A Figura 4.15 ilustra a evolução do raio médio das partículas primárias para diferentes condições de tratamentos hidrotermais. As barras indicam a largura das distribuições de tamanho de partículas.

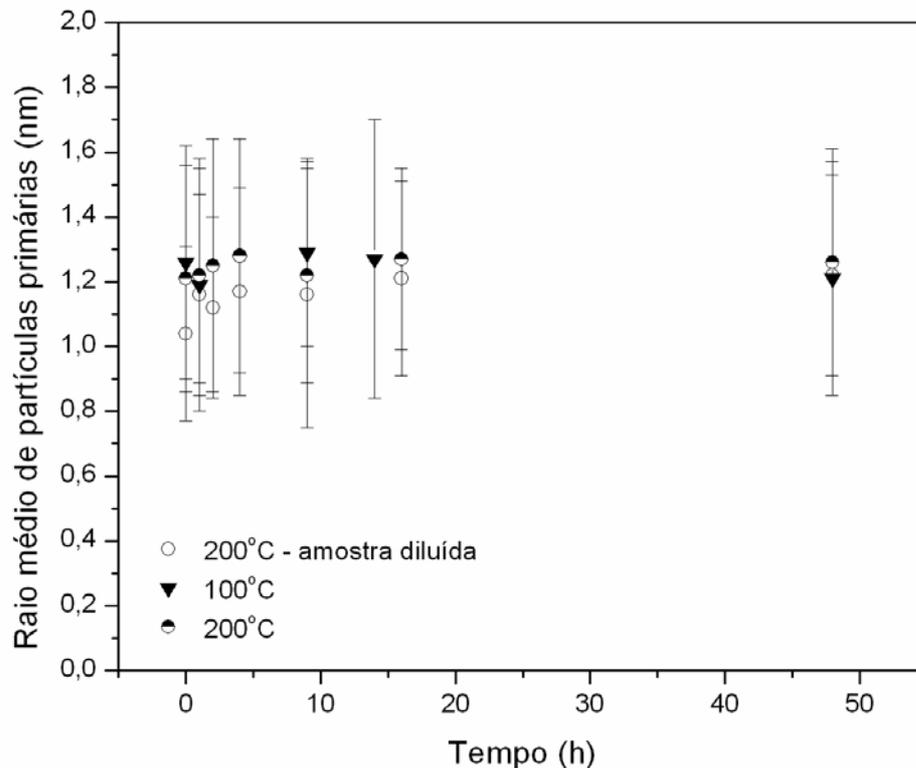


Figura 4.15 – Comportamento de crescimento de nanopartículas primárias em diferentes condições de tratamentos hidrotermais. Os raios médios e os desvios foram obtidos a partir de distribuições de tamanho de partículas calculadas por MET.

Os resultados obtidos no estudo do comportamento do tamanho das partículas primárias, em função do tempo e temperatura dos tratamentos

hidrotermais e da concentração da suspensão analisada, indicam que não houve variação significativa. Devido às distribuições relativamente largas das amostras, as pequenas flutuações nos valores médios dos raios das partículas não podem ser distinguidas do erro experimental. Assim, pode-se concluir que o crescimento pelo mecanismo de maturação de Ostwald é desprezível para as suspensões coloidais de SnO₂, mesmo em condições hidrotermais. O principal motivo da ausência desse mecanismo para o sistema estudado é a insolubilidade do óxido de estanho em água ou etanol.

Por último, o mecanismo de crescimento das nanopartículas foi estudado em relação à variação do grau de coalescência médio em função das condições de tratamento hidrotermal. O grau de coalescência médio (\bar{G}) de uma amostra pode ser definido por:

$$\bar{G} = \frac{\sum_g n_g g}{\sum_g n_g}, \quad (33)$$

onde n_g corresponde ao número de partículas com grau de coalescência g . Para essa investigação, foram analisadas imagens referentes às seguintes amostras: (a) suspensões tratadas a 100°C, (b) suspensões tratadas a 200°C, e (c) suspensões diluídas em etanol (relação volumétrica de suspensão/etanol equivalente a 1/4). A Figura 4.16 ilustra a evolução temporal do grau de coalescência médio para as amostras mencionadas.

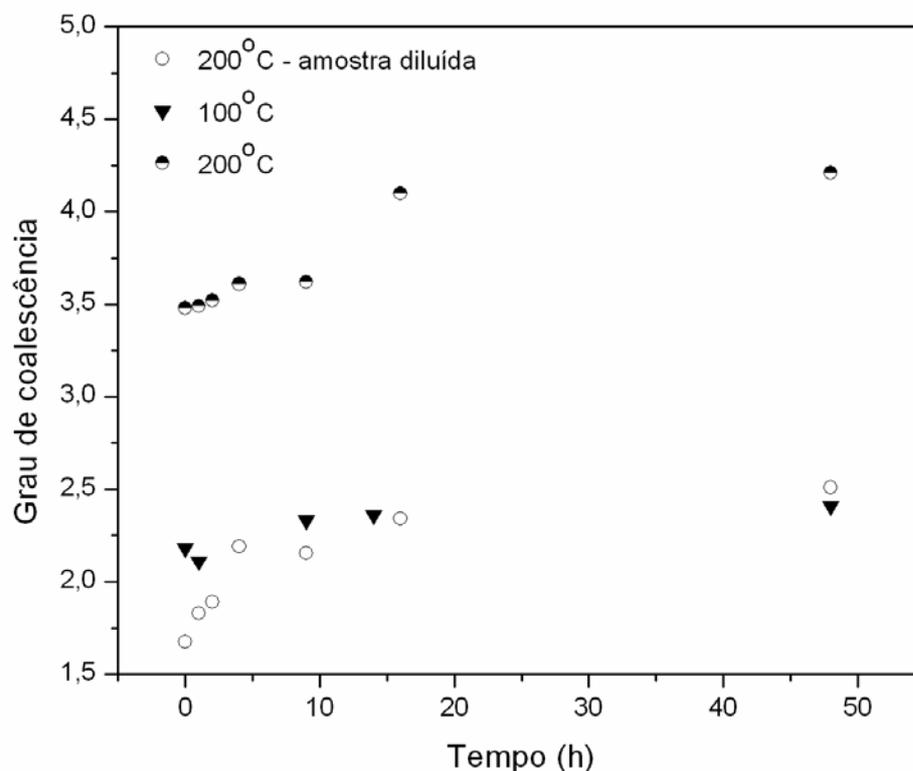


Figura 4.16 – Evolução do grau de coalescência das nanopartículas em função das condições de tratamento hidrotermal.

Os elevados valores de \bar{G} para $t = 0$ são provocados pelo crescimento decorrente da curva de aquecimento do autoclave. As amostras sintetizadas a 25°C, sem adição de TBAOH e sem tratamentos térmicos, apresentam um \bar{G} de aproximadamente 1,2. Para as suspensões de mesma concentração, é possível notar que o uso de maiores temperaturas de tratamento induz um grau de coalescência médio maior. Se as curvas \bar{G} vs. t forem ajustadas linearmente, observa-se que a taxa de crescimento do grau de coalescência (i.e. $d\bar{G}/dt$) é maior para as amostras tratadas a 200°C do que para as amostras tratadas a 100°C (valores de 0,016 h⁻¹ e 0,005 h⁻¹, respectivamente). Isso indica, que um maior número de eventos de coalescência deve ocorrer nos tratamentos de maior temperatura. Esse resultado pode ser compreendido se levarmos em consideração que o movimento das nanopartículas em suspensão é Browniano. A equação de Langevin (para colóides esféricos) [38] descreve o movimento Browniano e é dada por:

$$\frac{dv(t)}{dt} = -\frac{6\pi\eta av}{m}(t) + \frac{1}{m}F(t), \quad (34)$$

onde $v(t)$ é a velocidade das partículas, η é a viscosidade do meio líquido, a é o raio hidrodinâmico, m é a massa das partículas e $F(t)$ é uma força flutuante aleatória. A média do quadrado do deslocamento de uma partícula, que está relacionada à velocidade da mesma, pode ser calculada pela resolução da equação diferencial de Langevin, e é dada por:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{kT}{\pi\eta a} t, \quad (35)$$

onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Portanto, é esperado que o aumento na temperatura das suspensões proporcione um aumento na velocidade do movimento Browniano das partículas. Dessa forma, colisões entre partículas devem ocorrer em uma maior frequência, o que também aumenta o número de partículas que colidem de forma orientada e portanto crescem por coalescência.

Por outro lado, as suspensões diluídas submetidas a tratamentos hidrotermais a 200°C apresentaram inicialmente valores muito menores de \bar{G} . Porém, o valor de \bar{G} dessas amostras atingem valores similares aos das suspensões tratadas a 100°C após aproximadamente 14 h de tratamento. A diluição das suspensões faz com que o livre caminho médio entre choques aumente, sendo que assim espera-se uma redução na frequência de choques. Porém, a taxa $d\bar{G}/dt$ das amostras diluídas ainda é maior do que o apresentado pelas amostras tratadas a 100°C, pelos mesmos motivos descritos acima. É possível notar para todas amostras observadas que $d\bar{G}/dt$ diminui para maiores tempos de tratamento. Existem duas razões para esse efeito: (a) o crescimento das partículas leva a aumentos na massa, o que reduz a velocidade do movimento Browniano e (b) a morfologia irregular das partículas coalescidas dificulta a difusão das mesmas, uma vez que o raio efetivo hidrodinâmico aumenta.

Portanto, é possível concluir que o crescimento de nanopartículas de SnO₂ em suspensão é dominado pelo processo de coalescência orientada. O provável mecanismo atuante nas amostras estudadas é o choque entre partículas orientadas, devido ao movimento Browniano das mesmas. A diluição das suspensões e a redução na temperatura de tratamento reduzem a taxa de crescimento devido à redução na frequência de choques.

4.4 Observação *in situ* de coalescência orientada em sistema nanoestruturado

O crescimento de nanopartículas de SnO₂, induzido pela irradiação de um feixe de elétrons convergente com energia de 200 keV, foi observado *in situ* em um microscópio eletrônico de transmissão. Uma região da amostra composta por nanopartículas aglomeradas foi observada por imagens de MET de alta resolução [Figura 4.17 (a)]. É possível observar que o aglomerado é composto por um grande número de partículas bastante pequenas. A mesma região da amostra foi irradiada por um feixe de elétrons convergente. Após cinco minutos de irradiação, é perceptível que o tamanho médio das partículas aumentou [Figura 4.17 (b)]. Além disso, é possível observar que houve a formação de defeitos característicos de coalescência orientada imperfeita em certas partículas. A flecha escura indica uma partícula que apresenta uma macla (i.e. “*twin boundary*”). Após 15 minutos de irradiação do feixe, o tamanho médio de partículas aumentou bastante em relação à imagem inicial. É possível observar alguns defeitos (flecha escura demarca macla) e algumas partículas bastante alongadas [Figura 4.17 (c)].

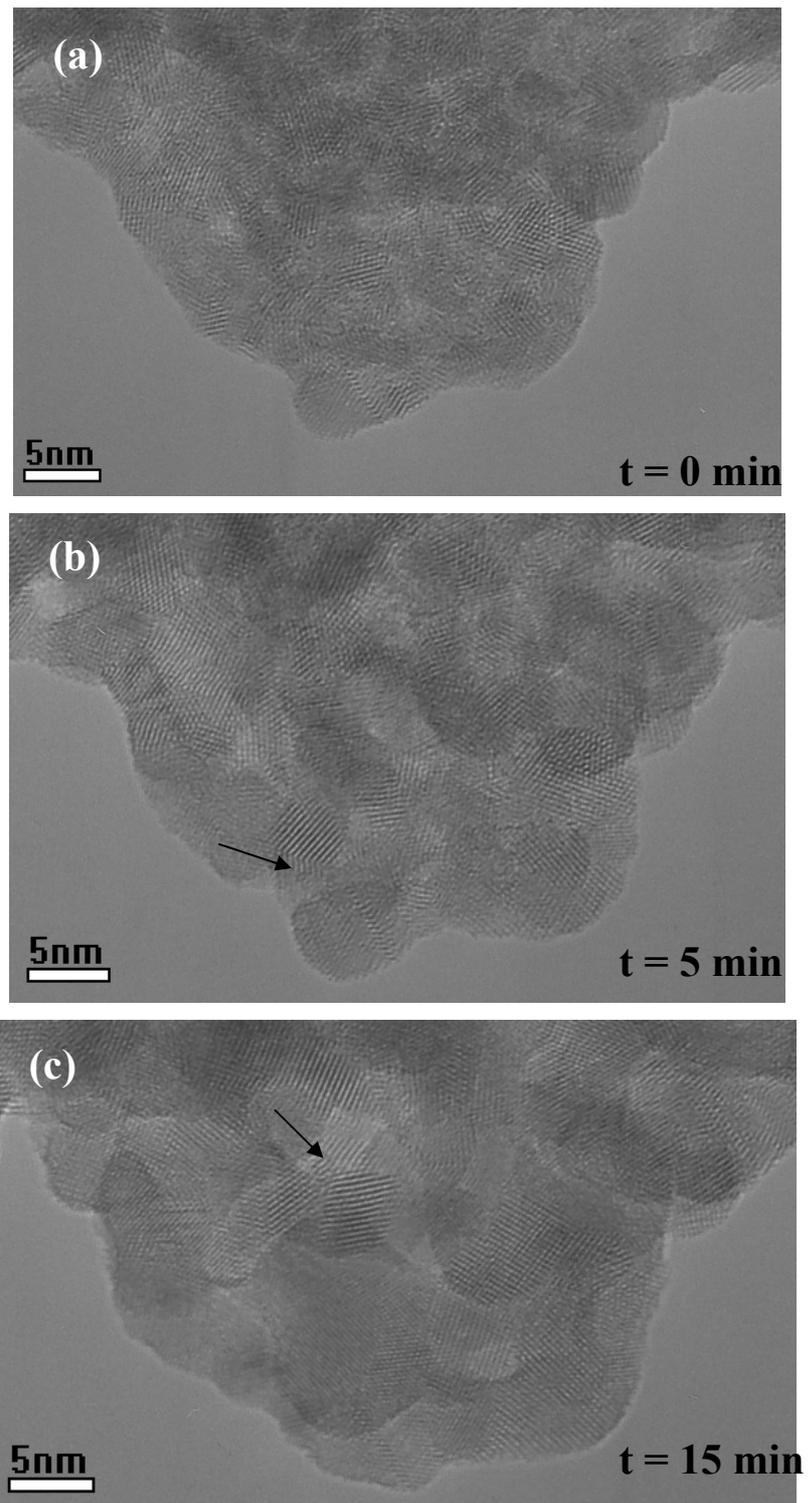


Figura 4.17 – Imagens de MET de alta resolução de aglomerado de nanopartículas de SnO_2 : evolução estrutural com tempo de irradiação de feixe de elétrons.

As mudanças morfológicas das partículas com a irradiação do feixe de elétrons, assim como a formação de defeitos lineares (e.g. maclas e discordâncias) são indícios de que o crescimento das nanopartículas ocorreu por um mecanismo de coalescência orientada. Como todos os processos de crescimento ocorrem no estado sólido, o mecanismo de coalescência provavelmente é induzido por rotações relativas das partículas dentro do aglomerado em direção a um alinhamento. Estes resultados estão de acordo com os obtidos nos trabalhos de D. Moldovan e H. Gleiter [52-55, 59-61]. É importante lembrar que o óxido de estanho não é um condutor eletrônico. Portanto, calor é dissipado pela irradiação do feixe de elétrons sobre as partículas. Aparentemente, a energia térmica dissipada é suficiente para promover a rotação e coalescência das partículas.

A morfologia das nanofitas de SnO₂ foi observada por meio da caracterização dessas estruturas separadamente por MET. Análise por meio de difração de elétrons mostrou que a nanofita em questão é monocristalina e corresponde à fase cassiterita do SnO₂. A Figura 4.18 mostra uma imagem de MET de alta resolução de uma nanofita. As nanofitas são ideais para uso como substrato de crescimento de nanopartículas. Em primeiro lugar existe uma vasta área superficial para que as partículas sejam depositadas. Além disso, o uso de um substrato de mesma composição química e estrutura cristalina evitam possíveis complicações devido a crescimento heteroepitaxial. É muito importante notar que as superfícies das nanofitas são bastante regulares. Os planos cristalinos dessa nanoestrutura podem ser observados na imagem de alta resolução. A distância interplanar medida por meio da imagem é de aproximadamente 3,3Å, o que corresponde à família de planos {100}.

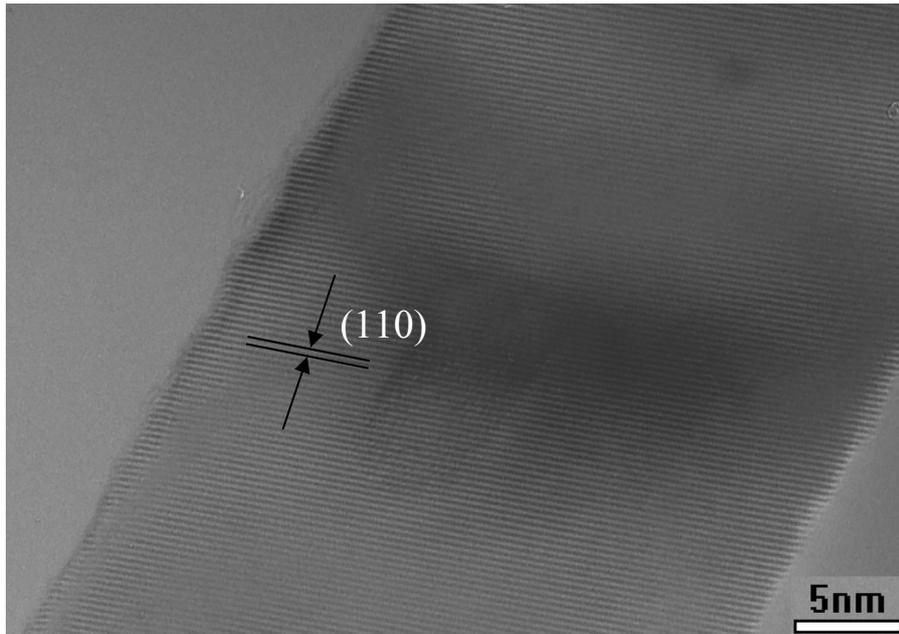


Figura 4.18 – Nanofita de óxido de estanho obtida por meio de processo de evaporação carbotérmica.

Uma amostra composta por nanofitas e nanopartículas de SnO_2 foi preparada para caracterização por MET. Foi possível observar que as nanopartículas de SnO_2 recobrem boa parte das nanofitas. A Figura 4.19 mostra em detalhe imagens de MET de alta resolução de uma região de interface entre as nanopartículas e a nanofita. A Figura 4.19 (a) mostra que as nanopartículas estão distribuídas aleatoriamente na superfície da nanofita. O detalhe mostra uma nanopartícula com diâmetro de aproximadamente 4 nm, em contato com a nanofita. Após 15 minutos de irradiação do feixe é possível observar que houve um crescimento epitaxial de cristais na superfície da nanofita, pela eliminação da superfície de contato (i.e. contorno de grão) [Figura 4.19 (b)]. A imagem no detalhe mostra claramente uma partícula coalescida na superfície do substrato.

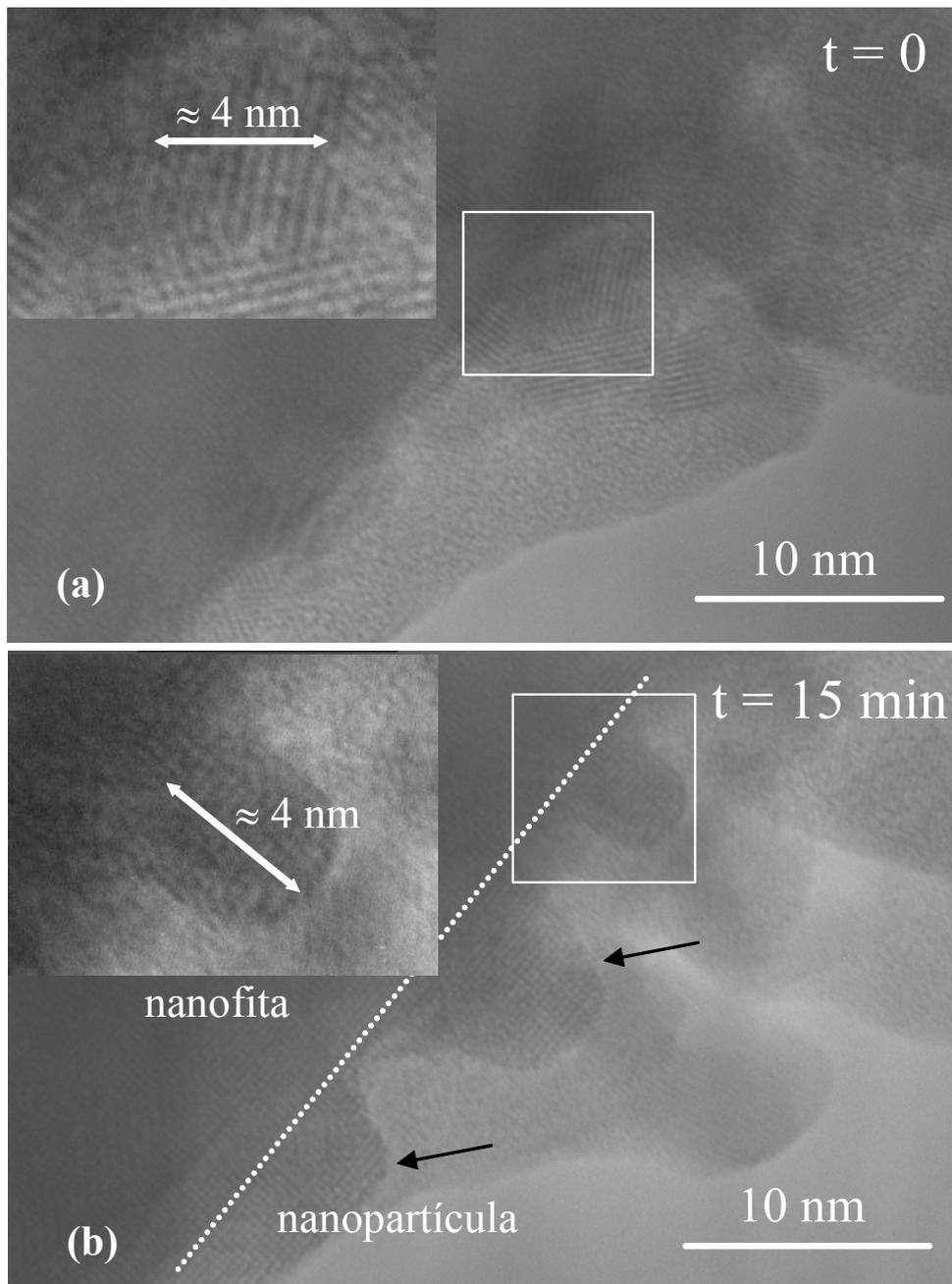


Figura 4.19 – Imagens de MET de alta resolução de região de interface entre nanopartículas de SnO₂ e nanofita de SnO₂: coalescência de nanopartículas.

O crescimento epitaxial de cristais sobre a superfície da nanofita pode ser atribuído à coalescência de certas nanopartículas induzida pela rotação das mesmas. Uma vez que a massa da nanofita é muito maior do que das nanopartículas, assume-se que o processo de realinhamento cristalográfico seja efetuado apenas por rotações das partículas. O resultados observados são bastante semelhantes com os obtidos nos trabalhos de H. Gleiter [52-55].

Nos trabalhos em questão, foi observado que a sinterização de esferas micrométricas sobre uma placa monocristalina promove a texturização dos padrões de difração de raios-X. Os autores atribuem essa texturização ao realinhamento por meio de rotações das esferas em relação à placa, em direção a configurações de contornos de grãos de baixa energia. Neste trabalho, a força-motriz seria a mesma, ou seja, a minimização da energia interfacial entre as partículas e a nanofita.

A Figura 4.20 ilustra uma outra região de interface entre a nanofita de SnO_2 e as nanopartículas. Neste caso, também é possível observar algumas partículas coalescidas. Além disso, é possível observar no detalhe a presença de uma discordância (flecha escura) na região de interface entre uma nanopartícula e a nanofita. Nota-se que esta nanopartícula apresenta um pequeno ângulo de inclinação em relação à nanofita, porém, a coalescência é acomodada pela formação da discordância. Este tipo de efeito é característico do mecanismo do coalescência orientada imperfeita, descrito por Lee Penn e Banfield [64]. Os resultados obtidos por meio destes experimentos são bastante interessantes no sentido de que confirmam que o processo de coalescência é significativo em um sistema cerâmico nanoestruturado. Além disso, demonstra a possibilidade do uso de nanopartículas como blocos de construção, por meio de processos de crescimento por coalescência.

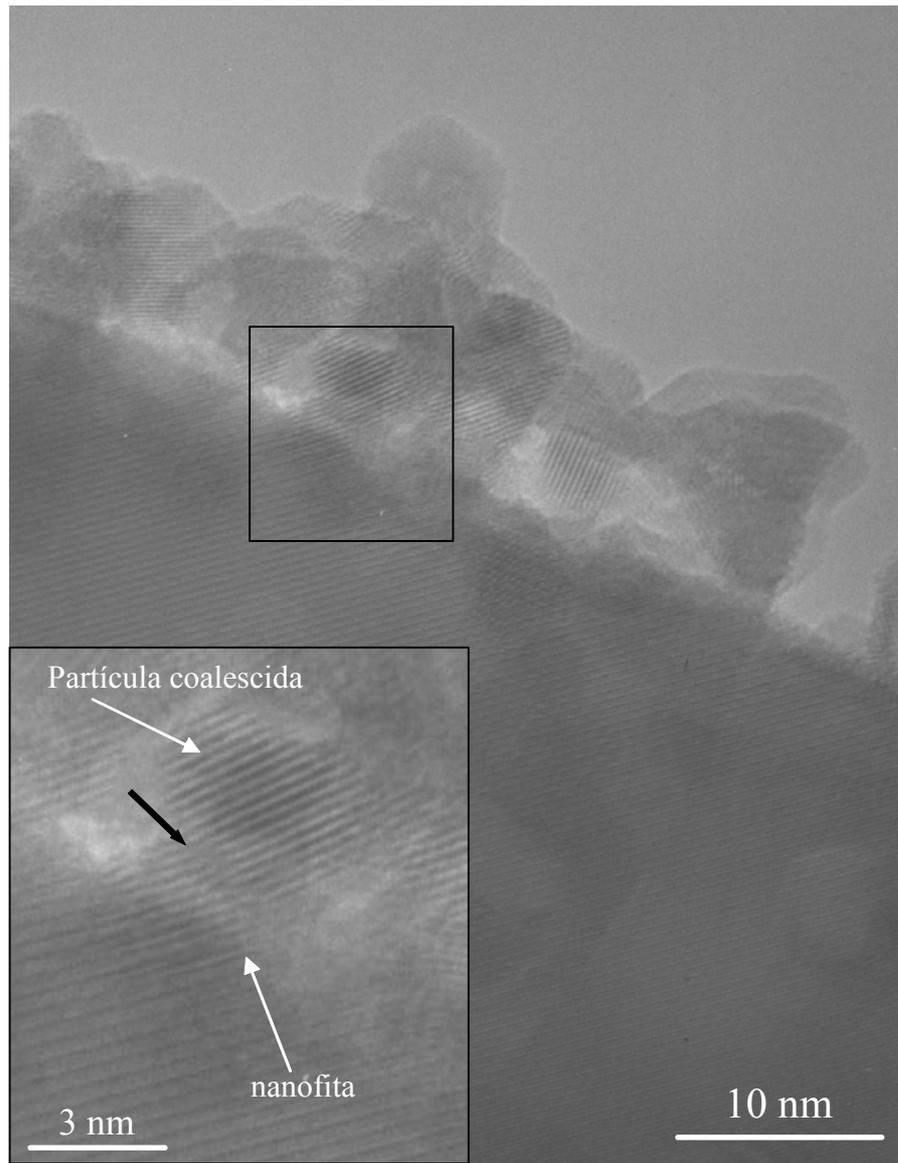


Figura 4.20 – Formação de discordância em região de interface de nanopartículas e nanofita de SnO₂ devido à coalescência orientada imperfeita.

Capítulo 5

Conclusões

Os estudos realizados neste trabalho foram bastante interessantes no sentido de elucidar os mecanismos de crescimento de nanopartículas de SnO₂. Devido à escassez de trabalhos relacionados ao crescimento de nanocristais de SnO₂ em suspensão, existe um grande interesse nos resultados obtidos no âmbito de obter maiores controles nos processos de obtenção de nanoestruturas de óxido de estanho a partir de métodos “*bottom-up*”.

Foi possível concluir que o mecanismo de maturação de Ostwald é desprezível para o crescimento das nanopartículas de SnO₂. Apesar de que a redução no tamanho de partículas proporciona aumentos na solubilidade dos materiais, o óxido de estanho apresenta valores extremamente baixos de solubilidade em água e em etanol, o que inviabiliza esse mecanismo de crescimento.

A partir dos estudos realizados em relação à adição de surfactantes, foi possível concluir que o crescimento por coalescência orientada é significativo mesmo à temperatura ambiente e nos estágios iniciais de síntese. No caso de suspensões estáveis (à temperatura ambiente), o provável mecanismo de crescimento corresponde a choque de partículas com orientação cristalográfica similar. O movimento das partículas provavelmente ocorre por meio de movimento Browniano. O estudo do efeito do estado de aglomeração no comportamento de crescimento mostrou que um outro mecanismo de coalescência pode ser bastante significativo. Neste caso, as partículas presentes nos aglomerados sofrem movimentos de rotação em direção a uma configuração de alinhamento mútuo onde ocorre a coalescência. Estes resultados estão de acordo com as observações feitas nos trabalhos de H. Gleiter e D. Moldovan.

O estudo do crescimento induzido por tratamentos hidrotermais confirmou que o mecanismo de maturação de Ostwald é insignificante para temperaturas de até 200°C. Análises morfológicas e o comportamento da evolução temporal do grau de coalescência médio mostraram que o

crescimento das nanopartículas em suspensão ocorre por coalescência orientada e provavelmente devido ao choque de partículas orientadas. Por outro lado, observações de crescimento *in situ* por meio de microscopia eletrônica de transmissão confirmaram a possibilidade de haver crescimento por coalescência em um sistema no estado sólido, por meio de rotações das partículas, em direção de configurações interfaciais de baixa energia.

Por último, foi possível concluir, por meio do estudo das propriedades ópticas do sistema, que as nanopartículas de SnO₂ apresentam emissões fotoluminescentes decorrentes do decaimento radiativo de *éxcitons* livres (i.e correspondentes a transições banda-banda). Esses resultados são interessantes por indicar a possibilidade de aplicar esse material em dispositivos opto-eletrônicos no futuro.

Capítulo 6

Sugestões para trabalhos futuros

Como mencionado nas discussões anteriores, o conhecimento dos mecanismos de crescimento de nanomateriais pode levar a um controle na obtenção de nanoestruturas dos mais diversos tipos de morfologias. Assim, seria de grande interesse estudos mais aprofundados quanto a possibilidade de obtenção de nanoestruturas assimétricas (e.g. nanobastonetes) a partir do crescimento ordenado das nanopartículas sintetizadas. Sabendo que o mecanismo predominante de crescimento é o de coalescência orientada, e que o processo de coalescência induzida por rotação relativa entre grãos é importante, supõe-se que a aglomeração de nanopartículas possa levar a crescimentos ordenados, uma vez que as condições de desalinhamento proporcionam um torque em direção a certas configurações de menor energia. Assim, um estudo de crescimento de nanopartículas de SnO_2 sob condições hidrotermais poderia ser feito, onde as suspensões estivessem perto do ponto isoelétrico. Dessa forma, as nanopartículas se encontrariam em estado aglomerado, e as configurações de alinhamento entre partículas de menores energias poderiam ser estimadas.

Um outro estudo de bastante interesse seria a tentativa de crescimento epitaxial por coalescência em sistemas nanoestruturados. O grande interesse para esse estudo seria a possibilidade de obtenção de complexos sistemas nanoestruturados orientados. As nanopartículas poderiam ser depositadas sobre substratos de estrutura cristalina similar, como a fase rutilo de TiO_2 . Estudos de crescimento *in situ*, como o descrito nesta dissertação, poderiam ser realizados pelo preparo de amostras para análise por microscopia eletrônica de transmissão.

Por último, em relação à rota de síntese utilizada neste trabalho, seria interessante realizar maiores investigações em variáveis de síntese. Por exemplo, a possibilidade de obtenção de nanopartículas dopadas, pelo uso de um procedimento similar ao descrito neste trabalho, poderia ser estudada. A adição de vários tipos de dopantes no SnO_2 (e.g. antimônio, manganês, flúor,

etc.) possibilita várias aplicações em potencial. Existe uma grande motivação para a obtenção de nanopartículas de SnO₂ dopadas com antimônio, uma vez que este material apresenta elevada condutividade elétrica.

Outro estudo de relevância seria a utilização de outros surfactantes durante a síntese das nanopartículas. Como foi possível observar nos trabalhos descritos anteriormente, surfactantes afetam diretamente os processos de crescimento das nanopartículas de SnO₂. No entanto, a adição de outros tipos de surfactantes pode levar a efeitos distintos. Este fato depende da forma como as moléculas do surfactante são adsorvidas sobre as partículas, o que afeta o crescimento. Uma otimização sobre esse aspecto pode levar a um controle preciso sobre a morfologia dos cristais sintetizados.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

1. PATZKE, G. R., KRUMEICH, F., NESPER, R.; Oxidic nanotubes and nanorods – anisotropic modules for a future nanotechnology. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 14, p. 2446-2461, 2002.
2. JINFANG, M., YABIN, H., WEIFANG, Z., ZULIANG, D., ZIQIANG, Z., GUANGTIAN, Z.; Photoluminescence in nanocrystalline BaTiO₃ and SrTiO₃. **Physics Letters A**, v. 205, n. 1, p. 72-76, 1995.
3. CHESTNOY, N., HARRIS, T. D., HULL, R., BRUS, L. E.; Luminescence and photophysics of CdS semiconductor clusters: the nature of the emitting electronic state, **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 15, p. 3393-3399, 1986.
4. ALIVISATOS, A. P.; Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 31, p. 13226-13239, 1996.
5. GOLDSTEIN, A. N., ECHER, C. M., ALIVISATOS, A. P., Melting in semiconductor nanocrystals. **Science**, v. 256, n. 5062, p. 1425-1427, 1992.
6. TOBERT, S. H., ALIVISATOS A. P., High pressure phase transitions in semiconductor nanocrystals. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 46, p. 595-626, 1995.
7. RUBIO, A., SÁNCHEZ-PORTAL, D., ARTACHO, E., ORDEJÓN, P., SOLER, J. M.; Electronic states in a finite carbon nanotube: a one-dimensional quantum box. **Physical Review Letters**, v. 82, n. 17, p. 3520-3523, 1999.
8. DE HEER, W. A., FRANK, S., UGARTE, D.; Fractional quantum conductance in gold nanowires. **Zeitschrift für Physik B**, v. 104, n. 3, p. 469-473, 1997.

9. GAO, P., WANG, Z. L.; Self-assembled nanowire-nanoribbon junction arrays ZnO. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 49, p. 12653-12658, 2002.
10. HYEON, T., CHUNG, Y., PARK, J., LEE, S. S., KIM, Y. W., PARK, B. H.; Synthesis of highly crystalline and monodisperse cobalt ferrite nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 27, p. 6831-6833, 2002.
11. CARROT, G., VALMALETTE, J. C., PLUMMER, C. J. G., SCHOLZ, S. M., DUTTA, J., HOFFMAN, H., HILBORN, J. G.; Gold nanoparticle synthesis in graft copolymer micelles. **Colloid Polymer Science**, v. 276, n. 10, p. 853-859, 1998.
12. BUKOWSKI, T. J., SIMMONS, J. H.; Quantum-dot research: current state and future prospects, **Critical Reviews in Solid State and Materials Science**, v. 27, n. 3-4, p. 119-142, 2002.
13. WU, X., ZOU, B., XU, J., YU, B., TANG, G., ZHANG, G., CHEN W.; Structural characterization and optical properties of nanometer-sized SnO₂ capped by stearic acid. **Nanostructured Materials**, v. 8, n. 2, p. 179-189, 1997.
14. CIRERA, A., VILÀ, A., CORNET, A., MORANTE, J. R.; Properties of nanocrystalline SnO₂ obtained by means of a microwave process. **Materials Science and Engineering C**, v. 15, n. 1-2, p. 203-205, 2001.
15. FRAIGI, L. B., LAMAS, D. G., WALSÖE DE RECA, N. E.; Comparison between two combustion routes for the synthesis of nanocrystalline SnO₂ powders. **Materials Letters**, v. 47, n. 4-5, p. 262-266, 2001.
16. WANG, C., HU, Y., QIAN, Y., ZHAO, G.; A novel method to prepare nanocrystalline SnO₂. **Nanostructured Materials**, v. 7, n. 4, p. 421-427, 1996.
17. DOBISZ, E. A., MARRIAN, C. R. K., SHIREY, L. M., ANCONA, M.; Thin silicon nitride films for reduction of linewidth and proximity effects in e-beam

lithography. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 10, n. 6, p. 3067-3071, 1992.

18. KOCH, C. C.; Top-down synthesis of nanostructured materials: mechanical and thermal processing methods. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 5, p. 91, 2003.

19. LEITE, E. R.; The Assembly of Nanocrystals From the Bottom-Up. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, p. 537-554, American Scientific Publishers, 2004.

20. ALIVISATOS, A. P.; Biomineralization: naturally aligned nanocrystals, **Science**, v. 289, n. 5480, p. 736-737, 2000.

21. PARK, J. H., OH, S. G., JO, B. W.; Fabrication of silver nanotubes using functionalized silica rods as templates. **Materials Chemistry and Physics**, v. 87, n. 2-3, p. 301-310, 2004.

22. BAE, S. Y., SEO, H. W., CHOI, H. C., PARK, J., PARK, J.; Heterostructures of ZnO nanorods with various one-dimensional nanostructures. **Journal of Physics and Chemistry B**, v. 108, n. 33, p. 12318-12326, 2004.

23. IJIMA, S.; Helical micro-tubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

24. DE JONGE, N., LAMY, Y., SCHOOTS, K., OOSTERKAMP, T. H.; High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube. **Nature**, v. 420, n. 6914, p. 393-395, 2002.

25. BALASUBRAMANIAN, K., FRIEDRICH, M. JIANG, C., FAN, Y., MEWS, A., BURGHARD, M., KERN, K.; Electrical transport and confocal Raman studies of electrochemically modified individual carbon nanotubes. **Advanced Materials**, v. 15, n. 18, p. 1515-1518, 2003.

26. APPENZELLER, J., KNOCH, J., DERYCKE, V., MARTEL, R., WIND, S., AVOURIS, PH.; Carbon nanotubes as Schottky barrier transistors. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 10, p. 106801, 2002.
27. PAN, Z. W., DAÍ, Z. R., WANG, Z. L.; Nanobelts of semiconducting oxides. **Science**, v. 291, n. 5510, p. 1947-1949, 1998.
28. DAÍ, Z. R., PAN, Z. W., WANG Z. L.; Ultra-long single crystalline nanoribbons of tin oxide. **Solid State Communications**, v. 118, n. 7, p. 351-354, 2001.
29. DAI, Z. R., GOLE, J. L., STOUT, J. D., WANG, Z. L.; Tin oxide nanowires, nanoribbons and nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 6, p. 1274-1279, 2002.
30. LEITE, E. R., GOMES, J. W., OLIVEIRA, M. M., LEE, E. J. H., LONGO, E., VARELA, J. A., PASKOCIMAS, C. A., BOSCHI, T. M., LANCIOTTI JR., F., PIZANI, P. S., SOARES JR., P. C.; Synthesis of SnO₂ nanoribbons by a carbothermal reduction process. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, n. 2, p. 125-128, 2002.
31. OHRING, M.; **The Materials Science of Thin Films**, 1^a edição, San Diego, Academic Press, 1992.
32. PECHINI, M. P.; Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. **U. S. Patent No. 3330697**, 1967.
33. DIÉGUEZ, A., ROMANO-RODRÍGUEZ, A., MORANTE, J. R., WEIMAR, U., SCHWEIZER-BERBERICH, M., GÖPEL, W.; Morphological analysis of nanocrystalline SnO₂ for gas sensor applications. **Sensors and Actuators B**, v. 31, n. 1-2, p. 1-8, 1996.

- 34.** KENNEDY, M. K., KRUIS, F. E., FISSAN, H., MEHTA, B. R., STAPPERT, S., DUMPICH, G.; Tailored nanoparticle films from monosized tin oxide nanocrystals: particle synthesis, film formation, and size-dependent gas-sensing properties. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 1, p. 551-560, 2003.
- 35.** LEITE, E. R., WEBER, I. T., LONGO, E., VARELA, J. A.; A new method to control particle size and distribution of SnO₂ nanoparticles for gas sensor applications. **Advanced Materials**, v. 12, n. 13, p. 965-968, 2000.
- 36.** BAHNEMANN, D. W., KORMANN, C., HOFFMANN, M. R.; Preparation and characterization of quantum size ZnO: a detailed spectroscopic study. **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 14, p. 3789-3798, 1987.
- 37.** SPANHEL, L., ANDERSON, M. A.; Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation and crystal growth in concentrated ZnO colloids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 8, p. 2826-2833, 1991.
- 38.** HARRIS, M. T., BYERS, C. H.; Effect of solvent on the homogeneous precipitation of titania by titanium ethoxide hydrolysis. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 103, n. 1, 49-64, 1988.
- 39.** OSKAM, G., NELLORE, A., LEE PENN, R., SEARSON, P. C.; The growth kinetics of TiO₂ nanoparticles from titanium (IV) alkoxide at high water/titanium ratio. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 8, p. 1734-1738, 2003.
- 40.** ZHANG, J., GAO, L.; Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 4-5, p. 1425-1430, 2004.
- 41.** NÜTZ, T., HAASE, M.; Wet-chemical synthesis of doped nanoparticles: optical properties of oxygen-deficient and antimony-doped colloidal SnO₂. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 35, p. 8430-8437, 2000.

42. LEITE, E. R., LEE, E. J. H., GIRALDI, T. R., PONTES, F. M., LONGO, E.; A simple and novel method to synthesize doped and undoped SnO₂ nanocrystals at room temperature. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology** (*em publicação*).
43. CHIANG, Y. M., BIRNIE, D. P., KINGERY, W. D.; **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**, 1^a edição, p. 388-391, Nova Iorque, John Wiley and Sons Inc., 1997.
44. LIFSHITZ, J. M., SLYOZOV, V. V.; The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 19, n. 1-2, p. 35-50, 1961.
45. GREENWOOD, G. W.; The growth of dispersed precipitates in solutions. **Acta Metallurgica**, v. 4, n. 3, p. 243-248, 1956.
46. WONG, E. M., BONEVICH, J. E., SEARSON, P. C.; Growth kinetics of nanocrystalline ZnO particles from colloidal suspensions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 40, p. 7770-7775, 1998.
47. HU, Z., OSKAM, G., SEARSON, P. C.; Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 2, p. 454-460, 2003.
48. HU, Z., OSKAM, G., LEE PENN, R., PESIKA, N., SEARSON, P. C.; The influence of anion on the coarsening kinetics of ZnO nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 14, p. 3124-3130, 2003.
49. BRUS, L.; Electronic wave functions in semiconducting clusters: experiment and theory. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 12, p. 2555-2560, 1986.
50. LEITE, E. R., GIRALDI, T. R., PONTES, F. M., LONGO, E., BELTRÁN, A., ANDRÉS, J.; Crystal growth in colloidal tin oxide nanocrystals induced by

coalescence at room temperature. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 8, p. 1566-1568, 2003.

51. LEE PENN, R., OSKAM, G., STRATHMANN, T. J., SEARSON, P. C., STONE, A. T., VELEN, D. R.; Epitaxial assembly in aged colloids. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 11, p. 2177-2182, 2001.

52. HERMANN, G., GLEITER, H., BÄRO, G.; Investigation of low energy grain boundaries in metals by a sintering technique. **Acta Metallurgica**, v. 24, n. 4, p. 353-359, 1976.

53. SAUTTER, H., GLEITER, H., BÄRO G.; The effect of solute atoms on the energy and structure of grain boundaries. **Acta Metallurgica**, v. 25, n. 4, p. 467-473, 1977.

54. KUHN H., BAERÖ G. E GLEITER H.; On the energy-misorientation relationship of grain boundaries. **Acta Metallurgica**, v. 27, n. 6, p. 959-963, 1979.

55. ERB, U., GLEITER, H.; The effect of temperature on the energy and structure of grain boundaries. **Scripta Metallurgica**, v. 13, n. 1, p. 61-64, 1979.

56. KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R.; **Introduction to Ceramics**, 2^a edição, Nova Iorque, John Wiley and Sons, 1975.

57. RANDLE, V.; Grain boundary plane reorientation in copper. **Philosophical Magazine A**, v. 79, n. 2, p. 305-316, 1999.

58. YAMASAKI, T., DEMIZU, Y., OGINO, Y., Grain rotation during grain growth of polycrystalline aluminium. **Materials Science Forum**, v. 204-206, p. 461-466, 1996.

59. HASLAM, A. J., MOLDOVAN, D., PHILLPOT, S. R., WOLF, D., GLEITER, H.; Combined atomistic and mesoscale simulation of grain growth in

nanocrystalline thin films. **Computational Materials Science**, v. 23, n. 1-4, p. 15-32, 2002.

60. MOLDOVAN, D., WOLF, D., PHILLPOT, S. R.; Theory of diffusion-accommodated grain rotation in columnar polycrystalline microstructures. **Acta Materialia**, v. 49, n. 17, p. 3521-3532, 2001.

61. MOLDOVAN, D., YAMAKOV, V., WOLF, D., PHILLPOT, S. R.; Scaling behavior of grain-rotation-induced grain growth. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 20, p. 206101-1, 2002.

62. ZHU, H., AVERBACK, R. S.; Sintering processes of two nanoparticles: a study by molecular-dynamics simulations. **Philosophical Magazine Letters**, v. 73, n. 1, p. 27-33, 1996.

63. ZHANG, H., BANFIELD, J. F.; Aggregation, coarsening, and phase transformation in ZnS nanoparticles studied by molecular dynamics simulations. **Nano Letters**, v. 4, n. 4, p. 713-718, 2004.

64. LEE PENN, R., BANFIELD, J. F.; Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals. **Science**, v. 281, n. 5379, p. 969-971, 1998.

65. HUANG, F., ZHANG, H., BANFIELD, J. F.; Two-stage crystal-growth kinetics observed during hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS. **Nano Letters**, v. 3, n. 3, p. 373-378, 2003.

66. HUANG, F., ZHANG, H., BANFIELD, J. F.; The role of oriented attachment crystal growth in hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 38, p. 10470-10475, 2003.

67. SHEN, P., LEE, W. H.; (111)-specific coalescence twinning and martensitic transformation of tetragonal ZrO₂ condensates. **Nano Letters**, v. 1, n. 12, p. 707-711, 2001.

68. TSAI, M. H., CHEN, S. Y, SHEN, P.; Imperfect oriented attachment: accretion and defect generation of nanosize rutile condensates. **Nano Letters**, v. 4, n. 7, p. 1197-1201, 2004.

69. LEE PENN, R.; Kinetics of oriented aggregation. **Journal of Physical Chemistry B** (*em publicação*).

70. GAPONENKO, S. V.; **Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals**, cap. 1-2, Cambridge University Press, 1998.

71. LEVINE, I. N.; **Quantum Chemistry**, cap. 1,2 e 6, 2^a edição, Boston, Allyn and Bacon Inc., 1974.

72. GU, F., WANG, S. F., SONG, C. F., LÜ, M. K., QI, Y. X., ZHOU, G. J., XU, D., YUAN, D. R.; Synthesis and luminescence properties of SnO₂ nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, v. 372, n. 3-4, p. 451-454, 2003.

73. CHIODINI, N., PALEARI, A., DIMARTINO, D., SPINOLO, G.; SnO₂ nanocrystals in SiO₂: a wide band-gap quantum-dot system. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 9, p. 1702-1704, 2002.

74. AGEKIAN, V. F., STEPANOV, YU. A.; Exciton luminescence emitted by tin dioxide crystals. **Soviet Physics - Solid State**, v. 34, p. 266, 1992.

75. ATKINS, P. W.; **Physical Chemistry**, p. 709-711, 4^a edição, Oxford, Oxford University Press, 1994.

76. CULLITY, B. D.; **Elements of X-Ray Diffraction**, Addison-Wesley, 1956.

77. WILLIAMS, D. B., CARTER, C. B., **Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science**, v. 1, 1^a edição, Nova Iorque, Plenum Press, 1996.

78. BUTTON, K. J., FONSTAD, C. G., DREYBRODT, W.; Determination of the electron masses in stannic oxide by submillimeter cyclotron resonance. **Physical Review B**, v. 4, n. 12, p. 4539-4542, 1971.