

Cercetarea proprietăților oxidului de staniu obținut prin oxidarea termică

Vasilii Crețu, Vasile Postica, Railean Sergiu, Oleg Lupan
Universitatea Tehnică a Moldovei
vasilii.cretu@yahoo.com

Abstract — Peliculele nanostructurate de oxid de staniu au fost depuse prin metoda pulverizării în vid și tratamentul termic la temperatura de 600° C în aer. Proprietățile morfologice, structurale și vibraționale au fost investigate cu ajutorul tehnicilor SEM, XRD și micro Raman. A fost detectată structura cristalină mixtă de Sn₃O₄, SnO₂, SnO în formă de nanoparticule.

Cuvinte cheie: SnO, SnO₂, Sn₃O₄, Nanostructuri, Oxizi.

I. INTRODUCERE

Deși sunt cunoscuți de peste 50 de ani, senzorii de gaze semiconductori pe bază de pelicule subțiri, la momentul actual sunt încă în deplină dezvoltare. Oxizii metalici sunt pe larg folosiți pentru detectarea gazelor nocive, explozibile, ușor inflamabile etc. Senzorii de gaze, bazați pe oxizii semiconductori, oferă așa avantaje precum: costul scăzut de producție, simplitatea structurii dispozitivului final, robustețea în aplicațiile practice și adaptabilitatea la o varietate largă de gaze oxidante și reducătoare.[1]

Astfel de structuri de senzori au un cost relativ redus și performanțe înalte la diferite tipuri de gaze investigate. Recent se remarcă o tendință în creștere de a utiliza materialele nanostructurate obținute, în mod special, pentru aplicații de senzori de gaze.[2]

Cele mai reprezentative materiale, SnO₂ și ZnO, care manifestă o conductibilitate electrică de n-tip, sunt pe larg cercetate și folosite pentru fabricarea senzorilor de gaze. Primul material utilizat industrial pentru obținerea senzorilor de gaze a fost dioxidul de staniu. Senzorii pe bază de dioxid de staniu au fost produși în masă și comercializați încă în anul 1968, dar conform analizei literaturii de specialitate nu există un studiu detaliat a tehnologiei de obținere a Sn₃O₄.

În lucrarea dată s-a studiat dependența structurii cristaline, morfologiei și a compoziției chimice a peliculelor de oxid de staniu față de diferite tipuri de tratare termică.

II. EXPERIMENT

În calitate de substrat a fost folosită sticla, care a fost curățată în soluție de HCl timp de 10 min, apoi clătită în apă deionizată, curățată în H₂SO₄ timp de 10 min, apoi clătită în apă deionizată, curățată în HNO₃ timp de 10 min și clătită în apă deionizată. Pelicula de staniu metalic a fost depusă pe suportul de sticlă prin tehnica pulverizării în vid, cu încălzirea anterioară a suportului până la 150°C. În final, s-a efectuat tratarea termică a peliculei de staniu metalic la diferite temperaturi și diferiți timpi. Pentru descriere, în articolul dat a fost cercetată proba supusă unui tratament termic la 600°C timp de o ora cu o marjă de creștere a

temperaturii de 5°C/min. Extragerea probei s-a efectuat la temperatura de 360°C cu marja de descreștere a temperaturii de 3°C/min.

Inițial pelicula are o culoare alb-metalică, iar după tratamentul termic pelicula devine semi-transparentă cu o culoare galben-metalic. Proba descrisă aici este una din primele la care se observă apariția vîrfurilor XRD ce ar determina formarea cristalelor de Sn₃O₄. Deoarece prelucrarea peliculei la aceeași temperatură cu viteza de creștere a temperaturii mai mare nu duce la formarea cristalelor de Sn₃O₄, presupunem că formarea cristalelor de Sn₃O₄ este determinată de viteza mică de creștere a temperaturii.

Studiul morfologic al probei de oxid de staniu au fost studiate cu ajutorul microscopului SEM VEGA TS 5130. Structurile sintetizate au fost caracterizate cu ajutorul a X-ray diffractometer cu sursă de iradiere din CuK α .

III. REZULTATE

3.1 Caracterizarea morfologică

După cum se observă din măsurările SEM (fig.1) pelicula este formată dintr-o mulțime de nanocristalite cu mărimea medie de 1 μ m. La rîndul său nanocristalitele la fel au o formă neregulată. Forma neregulată a peliculei și nanocristalitelor duce la creșterea raportului suprafață-volum, ceea ce este important pentru mărirea sensibilității peliculei obținute. La o scară mai mare (fig. 1.b.) se observă că suprafața nanocristalitelor este nanostructurată, ceea ce poate da rezultate mai bune la proprietățile senzoriale la gaz.

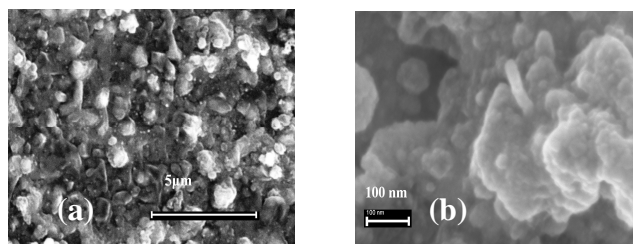


Fig 1. Imaginea SEM a peliculei nanostructurate a oxidului de staniu tratat în sobă la 600°C timp de 1 oră: (a) la scara de 5 μ m, (b) la scara de 100 nm

3.2 Caracterizarea structurală

Pentru caracterizarea structurală a fost folosită metoda XRD. Din figura 2 se observă că proba tratată la 600 °C, timp de o ora, posedă trei faze cristaline, nu a fost observat nici un vîrf ce corespunde Sn metallic, ceea ce demonstrează că pelicula a fost complet oxidată. Se urmăresc vîrfurile 2 θ cu valorile 16.36°, 21.72°, 30.6°, 32.92° ce corespund cristalelor de Sn₃O₄. Faza dominantă în peliculă îl prezintă Sn₃O₄ și vîrfuri mai minore de SnO, restul vîrfurilor reprezintă SnO₂. Creșterea preferențială a cristalelor este de-a lungul planurilor (101), iar creșterea direcționată a cristalelor este greu de realizat prin metoda dată, ceea ce ne sugerează mulțimea de vîrfuri detectate în măsurările XRD conform cartei PDF 041-1445. Cristalitele de tip SnO₂ corespund structurii tetragonale, iar cristalitele de Sn₃O₄ reprezintă o structură triclinică (cu constantele rețelei cristaline a=4,85Å, b=5,87Å și c=8,20Å). Au fost detectate vîrfurile ce aparțin planurilor cristalografice (110), (101), (200), (111), (211), (220), (002), (310) etc. Astfel putem presupune că materialul obținut este amplasat pe straturi formate din atomi de staniu de diferit tip de oxidare, SnO, Sn₃O₄, SnO₂. În mecanismul de creștere a structurii de Sn₃O₄, nanostructurile de SnO₂ pentru a deveni stabile, adăunează încă două straturi de SnO și apoi are loc creșterea unui nou strat de SnO₂. [3] În final se obține structura stabilă de Sn₃O₄. [3]

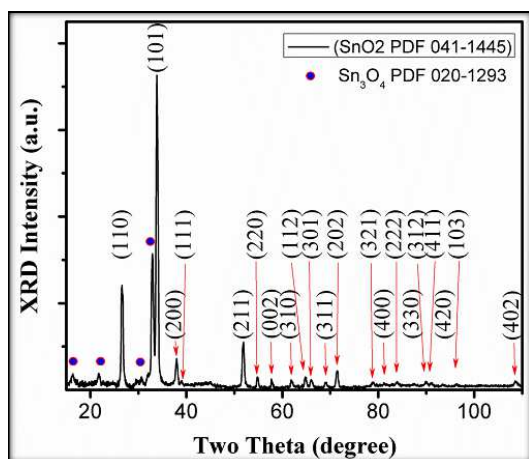


Fig. 2. Difractogramele XRD ale probelor de oxid de staniu

4 Dispersia micro-Raman

Spectrele Raman sunt sensibile la structura cristalină, defectele de structură și impuritățile materialului nanostructurat. Metoda dispersiei micro-Raman a fost utilizată pentru confirmarea formării nanocristalelor de Sn₃O₄. Conform rezultatelor măsurărilor micro-Raman, se observă mai multe moduri vibraționale ale rețelei cristaline ce corespund Sn₃O₄. Cele mai evidențiate sunt 138 cm⁻¹ și 171 cm⁻¹. Însă, se observă clar și o serie de vîrfuri care aparțin modurilor de SnO₂ și SnO. Astfel, cercetările micro-Raman completează și confirmă rezultatele obținute prin metoda XRD, în special, presupunerea stratificării oxidizilor de staniu obținuți. [3]

Astfel de structuri sunt în proces de cercetare a proprietăților lor senzoriale. La momentul actual materialul nanocristalin de Sn₃O₄ este un material extrem de important pentru cercetări optice. [4]

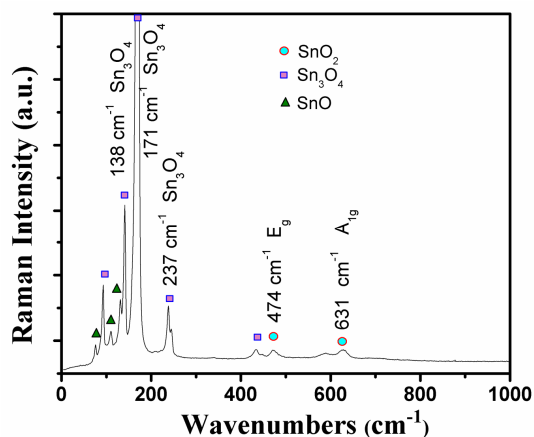


Fig. 3. Spectrul micro-Raman al probelor de oxid de staniu

VI. CONCLUZII

Prin metoda depunerii în vid și tratamentului termic au fost sintetizate pelicule de oxid de staniu, care conțin germeni de cristale de Sn₃O₄. Principala condiție de apariție a astfel de cristalite este marja de creștere a temperaturii de 5°C/ min. La ridicarea marjei de creștere a temperaturii se observă o calitate mai bună a cristalitelor de Sn₃O₄. Cercetarea SEM arată o peliculă nanostructurată formată din cristalite, care, la rîndul său, sunt de formă neregulată, ceea ce permite de a mări suprafața de interacțiune între material și gaz la utilizarea peliculei date în calitate de senzor de gaze, sau la mărirea suprafeței de interacțiune între suprafața cristalitelor de Sn₃O₄ și apă la utilizarea materialului în calitate de catalizator a reacției de obținere a hidrogenului. Cercetările micro-Raman confirmă formarea cristalitelor de Sn₃O₄.

MULȚUMIRI

Autorii mulțumesc în mod deosebit STCU și ASM pentru suportul financiar prin Proiectul 09_STCU_A/5833. De asemenea mulțumiri prof. dr. Lee Chow pentru colaborare

REFERINȚE

- [1] H. Kim, J. Lee "Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview" *Sensors and Actuators B* 192, 2014, p. 607-627.
- [2] I. M. Tiginyanu, O. Lupan, V. V. Ursaki, L. Chow, M. Enachi, "Nanostructures of Metal Oxides." *Comprehensive Semiconductor Science & Technology*, Chapter 3.11, pp. 396-479, 2011.
- [3] O. M. Berengue, R. A. Simon, A. J. Chiquito, C. J. Dalmaschio, E. R. Leite, H. A. Guerreiro, and F. E. G. Guimarães "Semiconducting Sn₃O₄ nanobelts: Growth and electronic structure" *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* pp. 107, 2010
- [4] Min Li, Ruiqin Tan, Rong Li, Weijie Song, Wei Xu, „Effects of pH on the microstructures and optical properties of Sn₃O₄ crystals prepared by hydrothermal method” M. Li et al. / *Ceramics International* 40 (2014) 11381–11385