



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Química Inorgânica

Tese de Doutorado

**Nanocompósitos e Nanoestruturas de
Semicondutores das Famílias II-VI e IV-VI**

Ricardo Romano

LQES - Laboratório de Química do Estado Sólido
Orientador: **Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves**

2007

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

R662n Romano, Ricardo.
Nanocompósitos e nanoestruturas de
semicondutores das famílias II-VI e IV-VI / Ricardo
Romano. -- Campinas, SP: [s.n], 2007.

Orientador: Oswaldo Luiz Alves.

Tese - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Nanocompósito. 2. Nanocristais. 3. Nanofios.
4. Semicondutores. I. Alves, Oswaldo Luiz.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

Título em inglês: Nanocomposites and nanostructures of II-VI and IV-VI
semiconductors

Palavras-chaves em inglês: Nanocomposite, Nanocrystals, Nanowires,
Semiconductors

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Oswaldo Luiz Alves (orientador), Ivo Milton Raimundo Junior (UNICAMP-IQ), Ricardo Aparício (UNICAMP-IQ), Adley Forti Rubira (UEM-Departamento de Química), Paulo Sérgio Santos (USP-Instituto de Química)

Data de defesa: 29/06/2007

*Dedico esta Tese a minha esposa Simone
e a minha filha Gabriela.*

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento desta Tese não teria sido possível sem a colaboração de muitos, dentre os quais gostaria de agradecer:

- ✓ Ao Prof. Oswaldo Luiz Alves pela oportunidade, motivação e orientação;
- ✓ A todos os colegas do LQES que durante todos estes anos proporcionaram um ótimo ambiente de trabalho, valiosas discussões e inúmeros momentos de diversão;
- ✓ Aos técnicos e funcionários do Instituto de Química da UNICAMP pela contribuição na aquisição de dados;
- ✓ À Dra. Carla Veríssimo pela obtenção das micrografias HRTEM.
- ✓ Ao Prof. Fábio César Gozzo, pelas obtenções e discussões dos espectros de massa, bem como ao laboratório Thomson de Espectrometria de Massas;
- ✓ Ao Dr. Carlos Leite, pelas obtenções das micrografias TEM;
- ✓ Ao Dr. Gustavo Azevedo, coordenador das Linhas XAFS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, pelas obtenções e discussões dos espectros XAS;
- ✓ A Dra. Cristiane Barbieri Rodella pela colaboração na obtenção e discussão dos espectros XAS;
- ✓ A Larrisa “Garça” Otubo, pelo auxílio na obtenção de micrografias SEM;
- ✓ Ao Wendel L. Moreira pela colaboração na síntese de nanocristais e obtenção de espectros ópticos.
- ✓ A CAPES, pelo financiamento desta Tese;

- ✓ Ao Instituto do Milênio de Materiais Complexos, pelo auxílio financeiro;
- ✓ Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular, do Instituto de Química da USP, pela oportunidade de utilização dos equipamentos Raman;
- ✓ Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelo uso das linhas XAFS1, SAXS1 e XPD, além do microscópio HRTEM;
- ✓ Ao grande amigo Odair, um dos futuros ilustres da ciência brasileira, pela sincera amizade.
- ✓ À minha mãe, Maria Inês, e ao meu pai, José Demétrio, por sempre me apoiarem;
- ✓ A minha filha, Gabriela, que apesar de “chegar” há pouco tempo, teve que ceder alguns momentos da companhia do papai para que este pudesse se dedicar à finalização desta Tese;
- ✓ A minha esposa Simone pelo amor, companheirismo, dedicação, incentivo e por me dar uma filha tão linda.

CURRICULUM VITAE

Dados Pessoais:

Endereço: Av. Embaixador Abelardo Bueno, 3000 - apto 404 - bloco 3

Barra da Tijuca - Rio de Janeiro - RJ

Nascimento: 15/09/1977

e-mail: rromano@petrobras.com.br; romano.ricardo@gmail.com

Nacionalidade: brasileira

Estado civil: casado

Formação Acadêmica:

Pós-Graduação

- **Doutorado**

Título: Nanocompósitos e nanoestruturas de semicondutores das famílias II-VI e IV-VI.

Área: Química Inorgânica

Local: Laboratório de Química do Estado Sólido - UNICAMP - Campinas - SP

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Período: jun/2001 – jun/2007

- **Mestrado em Química**

Título: Fosfatos ácidos de metais tetravalentes: intercalação de espécies orgânicas e potencialidades na preparação de nanocompósitos com polianilina e nylon-6.

Área: Química Inorgânica

Local: Laboratório de Química do Estado Sólido - UNICAMP - Campinas - SP

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Período: mar/1999 - mai/2001 -

Graduação

- **Bacharelado em Química**

Local: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Campinas - SP

Período: mar/1995 - dez/1998

Colégio Técnico em Química

Local: Escola Técnica Estadual “Conselheiro Antônio Prado” - Campinas - SP

Período: fev/1992 - dez/1994.

Atividades Profissionais:

- **Químico de Petróleo**

Local: CENPES/PETROBRAS

Início: mar/2006

Trabalhos Publicados:

1. R. Romano, O. L. Alves, “Semiconductor/porous silica glass nanocomposites via the single source precursor approach”, *Materials Research Bulletin*, v. 41, p. 376-386, 2006.
2. O. P. Ferreira, L. Otubo, R. Romano, O. L. Alves “One-dimensional Nanostructures from Layered Manganese Oxide” *Crystal Growth & Design*, v. 6, p. 601-606, 2006.
3. A. P. A. Moraes, R. Romano, A. G. Souza Filho, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho e O. L. Alves, “Vibrational spectra of α -Ge(HPO₄)₂·H₂O compound”, *Vibrational Spectroscopy*, v. 40, n. 2, p. 209-212, 2006.

4. I.O. Mazali, R. Romano, O.L. Alves, “Integrated chemical systems built using nanoporous glass/ceramics as nanoreactors”, *Thin Solid Films*, v. 495, p. 64-67, 2006.
5. R. Romano, O. L. Alves “Fibrous cerium (IV) acid phosphate host of weak and strong Lewis bases” *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, v. 51, p. 211-217, 2005.
6. R. Romano, A. I. Ruiz e O. L. Alves, “Multiple-step preparation and physicochemical characterization of crystalline α -germanium hydrogenphosphate” *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, n. 6, p. 1520-1528, 2004.
7. R. Romano, “Estruturas e modelos de ligação química para semicondutores III-V e II-VI”, publicação digital encontrada na URL: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_monografias_ricardo_semicondutores.pdf

Patentes depositadas:

1. R. Romano e O.L. Alves, “Produção de α -hidrogenofosfato de germânio de alta pureza e alta cristalinidade”. PI 206125-2, 06.11.02
2. R. Romano e O.L. Alves, “Processo de produção de nanocompósito organo-inorgânico pela intercalação de nylon-6 em alfa-hidrogenofosfato de germânio e nanocompósito organo-inorgânico assim obtido” Protocolo n. 1.774, 12.04.04

Congressos:

1. O.L. Alves, I.O. Mazali, R. Romano, “Integrated chemical systems built using nanoporous glass/ceramics as nanoreactors”, *European Materials Research Society – Spring Meeting 2005*, Strasbourg, França, 2005.
2. R. Romano, O.L. Alves, “Controle de forma mediado por solvente: estrelas de PbS”, *XXVIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas-MG, 2005.

3. R. Romano e O.L. Alves, “Agregados de dietil-ditiocarbamatos de Cd e Pb(II) caracterizados por espectroscopia UV-Vis e espectrometria de massas”, XXVI Congresso Latinoamericano de Química, Salvador-BA, 2004
4. R. Romano e O.L. Alves, “Agregados de dietil-ditiocarbamatos de Cd e Pb(II) caracterizados por espectroscopia UV-Vis e espectrometria de massas”, XXVII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador-BA, 2004
5. R. Romano e O.L. Alves, “Nanocomposites involving transparent porous glass and cadmium sulfide”, II Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Rio de Janeiro-RJ, 2003
6. R. Romano, O.L. Alves, “Decomposição de precursores single-source na obtenção de compósitos do tipo: vidro poroso transparente/sulfetos metálicos semicondutores”, XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal-RN, 2002
7. C. Veríssimo, R. Romano e O.L. Alves, “Controle microestrutural de materiais inorgânicos: caso do SiO_2 moldado a partir de esferas de látex ou emulsão e posterior obtenção de compósitos SiO_2/CdS ”, XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal-RN, 2002
8. R. Romano, O.L. Alves, “Obtenção de α -hidrogenofosfato de germânio com alta cristalinidade”, XXV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, 2002
9. R. Romano, O.L. Alves, “Organo-inorganic nanocomposite alternating α -germanium hydrogenphosphate layers and nylon-6 chains” I Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Rio de Janeiro-RJ, 2002
10. R. Romano, O.L. Alves, “Intercalação de base forte (etilamina) e base fraca (ϵ -caprolactama) em fosfato ácido de cério (IV) com morfologia fibrosa”, XXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, 2001

Cursos:

1. “Curso de Formação Profissional de Químico de Petróleo” – Universidade Petrobras, Salvador – BA, 2006, Carga horária: 1092 horas.

2. “I Escola brasileira de espectroscopia”, Universidade Federal do Rio de Janeiro”, UFRJ-Rio de Janeiro-RJ, 2000. Carga horária: 40 horas
3. “Métodos de análise térmica aplicados à caracterização de materiais”, XXIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, 2000, Carga horária: 6 horas
4. “O Método de Rietveld”, UNESP-Araraquara-SP, 2003, Carga horária: 36 horas
5. “Fundamentos e aplicações da espectroscopia de absorção de raios X”, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – Campinas-SP, 2001, Carga Horária: 16 horas.

RESUMO

Nanocompósitos e nanoestruturas de semicondutores das famílias II-VI e IV-VI

O desenvolvimento das nanoestruturas e suas aplicações compõem uma das áreas científicas em mais dinâmica ascensão. Grande parte dos estudos na área concentra-se nos métodos de preparação e, de uma forma geral, podem ser divididos em métodos físicos ou químicos. Os primeiros reúnem processos baseados em sistemas de feixes moleculares ou litografia, enquanto os últimos envolvem reações químicas em meios onde o crescimento dos cristais possa ser controlado e estabilizado. Nesta Tese foram preparadas nano(micro)estruturas de semicondutores II-VI e IV-VI a partir de três abordagens químicas distintas. Na primeira, foram obtidos nanocompósitos pelo encapsulamento de nanocristais de CdS e PbS no ambiente microporoso de um vidro transparente, comercialmente conhecido por Vycor[®]. A técnica envolvida foi a impregnação de peças do vidro com precursor *single-source* seguida por tratamento térmico visando a pirólise *in situ* do precursor. Efeitos de confinamento quântico no espectro óptico e micrografias eletrônicas de transmissão confirmaram a natureza nanométrica da fase ocluída. Na segunda, foram obtidos cristais nano e micrométricos de CdS, PbS e ZnS através da técnica conhecida por moldagem molecular por solvente coordenante, na qual precursores *single-source* foram tratados solvotermicamente em solventes coordenantes e levaram à formação de bastões de CdS, microestrelas de PbS e intercalatos de ZnS com etilenodiamina. Na última abordagem, nanocristais coloidais de CdSe com diferentes faixas de tamanho (2 a 7 nm) foram preparados com a finalidade de se estudar o comportamento da estrutura local e dinâmica vibracional do CdSe em função da redução no tamanho e substituição do agente de recobrimento usado na síntese.

ABSTRACT

Nanocomposites and nanostructures of II-VI and IV-VI semiconductors

The development of nanostructures and their applications constitute one of the most exciting scientific areas. A great number of studies in this area concern the preparation methods. Generally, they are classified in physical and chemical methods. The former class is based on molecular beam and lithography techniques, while the latter involves chemical reactions where crystal growth can be controlled and stabilized. In this Thesis, II-VI and IV-VI semiconductor nano(micro)structures were prepared according to three different approaches. In the first one, nanocomposites were obtained through the encapsulation of CdS and PbS nanocrystals into a porous and transparent commercial glass, named Vycor[®]. Glass pieces were impregnated with single-source precursors and, then, thermally treated in order to achieve *in situ* pyrolysis, making use of the porous environment as the stabilizer for the crystal growth. Quantum confinement effects in the optical spectrum and transmission electron micrographs characterized the nanometric dimensions of the occluded phase. In the second approach, a technique known as molecular templating by coordinant solvents was employed in order to obtaining CdS, PbS and ZnS nano(micro)crystals showing unusual morphologies. Single-source precursors were solvothermally treated in such solvents leading to CdS nanowires, PbS microstars and ZnS-ethylenediamine intercalates. In the last approach, colloidal CdSe nanocrystals with different size ranges (2 up to 7 nm) were prepared and employed in the study of the local structure and vibrational dynamics of CdSe as a function of crystal size reduction and substitution of the covering agent used in the synthetic procedure.

ÍNDICE

Lista de Tabelas.....	xxiii
-----------------------	-------

Lista de Figuras.....	xxv
-----------------------	-----

Capítulo 1

I-1 PRELIMINARES.....	1
-----------------------	---

I-1.1 Nanoestruturas.....	1
---------------------------	---

I-1.2 Semicondutores e o regime de confinamento quântico.....	2
---	---

I-1.3 Controle do tamanho de cristais semicondutores.....	12
---	----

I-1.4 Controle de forma de cristais semicondutores.....	18
---	----

Capítulo 2

OBJETIVOS GERAIS.....	21
-----------------------	----

Capítulo 3

III-1 INTRODUÇÃO.....	23
-----------------------	----

III-2 OBJETIVOS.....	27
----------------------	----

III-3 PARTE EXPERIMENTAL.....	27
-------------------------------	----

III-4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
-----------------------------------	----

III-4.1 Preparação dos precursores <i>single-source</i>	30
---	----

III-4.2 Investigação do mecanismo de impregnação das moléculas dos precursores no PVG.....	34
III-4.3 Preparação de nanocompósitos PVG/semicondutores II-VI e IV-VI via técnica SSP.....	48
III-5 CONCLUSÕES.....	61

Capítulo 4

IV-1 INTRODUÇÃO.....	63
IV-1.1 Direcionamento de forma para CdS e ZnS.....	63
IV-1.2 Direcionamento de forma para PbS.....	66
IV-2 OBJETIVOS.....	68
IV-3 PARTE EXPERIMENTAL.....	68
IV-4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
IV-4.1 Pirólise dos precursores DDCM no estado sólido.....	69
IV-4.2 Decomposições solvotérmicas do CdDDC e ZnDDC.....	72
IV-4.3 Decomposições solvotérmicas do PbDDC.....	81
IV-5 CONCLUSÕES.....	85

Capítulo 5

V-1 INTRODUÇÃO.....	87
V-2 OBJETIVOS.....	92
V-3 PARTE EXPERIMENTAL.....	92

V-4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	96
V-4.1 Síntese dos nanocristais coloidais de CdSe.....	96
V-4.2 Estudo do comportamento da estrutura local dos nanocristais de CdSe frente à redução do tamanho e substituição do agente de recobrimento.....	106
V-4.3 Dinâmica vibracional do CdSe nanocristalino.....	110
V-5 CONCLUSÕES.....	116
CONCLUSÕES GERAIS.....	118
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tabela Periódica (reduzida).

Tabela 2: Atribuição dos modos vibracionais dos DDCM.

Tabela 3: Temperaturas utilizadas na síntese das amostras de CdSe.

Tabela 4: Diâmetros médios dos nanocristais de CdSe nas amostras sintetizadas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura cristalina do diamante [7].

Figura 2: Estruturas (a) zinco-blenda, (b) wurtzita e (c) cúbica de face centrada [13].

Figura 3: Valores de *band gap* para semicondutores *bulk* (∇) e nanocristais de 3 nm (\bullet) e 5 nm (Δ).

Figura 4: Estrutura molecular do dietil-diseleno-carbamato de chumbo (II) [80].

Figura 5: Preparação de nanocristais pela degradação térmica de precursor *single-source* em óxido de tri-n-octilfosfina.

Figura 6: Redução da dimensionalidade do cristal semiconductor e efeitos qualitativos sobre sua estrutura de bandas.

Figura 7: Espectros FTIR do (A) CdDDC e (B) PbDDC em dispersões com Fluorolube ($4000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) e Nujol ($1310\text{-}400\text{ cm}^{-1}$).

Figura 8: Espectros Raman do (a) CdDDC e (b) PbDDC.

Figura 9: Espectros DRIFT de (A) PVG puro (B) PVG impregnado com CdDDC, e (C) PVG/CdS-1.

Figura 10: Espectros DRIFT de (A) PVG puro (B) PVG impregnado com PbDDC, e (C) PVG/PbS-1.

Figura 11: Tipos de grupos silanóis presentes na sílica-gel [113].

Figura 12: Espectros obtidos em intervalos de 30 min durante a cinética de impregnação.

Figura 13: Isoterma de adsorção do CdDDC no PVG.

Figura 14: Espectros de absorção de placas de PVG impregnadas por soluções de CdDDC.

Figura 15: Espectros de absorção de placas de PVG impregnadas por soluções de PbDDC.

Figura 16: Espectros de absorção obtidos para soluções 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} mol L⁻¹ e saturada de CdDDC em diclorometano.

Figura 17: Espectros de absorção das soluções 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} mol L⁻¹ e saturada de PbDDC em diclorometano.

Figura 18: Esquema ilustrando a estrutura dos DDCM caracterizados pelos picos em 410 m/z e 505 m/z.

Figura 19: Representação estrutural do dímero de DDCM.

Figura 20: Espectros de massa APCI obtidos para soluções (A) 10^{-5} mol L⁻¹, (B) 10^{-4} mol L⁻¹, (C) 10^{-3} , (D) 10^{-2} mol L⁻¹ e (E) saturada dos precursores CdDDC em diclorometano.

Figura 21: Espectros de massa APCI obtidos para soluções (A) 10^{-5} mol L⁻¹, (B) 10^{-4} mol L⁻¹, (C) 10^{-3} , (D) 10^{-2} mol L⁻¹ e (E) saturada dos precursores PbDDC em diclorometano.

Figura 22: Curvas TG dos compostos (A) CdDDC e (B) PbDDC.

Figura 23: Fotografias dos nacompósitos PVG/CdS obtidos através de 1, 2, 3, 4, 5, 7 e 10 CIP (esquerda para a direita).

Figura 24: Fotografias dos nacompósitos PVG/PbS obtidos através de 1, 2, 3, 4, 5, 7 e 10 CIP (esquerda para a direita).

Figura 25: Incrementos de massa do semiconductor encapsulado no PVG em função do número de CIP.

Figura 26: XRD de (A) PVG puro, (B) PVG/CdS-5 e (C) PVG/CdS-10. Linhas verticais: CdS wurtzita.

Figura 27: XRD de (A) PVG puro, (B) PVG/PbS-5 e (C) PVG/PbS-10. Linhas verticais: PbS fcc.

Figura 28: Espectros ópticos obtidos para o PVG puro e nanocompósitos PVG/CdS.

Figura 29: Espectros ópticos obtidos para o PVG puro e nanocompósitos PVG/PbS.

Figura 30: Micrografias TEM do nanocompósito PVG/CdS-10 nos modos: (A) campo-claro, (B) LEE e (C) mapeamento de silício.

Figure 31: Micrografias TEM do nanocomposito PVG/PbS-10 nos modos: (A) campo-claro, (B) LEE e (C) campo-escuro.

Figura 32: Espectros EDS obtidos para os nanocompósitos (A) PVG/CdS (impregnação de 2 horas e pirólise), (B) PVG/CdS-5, (C) PVG/PbS (impregnação de 2 horas e pirólise), e (D) PVG/PbS-5.

Figura 33: Representação esquemática do mecanismo MMSC (A) na sua primeira versão e (B) na versão revisada [119].

Figura 34: Representações dos mecanismos de crescimento do PbS propostos por (A) Qian e col. [122], e (B) Ji e col. [123].

Figura 35: Curva TG do ZnDDC.

Figura 36: XRD do (a) CdDDC (II), (b) PbDDC e (c) ZnDDC.

Figura 37: XRD e imagens SEM dos produtos de pirólise no estado sólido de (A) CdDDC, B) PbDDC e (C) ZnDDC.

Figura 38: XRD e micrografias das amostras: (A) CdS/ENA-90/6, (B) CdS/ENA-180/2, (C) CdS/ENA-180/12. Linhas verticais: CdS wurtzita (JCPDS 41-1049).

Figura 39: Espectros ópticos obtidos por refletância difusa (formato Kubelka-Munk).

Figura 40: XRD e imagens SEM das amostras (A) CdS/ANI e (B) CdS/EOL.

Figura 41: XRD e imagens SEM das amostras (A) ZnS/ENA e (B) ZnS/ANI. Linhas verticais: ZnS wurtzita.

Figura 42: Projeção da estrutura do composto $[\text{ZnS} \cdot 0.5(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]$ ao longo do eixo c mostrando a ENA conectando camadas de ZnS [127].

Figura 43: Espectro FTIR da amostra ZnS/ENA.

Figura 44: Curva TG da amostra ZnS/ENA. (colocar 10, 18, 16, 2%)

Figura 45: XRD e imagens SEM das amostras (A) PbS/ENA-90/6/col, (B) PbS,ENA-90/6/ppt, (C) PbS-180/2h, (D) PbS-180/12. Linhas verticais: reflexões do PbS cúbico (JCPDS 5-592).

Figura 46: XRD e imagem SEM da amostra PbS/DMSO.

Figura 47: Crescimento dos cristais nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, respectivamente.

Figura 48: Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X (borda K do Se) e das transições eletrônicas que correspondem as características básicas do espectro [135].

Figura 49: Esquema utilizado na síntese de nanocristais de CdSe.

Figura 50: Amostras de CdSe/TOPO1 a CdSe/TOPO4 precipitadas (esquerda para direita).

Figura 51: Soluções de nanocristais de CdSe/TOPO1 a CdSe/TOPO4 (esquerda para direita) em tolueno e fluorescência sob radiação UV (400 nm).

Figura 52: XRD das amostras CdSe/TOPO usando fonte de radiação síncrotron. Padrão: CdSe Aldrich.

Figura 53: XRD das amostras CdSe/HDA usando fonte de radiação convencional. Linhas verticais: W - CdSe wurtzita, ZB – CdSe zinco-blenda.

Figura 54: Espectros ópticos das amostras de nanocristais de CdSe.

Figura 55: Curva teórica (—) da energia da primeira banda excitônica (E) em função do raio de nanocristais de CdSe. Pontos correspondem aos dados experimentais. Extraído da referência [69].

Figura 56: Micrografia TEM da amostra CdSe/TOPO4.

Figura 57: Micrografia HRTEM da amostra CdSe/HDA3.

Figura 58: Micrografia HRTEM da amostra CdSe/TOPO3.

Figura 59: Espectros XANES das amostras CdSe/HDA e CdSe *bulk*.

Figura 60: Transformada de Fourier dos espectros EXAFS das amostras CdSe/HDA e CdSe *bulk* obtidos a partir da borda K do Se.

Figura 61: Espectros XANES das amostras CdSe/TOPO3, CdSe/HDA3 e CdSe *bulk*.

Figura 62: Transformada de Fourier dos espectros EXAFS das amostras CdSe/TOPO3, CdSe/HDA3 e CdSe *bulk* obtidos a partir da borda K do Se.

Figura 63: Transformada de Fourier dos espectros EXAFS do CdSe *bulk* obtidos a partir da borda K do Se em diferentes temperaturas.

Figura 64: Transformada de Fourier dos espectros EXAFS da amostra CdSe/HDA3 obtidos a partir da borda K do Se em diferentes temperaturas.

Figura 65: Distância da ligação Cd-Se (Å) para o CdSe *bulk* e amostra CdSe/HDA3 a diferentes temperaturas.

Figura 66: Fator de Debye-Waller das amostras CdSe *bulk* e CdSe/HDA3 em função da temperatura.

Figura 67: Expansão das ligações Cd-Se nas amostras de CdSe *bulk* e CdSe/HDA3 em função do aumento de temperatura.

Figura 68: Aumento relativo do fator de Debye-Waller nas amostras de CdSe *bulk* e nanocristalino.

Capítulo 1

I-1 PRELIMINARES

I-1.1 Nanoestruturas

O desenvolvimento de métodos de preparação e o estudo das propriedades de nanoestruturas (*quantum wells*, *quantum wires* e *quantum dots*) representam algumas das áreas da ciência em mais dinâmica ascensão. Seus aspectos vêm sendo investigados por uma ampla gama de profissionais, nos quais se incluem desde químicos inorgânicos àqueles voltados à área de

colóides, de físicos do estado sólido aos cientistas de materiais e, mais recentemente, têm despertado interesse em cientistas das áreas biológicas, médicas e engenharias. Dentro do seu ponto de vista e da sua formação, cada categoria busca, nas nanoestruturas, diferentes propriedades e aplicações tecnológicas.

Enquanto os físicos notam que a redução no tamanho da estrutura investigada leva ao desaparecimento de propriedades tipicamente observadas para o sólido *bulk*, os químicos podem interessar-se pela crescente complexidade da estrutura eletrônica na transição *molécula-bulk*.

Ambos os pontos de vista são cercados, porém, de propriedades advindas de um mesmo fenômeno, conhecido como quantização por tamanho ou confinamento quântico dos portadores de carga [1].

I-1.2 Semicondutores e o regime de confinamento quântico

Os semicondutores são a essência da eletrônica moderna. Os transistores, os diodos, as células fotovoltaicas, os detectores e os termistores são dispositivos construídos a partir de materiais semicondutores e podem ser empregados como elementos isolados de um circuito ou compondo os denominados circuitos integrados [2].

A condutividade dos semicondutores à temperatura ambiente é intermediária àquelas demonstradas pelos metais (10^5 S cm^{-1}) e pelos isolantes ($10^{-28} \text{ S cm}^{-1}$) [3,4,5]. No zero absoluto, cristais perfeitos semicondutores comportam-se como isolantes, não conduzindo eletricidade independentemente da intensidade do campo elétrico aplicado. Entretanto, sua condutividade aumenta de forma exponencial com a temperatura, um comportamento contrário ao apresentado por materiais metálicos, cuja

condutividade decresce frente a aumentos de temperatura, uma vez que as excitações dos modos vibracionais de rede (fônons) tornam maior a probabilidade de espalhamento de elétrons e, por conseguinte, reduzem o momento eletrônico resultante na direção do campo elétrico [6].

Dentre os semicondutores elementares, formados a partir dos elementos pertencentes ao grupo IV da Tabela Periódica, o Si e o Ge são os mais importantes. Tais materiais são também conhecidos como semicondutores IV, ou ainda como semicondutores do tipo diamante por apresentarem mesma estrutura cristalina que o alótropo de carbono (Figura 1).

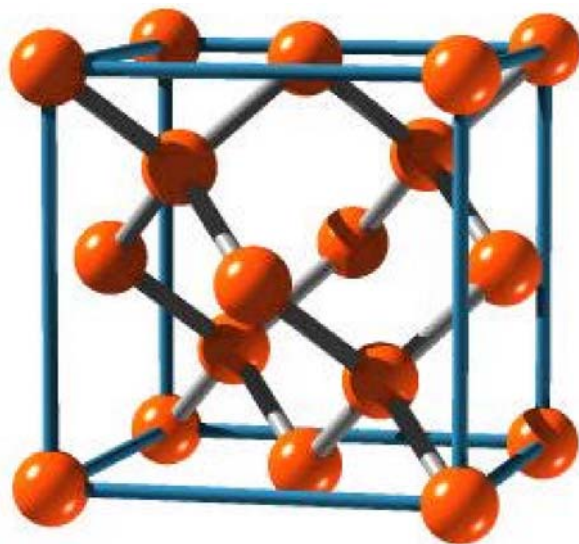


Figura 1: Estrutura cristalina do diamante [7].

Além dos semicondutores elementares, existem compostos com propriedades eletrônicas similares na forma de ligas binárias, ternárias ou quaternárias. Tais compostos envolvem íons dos elementos agrupados na Tabela 1, e também alguns íons de metais de transição como o Ti, Mn, Fe e Nb [8].

Tabela 1: Tabela Periódica (reduzida).

I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A
					O	
		Al	Si	P	S	Cl
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
	Hg	Tl	Pb	Bi		

As ligas binárias correspondem aos compostos resultantes da combinação entre elementos das colunas VA a VIIA com metais das colunas IIIA a IB, respectivamente. Destas combinações surgem materiais isoeletrônicos aos semicondutores IV, apresentando fórmula geral $A^N B^{8-N}$ (N = número de elétrons), classificados como III-V (GaAs, InP, etc.), II-VI (CdS, ZnSe, etc.), I-VII (CuCl, AgI, etc) e IV-IV (SiC) [8-12].

Exemplos de semicondutores binários, como CdS, PbS, ZnS e CdSe, serão objeto de estudo nesta Tese. A Figura 2 mostra as estruturas zinco-blenda e wurtzita, assumidas pelos cristais semicondutores II-VI, e a estrutura cúbica de face centrada, tipicamente assumida pelos cristais de PbS. As primeiras, assim como a estrutura do tipo diamante, são tetraedricamente coordenadas, enquanto a última é hexacoordenada.

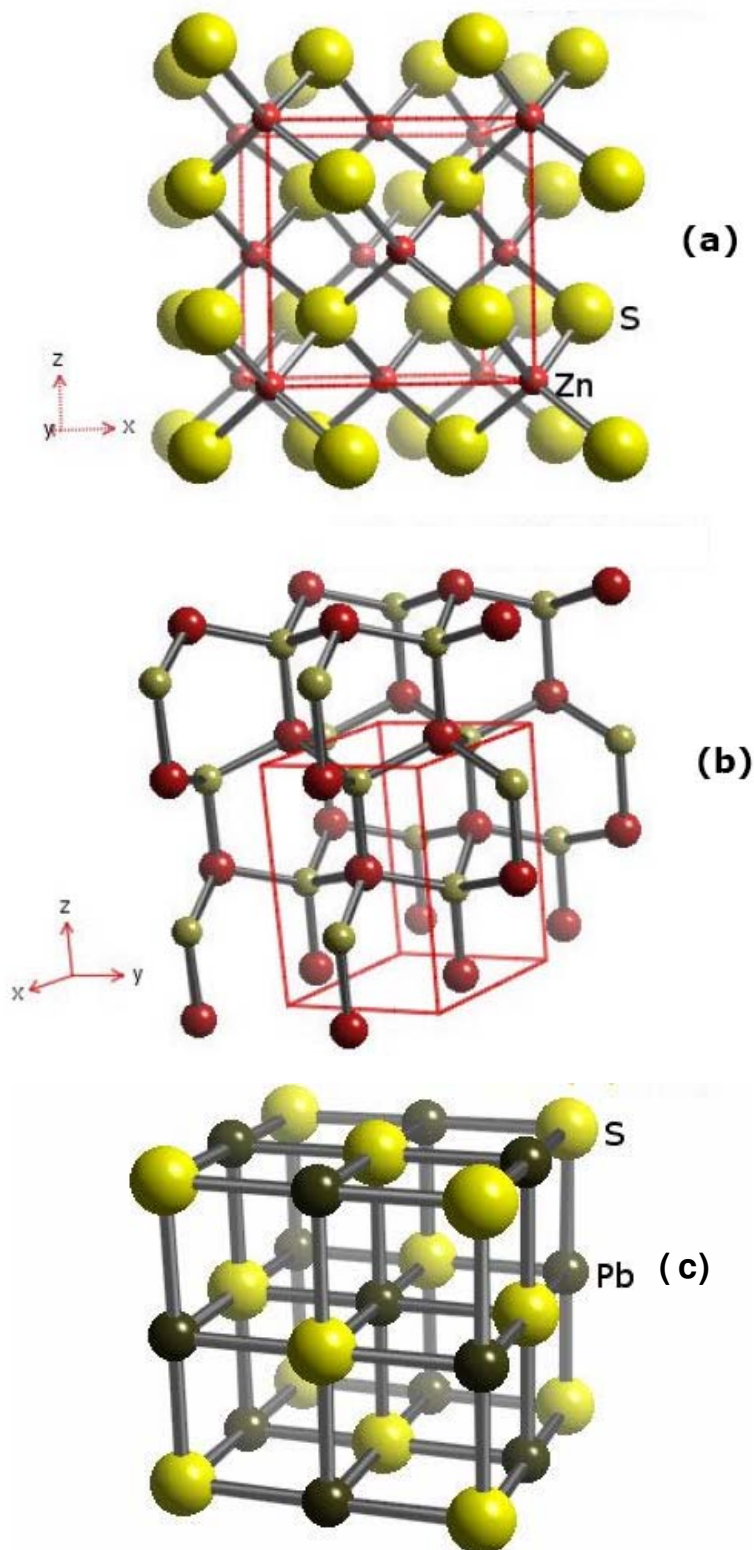


Figura 2: Estruturas (a) zinco-blenda, (b) wurtzita e (c) cúbica de face centrada [13].

As propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas ou de superfície de um sólido são consequência da distribuição espacial dos seus elétrons [14]. Embora a mecânica quântica possibilite o cálculo das propriedades de qualquer molécula ou cristal a partir da equação de Schrödinger [15], uma solução exata para sistemas multieletrônicos é inimaginável em virtude das dificuldades matemáticas impostas até mesmo aos mais capacitados recursos computacionais existentes.

Contudo, modelos que reduzam a complexidade matemática envolvida a partir de aproximações e que permitam o entendimento e a previsão de propriedades eletrônicas em sólidos têm sido alvo de estudos há mais de um século. Neste período, modelos com concepções diametralmente opostas foram elaborados [6,14-22].

Os modelos tradicionalmente adotados por físicos tratam os elétrons de valência dos átomos constituintes do sólido como ondas deslocalizadas. Por outro lado, os químicos, familiarizados com modelos de distribuição eletrônica em átomos e moléculas a partir de funções orbitais, abordam o problema com base nos orbitais atômicos [16].

A periodicidade estrutural característica de materiais cristalinos reflete-se na presença de um potencial eletrônico também periódico no sólido. A solução de Schrödinger para potenciais periódicos leva a um desdobramento dos níveis de energia originando-se as denominadas *bandas*, compostas por um grande número de níveis discretos (estados) com energias muito próximas entre si, podendo ser aproximados a um contínuo de energia. Nos materiais semicondutores cristalinos, as bandas de condução (mais energética) e de valência (menos energética) são separadas por *band gaps* que variam de 0,1 a 3,5 eV [23].

Tal como ocorre a qualquer temperatura com materiais isolantes, os semicondutores a 0 K teriam suas bandas de condução completamente vazias, enquanto suas bandas de valência estariam totalmente preenchidas por elétrons. Com aumentos na temperatura, elétrons da banda de valência seriam excitados termicamente assumindo energias suficientes para transpor o *gap* energético que os separa da banda de condução. Tal processo resulta na presença de elétrons na banda de condução praticamente vazia e na formação de buracos na banda de valência (estados eletrônicos não ocupados). As entidades citadas – elétron (e^-) na banda de condução e buraco (h^+) na banda de valência – correspondem aos portadores de carga responsáveis pela geração de corrente no material quando sob ação de um campo elétrico.

Uma vez que a formação da estrutura de bandas é consequência direta da periodicidade do potencial eletrônico no cristal, deve-se salientar que tal característica não é uma propriedade molecular, mas estrutural do sólido *bulk*, presente quando o tamanho do cristal é muito superior aos parâmetros da sua cela unitária.

Sendo assim, a transição molécula-*bulk* nos sólidos semicondutores é recoberta de interessantes aspectos fundamentais. Tais aspectos têm sido amplamente estudados desde o início da década de oitenta [24,25] quando foram iniciadas as pesquisas sobre métodos de preparação, caracterização e propriedades de nanocristais de semicondutores, cristais com dimensões reduzidas a poucos parâmetros de cela unitária, conhecidos também como *quantum dots*.

Apesar de possuírem o mesmo arranjo cristalino, as propriedades ópticas e eletrônicas dos nanocristais semicondutores são bastante diferenciadas das apresentadas pelo respectivo sólido *bulk*. As razões para este comportamento podem ser resumidas em dois fenômenos básicos: em

primeiro lugar, a grande proporção de átomos formando a sua superfície implica que suas propriedades físicas e químicas passam a ser fortemente influenciadas pela estrutura de defeitos superficiais. O segundo fenômeno em questão decorre da similaridade entre o comprimento de onda de de Broglie para os elétrons e buracos e o tamanho do nanocristal. Nestas condições, tais entidades mantêm constante interação Coulômbica entre si e, por esta razão, são comumente tratados como *excitons*, em analogia com o par elétron-buraco ligado, um defeito eletrônico do sólido *bulk* [26,27].

O comprimento de onda de de Broglie de um elétron ou buraco é obtido a partir da constante de Planck dividida pelo momento da partícula:

$$\lambda = \frac{\hbar}{p} \quad (1)$$

As dimensões de um *exciton* são estimadas de maneira análoga ao átomo de hidrogênio. Por esta razão define-se tal propriedade como *raio de Bohr do exciton* sendo calculado a partir da equação:

$$a_B = \frac{\epsilon \hbar^2}{\mu e^2} \quad (2)$$

onde μ é a massa reduzida do par elétron-buraco, determinada a partir das suas massas efetivas no cristal [$\mu = (m_e^* m_h^*) / (m_e^* + m_h^*)$], e ϵ é a constante dielétrica do cristal. Sendo m_e^* , m_h^* e ϵ propriedades dependentes da composição, o valor de a_B é característico para cada semicondutor.

Em estruturas de baixa dimensionalidade, o comprimento de onda de de Broglie do elétron e do buraco (λ_e , λ_h) e o raio de Böhr do *exciton* (a_B) podem ser maiores que os parâmetros de cela característicos da estrutura cristalina. Tal situação torna possível a obtenção de estruturas com uma, duas ou três dimensões cristalinas comparáveis em tamanho, ou ainda inferiores, a λ_e , λ_h e a_B , todavia ainda maiores que os parâmetros de cela do referido cristal.

Tais restrições espaciais, conhecidas como regime de confinamento quântico, fazem com que os portadores de carga (elétrons e buracos) ocupem estados de maior energia cinética com relação ao que demonstrariam no sólido *bulk* e, ainda, experimentem quantização de seus estados energéticos [8,9,26].

O modelo mais simples para a descrição de um nanocristal ideal (com confinamento quântico em três dimensões) pode ser construído a partir dos princípios básicos da mecânica quântica, de maneira análoga ao formalismo da partícula na caixa, definindo-se as extremidades do nanocristal como as paredes da “caixa” [28]. Expressões analíticas podem ser derivadas tanto para o regime de confinamento fraco quanto para o regime de confinamento forte.

No regime de confinamento fraco o raio do cristal (R) é pequeno, porém é algumas vezes maior do que a_B ($R \gg a_B$).

Como demonstrado por Ekimov [29], o regime de confinamento fraco é aplicável para compostos semicondutores binários da família I-VII, como o CuCl, cujo a_B corresponde a 0,7 nm. Tais compostos apresentam grandes *band gaps*, fortes energias de ligação do *exciton* e, conseqüentemente, pequenos a_B . Deve-se à dificuldade de obtenção de nanocristais com $R < a_B$ o fato de semicondutores I-VII serem tratados dentro do regime de confinamento fraco. Neste regime, o potencial Coulômbico entre elétron e buraco é dominante, sobrepondo-se as suas energias cinéticas individuais. Entretanto, seu grau de

liberdade translacional é modificado pelo confinamento do seu centro de massa, resultando num pequeno aumento da sua energia [8,9,26].

Por sua vez, no regime de confinamento forte, o raio do nanocristal é inferior ao raio de Böhr do *exciton* ($R < a_B$). Tal situação é observada para compostos semicondutores II-VI, como o CdSe ($a_B \approx 5$ nm), que apresentam pequeno *band gap*, baixas energias de ligação do *exciton* e, portanto, elevados a_B .

Nanocristais com $R < a_B$ são facilmente preparados para esta família de semicondutores e, nesta situação, a interação Coulômbica elétron-buraco passa a ser ignorada, sendo sobreposta pelas energias cinéticas individuais destas entidades, que passam a ser tratadas como partículas confinadas independentes. Tal regime leva, portanto, a um desdobramento de ambas as bandas de valência e condução em subníveis energéticos e, conseqüentemente, a aumentos na energia do *band gap* [9].

Visando-se modelar o efeito de confinamento quântico em função do tamanho do nanocristal, Efros e Efros [25] desenvolveram a aproximação da massa efetiva (EMA). Tal abordagem tem alcançado excelentes resultados, coincidentes aos obtidos mediante diferentes métodos, no regime de confinamento forte, como combinação linear de orbitais atômicos ou a aproximação campo-ligante.

A EMA é apresentada na equação 3. Tal equação prevê que o *band gap* do semicondutor (E_g) é afetado por dois fatores dependentes do tamanho do nanocristal (R). O primeiro reflete a energia Coulômbica entre os portadores de carga e é proporcional a R^{-2} , enquanto o último é associado a energia cinética de tais entidades, sendo proporcional a R^{-1} . Como efeito resultante da diminuição do tamanho do nanocristal, a equação 3 prevê um aumento da

energia do *band gap* [25,30-38], comumente denominado de *blue-shift* da borda de absorção.

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1,8e^2}{\epsilon_2 R} \quad (3)$$

O comportamento descrito na EMA tem proporcionado o que podemos denominar como uma verdadeira “engenharia de *band gap*”, uma vez que a seleção do semicondutor e das dimensões cristalinas apropriadas pode levar a propriedades eletrônicas previamente projetadas.

O CdSe nanocristalino, por exemplo, despertou grande interesse para aplicações em dispositivos optoeletrônicos em virtude da possibilidade de se modular o seu *band gap* de 1,7 a 2,4 eV e o seu tempo de vida de resposta radiativa de nano a picosegundos, quando partimos do sólido *bulk* em direção ao regime molecular [39,40].

A Figura 3 mostra uma série de semicondutores e os respectivos valores de *band gap* observados para o sólido *bulk* e para nanocristais de 3 e 10 nm. Nota-se que uma ampla área espectral é coberta, envolvendo todo o espectro visível, de interesse para a construção de *lasers* e células fotovoltaicas, como também a região de comunicação óptica no infravermelho (1,3 a 1,5 μm), possibilitando seu uso como meio de ganho em amplificadores ópticos [41].

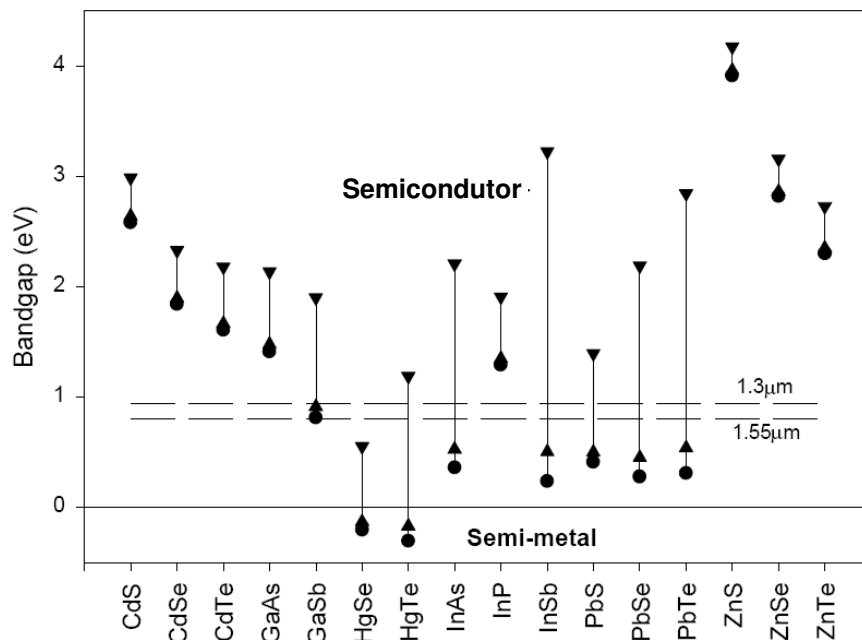


Figura 3: Valores de *band gap* para semicondutores *bulk* (▼) e nanocristais de 3 nm (●) e 10 nm (▲) (adaptado da ref. 41).

I-1.3 Controle do tamanho de cristais semicondutores

Frente ao eminente crescimento na importância dos nanomateriais, seja na química ou na física, os nanocristais semicondutores têm sido amplamente investigados, sendo que muitos destes estudos concentram-se nos métodos de preparação [42-45]. Diversos métodos foram lançados na literatura na última década e, de uma forma geral, podem ser distribuídos dentro de duas grandes classes: dos métodos físicos e dos métodos químicos.

Os primeiros reúnem processos baseados em sistemas de feixes moleculares ou litografia. Por sua vez, nos métodos químicos, os nanocristais são preparados por reações de precipitação ou redução química dos reagentes e, via de regra, os procedimentos descritos enquadram-se dentro de três abordagens: i) nucleação e crescimento controlados dos nanocristais em matriz

vítrea consolidada de silicato ou borossilicato; ii) utilização de poros de matrizes microporosas como nanoreatores na preparação *in situ* de nanocristais e; iii) reações de precipitação em solução.

Vidros borossilicato dopados com nanocristais do tipo $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, preparados quimicamente de acordo com esta primeira abordagem, são há muito tempo comercializados pelas companhias Schott e Corning como filtros de cor [29]. O procedimento de preparação é conhecido há décadas, ou mesmo há séculos para o caso de vidros coloridos. Trata-se do tradicional método de fusão, no qual os componentes do vidro juntamente com aqueles do semicondutor são aquecidos a temperaturas da ordem de 1250 a 1400 °C para fusão, resfriados rapidamente evitando-se a nucleação do vidro e, posteriormente tratados termicamente a temperaturas superiores àquela na qual ocorre a sua transição vítrea e inferiores à sua temperatura de fusão. Dessa forma, permite-se a difusão dos íons formadores do semicondutor na matriz vítrea [9,44].

Uma vez que o vidro transparente configura-se como um ambiente ideal para o estudo de propriedades de óptica não-linear de nanocristais semicondutores, tal técnica tem sido amplamente empregada na preparação de vidros dopados com semicondutores das famílias II-VI e I-VII [45,46]. Todavia, as altas temperaturas empregadas e o meio fortemente oxidante durante a etapa de fusão limitam drasticamente esta técnica à preparação de sistemas envolvendo semicondutores resistentes a estas condições. Este método foi empregado com sucesso no LQES no desenvolvimento de vidros borossilicato dopados com nanocristais dos semicondutores CdTe [47,48], PbTe [49] e $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ [50].

A segunda abordagem química citada enfoca a realização das reações de formação do nanocristal em meio sólido estruturado. Tal abordagem

fundamenta-se na exploração do ambiente poroso como um conjunto de nanoreatores. Nesta situação, as restrições espaciais exercidas pelo sólido afetam o crescimento dos nanocristais tanto pelo próprio bloqueio físico exercido pelas paredes dos poros, como também, pelo impedimento da difusão dos reagentes. Exemplos da obtenção de nanocristais semicondutores suportados em sólidos porosos passam pelo emprego de zeólitas [32,33,51] polímeros como Nafion e Surlin [32,52,53], silício e alumina porosos [54-56], fosfonato de zircônio lamelar [57] e vidros porosos [58-62].

A última abordagem química mencionada baseia-se nos métodos de preparação de nanocristais em solução. Nesta situação, a mistura homogênea dos reagentes em solução leva, favoravelmente, à formação de um precipitado referente ao material *bulk* em lugar dos nanocristais [43]. Portanto, vários meios têm sido empregados visando-se interromper a tendência termodinâmica de crescimento dos cristais, quando estes se encontram ainda nos primeiros estágios de nucleação homogênea. Inicialmente, nanocristais metaestáveis e com grande tendência à floculação foram obtidos por meio de reações com pequenas concentrações dos compostos iônicos em solventes apolares e sob baixas temperaturas [63]. No entanto, tais procedimentos possibilitavam preparações em quantidades bastante reduzidas.

Melhores resultados foram obtidos com reações na presença de aditivos ou na forma coloidal. Os primeiros atuavam unindo-se eletrostaticamente a um dos reagentes, como ocorre na adição de polímeros carregados [46,64]. Na forma de soluções coloidais, destacam-se exemplos da utilização de micelas invertidas atuando como nanoreatores, prevenindo o crescimento dos cristais [43,45,65-68].

Além destes, outro enfoque extensivamente estudado e amplamente empregado na preparação de nanocristais metálicos [69,70] e semicondutores

da família II-VI e IV-VI é o uso de estabilizantes como tióis, aminas e tiofenóis [71-77]. Tais substâncias formam uma “capa” sobre os nanocristais que, além de estabilizar termodinâmica e estericamente o seu crescimento, também promovem a sua passivação [39], que consiste na eliminação de níveis de energia na região do *band gap* do semicondutor por meio da ligação dos átomos superficiais a substâncias isolantes. A passivação é um importante mecanismo para elevar o rendimento quântico de fluorescência de nanocristais.

Ainda dentro dos métodos de solução, destaca-se uma interessante e promissora rota sintética para materiais nanoestruturados que tem sido atualmente denominada como método do precursor de fonte-única (*single-source precursor* - SSP). Tal técnica tem encontrado crescente utilização na preparação de nanocristais e filmes-finos semicondutores. Os precursores *single-source* são assim denominados devido ao fato de apresentarem ambos os elementos metálico e não-metálico na mesma molécula, cuja pirólise origina o semicondutor binário de interesse.

Vale ressaltar que a utilização de tais precursores oferece várias vantagens sobre as usuais rotas baseadas nas reações de metátese, tais como (i) a preparação em uma única etapa, (ii) toxicidade e higroscopicidade reduzida dos precursores se comparadas aos calcogenetos de hidrogênio e organometálicos geralmente usados, e (iii) fácil controle estequiométrico do produto final [78].

Steigerwald e col. [26], em 1989, utilizaram-se pela primeira vez deste enfoque para a obtenção de nanocristais semicondutores (CdSe) pela decomposição térmica do precursor $\text{Cd}[\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ em solução de 4-etilpiridina, um solvente de alto ponto de ebulição.

Desde então, os compostos que têm apresentado maior disseminação na literatura como precursores *single-source* para semicondutores II-VI e IV-VI são os dialquil-dicalcogenocarbamatos metálicos (DDCM).

Os primeiros estudos envolvendo os DDCM datam da década de sessenta e concentram-se em elucidações estruturais e propriedades ópticas e semicondutoras [79,80].

A Figura 4 mostra a estrutura molecular de um composto representativo dos DDCM. O metal é coordenado por quatro átomos do calcogênio numa geometria de bipirâmide trigonal distorcida [81].

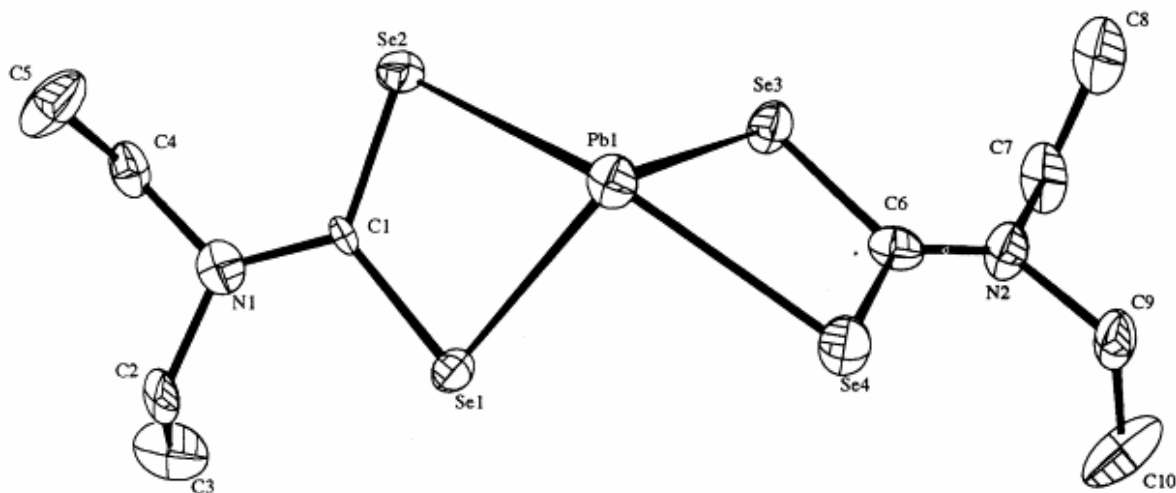


Figura 4: Estrutura molecular do dietil-diseleno-carbamato de chumbo (II) [80].

Seu emprego como precursores de nanocristais semicondutores é recente. Iwami e col. [82] utilizaram o dietil-ditiocarbamato de cádmio como precursor *single-source* na preparação de vidros de sílica dopados com CdS, via sol-gel, a partir da adição do precursor ao gel inicial e conseqüente tratamento térmico do xerogel resultante. A observação de efeitos de

confinamento quântico indicou que a pirólise do precursor levou à formação de nanocristais de CdS no sistema vítreo.

O'Brien e col. [27,81,83-87] vêm desenvolvendo amplamente tanto a preparação de novas formulações de precursores DDCM como o seu emprego em preparações de nanocristais semicondutores através da sua decomposição térmica em solução. Tais autores adaptaram com êxito o método descrito por Murray e col. [88] no qual nanocristais têm sido obtidos com reduzida dispersão de tamanho a partir da adição de organometálico e calcogeneto de trioctilfosfina (TOPE, onde E = S, Se ou Te) a soluções de óxido de trioctilfosfina (TOPO) sob temperaturas entre 120 e 300 °C.

Em lugar dos precursores organometálicos empregados por Murray e col., O'Brien e col. propuseram a simples introdução de precursores *single-source* DDCM em TOPO a temperaturas entre 120 e 300 °C (Figura 5).

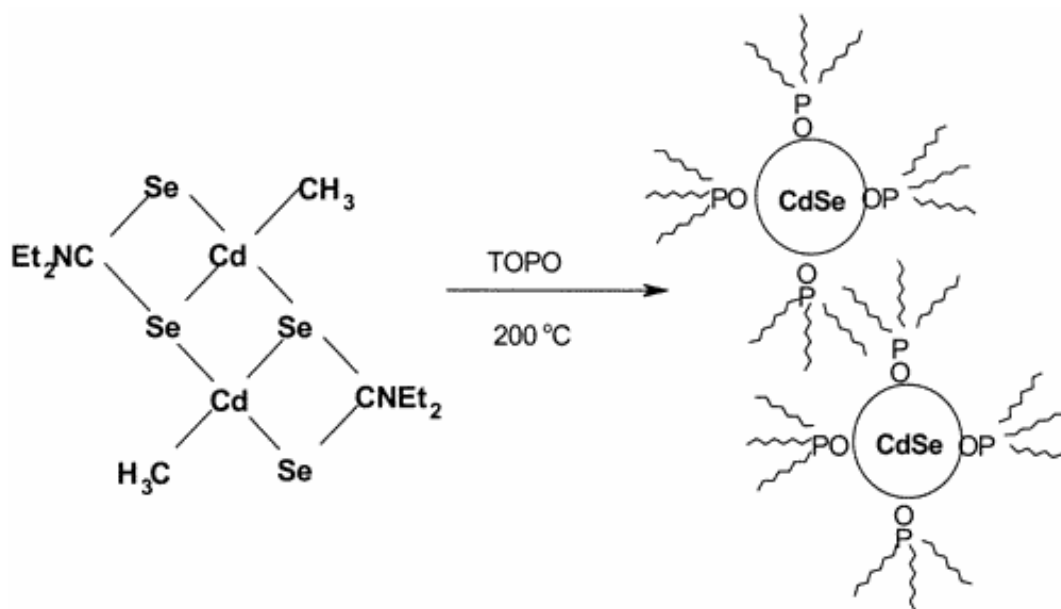


Figura 5: Preparação de nanocristais pela degradação térmica de precursor *single-source* em óxido de tri-n-octilfosfina.

O mecanismo envolvido é análogo à química coloidal clássica, uma vez que a nucleação iniciada instantaneamente após a adição dos reagentes ao solvente é seguida pelo crescimento controlado dos núcleos cristalinos de maneira consistente com o amadurecimento de *Ostwald* [85]. A distribuição de tamanho das partículas é controlada principalmente pela temperatura de síntese [89].

I-1.4 Controle de forma de cristais semicondutores

Outro importante fator que tem revolucionado a pesquisa de materiais é a dependência das propriedades eletrônicas dos semicondutores com a dimensionalidade dos cristais. A Figura 6 ilustra o progressivo estreitamento da densidade de estados eletrônicos frente à redução da dimensionalidade do cristal, desde o sólido *bulk* (tridimensional) ao nanocristal (zero-dimensional) no qual o confinamento de portadores de carga se dá nos três eixos cristalinos.

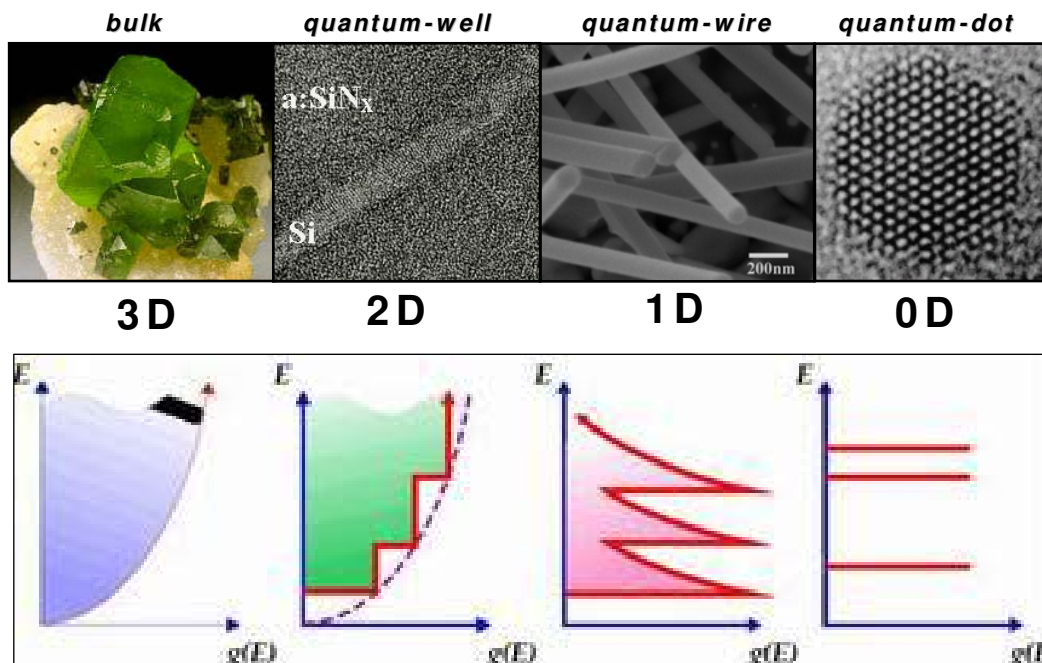


Figura 6: Redução da dimensionalidade do cristal semiconductor e efeitos qualitativos sobre sua estrutura de bandas (baseado na ref. 90).

Enquanto nos materiais semicondutores *bulk* a modulação do *band gap* pode ser realizada variando-se a proporção atômica dos seus constituintes ou pela adição de dopantes, no regime de confinamento quântico, tal modulação pode ser realizada pelo tamanho e forma dos nanocristais.

Várias metodologias têm sido desenvolvidas visando-se a obtenção e estabilização de nanocristais semicondutores. Mais recentemente, a questão referente à forma também tem sido fortemente impulsionada, de maneira que o controle da morfologia de nanoestruturas semicondutoras vem se tornando um dos novos objetivos da Química de Materiais [91-93].

Recentemente, os estudos voltados à preparação de materiais semicondutores unidimensionais, como nanofios, nanobastões e nanotubos inorgânicos, têm aumentado constantemente, uma vez que tais estruturas

podem ser encaradas como peças fundamentais para o desenvolvimento de novos materiais funcionais [94].

Muitas metodologias têm sido desenvolvidas para a síntese de semicondutores unidimensionais, tais como: deposição eletroquímica em alumina nanoporosa [95], síntese moldada com polímeros unidimensionais [96] e surfactantes [97], e ainda métodos baseados em sublimação do semicondutor [98] e deposição química de vapor [99].

A técnica que mais tem despertado interesse, dada a sua simplicidade instrumental e elevados rendimentos, é fundamentada no uso de determinados solventes orgânicos para direcionamento de morfologia. Tal técnica tem possibilitado a obtenção de nano e microestruturas com morfologias não-usuais para vários exemplos de semicondutores [94,100-111]. Dentro desta metodologia, a qual vem sendo denominada como “direcionamento de forma mediado por solvente”, o uso da etilenodiamina (ENA) tem levado aos resultados mais desconcertantes. Por meio de reações de adição, metátese ou decomposição em meio a ENA, seja em refluxo ou autoclave, ou ainda através de simples tratamentos solvotérmicos do semicondutor *bulk* neste solvente, tem-se observado o direcionamento da morfologia do semicondutor principalmente a nanofios ou nanobastões.

Capítulo 2

OBJETIVOS GERAIS

Os objetivos gerais desta Tese consistem na estabilização de nano(micro)estruturas semicondutoras a partir de estratégias químicas distintas, quais sejam:

- Utilização do ambiente microporoso de matriz vítrea para estabilização de nanocristais a partir da decomposição *in situ* de precursores *single-source*. Desta forma, objetiva-se a construção de nanocompósitos envolvendo nanocristais semicondutores e vidro poroso transparente.
- Obtenção de nano(micro)estruturas de semicondutores com morfologias preferenciais dirigidas pelo solvente através de decomposições solvotérmicas de precursores *single-source* em etilenodiamina.

- Preparação de nanocristais coloidais através de tratamentos térmicos dos precursores juntamente com agentes de recobrimento.

Na sequência, os tópicos referentes a cada um dos objetivos descritos acima serão apresentados separadamente em diferentes Capítulos.

Capítulo 3

Nanocompósitos envolvendo nanocristais semicondutores e vidro poroso transparente

III-1 INTRODUÇÃO

Dentre os substratos porosos utilizados para a estabilização de nanocristais, aqueles que oferecem as maiores potencialidades para aplicações no campo da óptica são, sem dúvida, os vidros porosos. O interesse sobre este sistema também é impulsionado pela já colocada ineficácia da técnica de fusão na obtenção de vidros dopados com semicondutores de menor caráter iônico.

Neste contexto, o vidro poroso Vycor[®] (PVG) tem despertado grande interesse. As vantagens do PVG são as de um produto tecnologicamente bem desenvolvido, disponível no mercado (Corning Glass-USA), com transparência no visível e excelentes propriedades de absorção. É constituído por aproximadamente 96 % de SiO₂ e apresenta um sistema de poros interconectados com dimensões nanométricas. Além disso, é bastante resistente a ataques químicos, é rígido e suporta temperaturas de até 800 °C sem densificação (fechamento de poros). Outra característica importante deste vidro refere-se à alta reatividade dos grupos silanóis (pKa~9) presentes na superfície dos seus poros, que atuam como sítios de interação para as substâncias ocluídas. Adicionalmente, o PVG é um substrato bastante investigado no LQES. Suas potencialidades têm sido amplamente exploradas no grupo, em estudos envolvendo desde a incorporação de polímeros condutores [112], a organometálicos [113] e óxidos metálicos nanocristalinos [112,114,115].

A literatura contém vários estudos nos quais se busca a obtenção de peças de PVG incorporadas com nanocristais semicondutores. Tais estudos envolvem basicamente reações de metátese entre precursores dos elementos de interesse. Na sequência serão comentados os estudos já realizados em torno deste tema.

Kuczynski e Thomas [59], em 1985, utilizaram pela primeira vez o PVG visando o controle do tamanho de cristais semicondutores formados no interior dos seus poros. Procederam com a impregnação dos poros do vidro com íons Cd (II) e, posteriormente, com sua imersão em solução de Na₂S. Porém, após a preparação, notaram que as propriedades ópticas do CdS ocluído não eram diferentes daquelas apresentadas pelo sólido *bulk*, indicando que os cristais formados não possuíam dimensões suficientemente reduzidas a

ponto de serem observados efeitos de confinamento quântico. Os autores atribuíram o fato às dimensões relativamente grandes dos poros do PVG empregado, que possibilitaram a coalescência de cristais ao longo dos poros interconectados.

Luong [51] preparou sistemas envolvendo sulfetos e selenetos de Cd, Pb, Zn, Hg, W e Mo. A rota empregada foi baseada em reações de metátese desencadeadas durante a exposição de peças de PVG, previamente impregnadas com cátions metálicos, a uma atmosfera saturada com calcogeneto de hidrogênio. Luong utilizou-se da concentração da solução do íon metálico e do tempo de exposição aos íons calcogeneto (tempo de reação) como parâmetros de controle sobre o crescimento dos cristais ocluídos no vidro poroso.

Os espectros ópticos dos materiais obtidos mostraram deslocamento da borda de absorção para maiores energias, se comparado ao esperado para o semicondutor *bulk*. Tal comportamento tem sido denominado como *blue-shift* da borda de absorção e é um resultado característico do confinamento quântico de elétrons e buracos em nanocristais semicondutores. Apesar de não ser uma constatação visual, tal resultado evidencia indiretamente a natureza nanométrica dos cristais ocluídos.

Stramel e col. [116] e Tanahashi e col. [60] prepararam sistemas envolvendo o CdS e o PVG por meio de reações entre Cd (II) e H₂S. Em ambos os estudos, as amostras apresentaram *blue-shifts* no seu espectro óptico, indicando a estabilização dos nanocristais. Stramel e col. [116], também alcançaram êxito na estabilização de nanocristais de PbS no PVG. Procederam impregnando-o com solução de Pb(ClO₄)₂ e, em seguida, promovendo a formação do PbS por meio da imersão do vidro impregnado em isopropanol saturado com H₂S. Além de *blue-shift* da borda de absorção, constatou-se

também a presença de bandas excitônicas no espectro óptico. Tais bandas ocorrem para amostras com reduzida distribuição de tamanhos dos nanocristais.

Pouco mais recente é o emprego do PVG como matriz na estabilização de nanocristais semicondutores da família III-V. A preparação de vidros dopados com semicondutores desta família, mais covalentes, através da técnica de fusão e resfriamento é impossibilitada pela instabilidade destes compostos frente a altas temperaturas e ao meio fortemente oxidante do processo. Por esta razão, os procedimentos visando à dopagem de vidros transparentes com estes semicondutores têm empregado vidros porosos.

Com este objetivo, Wang e Herron [44] empregaram a deposição química de vapor de precursores organometálicos, um método amplamente usado pela indústria de semicondutores na preparação de materiais crescidos por epitaxia e *quantum wells* da família III-V. Procedeu-se expondo as peças do PVG a vapores de trimetil-gálio ou trimetil-índio e seguindo-se com aquecimento em atmosfera de arsina (AsH_3) ou fosfina (PH_3). Foram obtidos sistemas com nanocristais de GaP, GaAs, InP e InAs, com diâmetros da ordem de 90 a 100 Å, ocluídos nos poros do PVG.

Hendershort e col. [58] estudaram a incorporação de nanocristais de InP, via deposição química de vapor de precursores organometálicos, em vidros porosos Vycor com diferentes faixas de tamanho de poros (médias de 40 e 150 Å). Como esperado, efeitos de confinamento quântico mais pronunciados foram observados para os sistemas envolvendo o vidro com poros de menor volume.

Nesta Tese, é reportada a primeira utilização de um método SSP para encapsulamento de semicondutores II-VI e IV-VI no ambiente microporoso do PVG, originando nanocompósitos rígidos e transparentes.

A denominação de “nanocompósitos” para tais sistemas é pertinente uma vez que se constituem de materiais bifásicos, onde uma das fases possui dimensões em escala nanométrica, no caso, os cristais semicondutores.

Como descrito anteriormente, sistemas similares já são descritos na literatura, porém acreditamos que a técnica SSP emerge como uma rota de maior simplicidade trazendo ainda a vantagem de que a quantidade de semicondutor incorporado ao PVG pode ser perfeitamente controlada.

III-2 OBJETIVOS

Os objetivos deste estudo são:

- i. Preparação dos precursores *single-source*;
- ii. Investigação do mecanismo de impregnação das moléculas dos precursores no ambiente poroso do PVG;
- iii. Preparação de nanocompósitos PVG/semicondutores II-VI e IV-VI via técnica SSP;
- iv. Controle da quantidade de semicondutor incorporado ao PVG;
- v. Caracterização da natureza nanométrica do semicondutor incorporado.

III-3 PARTE EXPERIMENTAL

Os precursores *single-source* dietil-ditiocarbamato de cádmio (CdDDC) e de chumbo II (PbDDC) foram preparados de acordo com Trindade e col. [84]. Para tal, foram realizadas reações estequiométricas entre solução aquosa $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de acetato de cádmio dihidratado/nitrato de chumbo (ambos

Aldrich) e dietil-ditiocarbamato de sódio trihidratado (Riedel-de Haën). Os precipitados formados foram lavados com água destilada e secos ao ar.

O PVG (código 7330), adquirido junto a *Corning Glass*, possui distribuição de poros entre 4 e 20 nm. Peças de PVG foram cortadas com dimensões próximas a 10x10x1 mm³ e polidas. Foram, então, imersas primeiramente em acetona e, em seguida, em ácido clorídrico 2 mol dm⁻³ por períodos de 30 min visando-se a remoção de impurezas orgânicas e inorgânicas. Após a secagem, tais peças foram aquecidas em mufla a 550 °C durante 72 h para a decomposição de quaisquer impurezas orgânicas ainda residentes em seus poros. Após o aquecimento, as peças de vidro foram diretamente acondicionadas em dessecador, onde permaneceram até o momento do uso.

As etapas de impregnação foram realizadas pela imersão de peças de PVG de massa conhecida em recipientes fechados contendo 30 cm³ de solução saturada do precursor em diclorometano por 24 h. Após esse período, as peças foram lavadas várias vezes com diclorometano visando-se remover o material adsorvido na superfície do vidro. As peças foram, então, secas em ar durante 30 min para remoção do solvente e tratadas termicamente a 250 °C durante 12 h sob atmosfera inerte. As peças, agora denominadas nanocompósitos, foram novamente pesadas imediatamente depois de removidas do forno visando evitar interferência da umidade na pesagem.

Os nanocompósitos obtidos após um único ciclo de impregnação/pirólise (CIP), como descrito acima, serão daqui a diante denominados PVG/CdS-1 e PVG/PbS-1. Outros nanocompósitos foram preparados realizando-se 2, 3, 4, 5, 7 e 10 CIP consecutivos e, para maior facilidade, serão chamados de PVG/MS-X, onde M = Cd ou Pb, e X corresponde à quantidade de CIP usados na preparação do nanocompósito.

Independente do número de CIP, todos os nanocompósitos foram submetidos, no total, a dez sessões de tratamento térmico.

A quantidade de semicondutor incorporado ao PVG foi calculada a partir da diferença de massa da peça antes e após cada CIP.

Espectros ópticos (UV-Vis) das soluções dos precursores em diclorometano foram coletados a partir de um espectrofotômetro Hewlett-Packard, modelo HP 8452, usando-se cubetas de quartzo.

Espectros UV-Vis-NIR foram obtidos para amostras trituradas do PVG e de seus nanocompósitos com CdS e PbS em aparelho Varian Cary 5G pela técnica de reflectância difusa usando-se BaSO₄ como referência. As transformações Kubelka-Munk foram realizadas aplicando-se o software de rotina do equipamento. A cinética de impregnação do CdDDC no PVG foi realizada no mesmo aparelho, com temperatura controlada a 25 °C, em cubeta de quartzo.

Os espectros infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do PVG e dos nanocompósitos foram obtidos via técnica de refletância difusa (DRIFT) num espectrofotômetro Nicolet 520 a partir de amostras trituradas.

Os espectros FTIR dos precursores DDCM foram obtidos em aparelho Bomem MB-Series. As amostras foram estudadas em modo transmissão a partir da dispersão dos sólidos em hidrocarboneto halogenado (Fluorolube) e em Nujol, utilizando-se janelas de brometo de potássio.

Para obtenção dos espectros Raman, utilizou-se um espectrômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000 com fonte de excitação laser He-Ne ($\lambda=632,8$ nm) com 8 mW de potência.

Os espectros de massa foram obtidos através da técnica de ionização química a pressão atmosférica (APCI) em aparelho Micromass Q-Tof com no laboratório Thomson de Espectrometria de Massas.

As análises termogravimétricas (TG) dos DDCM foram realizadas em um aparelho TA Instruments 2050, usando-se cadinhos de platina sob atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Os difratogramas de raios X (XRD) foram obtidos num difratômetro Shimadzu XRD-6000 usando-se radiação $\text{Cu K}\alpha$. Para obtenção dos XRD do PVG e dos nanocompósitos, as amostras foram trituradas.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas através do microscópio Carl Zeiss CEM902 operando a 80 kV. Para tal, as amostras trituradas foram suspensas em água e, após 10 min de decantação, o sobrenadante foi gotejado num filme de parlódio suportado sobre o porta-amostra (tela de cobre).

Análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) foram realizadas a partir de fraturas das amostras fixadas em porta-amostra de Cu-Zn e recobertas com carbono, usando-se um equipamento Noran EDS Series 2.

III-4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

III-4.1 Preparação dos precursores *single-source*

Os precursores *single-source* DDCM foram preparados a partir de reações de metátese entre o dietil-ditiocarbamato de sódio e sais dos metais de interesse.

Os espectros FTIR (Figura 7) e Raman (Figura 8) confirmam a formação do CdDDC e PbDDC através da comparação com informações da literatura. Trendafilova e col. [117] realizaram, por meio de análises de

coordenadas normais, o cálculo do espectro e a atribuição das bandas de absorção experimentais obtidas via FTIR para dietil-ditiocarbamatos de Cd, Zn, Cu e Ni.

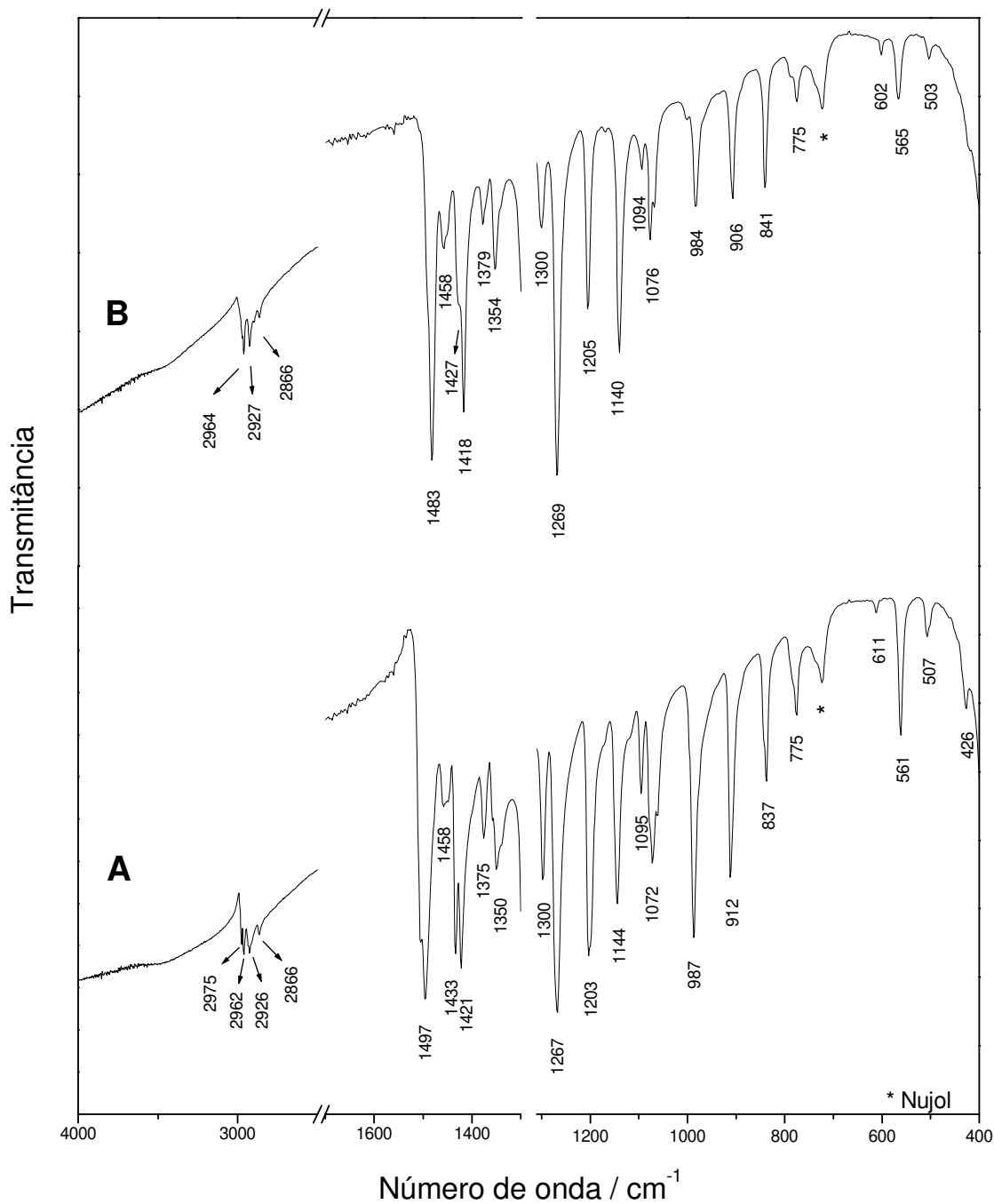


Figura 7: Espectros FTIR do (A) CdDDC e (B) PbDDC em dispersões com Fluorolube ($4000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) e Nujol ($1310\text{-}400\text{ cm}^{-1}$).

A alta correlação entre os espectros obtidos por Trendafilova e col. e os espectros obtidos para o CdDDC permitiu a atribuição detalhada da grande maioria das suas manifestações espectrais, listadas na Tabela 2. Tal atribuição pode ser também aplicada ao PbDDC, uma vez que seus modos vibracionais manifestam-se em números de onda bastante aproximados aos dos demais compostos.

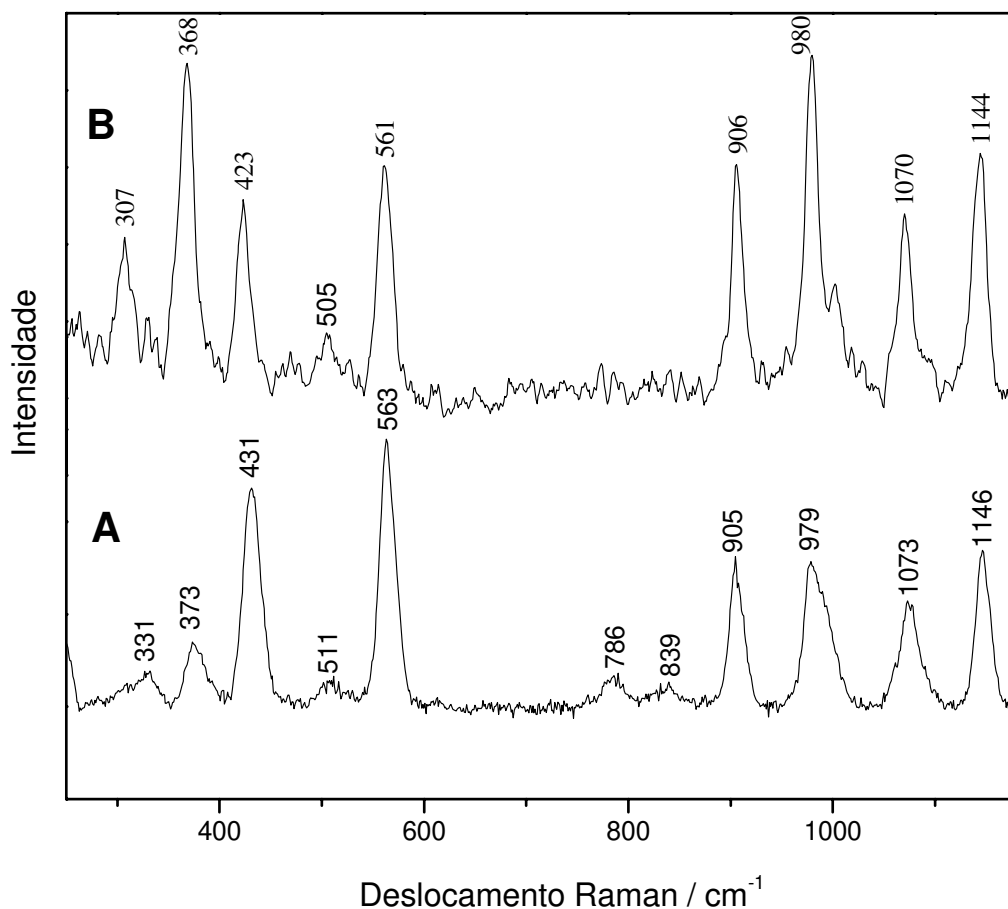


Figura 8: Espectros Raman do (a) CdDDC e (b) PbDDC.

Tabela 2: Atribuição dos modos vibracionais dos DDCM.

Números de onda (cm ⁻¹)				Atribuições [117]
CdDDC		PbDDC		
Raman	FTIR	Raman	FTIR	
331	---	307		ν_s (M-S)
373	---	368		ν_s (S-M-S), ν_s (C-S), δ (C-N-C)
431	426	423		δ (C-N-C), δ (S-C-S), δ (C-S-M)
511	507	505	503	---
563	561	561	565	---
---	611		602	---
786	775		775	ν_{as} (C-C-H), δ_{as} (N-C-H)
839	837		841	δ (N-C-S), ν (C-S)
905	912	906	906	δ (C-C-H)
979	987	980	984	δ (C-C-H), δ (H-C-C)
1073	1072	1070	1076	δ (C-C-H), δ (C-N-C), δ (N-C-H)
---	1095		1094	δ (C-N-C), δ (N-C-S)
1146	1144	1144	1140	---
	1203		1205	δ (H-C-C), ν (C-S)
	1267		1269	δ (N-C-H), δ (C-C-H)
	1300		1300	---
	---		---	---
	1350		1354	δ (H-C-H), δ (C-C-H)
	1350			δ (H-C-H), δ (H-C-C)
	1375		1379	δ (H-C-H), δ (H-C-C)
	1421		1418	δ (H-C-H), δ (C-C-H)
	1433		1427	ν (C-N), δ (H-C-H), δ (C-N-C)
	1458		1458	δ (H-O-H) de H ₂ O
	1497		1483	ν (C ¹ -H)
	---		---	ν (C ¹ -H)
	2866		2866	ν (C ² -H)
	2926		2927	ν (C ² -H)
	2962		2964	ν (O-H) de H ₂ O
	2975		---	ν (O-H) de H ₂ O
	---		---	ν_s (M-S)
	---		---	ν_s (S-M-S), ν_s (C-S), δ (C-N-C)

DDC = dietil-ditiocarbamato; ν = estiramento; δ = deformação angular; s = simétrico; as = assimétrico; M = átomo metálico.

III-4.2 Investigação do mecanismo de impregnação das moléculas dos precursores no PVG

A preparação de nanocompósitos PVG/semicondutores através da técnica SSP envolve, como primeiro passo, a impregnação do precursor nos poros do PVG através da sua imersão em solução saturada. O diclorometano mostrou-se ser o solvente ideal nesta etapa, uma vez que proporcionou alta dissolução do precursor, secagem rápida e, acima de tudo, não apresenta afinidade pelos grupos presentes na superfície dos poros do PVG.

Com a finalidade de se investigar o mecanismo de impregnação, espectros DRIFT das peças de PVG foram coletados antes e após a realização do processo, e também após a etapa de pirólise. Os espectros obtidos para as peças de PVG submetidas a um único CIP envolvendo CdDDC estão reunidos na Figura 9, enquanto aqueles obtidos com PbDDC encontram-se na Figura 10.

Os espectros DRIFT obtidos para o PVG puro (Figuras 9A e 10A) mostram uma estreita banda em 3745 cm^{-1} . A observação desta banda revela que, apesar da grande afinidade dos grupos silanóis por moléculas de água, uma proporção destes encontra-se livre (não perturbada). A questão que se coloca é se tais sítios, tidos como livres, estariam disponíveis para adsorção de outros tipos de moléculas ou se estariam meramente localizados em poros inacessíveis das matrizes porosas.

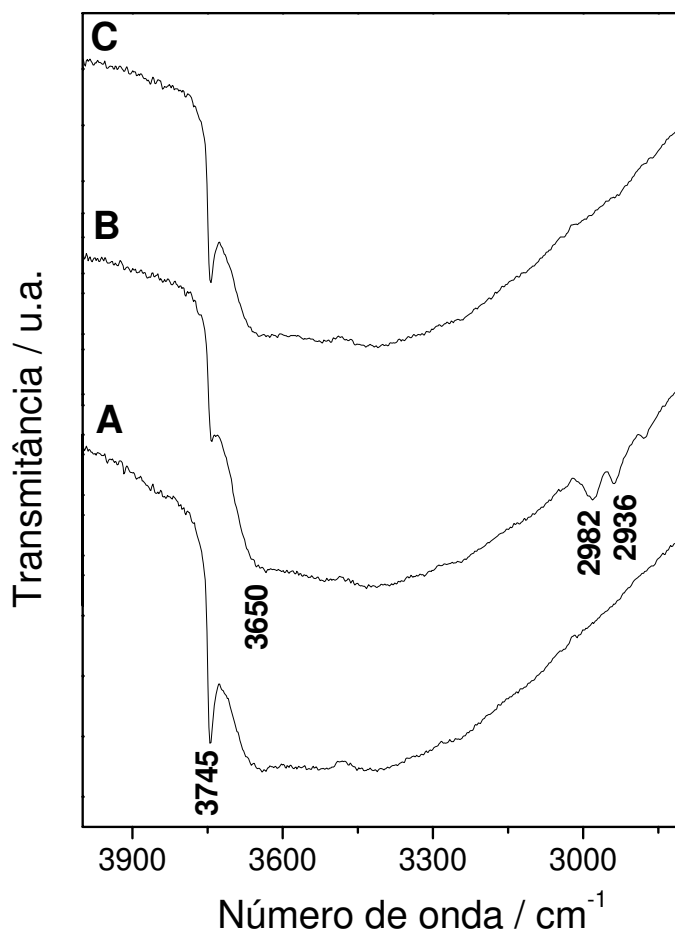


Figura 9: Espectros DRIFT de (A) PVG puro (B) PVG impregnado com CdDDC, e (C) PVG/CdS-1.

Os espectros DRIFT obtidos após a etapa de impregnação (Figuras 9B e 10B) indicam claramente que as moléculas de DDCM têm acesso aos silanóis livres e interagem quimicamente nesses sítios provocando sua perturbação e, conseqüentemente, perda de intensidade da respectiva banda no espectro FTIR. A adsorção de moléculas de DDCM no PVG é ainda confirmada pelo surgimento das bandas em aproximadamente 2950 cm^{-1} , associadas aos modos de estiramento C-H após a etapa de impregnação.

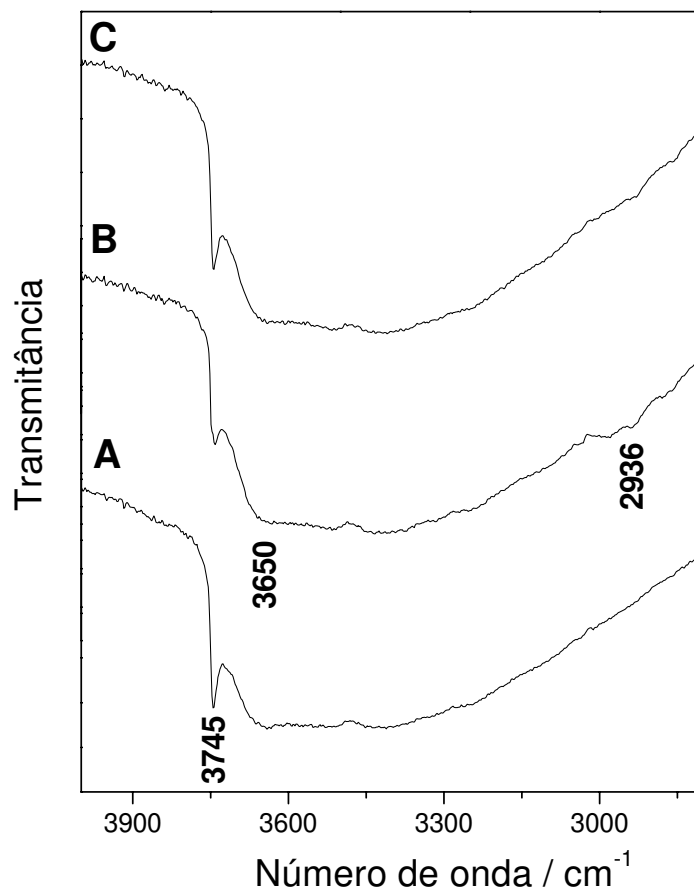


Figura 10: Espectros DRIFT de (A) PVG puro (B) PVG impregnado com PbDDC, e (C) PVG/PbS-1.

Pode-se explicar a preferência desses sítios pela adsorção de moléculas de menor polaridade em detrimento a água fazendo-se referência a estudos envolvendo a sílica-gel. Como mostrado na Figura 11, a sílica-gel apresenta três bandas estreitas na região de silanóis livres, indicando que existem diferentes situações estruturais. A banda observada em 3720 cm⁻¹ foi atribuída ao estiramento O-H de um par de silanóis, onde um dos prótons interage por ligação de hidrogênio e o outro está livre. A banda em 3742 cm⁻¹ é atribuída aos estiramentos O-H de silanodióis, ou seja, de dois OH livres ligados ao mesmo silício. A banda em 3749 cm⁻¹ é atribuída a silanóis livres localizados

em regiões com predominância de grupos siloxanos (Si-O-Si), reconhecidamente hidrofóbicos. Vários estudos demonstraram que a banda em 3749 cm^{-1} não sofre nenhuma alteração mediante experimentos de adsorção de água, uma vez que os grupos silanóis envolvidos situam-se em regiões com caráter hidrofóbico e, portanto, de difícil acesso a moléculas altamente polares como a água. Contudo, tais sítios são susceptíveis à interação de moléculas orgânicas [118].

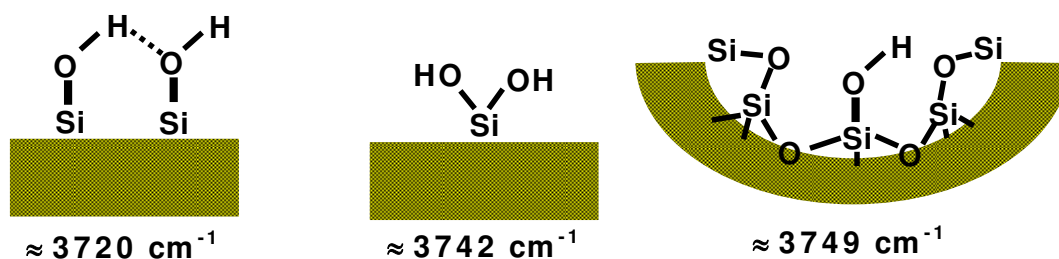


Figura 11: Tipos de grupos silanóis presentes na sílica-gel [118].

Os espectros dos nanocompósitos PVG/CdS-1 e PVG/PbS-1, obtidos após tratamento térmico das peças impregnadas com os precursores (Figuras 9C e 10C) assemelham-se aos obtidos para o PVG puro. A banda em 3745 cm^{-1} é significativamente intensificada e as bandas próximas a 2950 cm^{-1} não são mais encontradas. Tais observações claramente indicam que a pirólise do precursor promove a regeneração dos silanóis livres, fato que possibilita a realização de sucessivos CIP.

Buscando-se maiores informações quanto ao mecanismo de impregnação, realizou-se uma cinética de adsorção de CdDDC numa peça de PVG previamente aquecida a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e acondicionada em dessecador até o momento da imersão na solução impregnadora ($10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$). A Figura 12

mostra os espectros ópticos obtidos da solução impregnadora a cada 30 minutos em um total de 48 horas após a imersão do PVG. Com base na queda da absorbância em 264 nm, da concentração inicial da solução e da massa inicial da peça de PVG, foi construída a isoterma de adsorção mostrada na Figura 13.

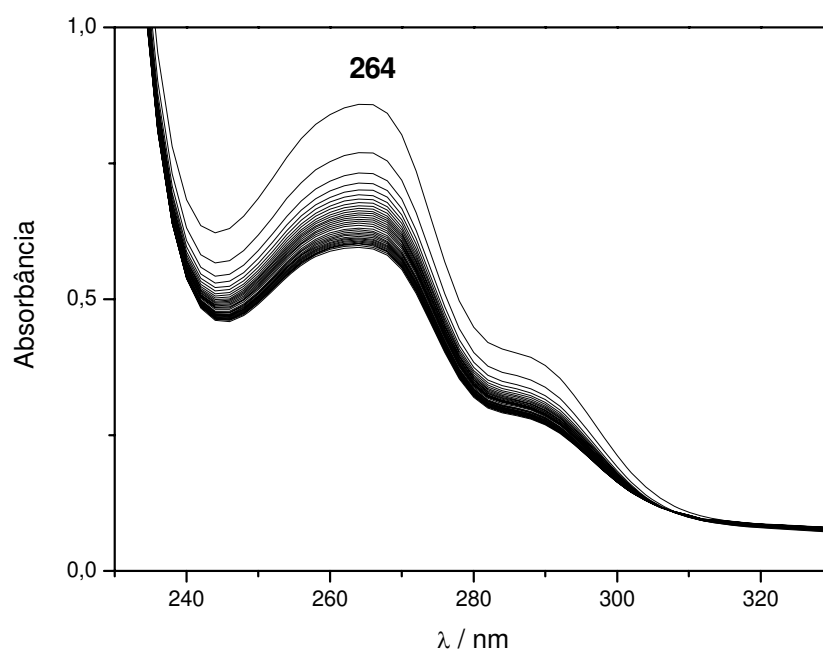


Figura 12: Espectros obtidos em intervalos de 30 min durante a cinética de impregnação do CdDDC em PVG usando solução $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Pode-se notar uma rápida taxa de impregnação nas primeiras 5 horas, com uma atenuação após este período. Entretanto, nas 48 horas observadas, não houve interrupção na adsorção do CdDDC pelo PVG. Tal comportamento indica a ocorrência do recobrimento dos sítios ativos do PVG pelas moléculas de CdDDC adsorvidas, porém o processo de adsorção continua com a formação de demais camadas adsorvidas.

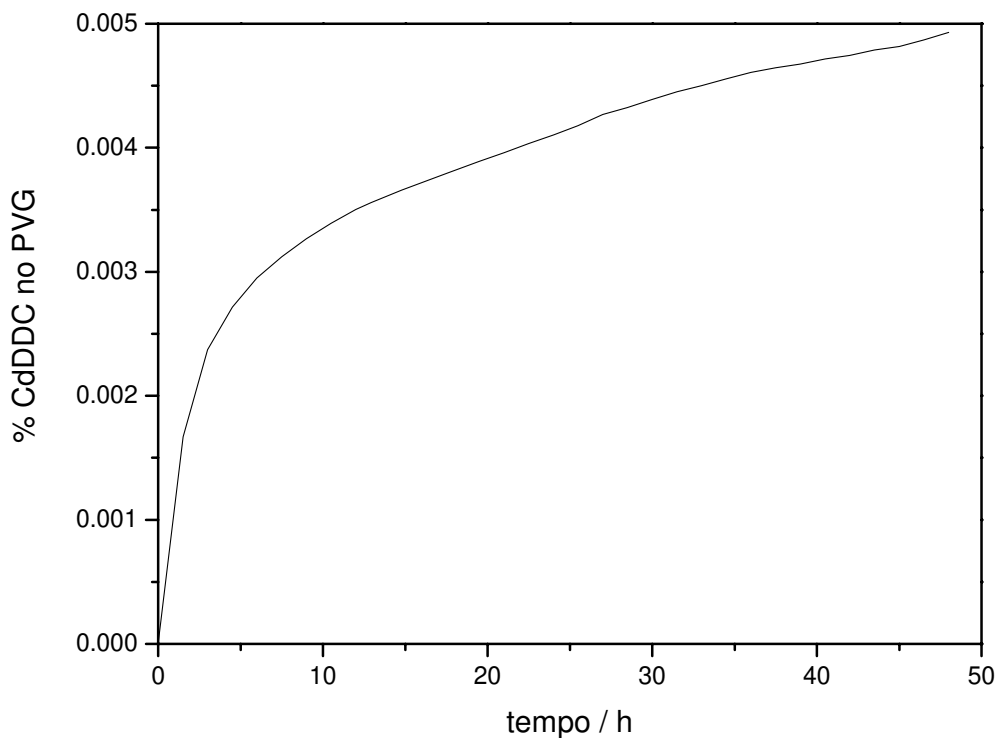


Figura 13: Isoterma de adsorção do CdDDC no PVG.

Procurando-se entender o motivo pelo qual a cinética de impregnação do CdDDC não mostra um comportamento de saturação dos sítios ativos (Si-OH), foram realizadas impregnações de peças de PVG previamente secas com os precursores CdDDC e PbDDC com soluções $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e saturada em diclorometano. Foram obtidos espectros após 30 min, 2 h, 7 h e 48 h de impregnação. As Figuras 14 e 15 agrupam os espectros obtidos usando-se o PVG puro como referência e normalizados de acordo com a espessura da peça.

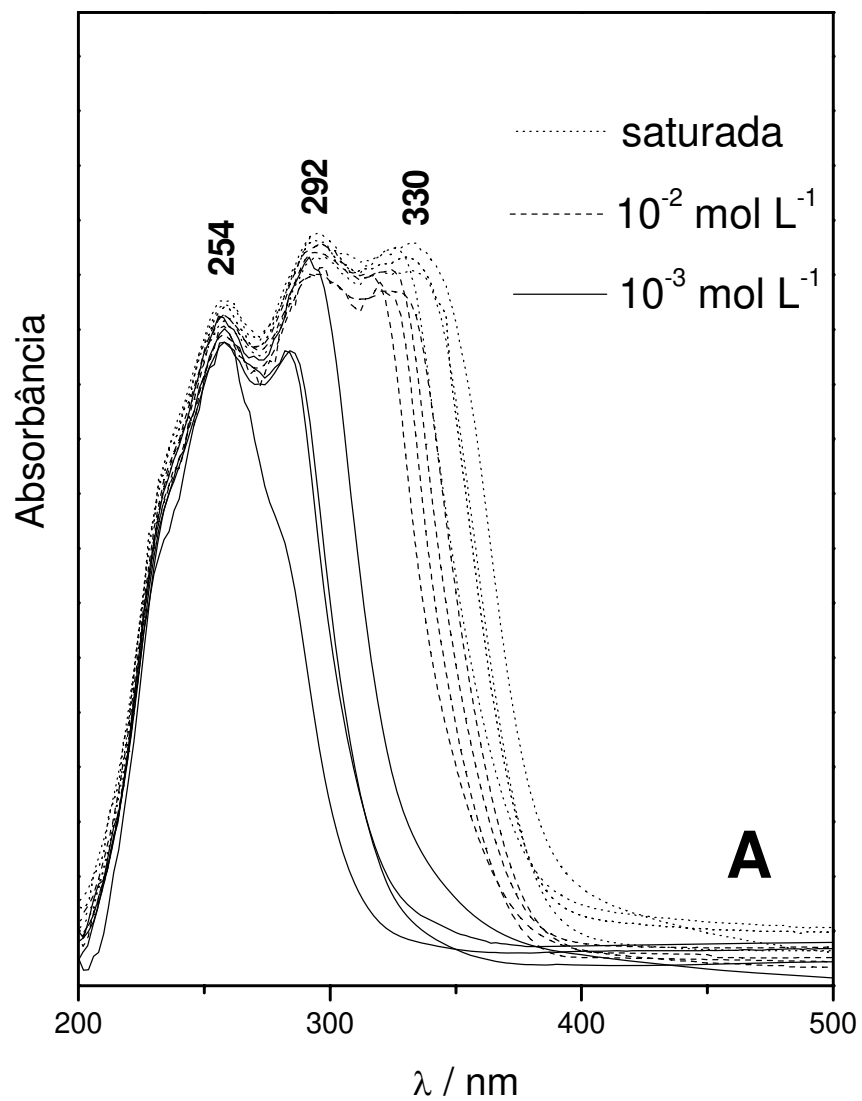


Figura 14: Espectros de absorção de placas de PVG impregnadas por soluções de CdDDC .

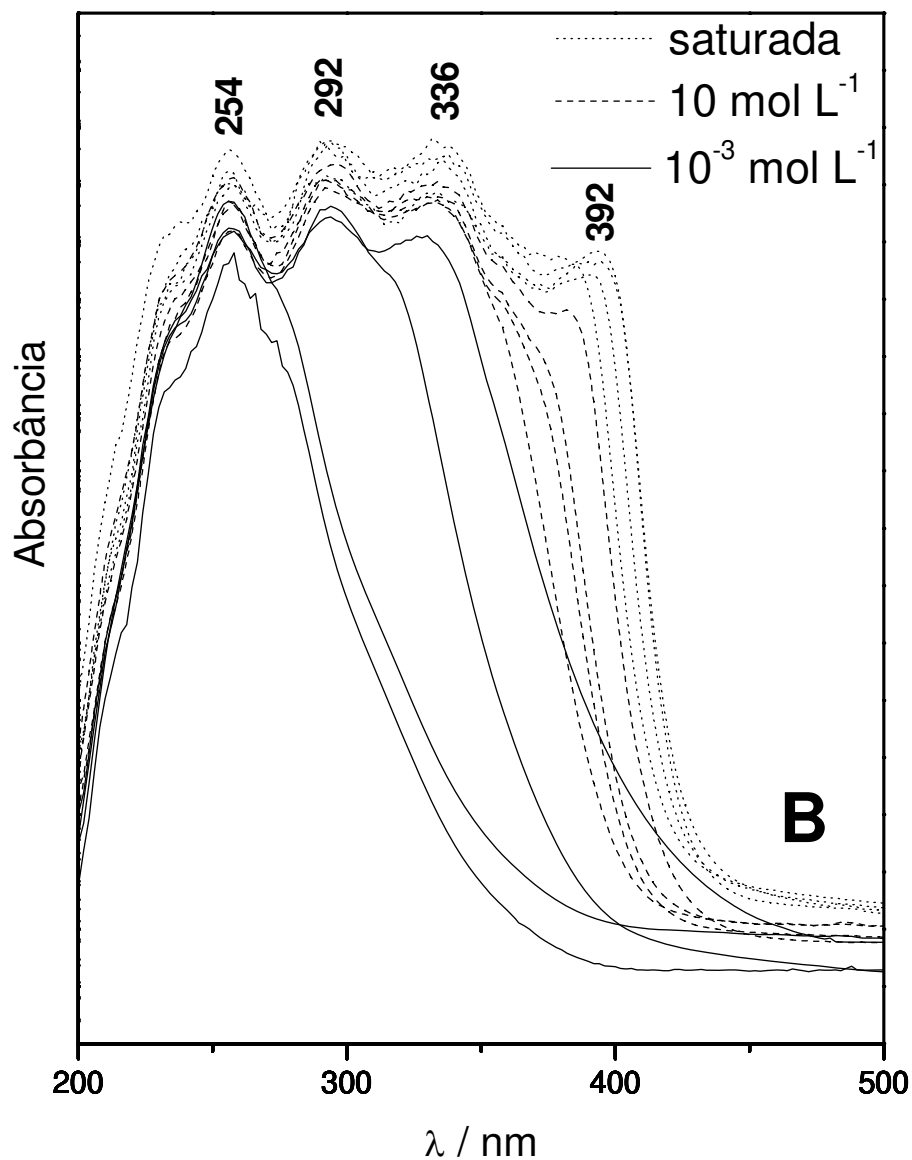


Figura 15: Espectros de absorção de placas de PVG impregnadas por soluções de PbDDC.

Para comparação, foram obtidos espectros de absorção de soluções 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e saturada de ambos os precursores em diclorometano. Tais espectros encontram-se nas Figuras 16 e 17.

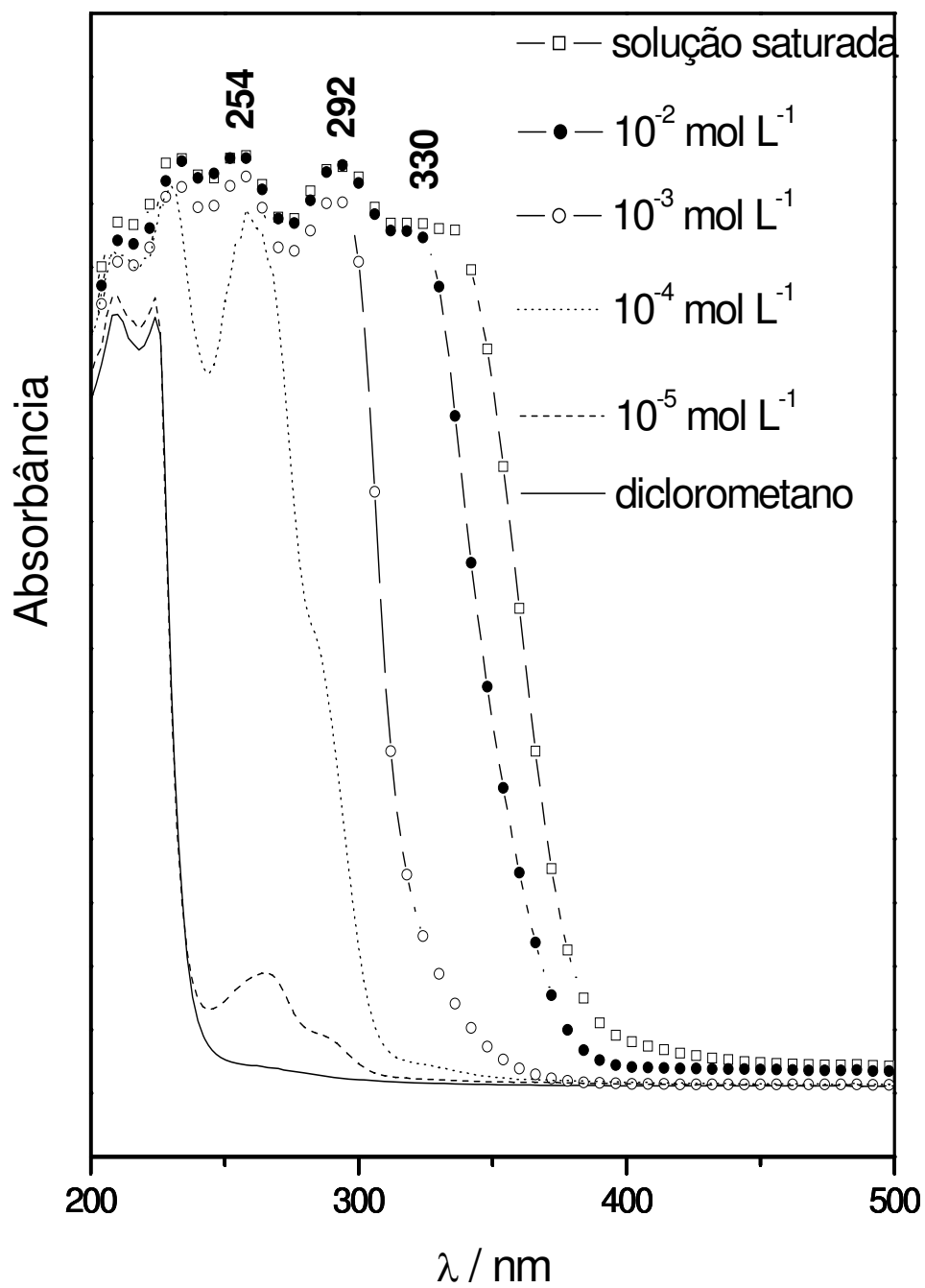


Figura 16: Espectros de absorção obtidos para soluções 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} mol L^{-1} e saturada de CdDDC em diclorometano.

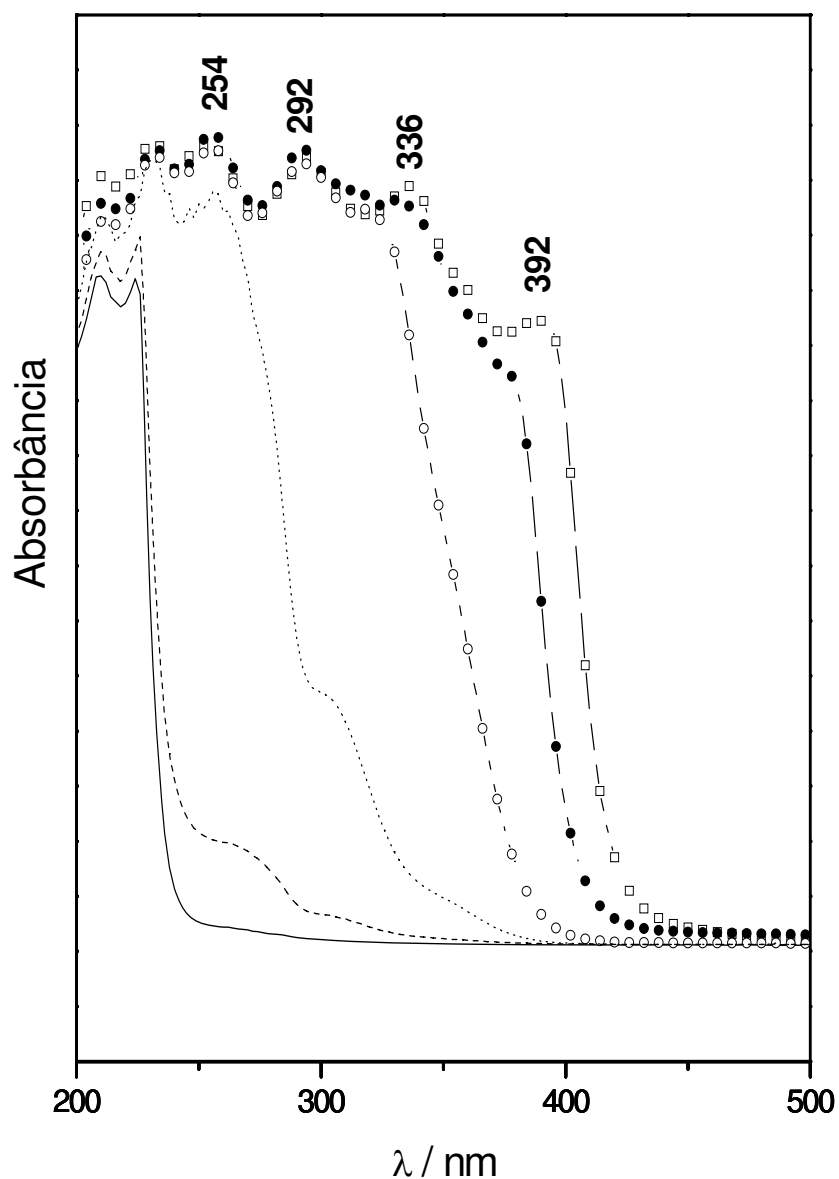


Figura 17: Espectros de absorção das soluções 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} mol L $^{-1}$ e saturada de PbDDC em diclorometano.

Tanto os espectros das peças de PVG impregnadas, como também os espectros obtidos para as soluções apresentam absorções centradas em 254 e 292 nm. Por ocorrerem na mesma posição independentemente do metal presente na composição, tais bandas são associadas, respectivamente, a

transições intraligantes $\pi \rightarrow \pi^*$ de grupos $\text{N} \equiv \text{C} \equiv \text{S}$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ de grupos $\text{S} \equiv \text{C} \equiv \text{S}$ [120,121].

Aumentando-se a concentração da solução impregnadora e/ou o tempo de impregnação, nota-se o surgimento e intensificação de bandas acima de 300 nm nas peças de PVG. Um comportamento semelhante é demonstrado pelas soluções em diclorometano frente a aumentos na concentração da solução. Tais resultados indicam que o aumento na concentração do DDCM, não só em solução, mas também no PVG, induz à formação de espécies responsáveis pelo surgimento das absorções acima de 300 nm. Mostram também que tais espécies, ausentes nas soluções mais diluídas, são formadas no PVG com o decorrer do tempo de impregnação.

Tais espécies foram investigadas a partir da técnica de espectroscopia de massas APCI. Os espectros de massa das soluções de CdDDC e PbDDC preparadas estão agrupados nas Figura 18 e 19.

Os picos em 410 e 505 m/z, que aparecem nos espectros das soluções de CdDDC e PbDDC, respectivamente, são atribuídos às moléculas de DDCM protonadas $[\text{M}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{H}]^+$, sendo $\text{M} = \text{Cd}$ ou Pb . Tal resultado confirma os dados espectroscópicos obtidos, indicando a formação dos DDCM. A fórmula estrutural dos compostos é apresentada na Figura 20.

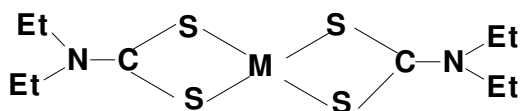


Figura 18: Esquema ilustrando a estrutura dos DDCM caracterizados pelos picos em 410 m/z e 505 m/z.

Com o aumento na concentração das soluções, além dos picos referentes às espécies identificadas acima, observa-se ainda o surgimento e intensificação de picos em 669 m/z e 860 m/z para CdDDC e PbDDC, respectivamente. A partir do padrão isotópico apresentado conclui-se que tais fragmentos contêm dois átomos metálicos, e com os valores de m/z apresentados, conclui-se que são associados aos fragmentos iônicos $[M_2(S_2CNEt_2)_3]^+$, correspondentes aos dímeros ionizados dos compostos DDCM. Portanto, a observação destes fragmentos aponta para a formação dos dímeros representados na Figura 21 quando do aumento da concentração das soluções.

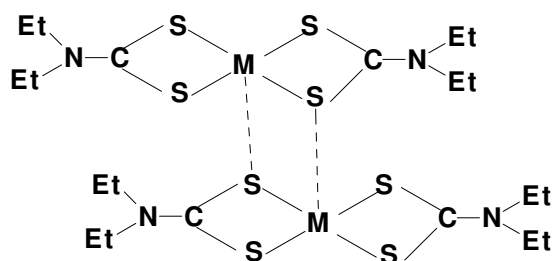


Figura 19: Representação estrutural do dímero de DDCM.

Tais dímeros não são detectados para as soluções 10^{-4} e 10^{-5} mol L⁻¹. Para as soluções mais concentradas observa-se uma queda na razão de intensidades $I_{\text{monômero}}/I_{\text{dímero}}$ indicando um aumento na concentração relativa do dímero tanto para o CdDDC como para o PbDDC, como consequência do aumento da concentração da solução.

Uma vez que a formação dos dímeros coincide com o surgimento das bandas acima de 300 nm nos espectros ópticos discutidos anteriormente, é possível inferir que tais bandas são associadas a transições no dímero. Nas

soluções mais concentradas, ocorrem ainda a formação de trímeros e tetrâmeros.

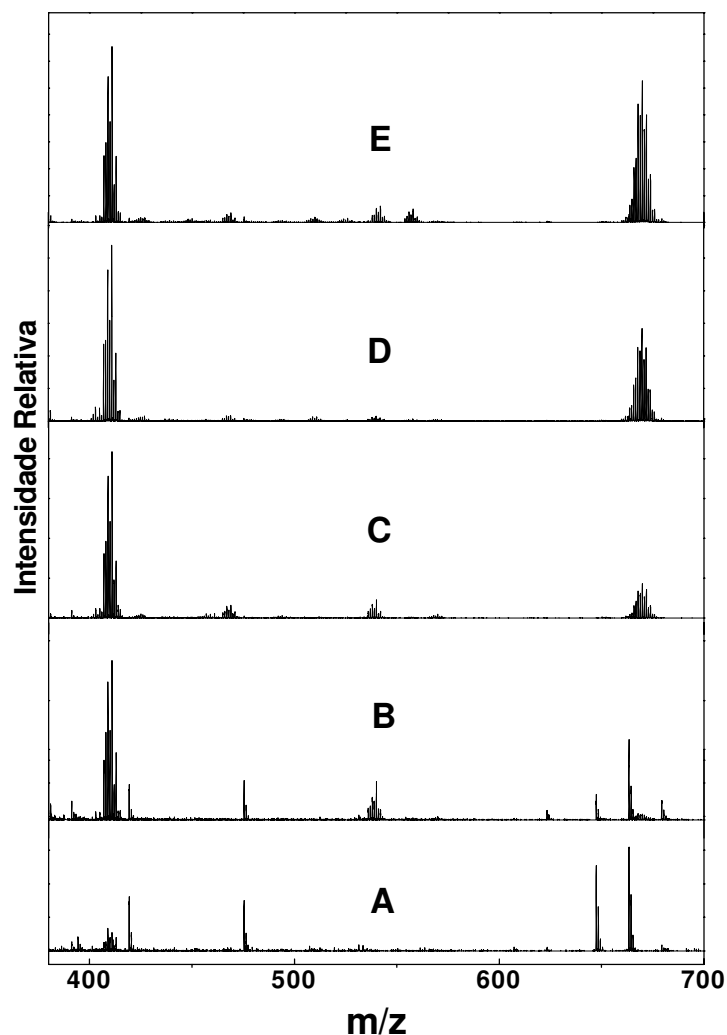


Figura 20: Espectros de massa APCI obtidos para soluções (A) 10^{-5} mol L $^{-1}$, (B) 10^{-4} mol L $^{-1}$, (C) 10^{-3} , (D) 10^{-2} mol L $^{-1}$ e (E) saturada dos precursores CdDDC em diclorometano.

Uma vez que o mesmo fenômeno é apresentado pelos vidros impregnados com CdDDC e PbDDC, conclui-se que o processo de impregnação é dominado pela interação entre as moléculas de DDCM e os

sítios ativos (Si-OH) presentes na superfície dos poros e que, uma vez saturados os sítios ativos, a impregnação não é interrompida mas segue com a formação de novas camadas do adsorbato no interior dos poros, levando às alterações no espectro óptico já comentadas.

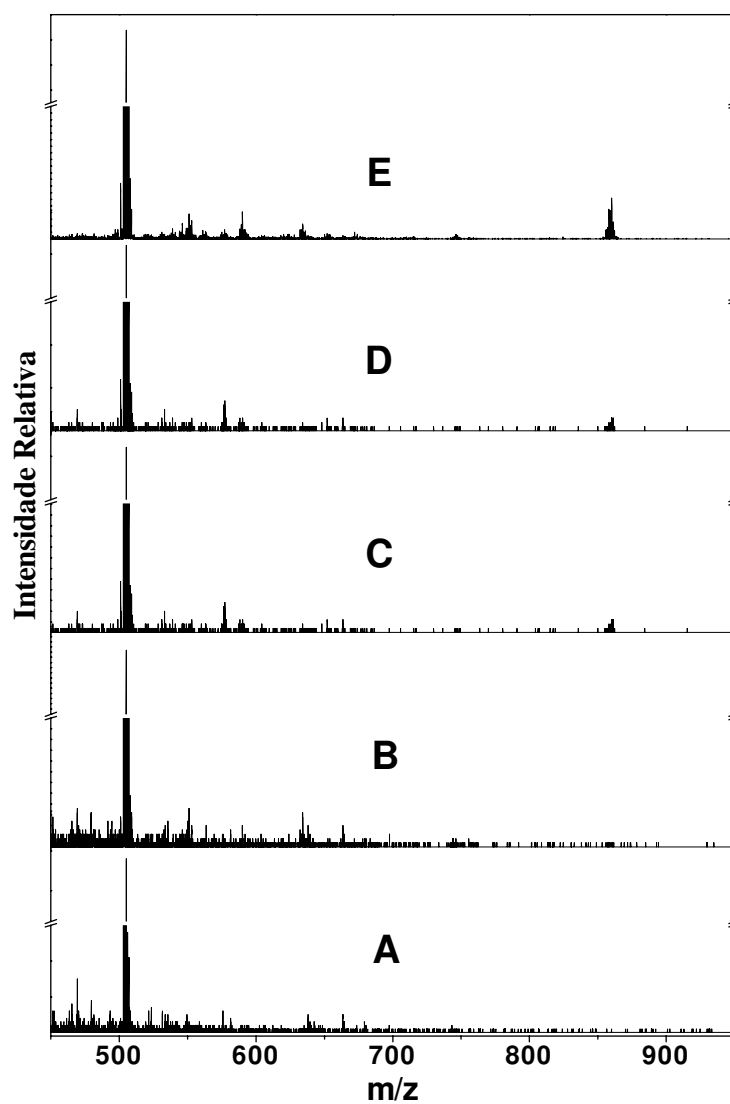


Figura 21: Espectros de massa APCI obtidos para soluções (A) 10^{-5} mol L⁻¹, (B) 10^{-4} mol L⁻¹, (C) 10^{-3} , (D) 10^{-2} mol L⁻¹ e (E) saturada dos precursores PbDDC em diclorometano.

III-4.3 Preparação de nanocompósitos PVG/semicondutores II-VI e IV-VI via técnica SSP

A partir da cinética de impregnação, comentada anteriormente, definiu-se como satisfatório utilizar tempos de impregnação de 24 h para cada CIP. Por sua vez, a temperatura de pirólise foi estabelecida a partir das curvas TG obtidas para os DDCM.

A Figura 22 reúne as curvas TG obtidas para os DDCM em estudo. Nota-se que os compostos iniciaram perdas de massa acentuadas em aproximadamente 250 °C.

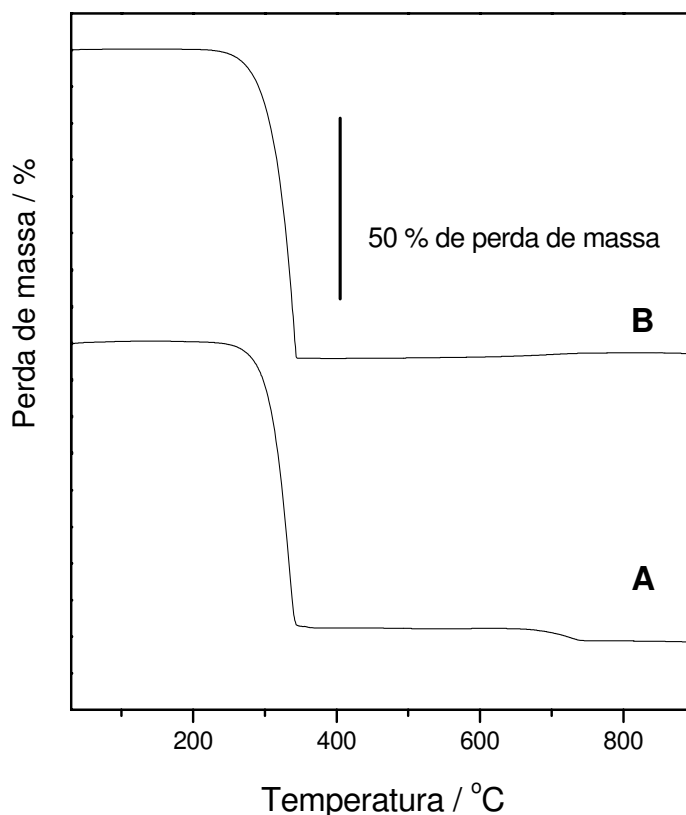


Figura 22: Curvas TG dos compostos (A) CdDDC e (B) PbDDC.

Tendo-se em vista que a decomposição térmica total de tais compostos, gerando os respectivos sulfetos, levaria a perdas máximas de 65 % (CdDDC) e 53 % (PbDDC), as perdas totais observadas (78 e 85 %) apontam para concomitantes perdas por sublimação. É conhecida a alta volatilidade dos DDCM e, devido a esta característica, tal classe de compostos tem sido eventualmente usada como precursores *single-source* para a preparação de filmes finos por deposição química de vapor [91,92]. Sendo assim, a temperatura que julgamos ser a mais adequada para a pirólise do DDCM impregnado no PVG é 250 °C, uma vez que esta é suficiente para iniciar a decomposição térmica enquanto minimiza as perdas devidas à volatilização.

Visando-se obter amostras com diferentes concentrações dos semicondutores, foram preparados nanocompósitos mediante realização de 1, 2, 3, 4, 5, 7 e 10 CIP (Figuras 23 e 24).



Figura 23: Fotografias dos nanocompósitos PVG/CdS obtidos através de 1, 2, 3, 4, 5, 7 e 10 CIP (esquerda para a direita).

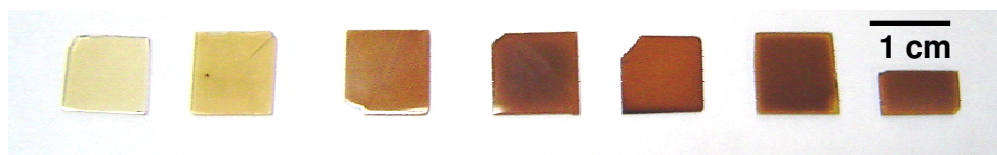


Figura 24: Fotografias dos nanocompósitos PVG/PbS obtidos através de 1, 2, 3, 4, 5, 7 e 10 CIP (esquerda para a direita).

Após a realização de cada CIP, os nanocompósitos foram pesados com a finalidade de se determinar a massa do semiconductor incorporada. A Figura 25 mostra as curvas de incremento de massa acumulado em função do número de CIP.

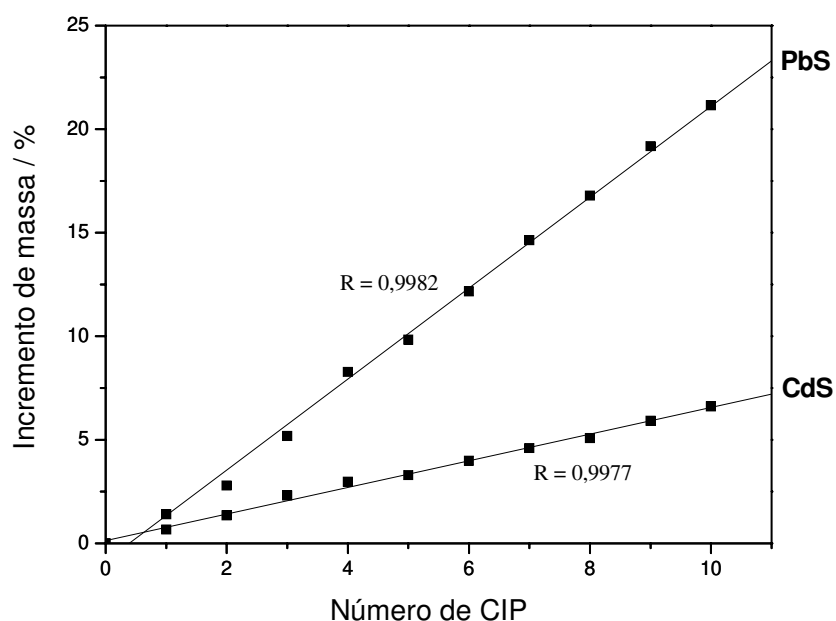


Figura 25: Incrementos de massa do semiconductor encapsulado no PVG em função do número de CIP.

Ambas revelam que a massa de semiconductor incorporada cresce linearmente até, pelo menos, dez CIP, indicando que os poros do PVG não são totalmente preenchidos e, também, que os sítios ativos dos poros são regenerados após cada etapa de tratamento térmico. A Figura 25 também indica que a incorporação de PbS é mais eficiente, revelando um incremento em massa de 2,0 %/CIP, enquanto que a massa de CdS cresce aproximadamente 0,7 %/CIP. Tal disparidade pode ser atribuída a dois fatores: à estequiometria da decomposição dos precursores e, às diferentes afinidades

dos precursores pelos grupos silanóis nos poros, favorecendo uma impregnação mais eficiente do PVG com PbDDC.

A natureza dos produtos da pirólise encapsulados nos poros do PVG foi investigada por difratometria de raios X. A Figura 26 reúne os XRD obtidos para o PVG puro, e para os nanocompósitos PVG/CdS-5 e PVG/CdS-10.

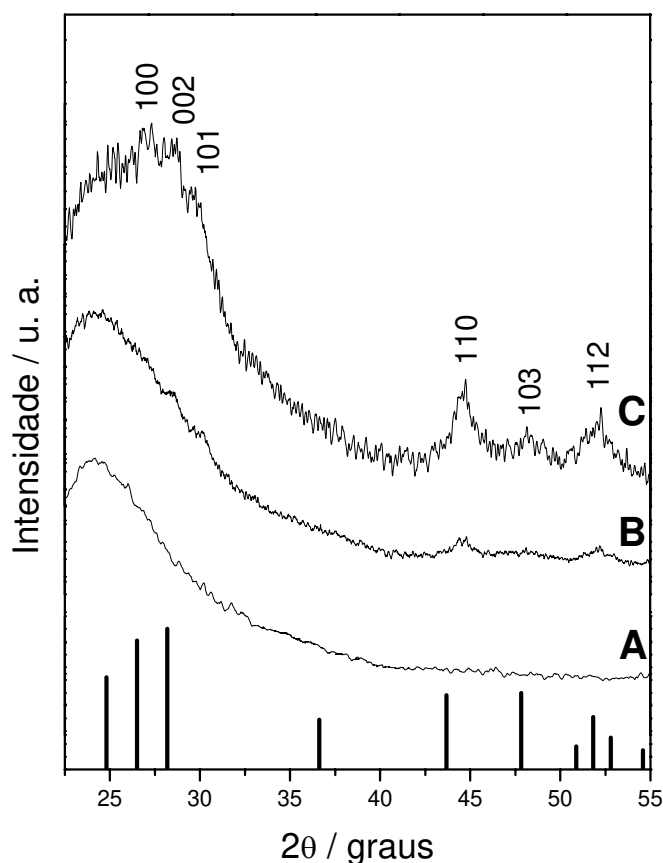


Figura 26: XRD de (A) PVG puro, (B) PVG/CdS-5 e (C) PVG/CdS-10. Linhas verticais: CdS wurtzita.

Apenas o halo característico da natureza amorfa do vidro foi observado para o PVG puro (A). Entretanto, novas reflexões podem ser observadas após 5 CIP. Tais reflexões são atribuídas ao CdS na fase hexagonal wurtzita

(JCPDS 41-1049). A acentuada largura dos picos claramente indica que o CdS encapsulado foi estabilizado em dimensões nanométricas no interior dos poros. Pode-se notar ainda, que tais reflexões experimentam significativa intensificação e melhor definição para o nanocompósito PVG/CdS-10. Tal comportamento sugere que novos CIP promovem o crescimento dos nanocristais de CdS no ambiente poroso.

A Figura 27 também mostra uma progressiva intensificação das reflexões atribuídas à fase cúbica de face centrada (fcc) do PbS (JCPDS 5-592) sobre o perfil de difração do vidro. Também neste caso, os picos largos sugerem a estabilização de nanocristais do semicondutor no interior dos poros do PVG, e o seu crescimento subordinado à realização de sucessivos CIP.

A espectroscopia óptica efetivamente aponta que os nanocristais dos semicondutores encapsulados no PVG exibem progressivo crescimento frente à realização de novos CIP. A Figura 28 mostra os espectros ópticos obtidos para o PVG puro e para os nanocompósitos PVG/CdS. Pode-se notar que o nanocompósito PVG/CdS-1 apresenta sua borda de absorção próxima a 460 nm, valor este fortemente deslocado (*blue-shift*) do *band gap* esperado para o CdS *bulk* (510 nm). De acordo com Brus e col. [121], tal deslocamento, resultante de efeitos de confinamento quântico, é observado para nanocristais de CdS com diâmetros em torno de 6 nm.

Novos CIP claramente deslocam a borda de absorção do nanocompósito para menores energias (*red-shift*), sugerindo que, em lugar de se formarem novas unidades nanocristalinas, tal procedimento promove o crescimento das já existentes levando a aumentos no tamanho médio apresentado pelos nanocristais encapsulados. Após dez CIP, observa-se que a borda de absorção é deslocada ao valor *bulk*, indicando que os nanocristais assumem tamanho

médio superior a 8 nm, a partir do qual não são mais esperados efeitos de confinamento quântico para este semiconductor [121].

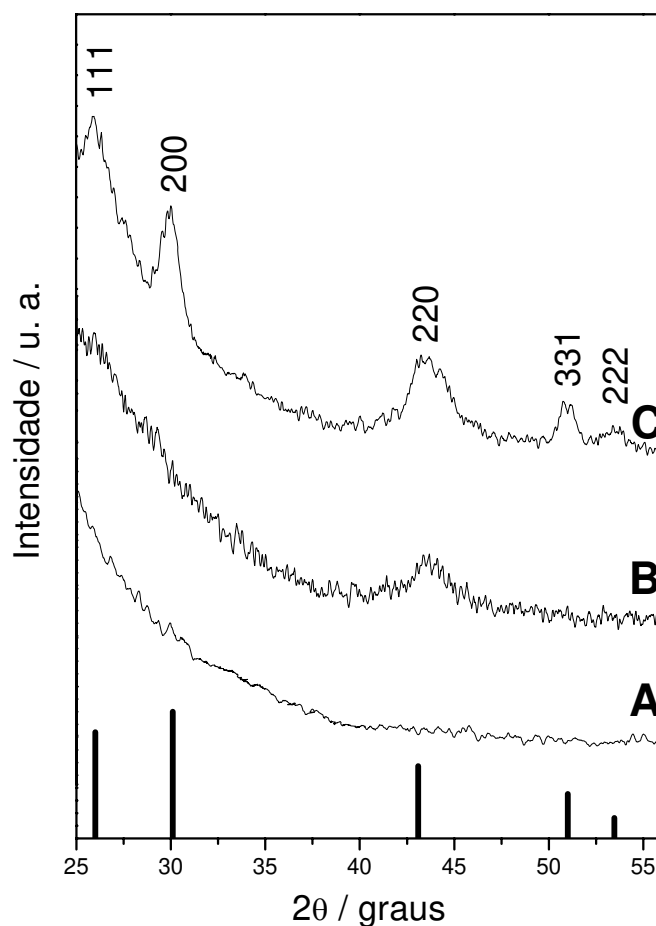


Figura 27: XRD de (A) PVG puro, (B) PVG/PbS-5 e (C) PVG/PbS-10. Linhas verticais: PbS cúbico de face centrada.

É evidente, portanto, que a variação na coloração dos nanocompósitos PVG/CdS (demonstrada na Figura 23) não pode ser associada a simples aumentos na concentração de semiconductor, mas sim ao deslocamento da borda de absorção do material em virtude da presença de nanocristais de CdS em diferentes faixas de tamanho.

É bem conhecido o fato de nanocristais de PbS apresentarem efeitos de confinamento quântico muito mais pronunciados que o CdS. Tal propriedade resulta da grande diferença entre os raios de Böhr do *exciton* destes dois semicondutores: 16,0 e 2,8 nm, respectivamente.

A Figura 29 reúne os espectros ópticos dos nanocompósitos de PbS. Claramente, os espectros apresentam intensos deslocamentos (*blue-shift*) com relação ao esperado para o PbS *bulk*, cujo *band gap* é próximo de 3020 nm. Para os nanocompósitos PVG/PbS-1 e PVG/PbS-2, a absorção é iniciada próximo de 800 nm e torna-se gradualmente mais intensa para menores valores de λ . Por sua vez, os espectros dos nanocompósitos construídos mediante maior número de CIP apresentam um ombro largo centrado em 600 nm, que tem sido atribuído a transições excitônicas [123]. A ausência de bandas excitônicas nos espectros dos nanocompósitos PVG/CdS, bem como a observação de ombros bastante alargados naqueles obtidos para os PVG/PbS, claramente indicam que os nanocristais encapsulados apresentam distribuições de tamanho mais largas. Acreditamos que tal resultado é um reflexo da larga distribuição de tamanho de poros apresentada pelo PVG, centrada entre 4 e 20 nm. Tal relação pode ser explicada considerando os poros como nanoreatores individuais. Durante a etapa de impregnação, cada poro recebe uma quantidade de solução precursora que é diretamente dependente do volume do poro. Durante a etapa de decomposição, o nanocristal é formado no interior do poro e seu tamanho é dependente da quantidade inicial de precursor. O tamanho do poro pode ainda influenciar o tamanho do nanocristal através de impedimentos estéricos impostos por suas paredes.

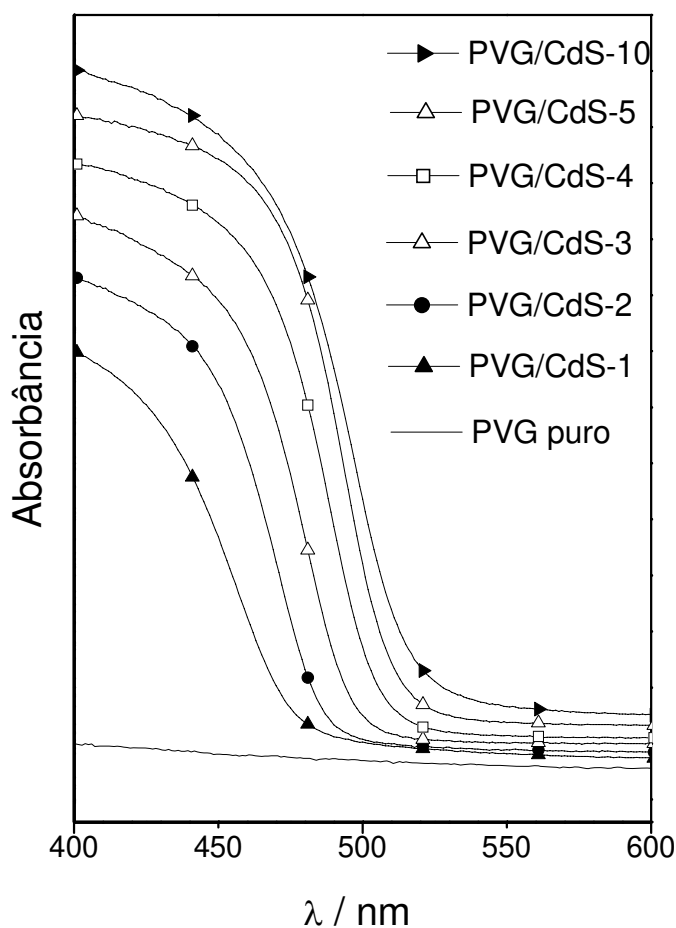


Figura 28: Espectros ópticos obtidos para o PVG puro e nanocompósitos PVG/CdS.

Como já mencionado, todos os nanocompósitos preparados foram submetidos a dez etapas de tratamento térmico, independentemente da quantidade de impregnações realizadas. Porém, deslocamentos da borda da absorção ocorreram somente após os tratamentos térmicos realizados em seqüência a impregnações de precursor. Tal resultado exclui do mecanismo de crescimento dos nanocristais encapsulados quaisquer efeitos relacionados à difusão e coalescência de unidades cristalinas no ambiente poroso, corroborando a hipótese acima de que os poros do PVG atuam como nanoreatores individuais.

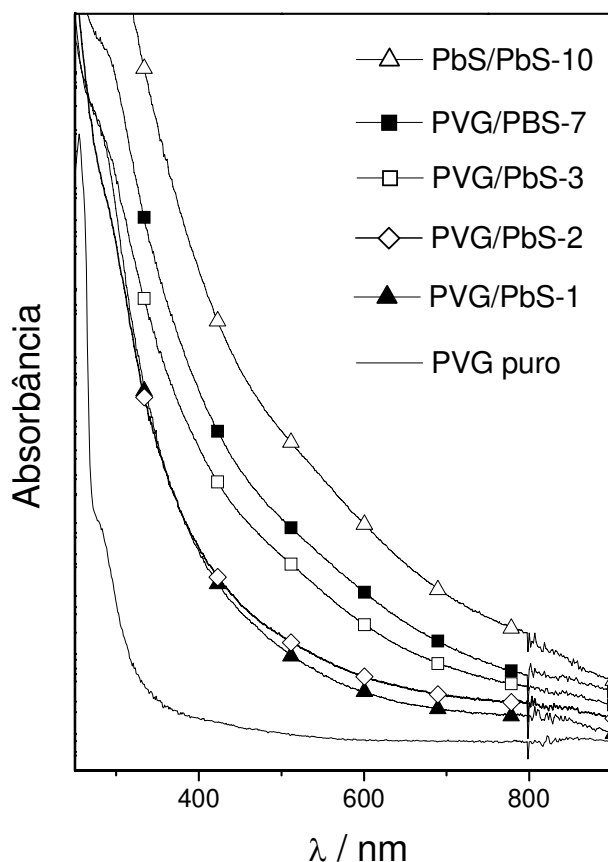


Figura 29: Espectros ópticos obtidos para o PVG puro e nanocompósitos PVG/PbS.

As micrografias TEM obtidas para os nanocompósitos PVG/CdS-10, mostradas na Figura 30, revelam a presença de manchas escuras com tamanhos entre 5 e 10 nm que podem ser atribuídas aos nanocristais de CdS. A micrografia de campo-claro, o mapeamento de Si e a micrografia de elétrons de baixa energia (LEE) confirmam que tais pontos correspondem a ilhas do semiconductor imersos no PVG (constituído basicamente de SiO_2).

A Figura 31 agrupa as micrografias TEM adquiridas a partir do nanocompósito PVG/PbS-10. Também neste caso, manchas escuras na micrografia de campo-claro, com tamanhos entre 10 a 20 nm, indicam tratar-se de nanocristais de PbS. Pode-se notar uma exata correspondência entre as

manchas escuras encontradas nas micrografias de campo-claro e LEE. No entanto, apenas algumas dessas manchas escuras são reproduzidas como manchas claras na micrografia de campo-escuro, formada por elétrons difratados. Tal resultado deriva do fato de que apenas os nanocristais apresentando uma orientação específica podem difratar o feixe de elétrons. Contudo, as micrografias LEE e de campo-escuro são conclusivas em discriminar a sílica amorfa do PbS nanocristalino.

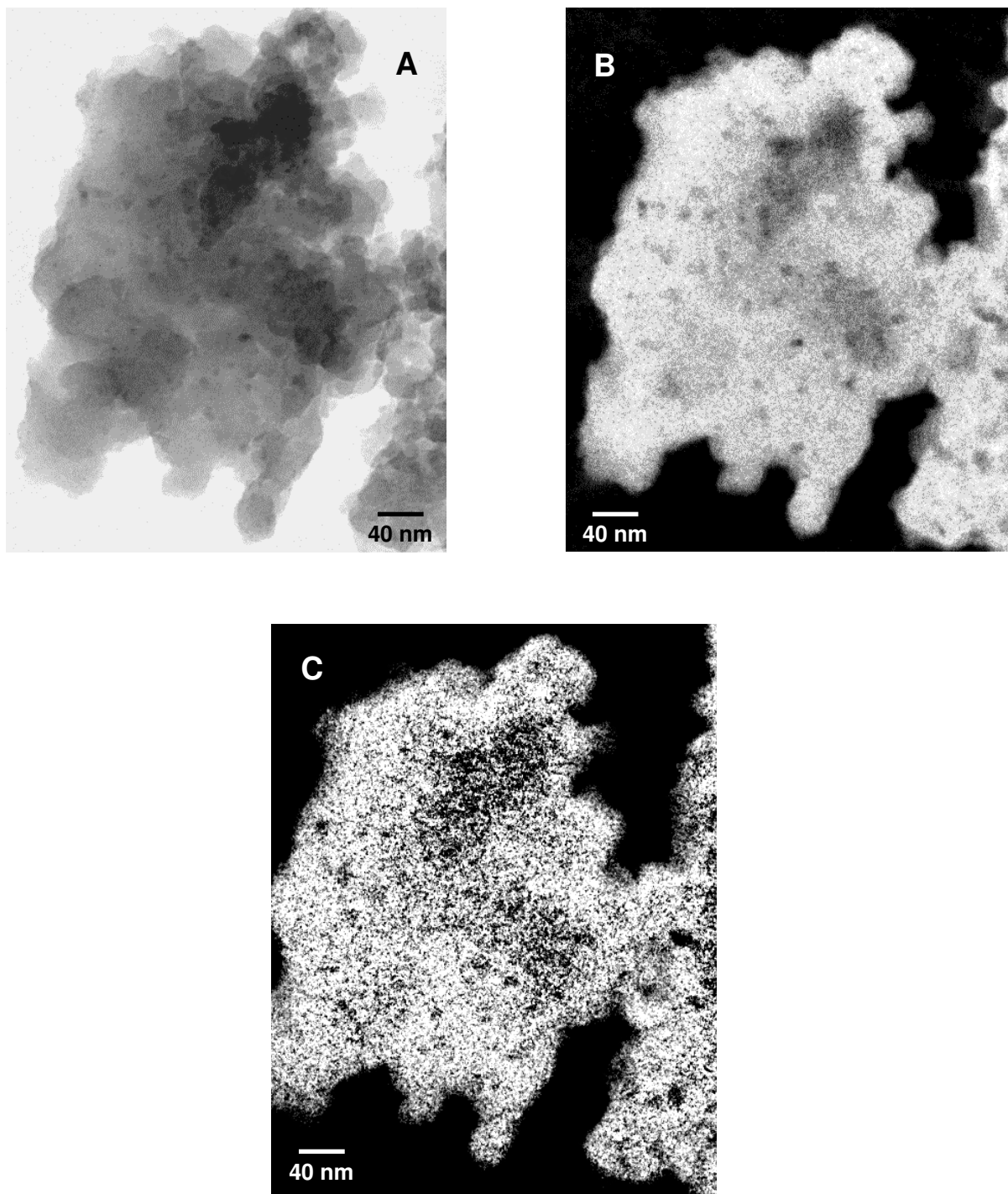


Figura 30: Micrografias TEM do nanocompósito PVG/CdS-10 nos modos: (A) campo-claro, (B) LEE e (C) mapeamento de silício.

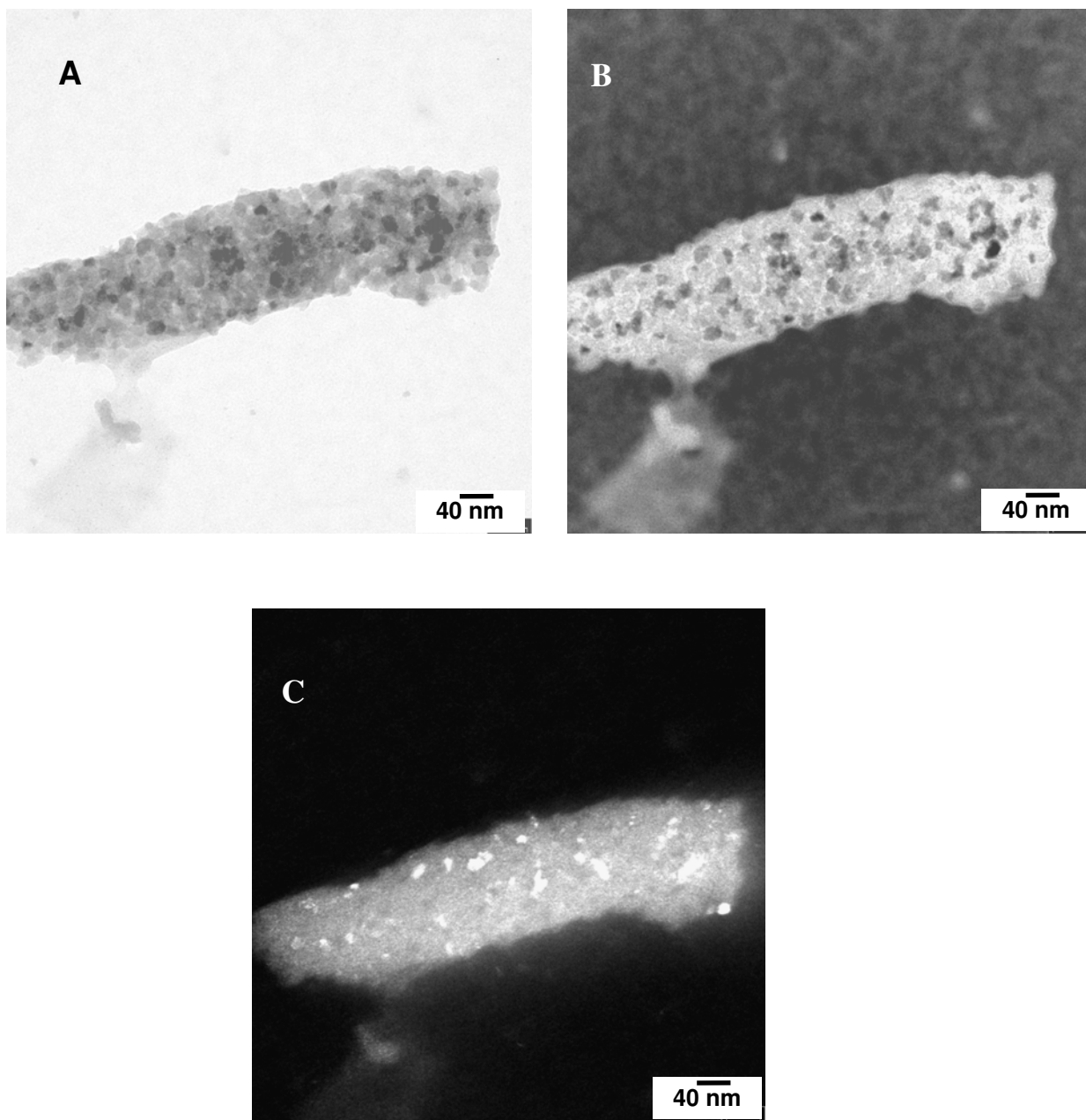


Figure 31: Micrografias TEM do nanocomposito PVG/PbS-10 nos modos: (A) campo-claro, (B) LEE e (C) campo-escuro.

Visando-se comprovar que a formação do semiconductor ocorre por toda a extensão da peça de PVG, foram realizados, por meio da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), mapeamentos de Cd, Pb e S dos

nanocompósitos obtidos após 5 ciclos de impregnação/decomposição térmica. Para comparação, foram preparados nanocompósitos com impregnação realizada nas mesmas condições, porém por um período de apenas 2 horas, seguindo-se com a decomposição térmica. Os espectros foram obtidos a partir de regiões centrais em amostras fraturadas, visando detectar os átomos constituintes dos semicondutores nas regiões de mais difícil acesso ao precursor na etapa de impregnação.

A Figura 32 reúne os espectros EDS obtidos para os nanocompósitos. Ambos os espectros de PVG/CdS mostram, além das linhas K_{α} de Si (PVG), K_{α} de Cu e K_{α} de Zn (porta-amostra), também a presença das linhas K_{α} de S e L_{α} de Cd em 2,308 e 3,139 keV. Como esperado, tais linhas encontram-se melhor definidas no espectro da amostra PVG/CdS-5 em virtude da maior quantidade de CdS incorporado. Todavia, são detectadas também na amostra preparada com ciclo único e impregnação de 2 horas. Tal resultado evidencia a rápida difusão do precursor às regiões centrais da amostra.

Resultados similares são observados para os nanocompósitos PVG/PbS. Neste caso, nota-se para o PVG/PbS-5 a presença das linhas K_{α} do S provavelmente sobrepostas à linha M_{α} do Pb, além das linhas M_{γ} , L_{α} e L_{β} do Pb em 2,666, 10,515 e 12,576 keV, respectivamente. Por outro lado, a amostra preparada com rápida etapa de impregnação apresenta um único pico em 2,364 keV, que pode ser atribuído à sobreposição das linhas K_{α} do S e M_{α} do Pb.

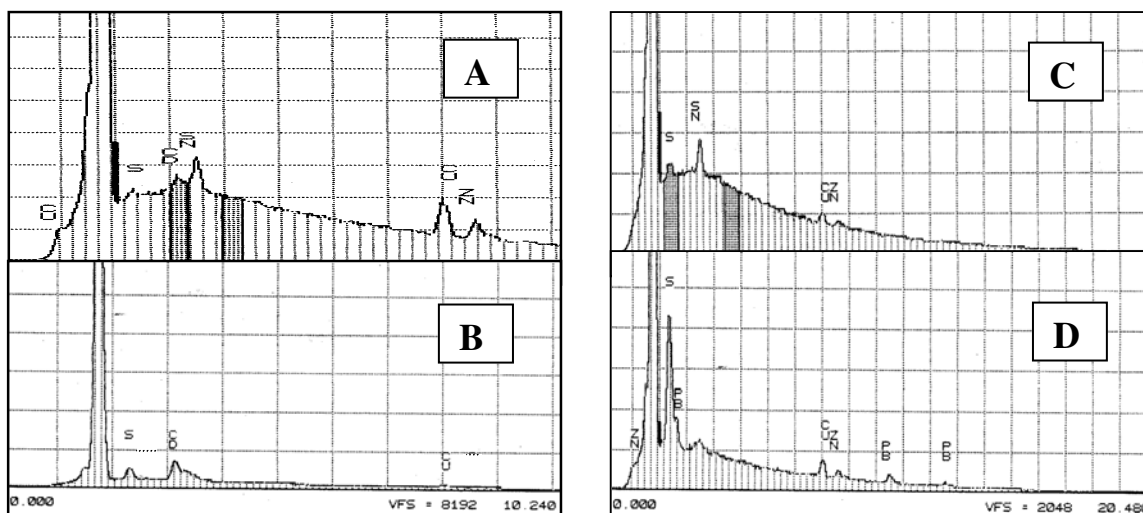


Figura 32: Espectros EDS obtidos para os nanocompósitos (A) PVG/CdS (impregnação de 2 horas e pirólise), (B) PVG/CdS-5, (C) PVG/PbS (impregnação de 2 horas e pirólise), e (D) PVG/PbS-5.

III-5 CONCLUSÕES

Os precursores *single-source* CdDDC e PbDDC foram efetivamente sintetizados e caracterizados.

Foi observado que o mecanismo de impregnação dos poros do PVG com os precursores *single-source* é dirigido inicialmente por interações entre tais moléculas e sítios ácidos (silanóis) na superfície dos poros e, em seguida, pela interação das moléculas entre si originando novas camadas de adsorção. Observou-se ainda que a pirólise do precursor ocasiona a regeneração dos sítios silanóis livres, fato que permitiu o desenvolvimento de um eficiente controle da massa de semiconductor incorporada.

Nanocompósitos rígidos e transparentes foram obtidos através do encapsulamento de nanocristais de CdS e PbS nos poros do PVG via técnica

SSP. As técnicas XRD, espectroscopia óptica e microscopia TEM caracterizaram a efetiva estabilização de semicondutor de natureza nanocristalina. O pronunciado *red-shift* da borda de absorção dos nanocompósitos quando da realização de novos CIP indicaram a ocorrência de progressivo crescimento dos nanocristais encapsulados. Adicionalmente, a ausência de reações de estado sólido entre o PVG e os semicondutores, além da preservação da estrutura porosa do hospedeiro são características que potencializam aplicações do método descrito para a obtenção de nanocompósitos destinados a processos de catálise e sensoriamento de gases.

Capítulo 4

Direcionamento de forma de semicondutores mediado por solvente

IV-1 INTRODUÇÃO

IV-1.1 Direcionamento de forma para CdS e ZnS

Sabe-se que a etilenodiamina (ENA) orienta fortemente a morfologia unidimensional em semicondutores de fase hexagonal wurtzita, contudo, o mecanismo envolvido ainda vem sendo estudado, não estando totalmente

esclarecido. Os trabalhos de Li e col. [103,123,124] são os que trazem as informações mais elucidativas a esse respeito. Num estudo inicial [102], os autores realizaram a síntese de CdE (E = S, Se e Te) através da reação entre Cd metálico e E elementar mediante tratamento solvotérmico, a 200 °C, nos diferentes solventes: etilenodiamina (ENA), dietilamina, etilenoglicol, benzeno, piridina e 1,6-diaminohexano. Embora tenha sido observada a formação de CdE nos casos onde as aminas foram usadas como solvente, apenas as diaminas orientaram a formação de nanobastões.

Para explicar tais resultados, os autores propuseram o mecanismo denominado “moldagem molecular por solvente coordenante” (MMSC), segundo o qual moléculas com habilidade coordenante orientariam a formação de complexos do tipo $[\text{Cd}(\text{ENA})_2]^{2+}$ que, ligados aos calcogenetos, formariam “fios moleculares”. No decorrer do processo, os fios seriam condensados em nanobastões com a expulsão das moléculas de ENA. Tal mecanismo está esquematizado na Figura 33A. Apesar de explicar a formação dos bastões, não havia evidência experimental da formação dos intermediários descritos.

Na tentativa de preparação de nanobastões de ZnE pelo método MMSC, em lugar do produto esperado, Li e col. isolaram compostos de intercalação de fórmula $\text{ZnE} \cdot 0,5\text{ENA}$ [123]. Tais compostos mostraram-se estáveis na temperatura limite para tratamento solvotérmico em autoclave usando-se tubo de Teflon (≈ 180 °C). Quando isolados, apresentaram perda da ENA intercalada entre 230 e 400 °C, originando placas de ZnE wurtzita.

Dada a isostruturalidade dos calcogenetos de Zn e Cd, Li e col. avaliaram a possibilidade de formação de intermediários lamelares durante a síntese de nanobastões de CdE. O fato de não serem observados anteriormente, dever-se-ia a sua reduzida estabilidade térmica se comparada aos análogos de Zn. De fato, por meio de tratamentos térmicos a temperaturas

inferiores àsquelas usadas para a obtenção de nanobastões de CdE, os autores isolaram os compostos caracterizados como CdE·0,5ENA [124].

Frente aos novos resultados, o mecanismo MMSC foi revisado. Em lugar dos fios moleculares, os autores sugerem a formação de intermediários lamelares estabilizados pelas moléculas de ENA. A temperaturas definidas, os espaçadores orgânicos são eliminados a partir de defeitos cristalinos ou arestas da estrutura lamelar, causando o colapso estrutural e ruptura das lamelas em determinado eixo cristalográfico formando-se nanobastões com estrutura wurtzita [124]. A Figura 33B esquematiza o processo descrito.

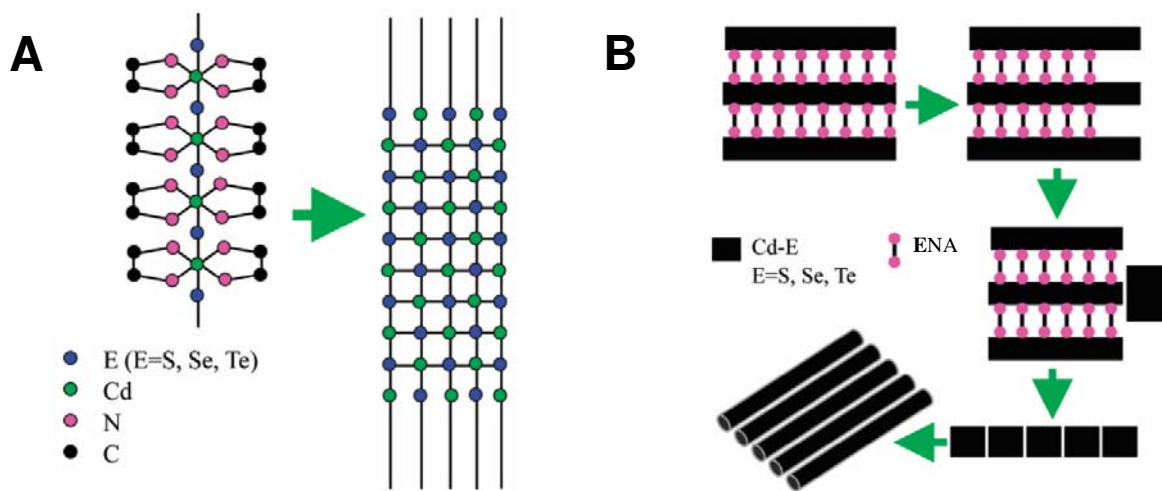


Figura 33: Representação esquemática do mecanismo MMSC (A) na sua primeira versão e (B) na versão revisada [124].

Apesar de extensivamente usados na preparação de nanocristais e filmes finos, os precursores DDCM não têm sido aproveitados, com a mesma intensidade, em estudos voltados aos efeitos de solventes sobre a forma. Num trabalho isolado, Yan e col. [100] obtiveram nanofios de CdS, com diâmetro médio de 4 nm e comprimentos entre 150 e 250 nm, através do refluxo do CdDDC em ENA (117 °C). Apesar de não trazer informações quanto ao

mecanismo envolvido e também como os efeitos de variáveis de síntese (temperatura, tempo de reação e solvente) influenciam a morfologia do produto, tal estudo aponta para uma grande potencialidade dos precursores DDCM para síntese moldada de semicondutores via métodos MMSC.

IV-1.2 Direcionamento de forma para PbS

Ao contrário do que fora observado para o CdDDC, a decomposição solvotérmica do PbDDC não leva a nanofios de PbS. Segundo Xie e col. [101], a 60 °C, o material resultante apresentou-se como aglomerados de nanocristais sem padrões de forma definidos.

De fato, o mecanismo envolvido na evolução morfológica do PbS difere daqueles propostos para o CdS e ZnS, comentados anteriormente. Segundo Wang [125], a forma de um cristal com estrutura fcc é determinada pela razão entre as taxas de crescimento nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ ($R_{100/111}$). Portanto, o hábito cúbico, geralmente observado em cristais de PbS, forma-se quando esta razão é relativamente pequena.

Cheon e col. [126] realizaram a decomposição térmica de PbDDC em difenil-éter na presença de diferentes agentes coordenantes. Através de um estudo sistemático das variáveis de decomposição, foram obtidos nanocristais com variadas morfologias, tais como bastões, estrelas, octaedros e cubos. Segundo o mecanismo proposto pelos autores, a geometria final dos cristais foi determinada pelas diferentes afinidades dos agentes coordenantes sobre as faces $\{100\}$ e $\{111\}$ dos cristais, refletindo em variações na $R_{100/111}$.

Qian e col. [127] observaram o crescimento dendrítico de amostras de PbS sintetizadas solvotermicamente a partir da reação entre acetato de chumbo II e tiouréia. De acordo com os autores, tal morfologia origina-se com o

crescimento preferencial das faces $\{100\}$, que ocorreria sob concentrações brandas de “monômeros” no solvente. Um mecanismo semelhante foi proposto por Ji e col. [128] para explicar a obtenção de partículas de PbS na forma de microestrelas de 6 pontas com características dendríticas. Neste trabalho, misturas de acetato de chumbo II e tiouréia (ou sulfeto de sódio) foram tratados hidrotermicamente na presença de ácido tioglicólico (ATG). Segundo os autores, a lenta liberação de íons S^{2-} pela tiouréia no ATG favoreceria o crescimento em direções específicas dos cristais, no caso as $\langle 100 \rangle$. Por outro lado, o Na_2S proporcionaria uma rápida liberação de íons S^{2-} , acelerando o crescimento nas direções $\langle 111 \rangle$, levando ao hábito cúbico. A Figura 34 esquematiza os mecanismos mencionados.

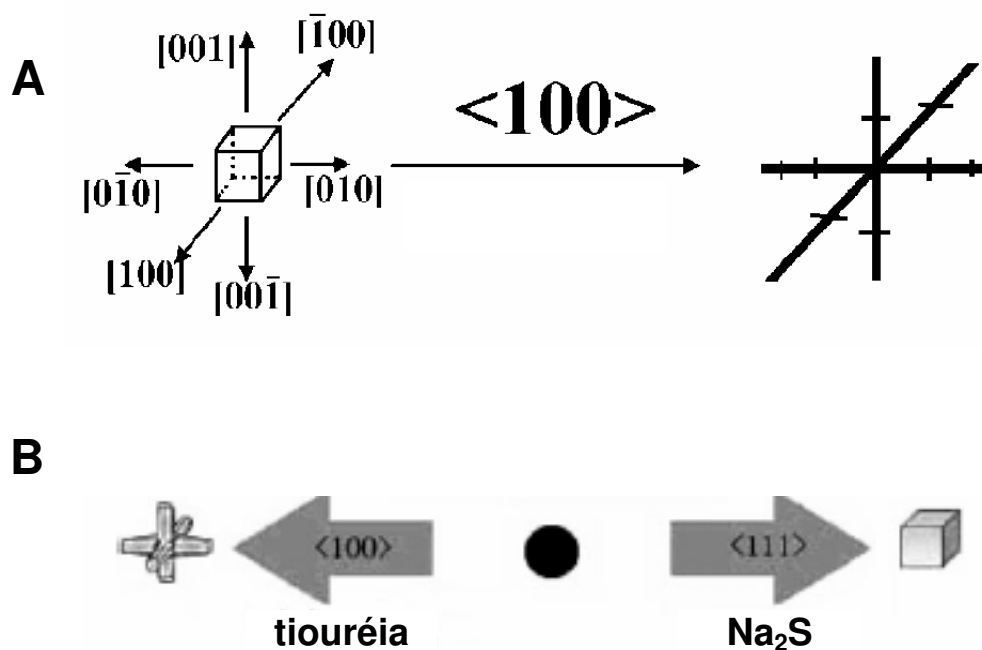


Figura 34: Representações dos mecanismos de crescimento do PbS propostos por (A) Qian e col. [122], e (B) Ji e col. [128].

O crescimento preferencial do PbS também foi observado na ausência de solventes coordenantes. Ni e col. [129] promoveram a reação entre acetato de chumbo II e tiouréia em água, sob irradiação de microondas, e obtiveram microestrelas de PbS com seis pontas. Os autores relatam que a formação de tal estrutura é condicionada ao uso de tioacetamida como fonte de íons sulfeto, no entanto, não inferem sobre o mecanismo envolvido.

IV-2 OBJETIVOS

Os objetivos deste estudo são:

- i. Obter nano(micro)estruturas de semicondutores através de decomposições solvotérmicas de precursores DDCM em ENA;
- ii. Verificar o efeito direcionador de morfologia da ENA sobre os sulfetos metálicos;
- iii. Obter informações sobre os mecanismos envolvidos através da variação de parâmetros experimentais.

IV-3 PARTE EXPERIMENTAL

Os precursores DDCM foram preparados de acordo com o procedimento descrito no item I-3, sendo utilizados cloreto de cádmio (II) (Aldrich – 99 %), nitrato de chumbo (II) (Aldrich - 99%) e nitrato de zinco (II) hexahidratado (Aldrich - 98 %) como fontes dos cátions metálicos.

As decomposições solvotérmicas dos precursores foram realizadas dissolvendo-se 0,5 g do precursor no solvente em um tubo de Teflon com

capacidade para 100 mL. O solvente foi adicionado até 70 % do volume. O tubo foi então lacrado em autoclave de aço inoxidável e aquecido a temperaturas de 90 ou 180 °C por períodos entre 2 e 12 h.

As curvas TG foram obtidas de acordo com o descrito no item III-3. Os difratogramas de raios X e espectros ópticos foram obtidos como descrito no item I-3. As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas num microscópio JEOL JSM-6360LV, usando os procedimentos de amostragem convencionais.

IV-4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV-4.1 Pirólise dos precursores DDCM no estado sólido

As temperaturas de decomposição térmica dos precursores DDCM [M = Cd, Pb (II) e Zn] isolados foram obtidas a partir de suas curvas TG (Figuras 22 e 35). Os valores aproximados obtidos são 260, 245 e 210 °C, respectivamente.

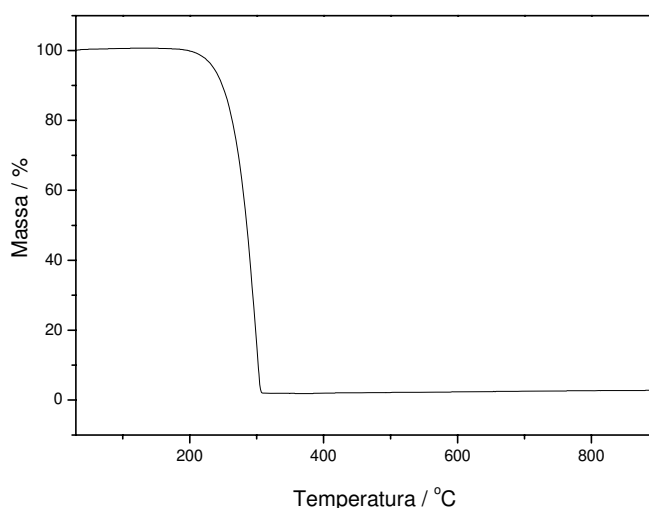


Figura 35: Curva TG do ZnDDC.

Os XRD dos DDCM encontram-se na Figura 36, enquanto que aqueles obtidos a partir dos produtos de pirólise dos DDCM no estado sólido estão agrupados na Figura 37. Observou-se total decomposição do DDCM, uma vez que não há nenhuma correspondência entre as reflexões observadas antes e após a sua pirólise.

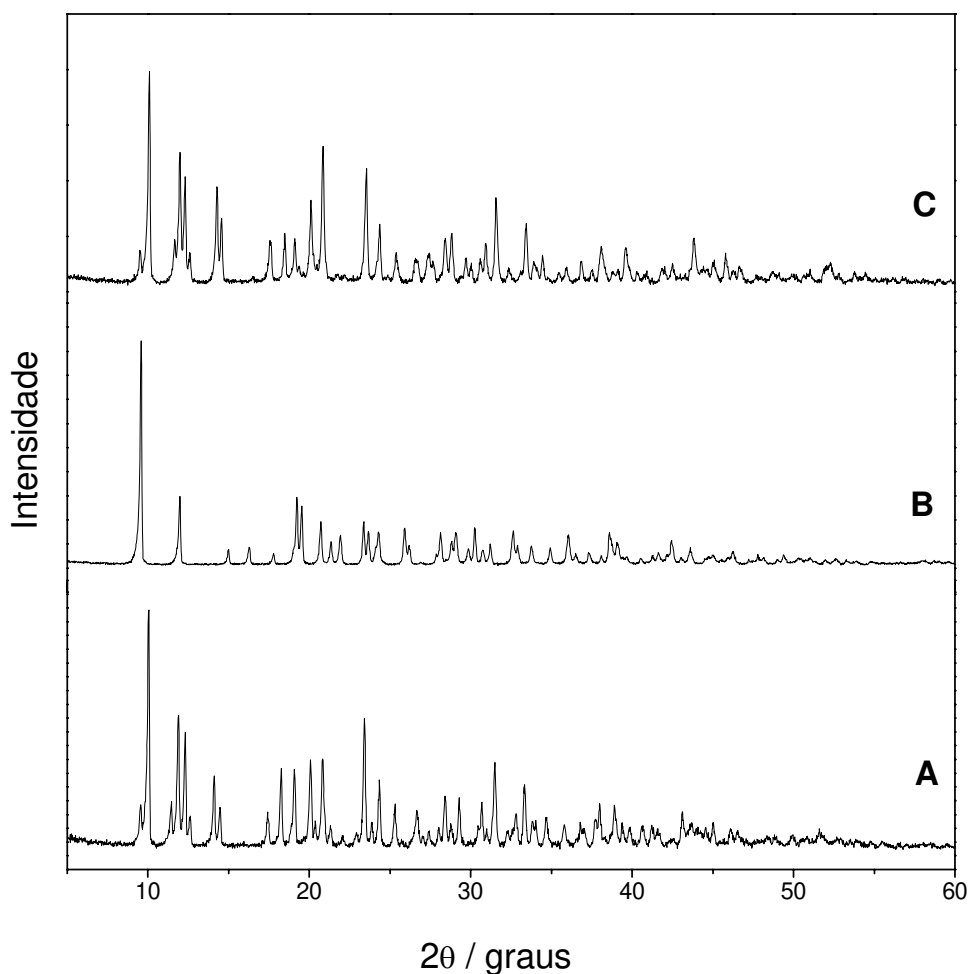


Figura 36: XRD do (a) CdDDC (II), (b) PbDDC e (c) ZnDDC.

A pirólise dos DDCM origina de fato os respectivos sulfetos metálicos, identificados pelas reflexões da Figura 37 que indicam a formação das fases

wurtzita de CdS (JCPDS 41-1049) e ZnS (JCPDS 36-1450) e cúbica de face centrada (fcc) do PbS (JCPDS 5-592).

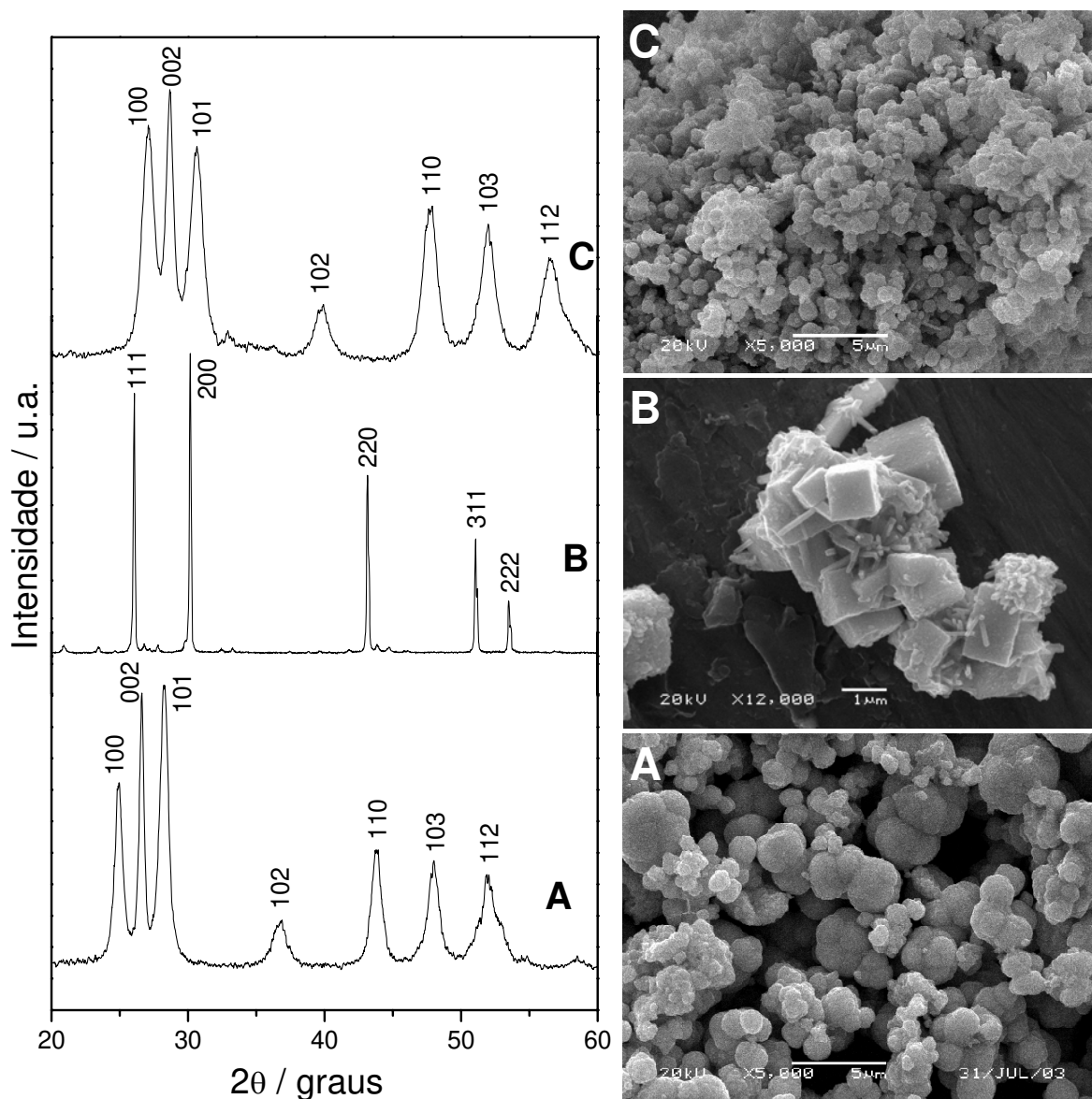


Figura 37: XRD e imagens SEM dos produtos de pirólise no estado sólido de (A) CdDDC, B) PbDDC e (C) ZnDDC.

As morfologias apresentadas pelos produtos de pirólise no estado sólido podem ser observadas nas imagens SEM na Figura 37. Enquanto os sólidos constituídos de CdS e ZnS consistem de aglomerados de cristais com tamanhos médios estimados em 25 e 15 nm, respectivamente {Equação de Scherrer [130]}, os microcristais de PbS apresentam majoritariamente o hábito cúbico, de ocorrência usual para este sulfeto.

IV-4.2 Decomposições solvotérmicas do CdDDC e ZnDDC

A Figura 38 agrupa os XRD e as imagens SEM dos produtos da decomposição solvotérmica do CdDDC em ENA a 90 °C durante 6 h (CdS/ENA-90/6), e a 180 °C durante 2 h (CdS/ENA-180/2) e 12 h (CdS/ENA-180/12). Todos revelam as reflexões características do CdS wurtzita, indicando a ocorrência da decomposição térmica do CdDDC a temperaturas bastante inferiores às necessárias para sua pirólise no estado sólido (260 °C). Yan e col. [100] atribuíram a drástica redução na temperatura de decomposição do precursor ao efeito conhecido como “tesoura química”, cujo mecanismo baseia-se no ataque nucleofílico da ENA sobre o carbono tionílico levando à formação do núcleo $[Cd_2S_2]$.

O XRD da amostra CdS/ENA-90/6 mostra picos bastante alargados, indicando que os cristais apresentam dimensões nanométricas. Além disso, o fato de o pico (002) encontrar-se mais estreito e intenso, se comparado aos picos adjacentes, indica que os cristais cresceram preferencialmente no eixo cristalográfico c, originando estruturas unidimensionais. As dimensões médias dos cristais foram calculadas a partir da equação de Scherrer [130]. Sua largura média, estimada a partir do pico (100), é de 6 nm, enquanto que o comprimento médio, obtido através do pico (002), corresponde a 20 nm. A

imagem TEM da amostra revela a presença de aglomerados ou feixes formados por nanofios de CdS, confirmando os dados de XRD.

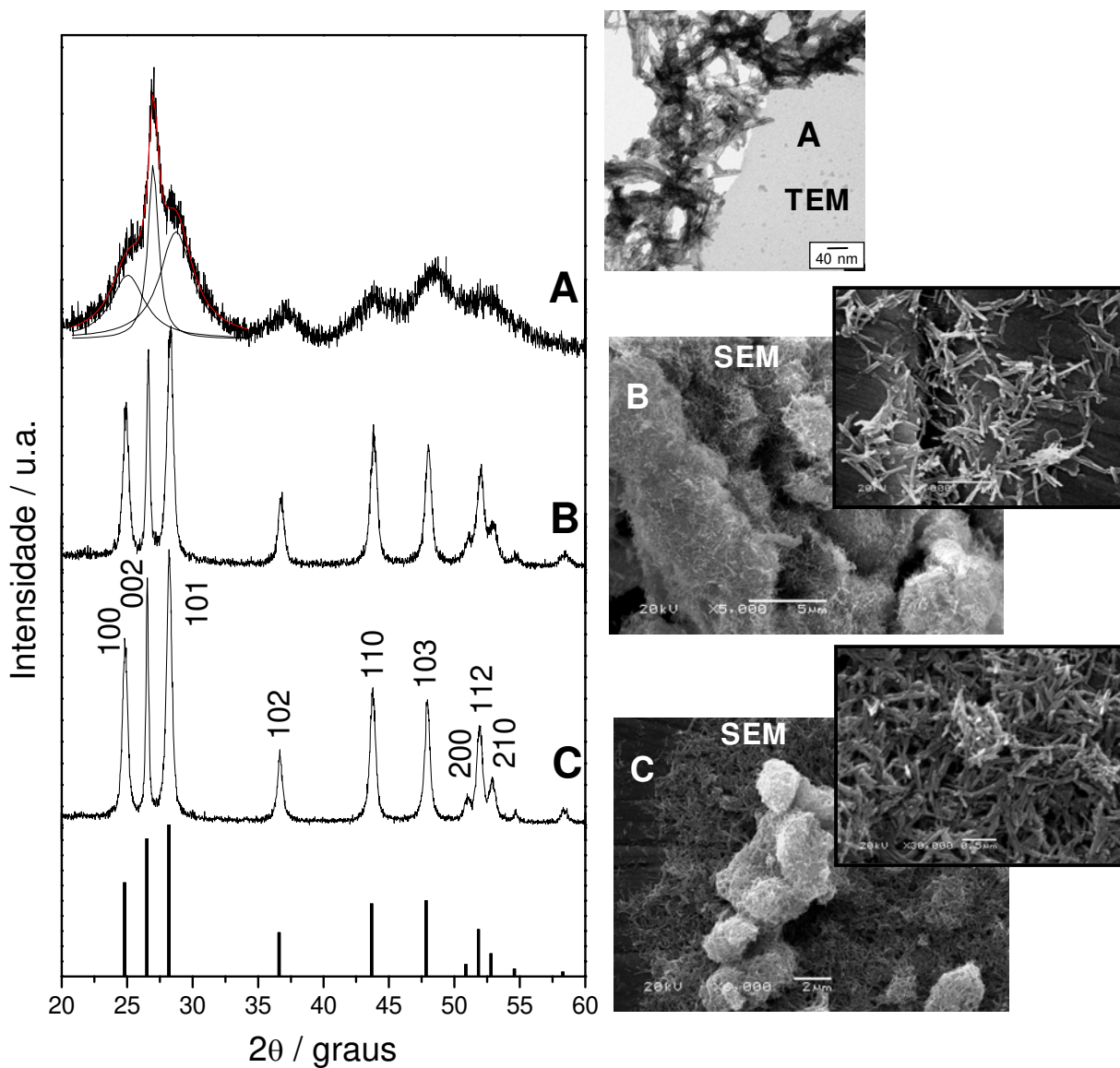


Figura 38: XRD e micrografias das amostras: (A) CdS/ENA-90/6, (B) CdS/ENA-180/2, (C) CdS/ENA-180/12. Linhas verticais: CdS wurtzita (JCPDS 41-1049).

A natureza nanométrica dos cristais de CdS na amostra CdS/ENA-90/6 foi confirmada pelo forte deslocamento da borda de absorção no seu espectro óptico (Figura 39), situada em aproximadamente 470 nm, se comparado ao CdS *bulk* (510 nm). Uma vez que, segundo Brus [121], *blue-shifts* da borda de absorção são esperados para cristais de CdS com dimensões inferiores 8 nm, conclui-se que tal fenômeno decorre do confinamento quântico de portadores de carga no plano ab (sessão transversal) dos cristais.

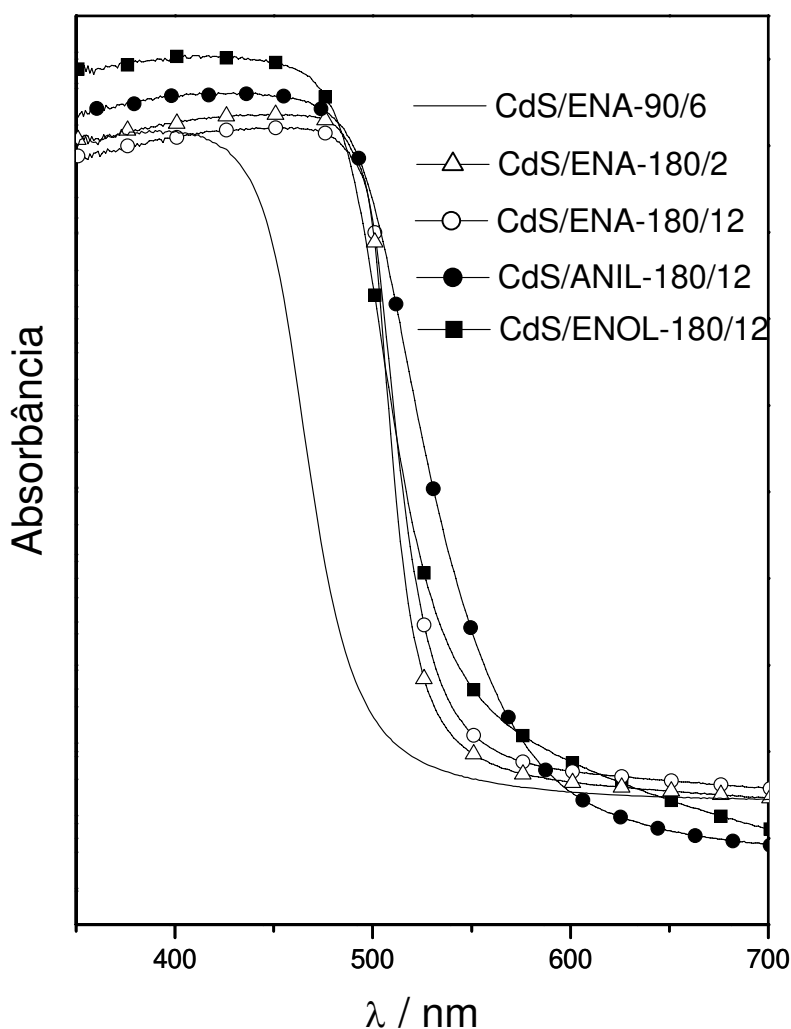


Figura 39: Espectros ópticos obtidos por refletância difusa (formato Kubelka-Munk).

Os XRD das amostras de CdS obtidos mediante decomposição a 180 °C (Figuras 38B e 38C) apresentam perfis bastante similares. As imagens SEM de tais amostras (Figura 38) revelam que ambas consistem na sua totalidade de nanobastões com larguras em torno de 50 nm e comprimentos que variam de 300 a 500 nm. Os espectros ópticos, agrupados na Figura 39, não apresentam *blue-shift*, fato condizente com as dimensões observadas para os bastões.

Pelos dados apresentados, nota-se claramente que o fator temperatura exerce forte influência sobre o tamanho médio das partículas no produto final, uma vez que o aumento da temperatura de 90 para 180 °C ocasionou um drástico crescimento das estruturas obtidas, tanto no eixo de crescimento preferencial (eixo c), quanto no seu diâmetro. Por outro lado, a variação no parâmetro tempo de reação não afetou significativamente a cristalinidade, morfologia e o tamanho médio dos cristais.

Decomposições solvotérmicas do CdDDC também foram realizadas em anilina (ANI) e etilenoglicol (EOL) visando-se verificar os efeitos da substituição do solvente. Os XRD dos sólidos obtidos após tratamento solvotérmico a 180 °C durante 12 h revelam que, em ambos os casos, ocorre a formação do CdS wurtzita (Figura 40). Não são observados indícios de crescimento preferencial dos cristais, e as dimensões médias, estimadas a partir da equação de Scherrer (plano 110) são de 22 nm para a amostra sintetizada mediante tratamento solvotérmico em ANI (CdS/ANI), e 26 nm para a obtida em EOL (CdS/EOL). A morfologia apresentada pelas amostras pode ser visualizada a partir das imagens SEM, na Figura 40. Ambas mostram a presença de aglomerados, tal como na pirólise dos precursores isolados, revelando que a utilização de uma monoamina ou de um diol, em substituição à diamina, não dão origem ao direcionamento de morfologia. Os espectros ópticos das amostras (Figura 39) revelam bordas de absorção consistentes com

a condição *bulk*. Este é o comportamento esperado, dadas as dimensões dos cristais estimadas através dos dados de XRD.

Verifica-se, portanto, que a ENA efetivamente orienta a morfologia do CdS formado através da decomposição do CdDDC, uma vez que nanobastões não foram observados seja para a decomposição no estado sólido, seja através do uso de outros solventes.

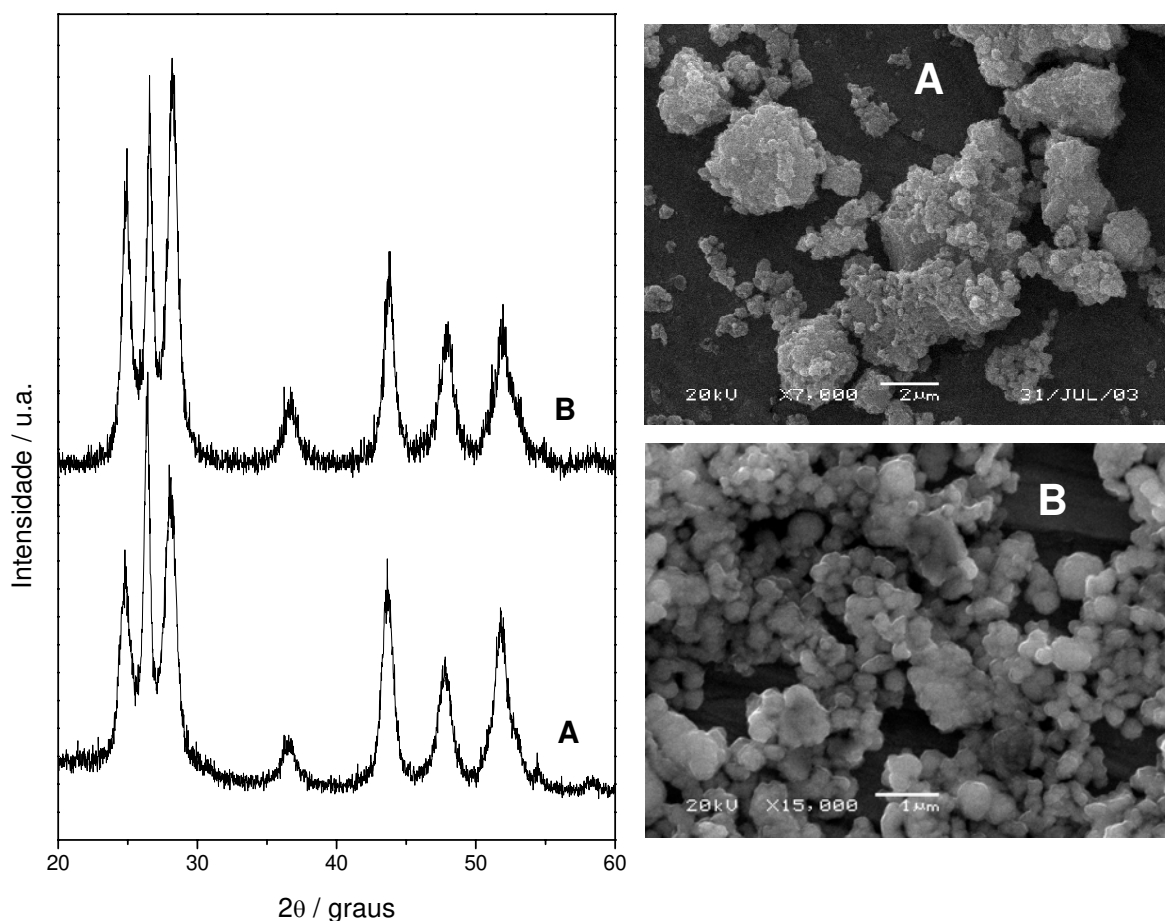


Figura 40: XRD e imagens SEM das amostras (A) CdS/ANI e (B) CdS/EOL.

Com relação ao ZnDDC, cuja pirólise no estado sólido leva ao ZnS wurtzita, o XRD do produto obtido na sua decomposição solvotérmica em ENA (ZnS/ENA), mostrado na Figura 41A, apresenta perfil característico do

composto $\text{ZnS} \cdot 0,5\text{ENA}$ [123,131], cuja estrutura foi determinada por Clearfield e col. a partir de refinamento estrutural pelo método Rietveld [132]. Uma projeção ao longo do eixo c da estrutura determinada encontra-se na Figura 42. O pico intenso presente no XRD em $10,3^\circ$ (2θ) é associado à organização lamelar do sólido ($d = 8,6 \text{ \AA}$).

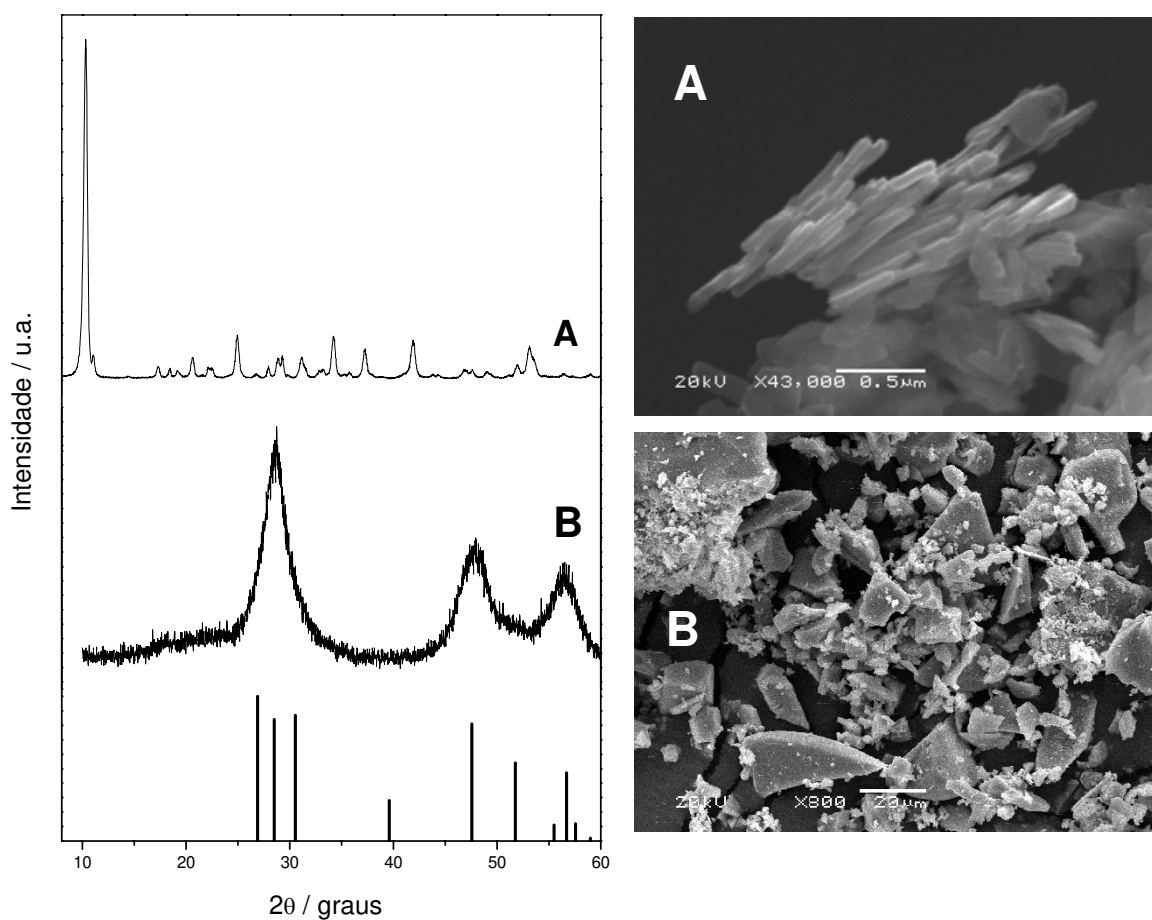


Figura 41: XRD e imagens SEM das amostras (A) ZnS/ENA e (B) ZnS/ANI . Linhas verticais: ZnS wurtzita.

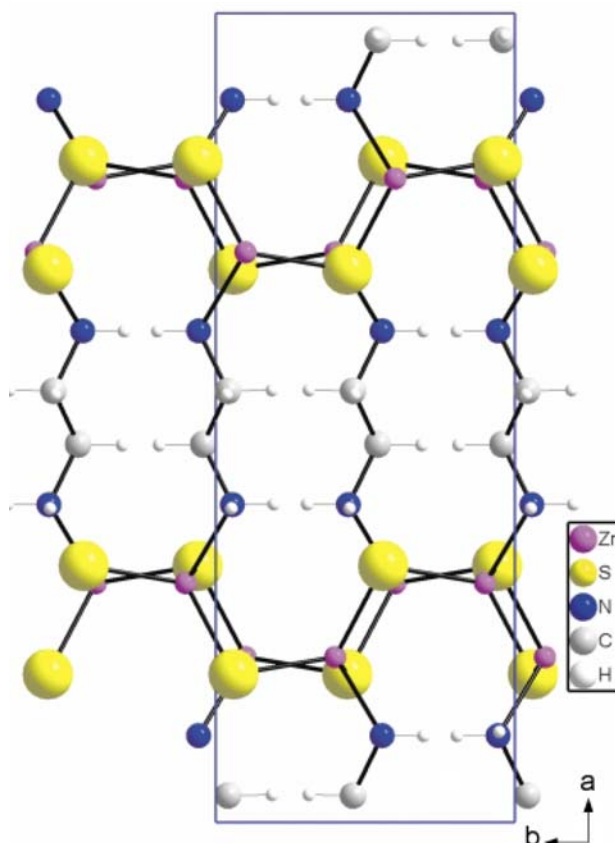


Figura 42: Projeção da estrutura do composto $[\text{ZnS} \cdot 0.5(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]$ ao longo do eixo c mostrando a ENA conectando camadas de ZnS [132].

A Figura 42 permite notarmos que tal estrutura pode ser encarada como uma fase do ZnS lamelar pilarizado com camadas de etilenodiamina, sendo estas ligadas aos átomos metálicos.

O espectro FTIR da amostra ZnS/ENA (Figura 43) apresenta bandas entre 3100 e 3250 cm^{-1} e em 1603 cm^{-1} , associadas a estiramentos N-H e deformações angulares do grupo NH_2 , e bandas em 2867 e 2938 cm^{-1} , referentes a estiramentos C-H, confirmando a presença da amina no sólido.

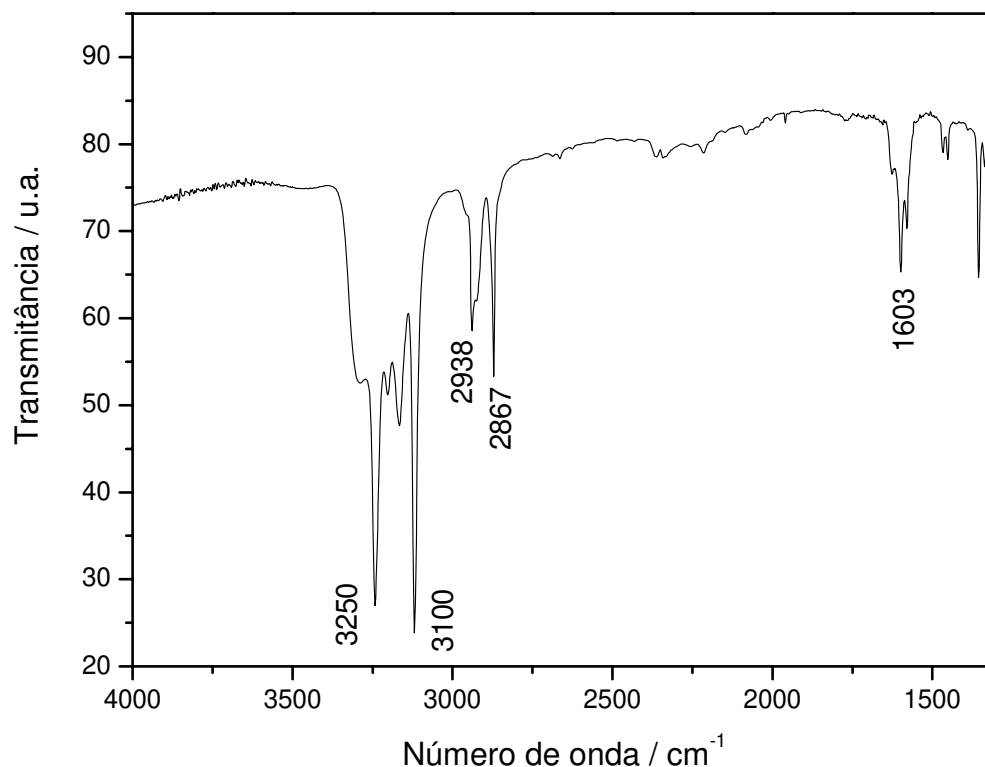


Figura 43: Espectro FTIR da amostra ZnS/ENA.

A curva TG da amostra ZnS/ENA encontra-se na Figura 44. Com base na perda total observada entre 260 e 900 °C (36 %) e sabendo-se que o produto resultante é o ZnO, a fórmula do composto foi estabelecida como ZnS·0,5ENA, tal qual as fases reportadas na literatura [123,131]. A perda inicial pode ser atribuída a amina adsorvida na superfície dos cristais.

Visando-se verificar o efeito da substituição da ENA, o ZnDDC foi tratado solvotermicamente com anilina. O XRD do produto obtido (ZnS/ANI), na Figura 41B, apresenta reflexões características do ZnS wurtzita (JCPDS 36-1450), indicando que a formação do composto de intercalação é condicionada ao uso de uma diamina, como descrito em estudos anteriores [123,131].

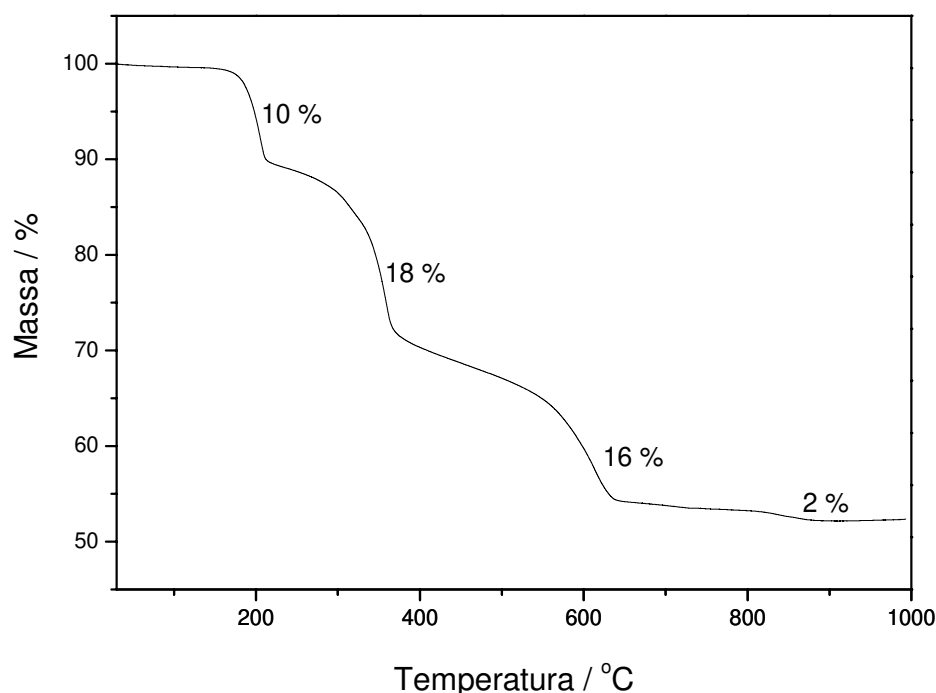


Figura 44: Curva TG da amostra ZnS/ENA.

Com base nos resultados descritos, acreditamos que a formação dos nanobastões de CdS a partir da decomposição do CdDDC ocorre através de um mecanismo similar ao descrito por Li e col. [124]. Tentativas de isolamento do intermediário CdS·0,5ENA foram realizadas conduzindo-se a decomposição do CdDDC a temperaturas inferiores. No entanto, verificou-se que a baixa estabilidade térmica deste composto [124] certamente impediu sua estabilização nas temperaturas necessárias para decomposição do CdDDC. Por outro lado, a elevada estabilidade térmica do composto ZnS·0,5ENA [123,131] impediu a obtenção de nanobastões de ZnS, uma vez que na temperatura limite para tratamento solvotérmico em tubo de Teflon ($\approx 180^\circ\text{C}$) o composto de intercalação intermediário revelou-se estável.

Uma vez formados os nanobastões de CdS, acreditamos que seu mecanismo de crescimento baseia-se no processo conhecido como

amadurecimento de *Ostwald*, no qual as partículas maiores crescem em prol da redissolução das menores no meio reacional. Tal mecanismo pressupõe a grande influência da temperatura de tratamento sobre o tamanho das partículas, uma vez que é drasticamente acelerado frente a elevações neste parâmetro experimental [131].

IV-4.3 Decomposições solvotérmicas do PbDDC

O efeito direcionador da morfologia do PbS exercido pela ENA foi investigado a partir de decomposições solvotérmicas do PbDDC. Foram realizados tratamentos solvotérmicos a 180 °C por períodos de 2h (PbS/ENA-180/2) e 12 h (PbS/ENA-180/12), e a 90 °C durante 6 h. Neste último, obteve-se um precipitado preto (PbS/ENA-90/6/ppt) e uma suspensão coloidal, também preta, como sobrenadante. O colóide foi precipitado após a adição de acetona e repouso por 24 h (PbS/ENA-90/6/col). Os XRD das amostras citadas acima se encontram na Figura 45.

Pode-se notar que todas as amostras obtidas apresentam reflexões indexadas à fase fcc do PbS (JCPDS 5-592). Nota-se, ainda, que o XRD da amostra PbS/ENA-90/6/col contém picos com larguras relativamente acentuadas se comparadas às observadas nos demais difratogramas. Tal característica evidencia que as partículas coloidais consistem de nanocristais com tamanho médio em torno de 70 nm, calculado através da equação de Scherrer [130]. No mesmo XRD, constata-se que a relação de intensidades entre os picos diverge das observadas para os demais difratogramas. Tal fato pode estar associado a duas possibilidades: orientação preferencial no crescimento dos cristais ou simplesmente à natureza das faces expostas dos nanocristais, enquadrando-se, portanto, como efeito de textura.

A seqüência de imagens SEM na Figura 45 revela uma evidente evolução morfológica. A amostra PbS/ENA-90/6/col é constituída de aglomerados de nanocristais. Por sua vez, a amostra PbS/ENA-90/6/ppt apresenta-se predominantemente formada por partículas micrométricas sem forma definida. De maneira dispersa nesta amostra, são observadas estruturas diferenciadas, contendo pontas, como as apresentadas na Figura 45B.

Com o tratamento solvotérmico a 180 °C, o PbS obtido exibe um padrão morfológico bem mais definido. Nota-se uma clara orientação do crescimento das partículas às estruturas com pontas, encontradas de modo disperso na amostra sintetizada a 90 °C. Tais estruturas são predominantes na amostra PbS/ENA-180/2 e podem ser descritas como estrelas de oito pontas. Entretanto, a amostra contém ainda grande quantidade de núcleos não crescidos. Uma maior homogeneidade morfológica é observada após tratamento solvotérmico de 12 h a 180 °C (Figura 45D). Nesta amostra, as partículas apresentam-se como estrelas de oito pontas, não sendo observados outros padrões morfológicos.

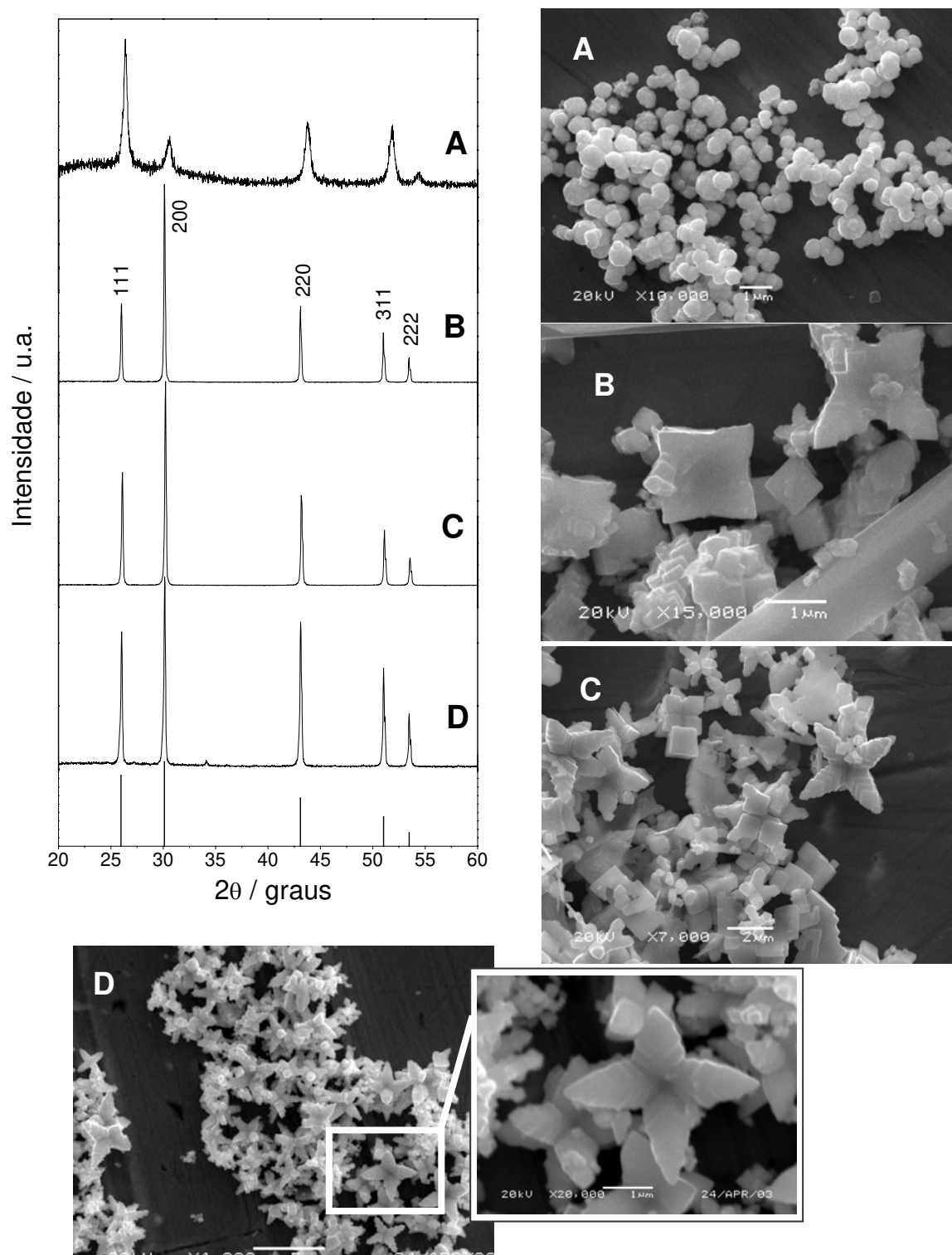


Figura 45: XRD e imagens SEM das amostras (A) PbS/ENA-90/6/col, (B) PbS,ENA-90/6/ppt, (C) PbS-180/2h, (D) PbS-180/12. Linhas verticais: reflexões do PbS cúbico (JCPDS 5-592).

A influência do solvente na morfologia obtida foi testada pela substituição da ENA por dimetilsulfóxido (DMSO) no tratamento solvotérmico a 180 °C por 12 h (PbS/DMSO). O XRD da amostra obtida (Figura 46) identifica a formação da fase fcc do PbS, tal como ocorrido nos tratamentos com ENA. No entanto, a imagem SEM da amostra, na Figura 46, não mostra as estrelas de oito pontas, mas sim cristais de hábito cúbico, tal como constatado na pirólise do PbDDC no estado sólido.

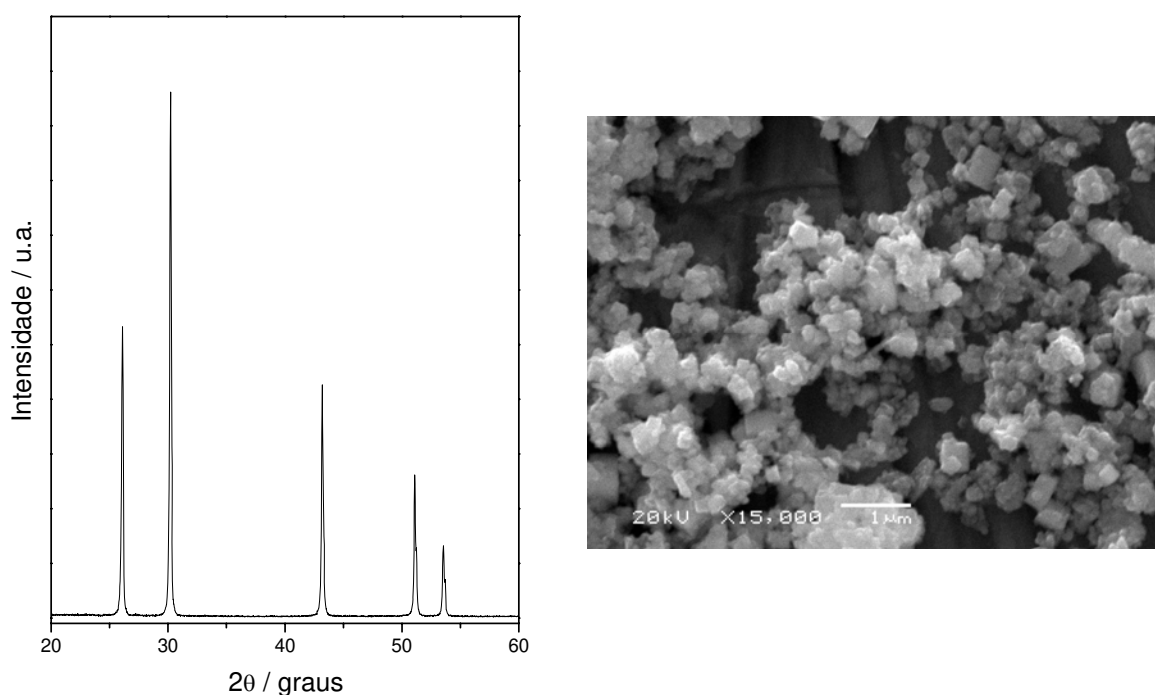


Figura 46: XRD e imagem SEM da amostra PbS/DMSO.

Uma vez que as oito pontas nas estruturas obtidas coincidem com as direções $\langle 111 \rangle$, podemos concluir pela ocorrência de um crescimento preferencial dos cristais nessas direções. O mecanismo envolvido pode estar relacionado à maior eficiência de coordenação da ENA nas faces $\{001\}$, onde

os átomos metálicos encontram-se mais expostos, prejudicando assim o crescimento nas direções normais a tais faces. Por outro lado, dada a baixa afinidade do DMSO pelo metal, este não afetaria significativamente a $R_{100/111}$, obtendo-se então cristais cúbicos. A Figura 47 esquematiza o crescimento do cristal nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$.

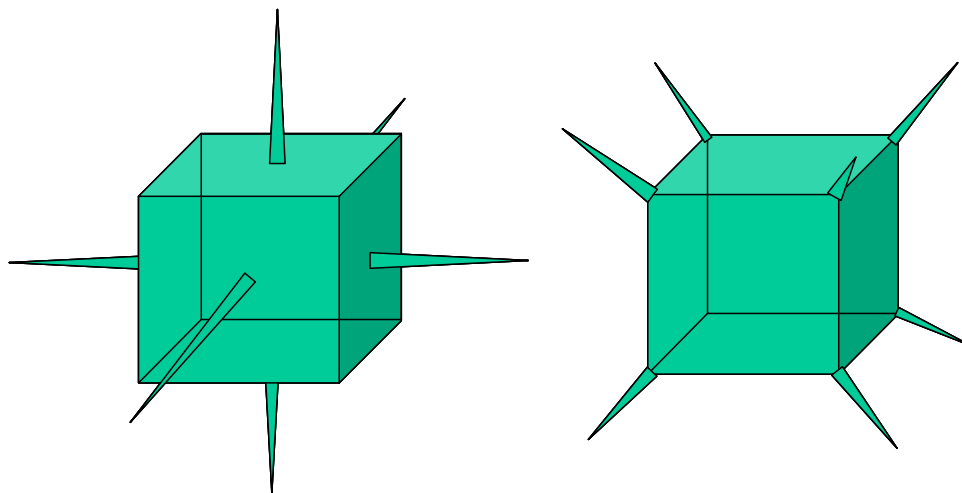


Figura 47: Crescimento dos cristais nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, respectivamente.

IV-5 CONCLUSÕES

A partir de decomposições solvotérmicas de precursores DDCM foram obtidos semicondutores nano e microestruturados apresentando morfologias direcionadas pelo solvente. Pode-se concluir que a decomposição solvotérmica do CdDDC em ENA é um método eficaz para produção de nanobastões de CdS com elevado rendimento. A ENA também mostrou efetivo direcionamento de estrutura no PbS, levando à obtenção de morfologias não-usuais. Os experimentos realizados permitiram inferir sobre os mecanismos de crescimento dos cristais semicondutores. No caso do CdS e

ZnS, o mecanismo envolve efetivamente a intercalação da ENA na estrutura inorgânica, como descrito na literatura. Por outro lado, o direcionamento de forma de cristais de PbS ocorre através de mecanismos baseados nas diferentes seletividades do solvente pelas faces expostas dos cristais.

Capítulo 5

Nanocristais coloidais de CdSe

V-1 INTRODUÇÃO

Os *quantum dots* sintetizados via química coloidal carregam, de forma geral, a denominação de nanocristais. Devido ao confinamento quântico dos portadores de carga, os nanocristais não apresentam a estrutura de bandas contínuas de níveis de energia, como ocorre para sólidos macroscópicos, mas sim, níveis discretos. Desta forma, o espaçamento entre estados é muito superior à energia térmica disponível [133]. Sob excitação no UV, os

nanocristais apresentam uma forte fluorescência cuja energia é dependente do tamanho, proporcionando a vantagem de modulação espectral por uma ampla faixa através do controle de tamanho.

Associada à forte luminescência, os nanocristais oferecem a vantagem de poderem ser facilmente manipulados como uma substância química comum. Devido a estas vantagens, os nanocristais semicondutores fotoluminescentes têm sido aplicados à confecção de filmes finos emissores de luz [134], amplificadores ópticos para redes de telecomunicações [41] e como marcadores biológicos fluorescentes [135]. Novas tendências apontam, ainda, para a incorporação de nanocristais em dispositivos como células solares, LASERS e computadores quânticos.

Sabe-se que o rendimento quântico de fluorescência em nanocristais depende de uma eficiente passivação de sua superfície. Quanto menores suas dimensões, mais significativa torna-se a proporção dos átomos que formam essa região, gerando estados eletrônicos intermediários (estados de superfície) que favorecem decaimentos não-radioativos. A passivação da superfície de nanocristais tem sido realizada através do seu recobrimento com moléculas ou nanocamadas de compostos de *gap* largo (agentes de recobrimento). Fica evidente, portanto, a importância da superfície no que se refere às propriedades dos nanocristais e, torna-se óbvio que o entendimento da estrutura eletrônica e geométrica dos nanocristais pode levar ao desenvolvimento de novos materiais.

Apesar de diversos estudos apontarem eficientes agentes de recobrimento para os nanocristais semicondutores, são bastante reduzidos os estudos voltados ao entendimento da relação entre a estrutura local dos nanocristais e o uso de diferentes agentes de recobrimento.

A dinâmica vibracional de nanocristais é uma área que permanece relativamente inexplorada. A literatura contém apenas alguns estudos sobre a resposta de nanocristais frente a variações na pressão hidrostática e/ou temperatura [136]. Entretanto, muitos estudos têm demonstrado que a espectroscopia de raios X (XAS) é uma poderosa sonda para a investigação da correlação entre a dinâmica vibracional e a estrutura local dos materiais [137-139].

O espectro de absorção de raios X (XAS) (Figura 48) pode ser descrito dividindo-o em três regiões principais [140]:

- i. Região de pré-borda (*pre-edge*): transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação que ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados;
- ii. Borda de absorção (*edge*): região caracterizada pelo aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor;
- iii. Transições para o estado do contínuo: ocorrem absorções de energias maiores que a energia de ligação, com transições para o estado do contínuo. O excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética. Esta região é subdividida em:

iii.1. Espectro de XANES (*X-ray absorption near edge structure*): compreendido na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção. O espectro XANES compreende a região onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas. Sendo assim, o seu livre caminho

médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES traz informações do átomo absorvedor, tais como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina na qual está inserido.

iii.2. Espectro de EXAFS (*Extended X-ray absorption fine structure*): compreendido na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção. Nesta parte do espectro estão envolvidos um absorvedor e outro retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples. Tal região fornece informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central e pode ser isolada e transformada para o espaço real através de uma transformada de Fourier. Nesse caso, fornece uma pseudo-distribuição radial, pois apresenta picos que estão associados às camadas atômicas ao redor do átomo absorvedor.

A denominação “pseudo” decorre do fato de que a posição de cada pico não corresponde exatamente à distância interatômica (devido à dependência em energia da mudança de fase). A altura do pico, por sua vez, não é diretamente proporcional ao número de átomos naquela camada [140].

Através de análises de espectros de EXAFS com dependência da temperatura é possível obter informações singulares a respeito da dinâmica vibracional, nas quais se incluem: coeficiente de expansão, desordem estática (estrutural) e dinâmica (fatores de Debye-Waller), força de ligação (temperatura de Einstein) e anarmonicidade do potencial interatômico [137,138].

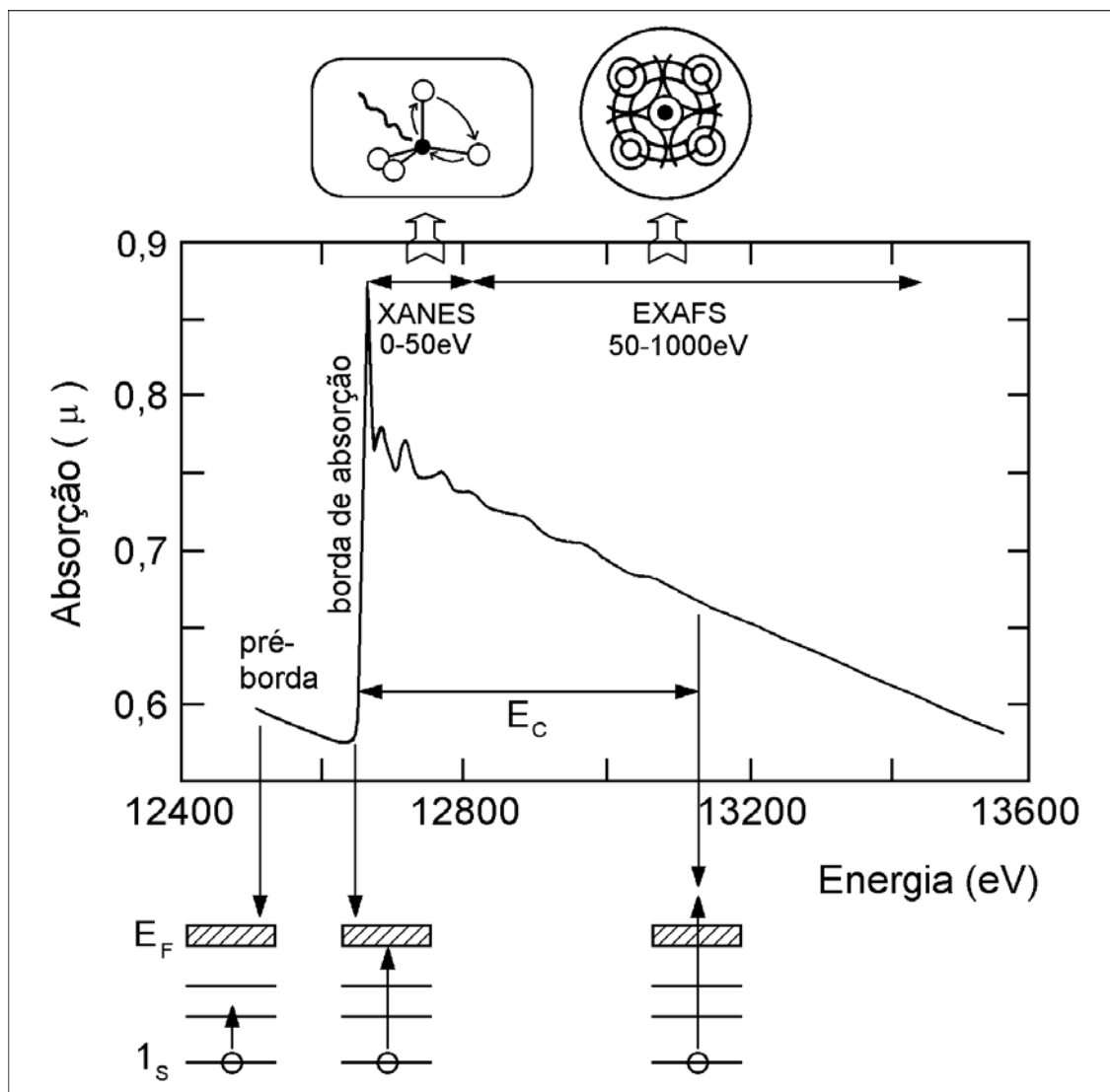


Figura 48: Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X (borda K do Se) e das transições eletrônicas que correspondem as características básicas do espectro [140].

V-2 OBJETIVOS

Os objetivos deste estudo são:

- i. Síntese de dois conjuntos de amostras de nanocristais de CdSe. Ambos os conjuntos constituem-se de quatro amostras com tamanhos médios variando entre 2 e 7 nm. Tais conjuntos diferem no agente de recobrimento utilizado: óxido de trioctilfosfina (TOPO) e hexadecilamina (HDA);
- ii. Estudo do comportamento da estrutura local dos nanocristais de CdSe frente à redução do tamanho e substituição do agente de recobrimento;
- iii. Realização de análises de EXAFS a diferentes temperaturas a partir de amostras de CdSe *bulk* e nanocristalino buscando-se informações a respeito das alterações impostas a dinâmica vibracional do CdSe quando seu tamanho se reduz à escala nanométrica.

V-3 PARTE EXPERIMENTAL

Os nanocristais de CdSe foram sintetizados no aparato experimental ilustrado na Figura 49. As sínteses de nanocristais recobertos por TOPO foram adaptadas das descritas por Murray e col. [88]. Ao balão de 3 bocas, foram adicionados 15 g de TOPO (Aldrich-90 %) e 1 mmol de acetato de cádmio (Synth – 99 %). A mistura foi aquecida a temperaturas pré-definidas (Tabela

3) sob atmosfera de argônio (as temperaturas de síntese foram escolhidas após intensa investigação da relação entre crescimento dos cristais e temperatura, através da realização de ensaios prévios). A tal mistura adicionou-se rapidamente uma solução formada por 5 mL de TOP e 0,8 mmol de Se (Aldrich). O sistema permaneceu em agitação por 30 minutos, sendo então resfriado a 70 °C. Os nanocristais foram precipitados e lavados sucessivas vezes com metanol visando-se remover excessos do agente de recobrimento. Os nanocristais recobertos por HDA foram sintetizados via procedimento semelhante ao descrito acima, porém foram adicionados inicialmente ao balão 5 g de HDA e 10 mL de TOP em lugar dos 15 g de TOPO.

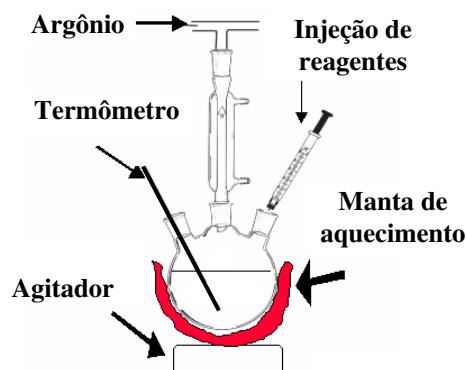


Figura 49: Esquema utilizado na síntese de nanocristais de CdSe.

Tabela 3: Temperaturas utilizadas na síntese das amostras de CdSe.

Amostra	CdSe/TOPO1	CdSe/TOPO2	CdSe/TOPO3	CdSe/TOPO4
	CdSe/HDA1	CdSe/HDA2	CdSe/HDA3	CdSe/HDA4
T (°C)	130	160	200	250

Os espectros ópticos foram obtidos num espectrofotômetro HP modelo 8452, utilizando-se cubetas de quartzo no modo absorção.

Os XRD das amostras CdSe/TOPO foram adquiridos na linha D10B-XPB (difração de raios X em policristais) nas instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) usando $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

As medidas referentes às amostras CdSe/HDA foram realizadas em aparelho Shimadzu XRD-6000 usando-se radiação Cu K α .

Imagens TEM foram obtidas num microscópio Carl Zeiss CEM902 (80 kV). As amostras dispersas em isooctano foram gotejadas em filme de parlódio depositado no porta-amostra (tela de cobre).

Imagens em alta resolução (HRTEM) foram obtidas no LME-LNLS num microscópio JEM 3010 URP (300 kV). As amostras dispersas em isooctano foram gotejadas sobre filme de carbono depositado no porta-amostra (tela de cobre).

A caracterização da estrutura local e vibracional do CdSe foi realizada através de medidas de espectroscopia XAS, a diferentes temperaturas, na borda K do Se. Espectros XAS foram obtidos no modo transmissão, na linha D04B-XAFS1 do LNLS [141]. Um monocromador de cristal de Si 200 foi usado para seleção da energia, com resolução de 3,8 eV. As intensidades dos raios X foram detectadas a partir de duas câmaras iônicas preenchidas com ar. Uma terceira câmara iônica foi usada para aquisição do espectro do Se, usado como referência.

Para adequar as amostras à realização das análises de XAS no modo transmissão, realizou-se a filtração de suspensões das amostras nanocristalinas em isopropanol através de uma membrana Millopre[®] PVDF. Algumas camadas da membrana foram dispostas em sequência visando a obtenção de um salto de aproximadamente 1 eV na borda K do Se. Durante as análises, as amostras foram dispostas num criostato a hélio, possibilitando controle de temperatura de $\pm 1 \text{ K}$ na faixa entre 20 e 300 K.

A análise dos dados foi realizada com o programa IFEFFIT, através da interface gráfica ATHENA e ARTEMIS. As fases e amplitudes dos caminhos do fotoelétron foram determinadas mediante cálculo *ab-initio* com o código FEFF 8.2.

O modelo usado considerou apenas os caminhos de retroespalhamento, uma vez que a distorção na primeira camada tetraédrica da estrutura wurtzita CdSe pode ser desprezada. O fator de redução de amplitude (S_0^2) e energia perdida pelo fotoelétron (E_0) foram calculados a partir do ajuste de espectros de CdSe *bulk* dependentes da temperatura, e foram usados para a análise da amostra dos nanocristais. Múltiplos pesos de k (1 a 4) foram utilizados nos ajustes. Os valores obtidos foram $S_0^2 = 0,80 \pm 0,05$ e $E_0 = 3,9 \pm 0,4$ eV, respectivamente.

Os tamanhos médios dos nanocristais nas amostras analisadas (CdSe/HDA3 e CdSe/TOPO3) foram obtidos a partir das imagens HRTEM (aproximadamente 5 nm). O número de coordenação para cristais esféricos de CdSe com estrutura wurtzita e 5 nm de tamanho foi estimado em 3,8. Para as análises da amostra *bulk*, o valor usado foi 4.

Informações da estrutura local e dinâmica vibracional foram obtidas através de dois procedimentos distintos. No primeiro, os espectros obtidos nas diferentes temperaturas foram analisados independentemente, com quatro parâmetros para ajuste. No segundo, seis espectros obtidos em diferentes temperaturas foram ajustados concomitantemente utilizando-se 4 parâmetros de ajuste: constantes de força, contribuição estática de desordem (σ_s), e a distância Cd-Se a 20 K.

Através dos espectros obtidos a diferentes temperaturas, foi possível determinar a contribuição térmica (σ_d) na desordem estrutural e, conseqüentemente, a desordem estática. O fator de Debye-Waller foi

calculado como uma soma quadrática das contribuições estáticas e dinâmicas ($\sigma^2 = \sigma_s^2 + \sigma_d^2$), a partir do modelo de Frenkel [139].

V-4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

V-4.1 Síntese dos nanocristais coloidais de CdSe

Na Figura 50 e 51 são mostradas fotografias das amostras CdSe/TOPO com diferentes faixas de tamanho, precipitadas e dissolvidas em tolueno, respectivamente. As amostras de CdSe/HDA apresentam coloração, capacidade de dissolução em solventes apolares e fluorescência similares.

Os XRD obtidos para as amostras de CdSe sintetizadas encontram-se agrupados nas Figuras 52 e 53. Como esperado para amostras nanocristalinas, os picos de difração apresentam larguras bastante elevadas se comparados aos observados para o CdSe *bulk* (Figura 52-Padrão). Observa-se, ainda, que a largura dos picos é reduzida à medida que a temperatura de síntese é aumentada. Tal fato evidencia o crescimento dos nanocristais frente aos aumentos na temperatura de síntese.

Os XRD demonstram ainda que a identificação da fase cristalina é possível apenas para as amostras sintetizadas acima de 150 °C, para as quais são identificados picos associados à fase wurtzita do CdSe (JCPDS 77-2307). No caso das amostras CdSe/TOPO1 e CdSe/HDA1, os XRD obtidos impossibilitam uma distinção inequívoca entre as fases wurtzita e zinco-blenda (JCPDS 19-0191).

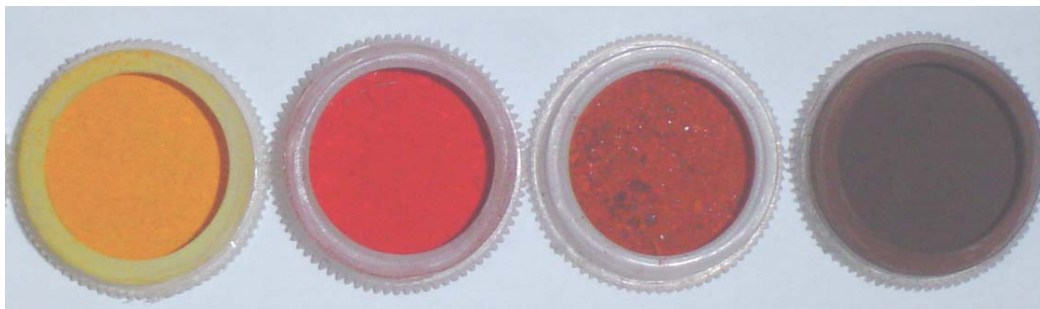


Figura 50: Amostras de CdSe/TOPO1 a CdSe/TOPO4 precipitadas (esquerda para direita).



Figura 51: Soluções de nanocristais de CdSe/TOPO1 a CdSe/TOPO4 (esquerda para direita) em tolueno e fluorescência sob radiação UV (400 nm).

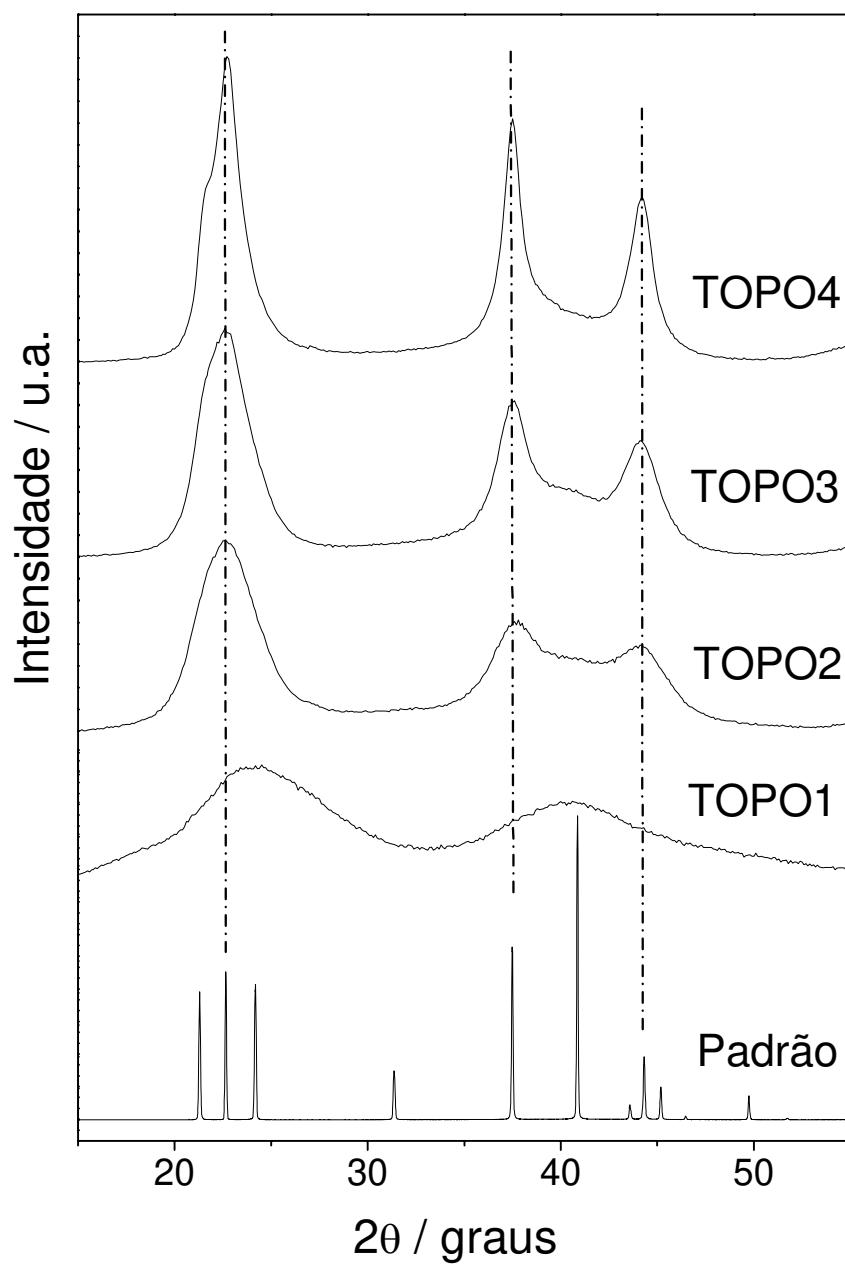


Figura 52: XRD das amostras CdSe/TOPO usando fonte de radiação síncrotron. Padrão: CdSe Aldrich.

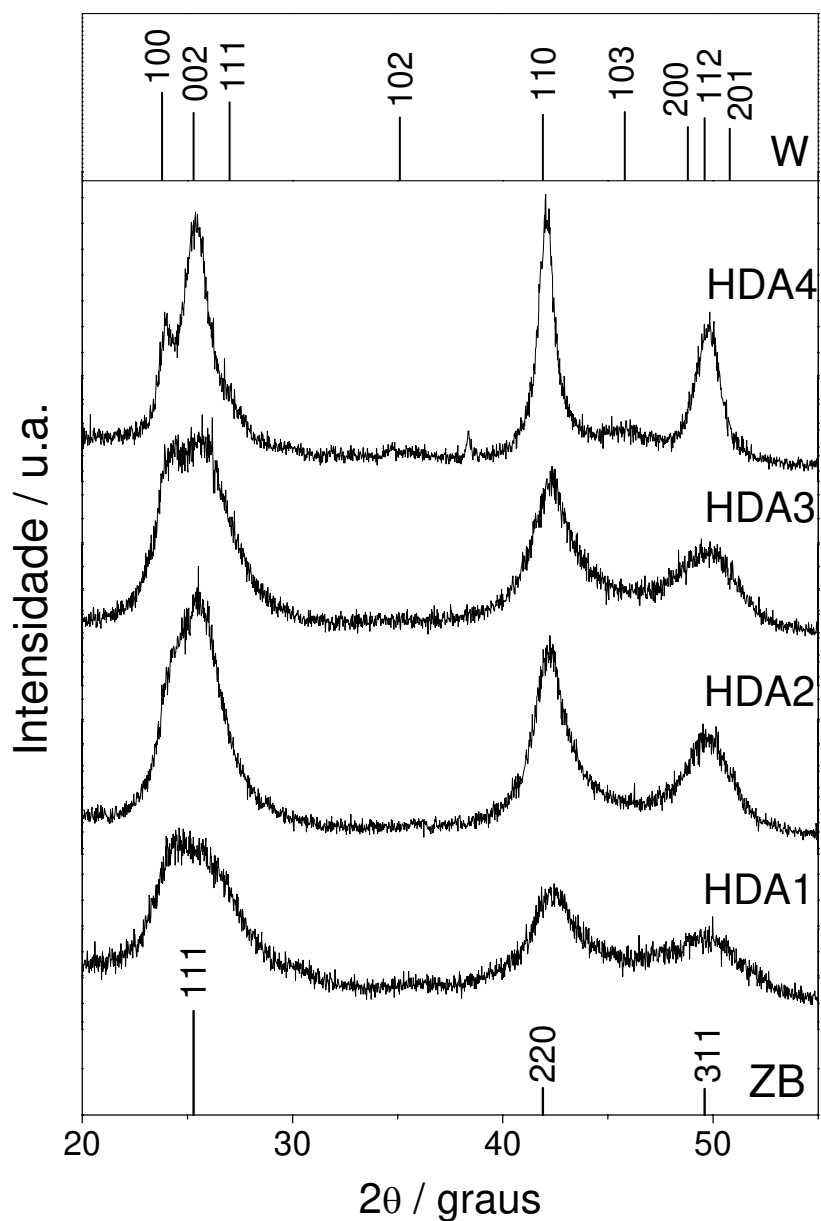


Figura 53: XRD das amostras CdSe/HDA em fonte de radiação convencional. Linhas verticais: W - CdSe wurtzita, ZB – CdSe zinco-blenda.

Os espectros ópticos das amostras, agrupados na Figura 54, revelam bandas definidas referentes às transições excitônicas dos nanocristais de CdSe. A observação de tais bandas reflete uma reduzida dispersão de tamanho dos nanocristais. O deslocamento na borda de absorção (*blue-shift*) mostra ainda

que as diferentes amostras contêm nanocristais com faixas de tamanho diferenciadas, como apontado pelos XRD. O deslocamento da absorção para maiores energias (*blue-shift*) é consequência do confinamento dos portadores de carga no semiconductor, previsto para nanocristais com dimensões inferiores ao raio de B  hr do *exciton* característico (CdSe ≈ 5 nm). Dentre as amostras em estudo, apenas aquelas sintetizadas a 250   C (CdSe/TOPO4 e CdSe/HDA4) apresentam valores de *band gap* próximos    situa     *bulk* (≈ 700 nm). Contudo, espera-se que tais amostras sejam as únicas com tamanhos médios de nanocristais superiores a 5 nm.

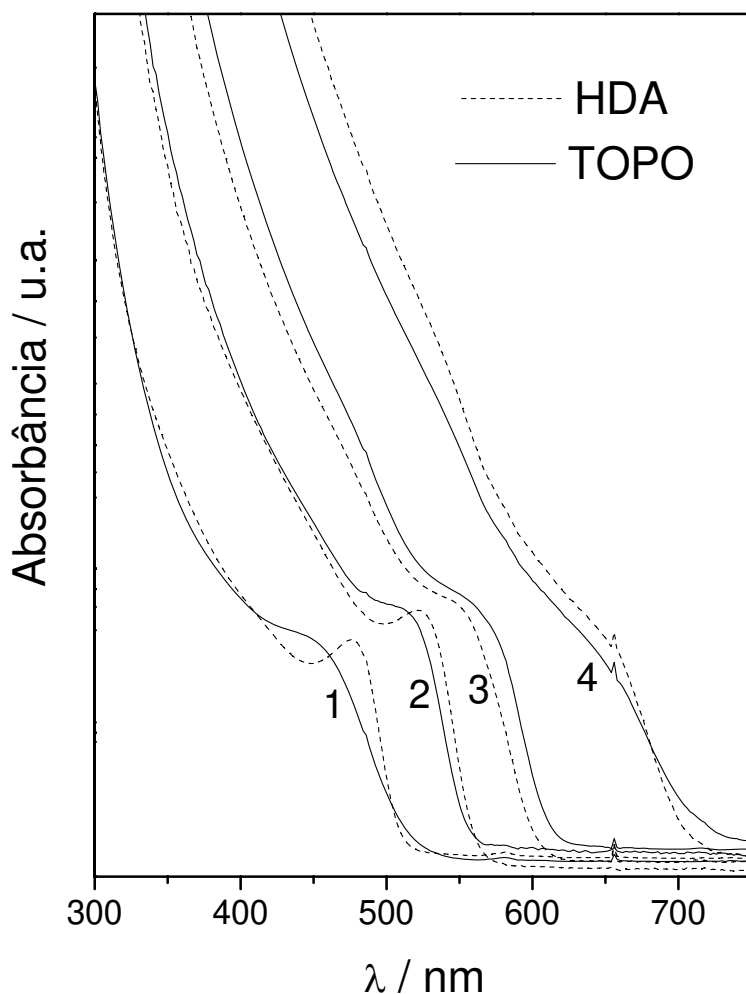


Figura 54: Espectros ópticos das amostras de nanocristais de CdSe.

Várias abordagens teóricas têm sido desenvolvidas visando-se relacionar o tamanho médio de uma amostra de nanocristais semicondutores ao seu *band gap*. A primeira, conhecida como Aproximação da Massa Efetiva (EMA) já foi abordada no item I-1.2. Metodologias mais refinadas têm sido publicadas nos últimos anos. A mais recente, desenvolvida por Bakoutas e Terziz [142], fundamenta-se na EMA e mostra uma excelente concordância com dados experimentais, como pode ser observado na Figura 55.

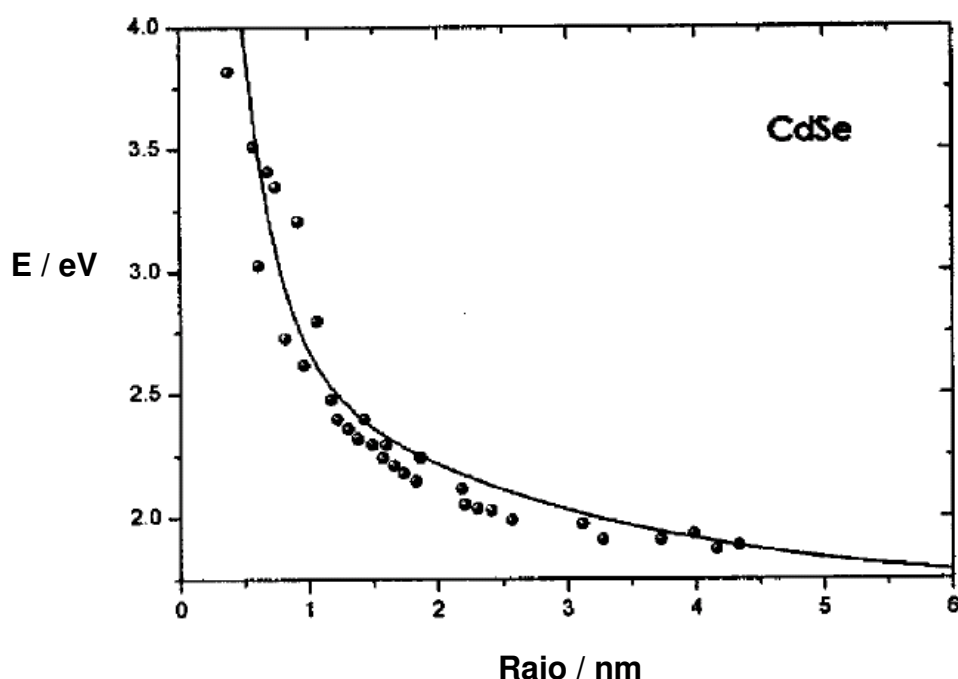


Figura 55: Curva teórica (—) da energia da primeira banda excitônica (E) em função do raio de nanocristais de CdSe. Pontos correspondem aos dados experimentais. Extraído da referência [142].

O tamanho médio dos nanocristais nas amostras de CdSe/TOPO e CdSe/HDA foram estimados a partir da correlação estabelecida no gráfico da Figura 55. Para tal considerou-se E como o máximo de absorção da primeira banda excitônica no respectivo espectro óptico. Os diâmetros médios

aproximados encontram-se na Tabela 4 juntamente com aqueles obtidos a partir das imagens TEM e HRTEM de algumas amostras (Figuras 56 a 58). As excelentes concordâncias entre os valores de diâmetro médio observados na Tabela 4 evidenciam a precisão nas estimativas realizadas através dos espectros ópticos das amostras, validando aquelas não confirmadas via microscopia.

Tabela 4: Diâmetros médios dos nanocristais de CdSe nas amostras sintetizadas.

Amostra	\varnothing_M (EMA) / nm	\varnothing_M (TEM) / nm
CdSe/TOPO1	2,0	-
CdSe/HDA1	2,2	-
CdSe/TOPO2	3,0	-
CdSe/HDA2	3,0	-
CdSe/TOPO3	5,0	$4,8 \pm 0,4$
CdSe/HDA3	5,0	$4,7 \pm 0,3$
CdSe/TOPO4	6,8	$6,3 \pm 0,7$
CdSe/HDA4	6,8	-

\varnothing_M (EMA) = diâmetro médio estimado a partir da literatura [142]; \varnothing_M (TEM) = diâmetro médio estimado a partir de TEM. Os valores de \varnothing_M (TEM) e desvios padrão foram obtidos a partir de 100 medidas em diferentes regiões da amostras.

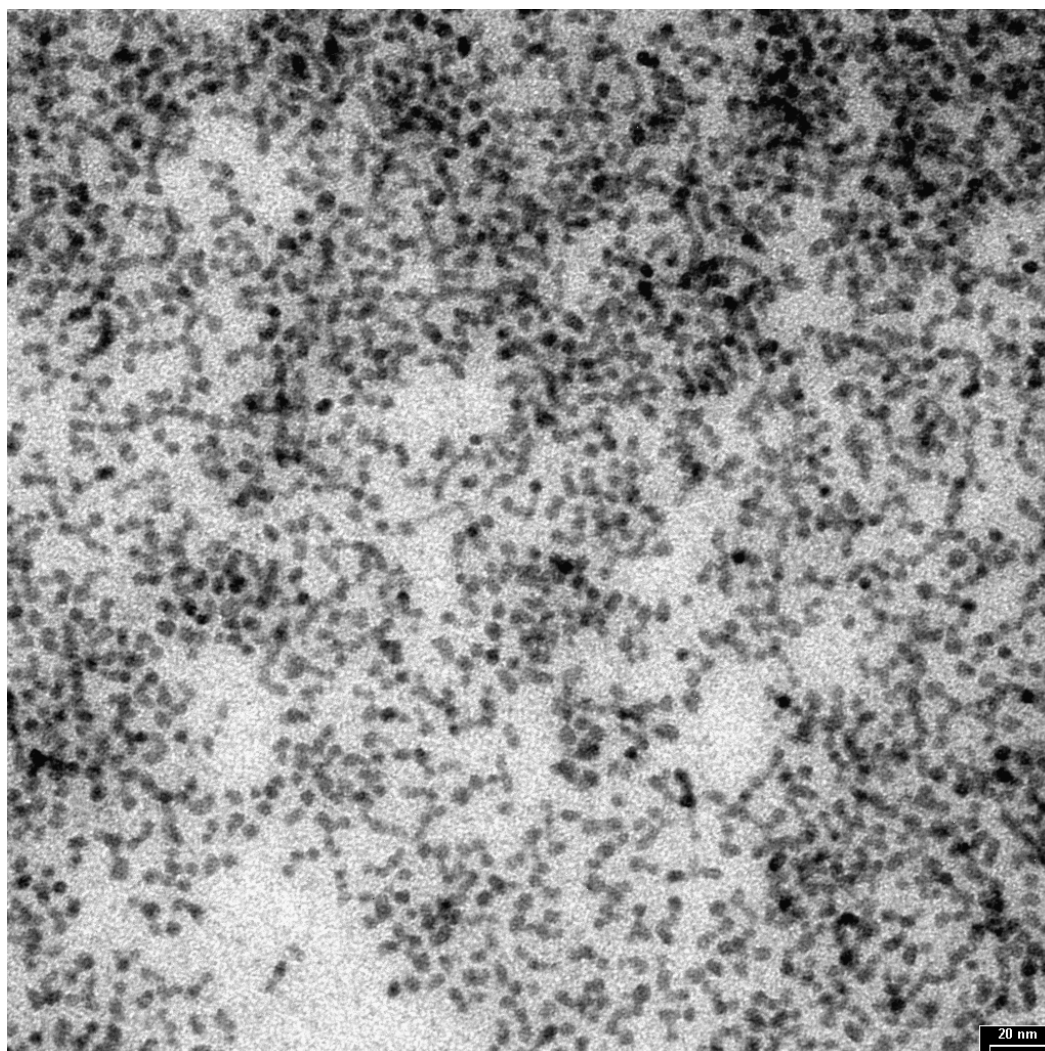


Figura 56: Micrografia TEM da amostra CdSe/TOPO4.

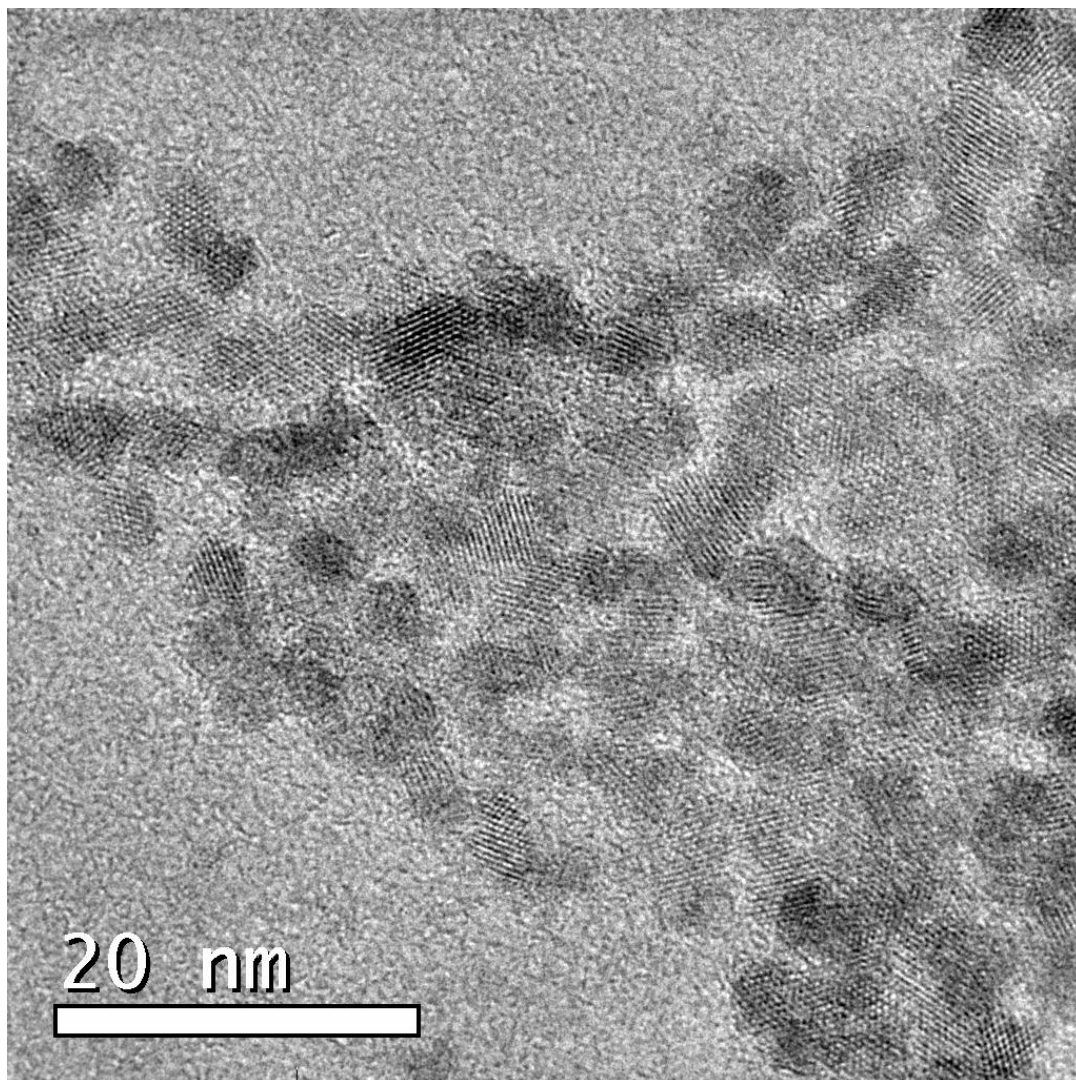


Figura 57: Micrografia HRTEM da amostra CdSe/HDA3.

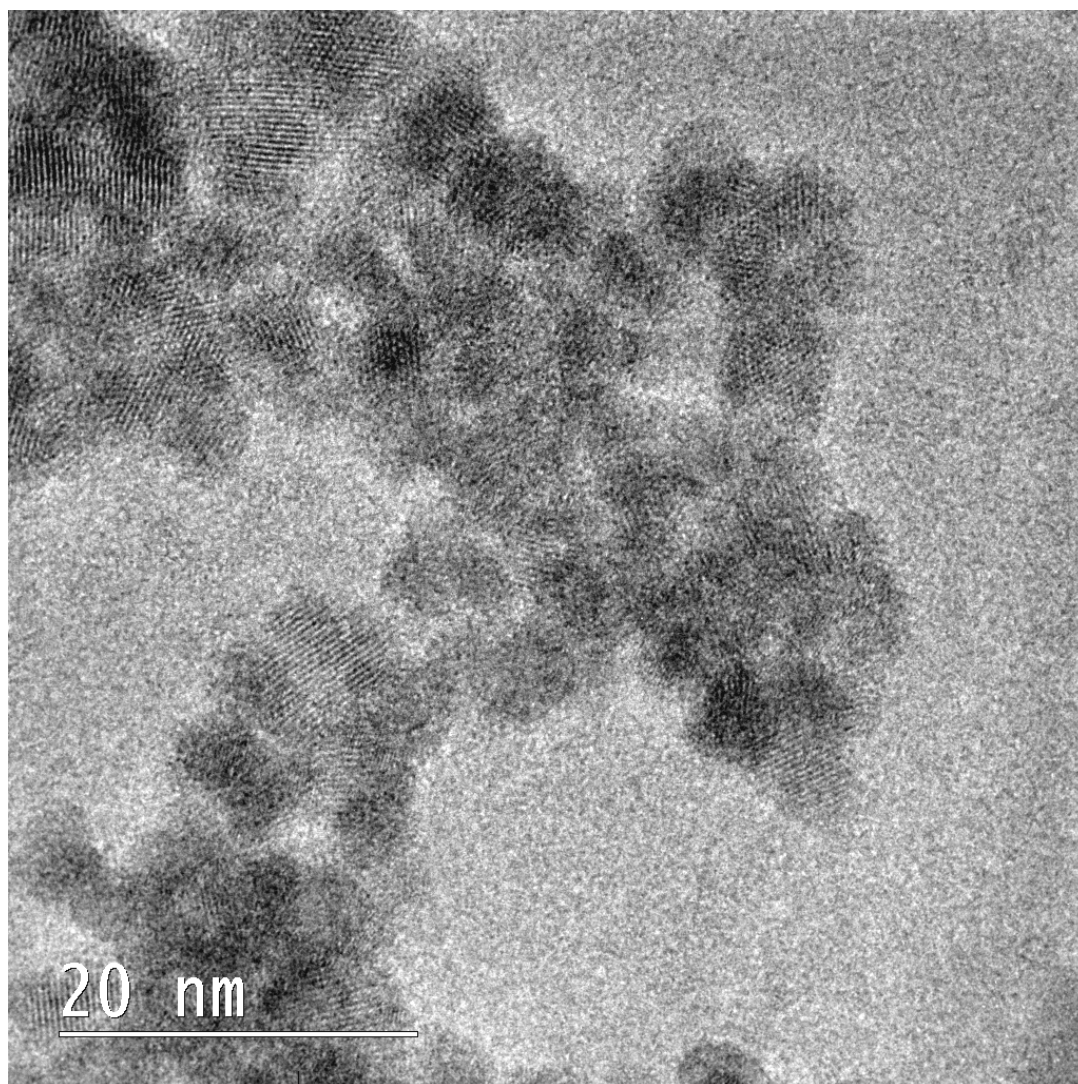


Figura 58: Micrografia HRTEM da amostra CdSe/TOPO3.

V-4.2 Estudo do comportamento da estrutura local dos nanocristais de CdSe frente à redução do tamanho e substituição do agente de recobrimento

Os espectros XANES e pseudo-distribuições radiais (módulo da transformada de Fourier do espectro EXAFS) das amostras CdSe/HDA e para o CdSe *bulk* a 300 K estão agrupados nas Figura 59 e 60, respectivamente.

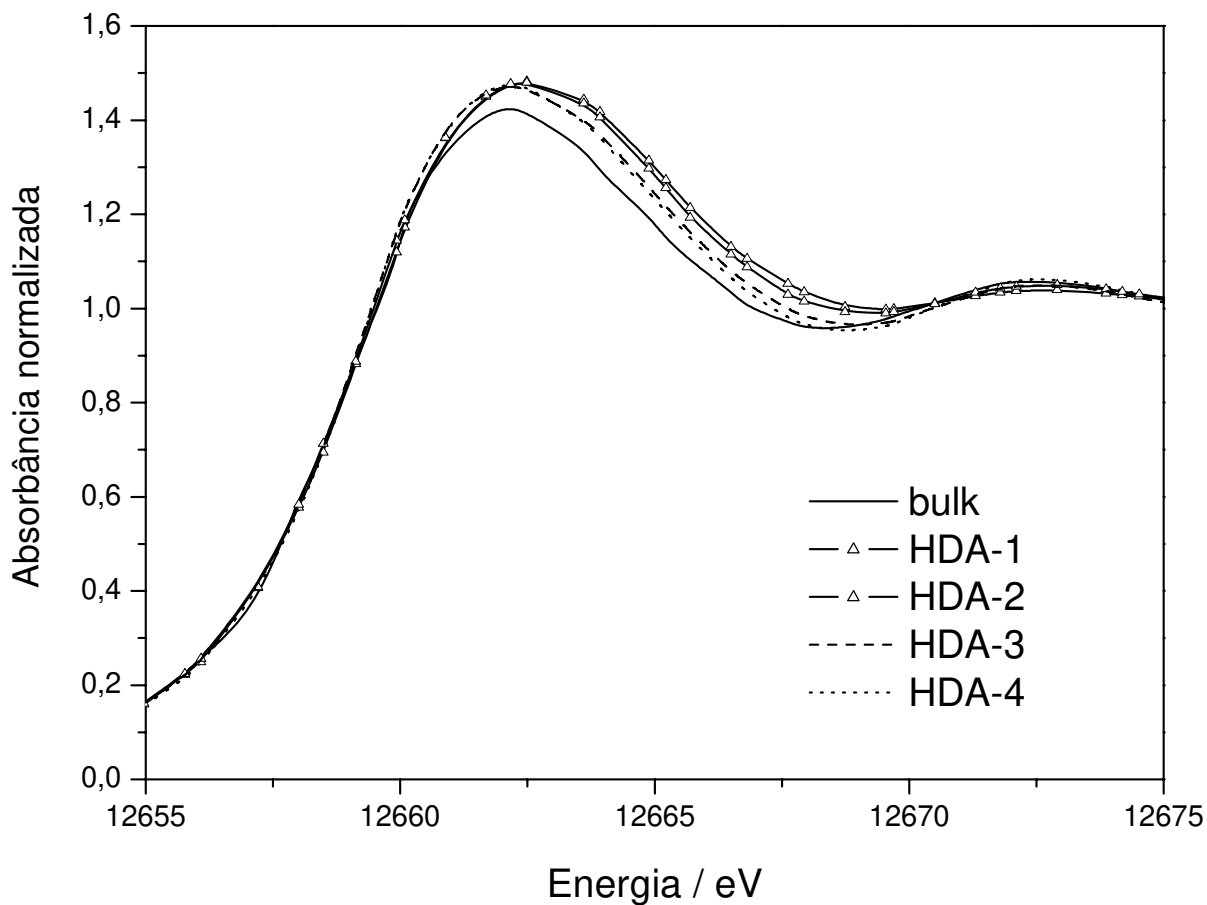


Figura 59: Espectros XANES das amostras CdSe/HDA e CdSe *bulk*.

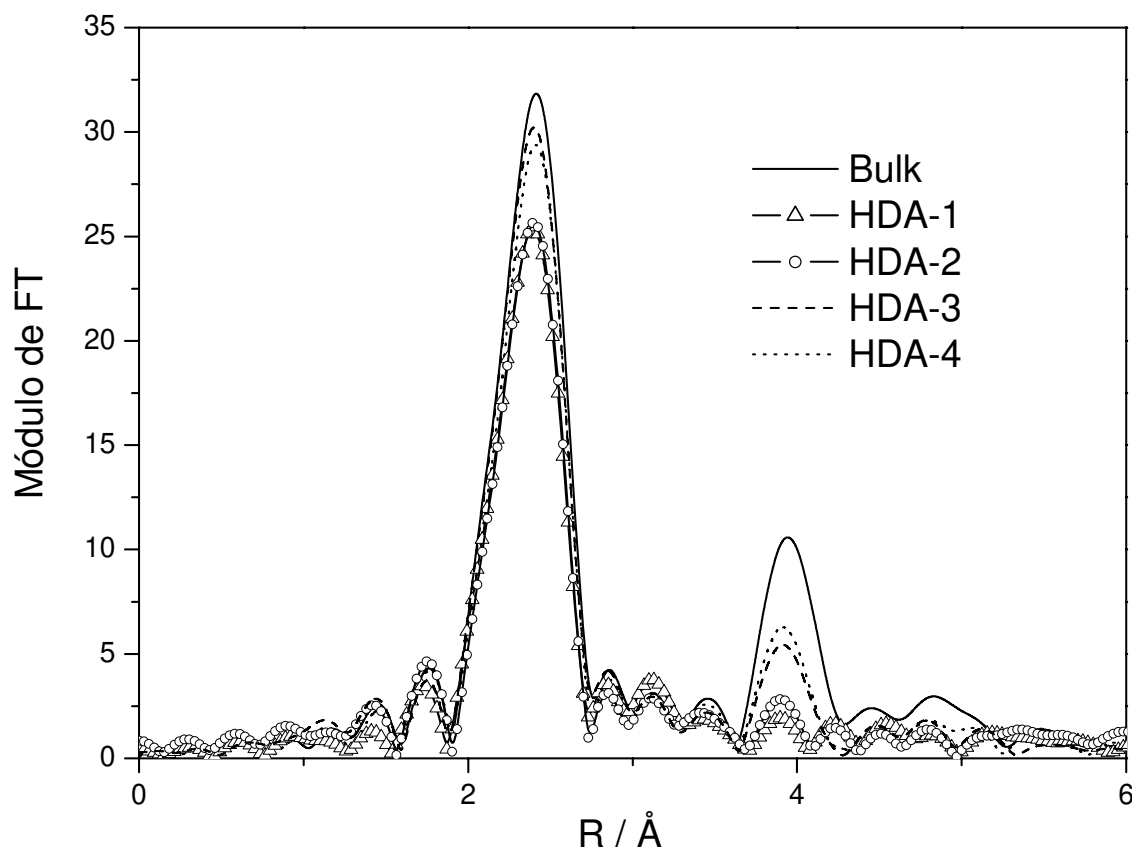


Figura 60: Transformada de Fourier dos espectros EXAFS das amostras CdSe/HDA e CdSe *bulk* obtidos a partir da borda K do Se.

Os resultados apresentados nas Figuras 59 e 60 revelam a tendência de ordenamento da estrutura local dos nanocristais de CdSe à medida que assumem maior tamanho médio. Tal tendência é revelada nos espectros XANES pela melhor definição na região de espalhamentos múltiplos, indicando progressivo ordenamento estrutural nos ângulos de ligação com o crescimento dos cristais.

Por sua vez, as pseudo-distribuições radiais mostram aumentos nos módulos de FT para cristais de maiores dimensões. Tal resultado indica progressivo ordenamento da primeira e segunda esferas de coordenação do átomo absorvedor frente ao aumento do tamanho dos cristais.

O efeito da substituição do agente de recobrimento utilizado na síntese dos nanocristais de CdSe pode ser visualizado a partir das Figuras 61 e 62. A Figura 61 agrupa os espectros XANES do CdSe *bulk* e das amostras CdSe/TOPO3 e CdSe/HDA3, ambas com distribuição de tamanhos centrada em aproximadamente 5 nm. Tais espectros revelam que a amostra recoberta por HDA apresenta um perfil de maior proximidade com aquele mostrado pelo sólido *bulk* na região de espalhamentos múltiplos. Tal observação implica num maior ordenamento dos ângulos de ligação Cd-Se-Cd na amostra usando-se HDA como agente de recobrimento.

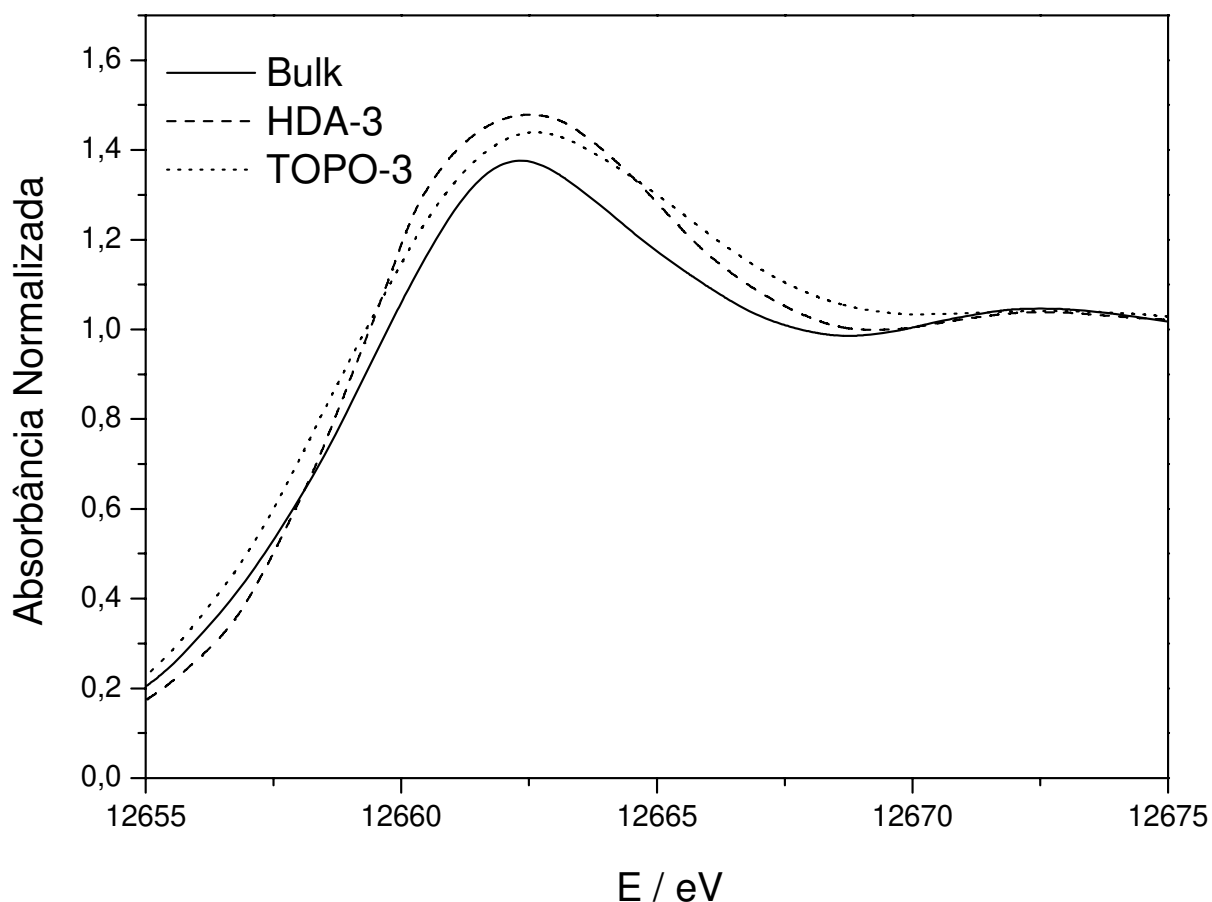


Figura 61: Espectros XANES das amostras CdSe/TOPO3, CdSe/HDA3 e CdSe *bulk*.

A pseudo-distribuição radial obtida dos espectros EXAFS (Figura 62) das mesmas amostras revelam também um maior ordenamento estrutural na primeira esfera de coordenação do átomo absorvedor para a amostra recoberta com HDA, se comparada àquela recoberta com TOPO.

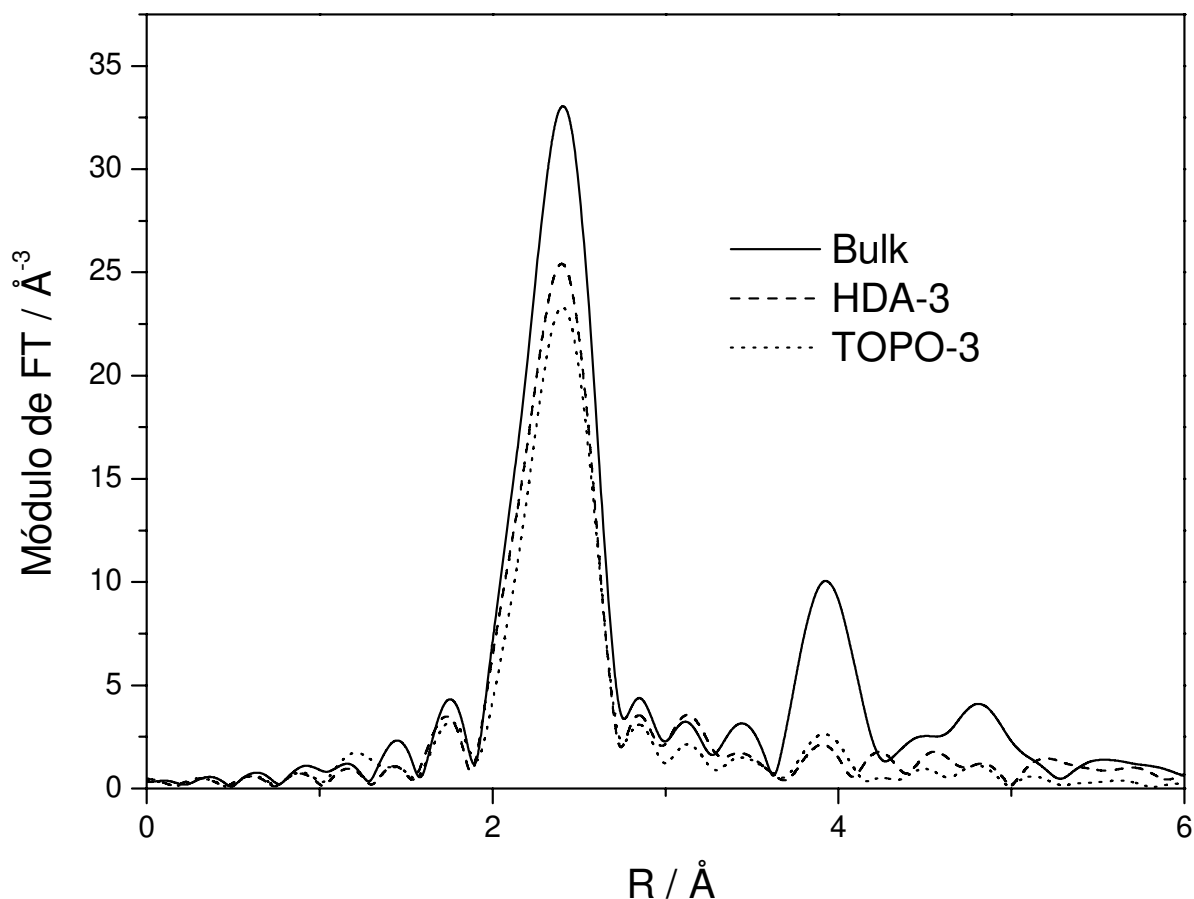


Figura 62: Transformada de Fourier dos espectros EXAFS das amostras CdSe/TOPO3, CdSe/HDA3 e CdSe *bulk* obtidos a partir da borda K do Se.

Contudo, os resultados descritos acima revelam que a utilização de diferentes agentes de recobrimento na síntese de nanocristais de CdSe interfere diretamente no ordenamento da estrutura local da amostra. Revela ainda que o uso de HDA proporciona a obtenção de nanocristais

estruturalmente mais organizados do ponto de vista de comprimento e ângulos de ligação, se comparado ao TOPO. Tal resultado é consistente com aqueles obtidos através de XRD, que apontaram para a obtenção de amostras com maior organização estrutural quando do uso de HDA como agente de recobrimento, mantendo-se inalterados os demais parâmetros experimentais.

V-4.3 Dinâmica vibracional do CdSe nanocristalino

As pseudo-distribuições radiais do CdSe *bulk* e da amostra CdSe/HDA3 estão agrupadas nas Figura 63 e 64, respectivamente. Pode se notar que ocorrem reduções no módulo de FT mediante aumentos na temperatura. Esse fato é atribuído ao aumento na desordem térmica. Comparando-se os espectros obtidos para o CdSe *bulk* com aqueles derivados da amostra nanocristalina, a uma dada temperatura, a redução no módulo de FT observada pode ser atribuída a dois fatores: o menor número de coordenação e a maior desordem estática presentes na amostra nanocristalina.

Com base nos ajustes dos espectros EXAFS, foi possível determinar parâmetros estruturais do CdSe *bulk* e nanocristalino, tais como distância de ligação Cd-Se e fator de Debye-Waller. Tais dados são apresentados na seqüência.

A Figura 65 apresenta os resultados de distância interatômica Cd-Se obtidos para o CdSe *bulk* e para a amostra CdSe/HDA3. Nota-se que as ligações estão contraídas nos nanocristais, se comparadas ao CdSe *bulk*. Efeitos de contração similares foram observados previamente para nanocristais metálicos [143] e semicondutores [144]. No presente caso, a contração da ligação Cd-Se pode estar relacionada com a reconstrução da superfície e a conseqüente perturbação da ordem cristalina nos nanocristais.

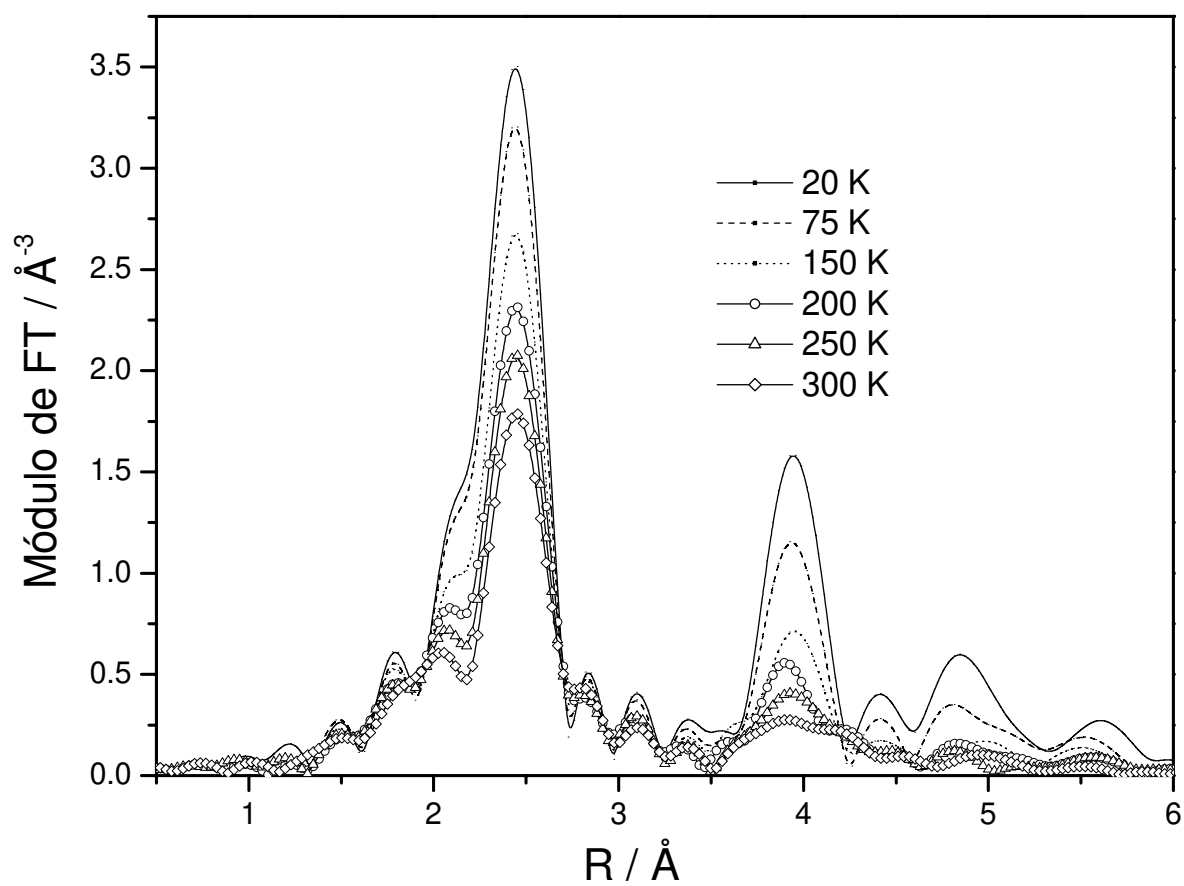


Figura 63: Transformada de Fourier dos espectros EXAFS do CdSe *bulk* obtidos a partir da borda K do Se em diferentes temperaturas.

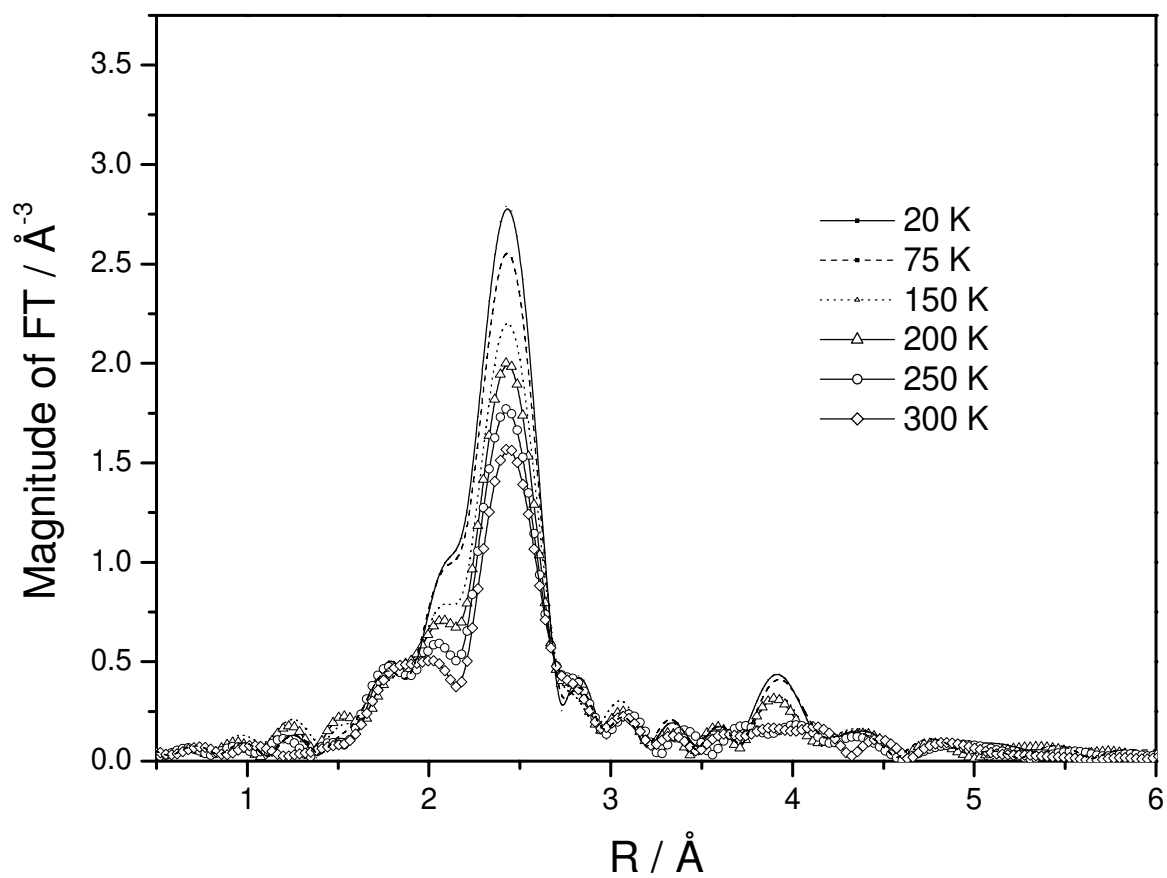


Figura 64: Transformada de Fourier dos espectros EXAFS da amostra CdSe/HDA3 obtidos a partir da borda K do Se em diferentes temperaturas.

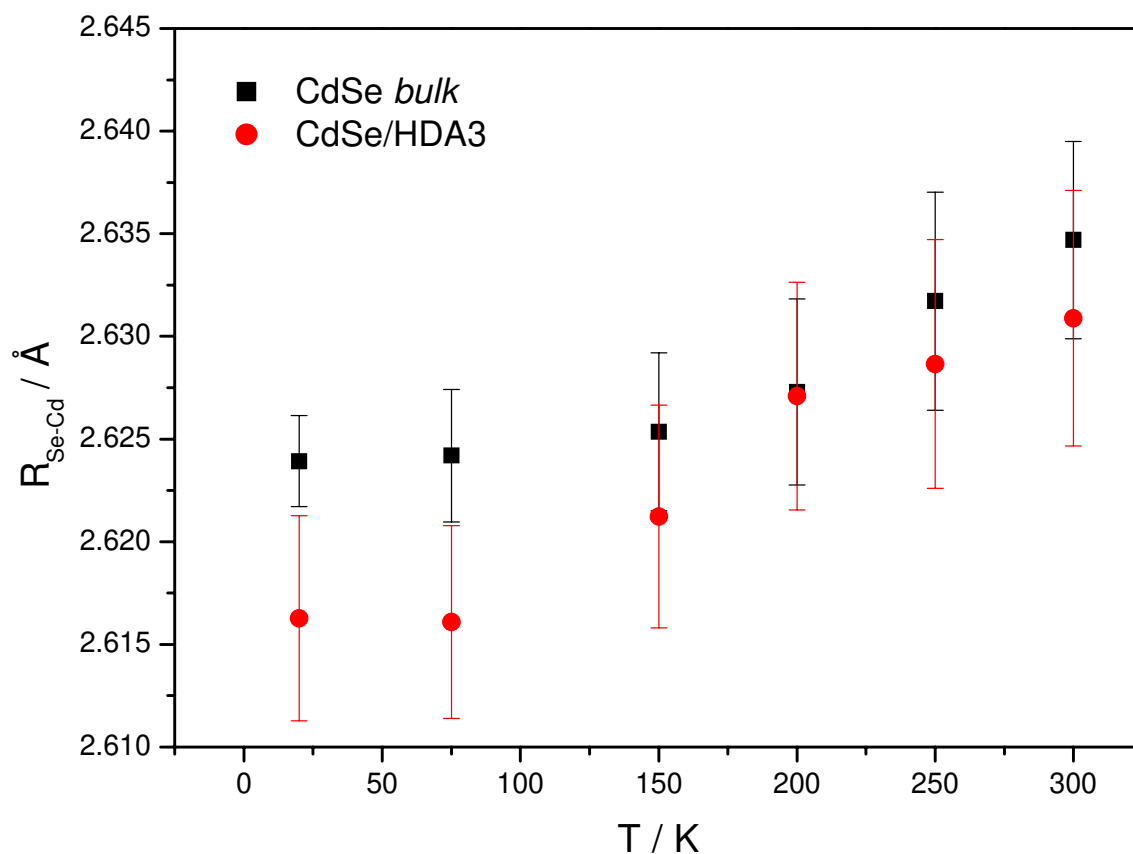


Figura 65: Distância da ligação Cd-Se (Å) para o CdSe *bulk* e amostra CdSe/HDA3 a diferentes temperaturas.

A Figura 66 agrupa os resultados obtidos para o fator de Debye-Waller para as amostras de CdSe *bulk* e nanocristalino a diferentes temperaturas. Pode-se observar que estes são maiores no sólido nanocristalino, sugerindo maior desordem estática e dinâmica nessa amostra.

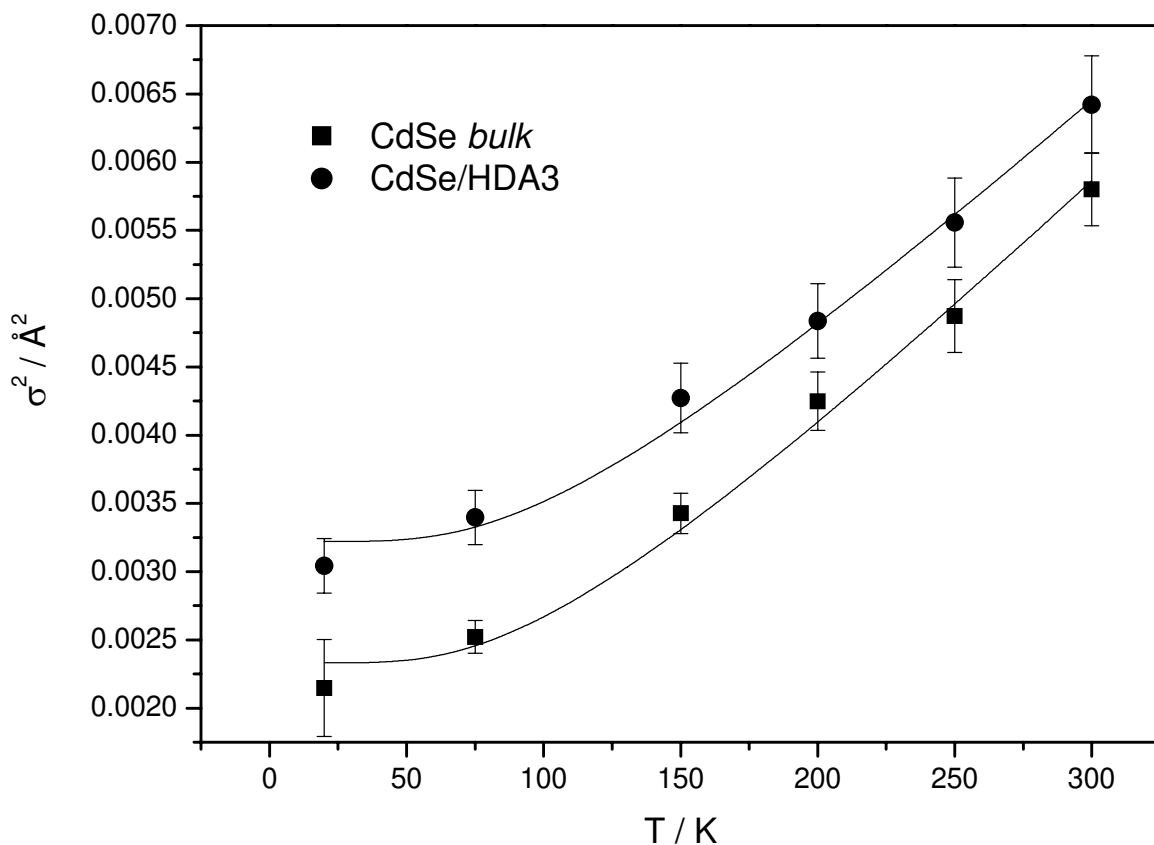


Figura 66: Fator de Debye-Waller das amostras CdSe *bulk* e CdSe/HDA3 em função da temperatura.

A Figura 67 mostra a expansão das ligações Cd-Se em função do aumento da temperatura. O gráfico mostra que, apesar dos nanocristais apresentarem suas ligações relativamente contraídas, como mostrado na Figura 65, o aumento de temperatura provoca expansão mais acentuada nas ligações Cd-Se nos nanocristais em comparação com o sólido *bulk*.

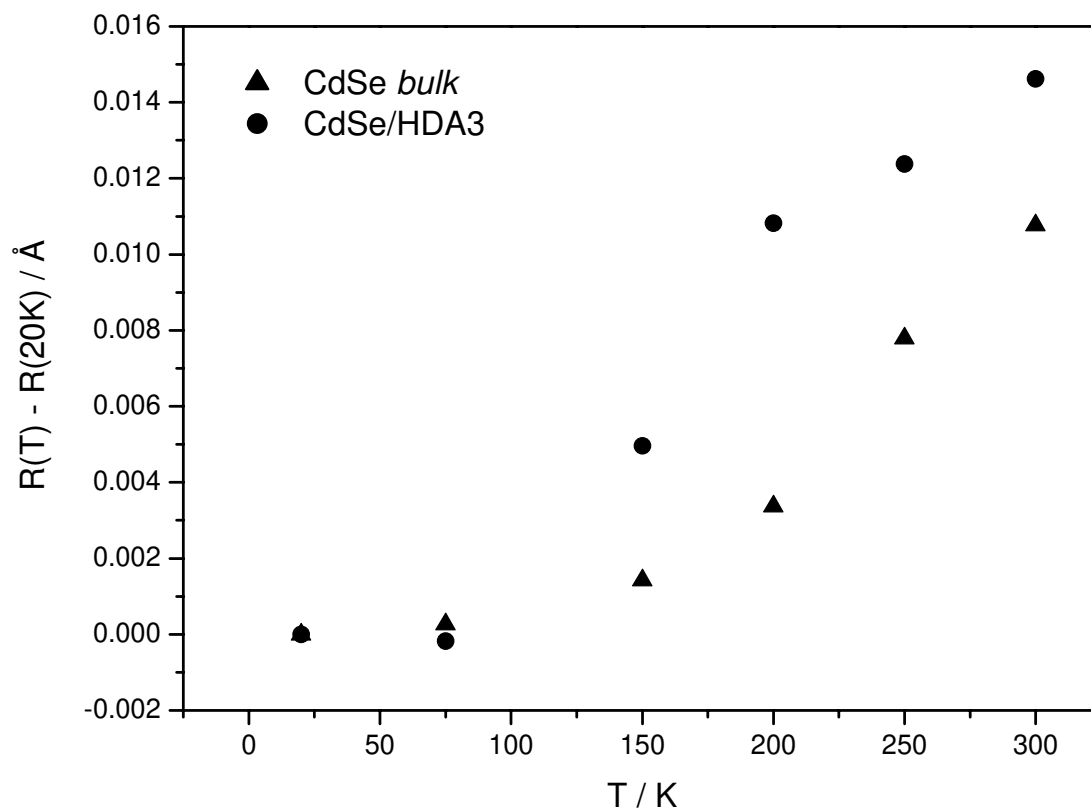


Figura 67: Expansão das ligações Cd-Se nas amostras de CdSe *bulk* e CdSe/HDA3 em função do aumento de temperatura.

Por outro lado, como mostrado na Figura 68, a desordem estrutural na amostra *bulk*, representada pelo fator de Debye-Waller, revela uma maior resposta frente a aumentos na temperatura do que é o observado para a amostra nanocristalina.

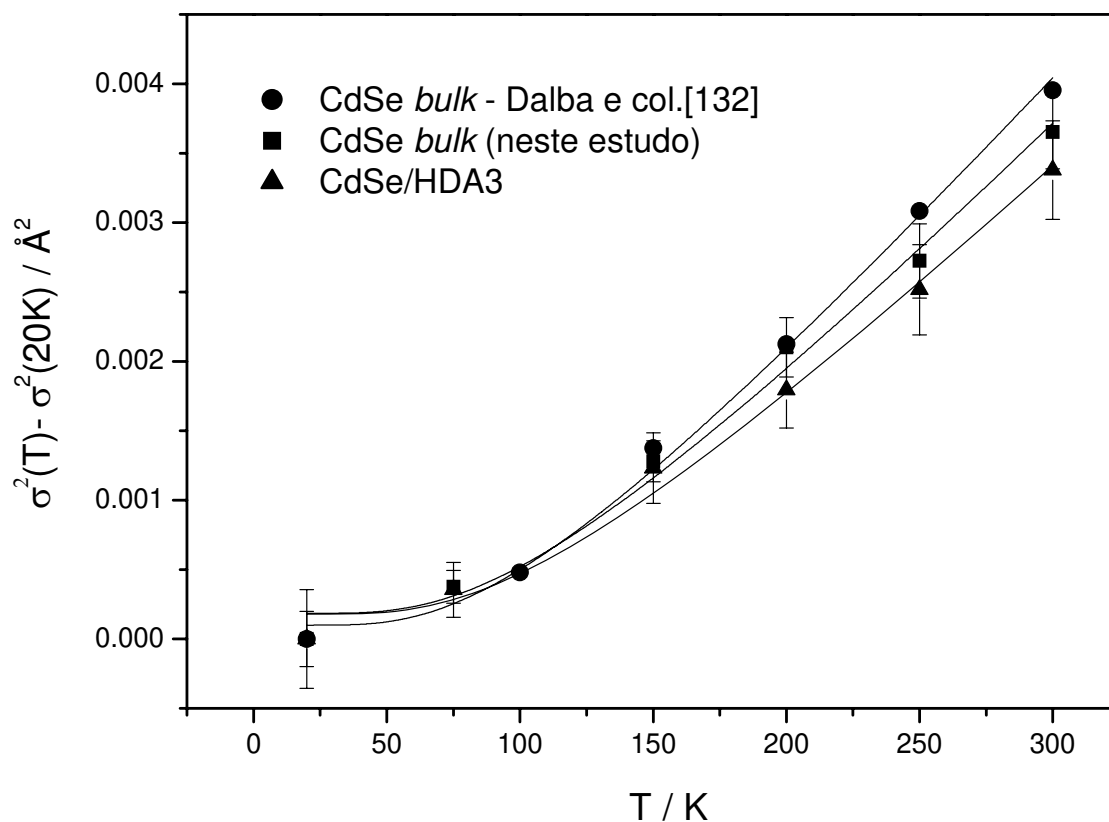


Figura 68: Aumento relativo do fator de Debye-Waller nas amostras de CdSe *bulk* e nanocristalino.

V-5 CONCLUSÕES

Nanocristais de CdSe com diferentes faixas de tamanho foram sintetizados. A observação de *red-shifts* da banda *excitônica* nas amostras comprova o crescimento do diâmetro médio dos nanocristais frente a aumentos na temperatura de síntese. Imagens TEM e HRTEM suportam tal conclusão. Utilizando-se rígido controle de temperatura e tempo de síntese foi possível obter o conjunto de amostras inicialmente proposto para investigar-se a influência do tamanho médio dos nanocristais e da substituição do agente de recobrimento sobre sua estrutura local.

A espectroscopia XAS revelou que a redução no tamanho leva a progressivo desordenamento na estrutura local dos nanocristais de CdSe. Um interessante resultado consistiu na verificação de que o uso de diferentes agentes de recobrimento durante a síntese de nanocristais de CdSe influencia no seu ordenamento local. Tanto os resultados de XRD quanto os de espectroscopia XAS revelaram que a HDA leva a nanocristais estruturalmente mais organizados que o TOPO.

Além de serem mais desordenados, verificou-se também que os nanocristais de CdSe apresentam suas ligações relativamente contraídas se comparado ao sólido *bulk*.

CONCLUSÕES GERAIS

Apresentados os resultados obtidos, podemos concluir que os objetivos gerais desta Tese, descritos no Capítulo 2, foram alcançados integralmente, uma vez que as três abordagens químicas exploradas levaram à estabilização de nano(micro)estruturas semicondutoras.

O PVG foi usado com sucesso para a estabilização de nanocristais de CdS e PbS. Para tal, foi desenvolvida uma rota inédita e simples para encapsulamento de nanocristais de sulfetos semicondutores em substratos porosos. Tal rota envolve um simples aparato experimental e fornece excelente controle na quantidade de semicondutor no nanocompósito.

Nano(micro)estruturas com morfologias preferenciais foram efetivamente preparadas através de decomposições solvotérmicas de precursores *single-source* em etilenodiamina. Os produtos foram estudados do ponto de vista estrutural e do mecanismo de formação. Podemos destacar, como principais contribuições, o desenvolvimento de um método simples, eficaz e de elevado rendimento para a produção de nanobastões de CdS, bem como, a obtenção de importantes informações que corroboram e complementam os estudos sobre mecanismos de direcionamento de forma baseados em solventes coordenantes.

Com relação à preparação e caracterização de nanocristais coloidais, além de capacitar o LQES na preparação de tais materiais, contribuímos com estudos que trouxeram informações inéditas a respeito da estrutura local de nanocristais de CdSe, evidenciando ainda a existência de forte influência do agente de recobrimento selecionado para a síntese sobre a organização estrutural dos nanocristais resultantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. EYCHMÜLLER, A. *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 6514.
2. KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*, Brisbane: John Wiley & Sons, 1986.
3. PAPA VASSILIOU, G.C. *Prog. Solid St. Chem.* 25 (1997) 125.
4. STEIGERWALD, M.L.; BRUS, L.E. *Acc. Chem. Res.* 23 (1990) 183.
5. TANNER, B.K. *Introduction to the physics of electrons in solids*, Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
6. SMART, L.; MOORE, E. *Solid state chemistry*, London: Chapman & Hall, 1992.
7. <http://www.zaiko.kyushu-u.ac.jp/~watanabe/SemiconSS/SCStruct03/Image58.jpg>, 27/11/2002.
8. YOFE, A.D. *Adv. Phys.* 42, (1993) 173.
9. WOGGON, U.; GAPONENKO, S.V. *Phys. St. Solid B*, 189 (1995) 285.
10. ALIVISATOS, A.P. *Science*, 271 (1996) 933.
11. VEPREK, S. *Thin Solid Films*, 297 (1997) 145.
12. BORG, R.J.; DIENES, G.J. *The physical chemistry of solids*, San Diego: Academic Press, 1992.
13. <http://www.webelements.com/webelements/compounds> 07/12/2002.
14. COX, P.A. *The electronic structure and chemistry of solids*, Oxford: Oxford University Press, 1987.
15. LEVIN, A. *Solid-state quantum chemistry: the chemical bond and energy bands in tetrahedral semiconductors*, New York: McGraw-Hill, 1977.
16. ELLIOTT, S.R. *The physics and chemistry of solids*, New York: John Wiley & Sons, 2000.
17. AZÁROFF, L.V.; Brophy, J.J. *Electronic Processes in Materials*, New York: McGraw-Hill, 1963.
18. PETTIFOR, D.G. *Bonding and structure of molecules and solids*, Oxford: Clarendon Press, 1995.
19. BUBE, R.H. *Electrons in solids: an introduction survey*, San Diego: Academic Press, 1992.

20. ALTMANN, S.L. *Band theory of solids: an introduction from the point of view of symmetry*, Oxford: Clarendon Press, 1995.
21. MURRELL, J.N.; KETTLE, S.F.; TEDDER, J.M. *The chemical bond*, New York: John Wiley & Sons, 1978.
22. HARRISON, W A. *Elementary electronic structure*, London: World Scientific Pub. Co.,1999.
23. PAN, L.; PINGSHENG, H.; GANG, Z.; DAZHU, C. *Mater. Lett.* 58 (2003) 176.
24. EKIMOV, A.I.; ONUSHCHENKO, A.A. *JETP Lett.*, 34 (1981) 345.
25. EFROS, A.L.; EFROS, A.L. *Sov. Phys. Semicond.* 16 (1982) 772.
26. BRENNAN, J.G.; SIEGRIST, T.; CARROL, P.J.; STUCZINSKY, M.; BRUS, L.E.; STEIGERWALD, M.L. *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4141.
27. Lazell, M.; O'Brien, P.; *Chem. Commun.* (1999) 2041.
28. WELLER, H.; *Adv. Mater.*, 5 (1993) 88.
29. EKIMOV, A.I.; EFROS, A.L.; ONUSHCHENKO, A.A. *Solid State Commun.* 56 (1985) 921.
30. KAYANUMA, Y. *Phys. Rev. B* 38 (1988) 9797.
31. KAYANUMA, Y.; MOMIJI, H. *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10261.
32. WANG, Y.; HERRON, N. *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 257.
33. WANG, Y.; HERRON, N. *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 4988.
34. WANG, Y.; HERRON, N. *Phys. Rev. B*, 42 (1990) 7253.
35. WANG, Y.; HERRON, N. *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 525.
36. LIPPENS, P.E.; LANNOO, M. *Phys. Rev. B* 39 (1989) 1989.
37. LIPPENS, P.E.; LANNOO, M. *Phys. Rev. B* 41 (1990) 6079.
38. LIPPENS, P.E.; LANNOO, M. *Semicond. Sci. Technol.*, 6 (1991) 1991.
39. ALIVISATOS, A.P. *Science* 271 (1996) 933.
40. VEPREK, S. *Thin Solid Films* 297 (1997) 145.
41. HARRISON, M.T.; KERSHAW, S.V.; BURT, M.G.; ROGACH, A.L.; KORNOWSKY, A.; EYCHMÜLLER, A.; WELLER, H. *Pure Appl. Chem.* 72,1-2 (2000) 295.
42. OZIN, G.A. *Adv. Mater.* 4 (1992) 612.

43. INGERT, D.; PILENI, M.P. *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001) 136.
44. WANG, Y.; HERRON, N. *Res. Chem. Intermediat.* 15 (1991) 17.
45. KORTAN, A.R.; HULL, R.; OPILA, R.L.; BAWENDI, M.G.;
STEIGERWALD, M.L.; CARROL, P.J.; BRUS, L.E. *J. Am. Chem. Soc.*
112 (1990) 1327.
46. WELLER, H.; SCHMIDT, H.M.; KOCH, U.; FOJTIK, A.; BARAL, S.;
HENGLEIN, A.; KUNATH, W.; WEISS, K.; DIEMAN, E.; *Chem. Phys.*
Lett. 124 (1986) 557.
47. BARBOSA, L.C.; REYNOSO, V.C.S.; PAULA, A.M.; OLIVEIRA,
C.R.M.; ALVES, O.L.; CRAIEVICH, A.F.; MARIOTTI, R.E.; CRUZ,
C.H.B.; CESAR, C.L. *J. Non-Cryst. Solids* 219 (1997) 205.
48. BARBOSA, L.C.; REYNOSO, V.C.S.; PAULA, A.M.; OLIVEIRA,
C.R.M.; ALVES, O.L.; CRAIEVICH, A.F.; MARIOTTI, R.E.; CRUZ,
C.H.B.; CESAR, C.L. *J. Non-Cryst. Solids* 219 (1997) 205.
49. CRAIEVICH, A.F.; ALVES, O.L.; BARBOSA, L.C. *J. Appl. Crystallogr.*
30 (1997) 623.
50. MEDEIROS NETO, J.A; BARBOSA, L.C.; ALVES, O.L.; GARRIDO,
F.M.S. *Ceram. Trans.* 20 (1991) 161.
51. LUONG, J.C. *Superlattices Microstruct.* 4 (1988) 385.
52. KUCZYNSKI, J.P.; MILOSAVLJEVIC, B.A.; THOMAS, J.K. *J. Phys.*
Chem. 88 (1984) 980.
53. KRISHNAN, M.; WHITE, J.R.; FOX, M.A.; BARD, A.J. *J. Am. Chem.*
Soc. 105 (1983) 7002.
54. ERNST, K.; SIEBER, I.; NEUMANN-SPALLART, M.; LUX-STEINER,
C.; Könenkamp, R. *Thin Solid Films* 361 (2000) 213.
55. MONTÈS, L.; MULLER, F.; GASPARD, F.; HÉRINO, R. *Thin Solid*
Films 297 (1997) 35.
56. XU, D.S.; CHEN, D.P.; XU, Y.J.; SHI, X.S.; GUO, G.L.; GUI, L.L.;
TANG, Y.Q. *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 127.
57. CAO, G.; RABENBERG, L.K.; NUNN, C.M.; MALLOUK, T.E. *Chem.*
Mater. 3 (1991) 149.
58. HENDERSHOT, D.G.; GASKILL, D.K.; *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993)
3324.
59. KUCZYNSKI, J.; THOMAS, J.K. *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 2720.

60. TANAHASHI, I.; MANABE, Y.; MITSUYU, T. *Nippon Seram. Kyo. Gak.* 101 (1993) 850.
61. LUONG, J.C.; BORRELI, N.F. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 144 (1989) 695.
62. JUSTUS, B.L.; TONUCCI, R.J.; BERRY, A.D. *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 3151.
63. BRUS, L. *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 2055.
64. EYCHMÜLLER, A.; HASSELBARTH, A.; KATSIKAS, L.; WELLER, H. *J. Lumin.* 745 (1991) 48.
65. INGERT, D.; FELTIN, N.; LEVY, L.; GOUZERH, P.; PILENI, M.P. *Adv. Mater.* 11 (1999) 220.
66. PETIT, C.; PILENI, M.P. *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 2282.
67. PETIT, C.; JAIN, T.K.; BILLOUDET, F.; PILENI, M.P. *Langmuir* 10 (1994) 4446.
68. LIANOS, P.; THOMAS, J.K. *Chem. Phys. Lett.*, 125 (1986) 299.
69. BRUST, M.; WALKER, M.; BETHELL, D.; SCHIFFRIN, D.J.; WHYMAN, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 7 (1994) 801.
70. CHEN, S.; HUANG, K.; STEARNS, J.A. *Chem. Mater.* 12 (2000) 540.
71. RAJH, T.; MICIC, O.I.; NOZIK, A.J. *J. Chem. Phys.* 97 (1993) 11999.
72. BEDEKER, A.; AVASARE, D.B.; SINGH, P.; KULKARNI, S.K. *J. Appl. Phys.*, 73 (1993) 5237.
73. ROGACH, A.L.; KATSIKAS, L.; KORNOWSKI, A.; SU, D.; EYCHMÜLLER, A.; WELLER, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100 (1996) 1772.
74. GAO, M.; KIRSTEIN, S.; MÖHWALD, H.; ROGACH, A.L.; KORNOWSKI, A.; EYCHMÜLLER, A.; WELLER, H. *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 8360.
75. KAPITONOV, A.M.; STUPAK, A.P.; GAPONENKO, S.V.; PETROV, E.P.; ROGACH, A.L.; EYCHMÜLLER, A. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 10109.
76. EYCHMÜLLER, A.; ROGACH, A.L. *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 179.
77. CHEN, S.; TRUAX, L.A.; SOMMERS, J.M. *Chem. Mater.* 12 (2000) 3864.

78. O'BRIEN, P.; MALIK, M.A.; CHUNGGAZE, M.; TRINDADE, T.; WALSH, J.R.; JONES, A.C. *J. Crystall Growth* 170 (1997) 23.
79. TERENCEV, A.P.; VOZZHENN, V.M.; KOLNINOV, O.V.; ZVONKOVA, Z.V.; UKHADZE, E.G.; GLUSHKOV, V.P.; BEREZKIN, V.V. *Dok. Akad. Nauk SSSR* 160 (1965) 405.
80. DOMENICANO, A.; TORRELI, VACIAGO, L.A.; ZAMBONELLI, L. *J. Chem. Soc. A* 6 (1968) 1351.
81. TRINDADE, T.; MONTEIRO, O.C.; O'BRIEN, P.; MOTEVALLI, M. *Polyhedron* 18 (1999) 1171.
82. IWAMI, T.; TADANAGA, K.; TATSUMISAGO, M.; MINAMI, T.; TOHGE, N. *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1668.
83. TRINDADE, T.; O'Brien, P.; Zhang, X. *Chem. Mater.* 9 (1997) 523.
84. TRINDADE, T.; O'BRIEN, P.; ZHANG, X.; MOTEVALLI, M. *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1011.
85. MALIK, M.A.; REVAPRASADU, N.; O'BRIEN, P. *Chem. Mater.* 13 (2001) 913.
86. TRINDADE, T.; O'BRIEN, P. *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 343.
87. LAZELL, M.; NORAGER, S.J.; O'BRIEN, P.; REVAPRASADU, N. *Mater. Sci. Eng. C* 16 (2001) 129.
88. MURRAY, B.; NORRIS, D.J.; BAWENDI, M.G. *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 8706.
89. TRINDADE, T.; O'BRIEN, P.; PICKETT, N.L. *Chem. Mater.*, 13 (2001) 3843.
90. <http://www.imperial.ac.uk/research/exss/research/semiconductor/qd/images/density.jpg>
91. YANG, C.M. ; LIEBER, *Science* 273 (1996) 1836.
92. CHEN, M. ; XIE, Y.; YAO, Z.; QIAN, Y.; ZHOU, G. *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 247.
93. LOU, Y.; SAMIA, A.C.; COWEN, J.; BANGER, K.; CHEN, X.; LEE, H.; BURDA, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1091.
94. LI, Y.; LIAO, H.; DING, Y.; QIAN, Y.; Yang, L.; ZHOU, G. *Chem. Mater.* 10 (1998) 2301.
95. MARTIN, C. R. *Science* 266 (1993) 1961.

96. ZHANG, X.; XIE, Y.; ZHAO, Q.; TIAN, Y. *New J. Chem.* 27 (2003) 827.
97. GOVINDARA J, A.; DEEPAK, F.L.; GUNARI, N.A.; RAO, C.N.R. *Israel J. Chem.* 41 (2001) 23.
98. LI, J.Y.; CHEN, X.L.; QIAO, Z.Y.; CAO, Y.G.; LAN, Y.C. *J. Crystall Growth* 213 (2000) 408.
99. PENG, H.Y.; ZHOU, X.T.; WANG, N.; ZHENG, Y.F.; LIAO, L.S.; SHI, W.S.; LEE, C.S.; LEE, S.T. *Chem. Phys. Lett.* 327 (2000) 263.
100. YAN, P. ; XIE, Y. ; QIAN, Y. ; LIU, X. *Chem. Commun.* (1999) 1293.
101. XIE, Y.; YAN, P.; QIAN, Y. *Chem. Lett.* (1999) 655.
102. YU, S.H. ; YANG, J. ; HAN, Z.H. ; YANG, R.Y. ; QIAN, Y.T. ; ZHANG, Y.H. *J. Solid State Chem.* 147 (1999) 637.
103. LI, Y.; LIAO, H.; DING, Y.; FAN, Y.; ZHANG, Y.; QIAN, Y. *Inorg. Chem.* 38 (1999) 1382.
104. ZENG, J.; YANG, J.; QIAN, Y. *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 343.
105. HE, J.; ZHAO, X.N.; ZHU, J.J.; WANG, J. *J. Crystall Growth* 240 (2002) 389.
106. CHEN, M.; XIE, Y.; YAO, Z.; QIAN, Y.; ZHOU, G. *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 247.
107. LIU, S.; LU, H.; QIAN, X.; YIN, J.; ZHU, Z. *J. Solid State Chem.* 172 (2003) 480.
108. NIE, Q.L.; XU, Z.D.; YUAN, Q.L.; LI, G.H. *Mater. Chem. Phys.* 82 (2003) 808.
109. FU, X.; WANG, D.; WANG, J.; SHI, H.; SONG, C. *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 1869.
110. LI, Y.D.; LI, X.L.; HE, R.R.; ZHU, J.; Deng, Z.X. *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 1411.
111. SHAO, M.; KONG, L.; LI, Q.; YU, W.; QIAN, Y. *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 737.
112. ZARBIN, A.J.G.; DE PAOLI, M.-A.; ALVES, O.L. *Synth. Metals* 99 (1999) 227.
113. GIMENEZ, I.F.; ALVES, O.L. *Glass Technol.* 43C (2002) 166.
114. MAZALI, I.O.; SOUZA FILHO, A.G.; VIANA NETO, B.C.; MENDES FILHO, J.; ALVES, O.L. *J. Nanopart. Res.* 8 (2006) 141.

115. MAZALI, I.O.; ROMANO, R.; ALVES, O.L. *Thin Solid Films* 495 (2006) 64.
116. STRAMEL, R.D.; NAKAMURA, T.; THOMAS, J.K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 84 (1988) 1287.
117. TRENDAFILOVA, N.S.; KELLNER, R.; NIKOLOV, G.S. *J. Molec. Struc.* 115 (1984) 439.
118. GIMENEZ, I.F., *Nanocompósitos de compostos organometálicos contendo ligação metal-metal e vidros porosos*, Tese de Doutorado, Unicamp, 2002.
119. GARG, B.S.; GARG, R.K.; Reddy, M.J. *Indian J. Chem. A* 32 (1993) 697.
120. TIAN, Y.P.; DUAN, C.Y.; LU, Z.L.; YOU, X.Z. *Polyhedron* 15 (1996) 1495.
121. ROSSETI, R.; ELLISON, J.L.; GIBSON, J.M. ; BRUS, L.E. *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 4464.
122. YANG, S.; WANG, S.; FUNG, K.K. *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 119.
123. DENG, Z.; WANG, C.; SUN, X.M.; LI, Y. *Inorg. Chem.* 41 (2002).
124. DENG, Z.; LI, L.; LI, Y. *Inorg. Chem.* 42 (2003) 2331.
125. WANG, Z.L.; *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1153.
126. LEE, S.; JUN, Y.; CHO, S.; Cheon, J. *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 11244.
127. WANG, D.; YU, D.; SHAO, M.; LIU, X.; YU, W.; QIAN, Y. *J. Crystal Growth* 257 (2003) 384.
128. JI, Y.; MA, X.; ZHANG, H.; XU, J.; YANG, D. *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) 7611.
129. NI, Y.; LIU, H.; WANG, F.; LIANG, Y.; HONG, J.; MA, X.; XU, Z. *Cryst. Res. Technol.* 39 (2004) 200.
130. JENKINS, R.; SNYDER, R.L. *Introduction to X-powder diffractometry*, New York, John Wiley & Sons, 1996.
131. HOHMANN, H.H.; KAHLWEIT, M. *Bericht der Bunsen-Gesellschaft fur Phys. Chem.* 76 (1972) 933.
132. OUYANG, X.; TSAI, T.; CHEN, D.H.; HUANG, Q.; CHENG, W.; CLEARFIELD, A. *Chem. Commun.* (2003) 886-.

133. ALIVISATOS, A.P. *J. Phys. Chem.* 100 (1196) 13226.
134. COLVIN, V.L.; SCHLAMP, M.C.; ALIVISATOS, A.P. *Nature* 370 (1994) 354.
135. LARSON, D.R.; ZIPFEL, W.R.; WILLIAMS, R.M.; CLARK, S.W.; BRUCHEZ, M.P.; WISE, F.W.; WEBB, W.W. *Science* 300 (2003) 1434.
136. ROCKENBERGER, J.; TROGER, L.; KORNOWSKI, A.; VOSSMEYER, T.; EYCHMULLER, A.; FELDHAUS, J.; WELLER, H. *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2691.
137. DALBA, G.; FORNASINI, P.; GRISENTI, R.; PASQUALINI, D.; DIOP D.; MONTI, F. *Phys. Rev B* 58 (1998) 4793.
138. FORNASINI, P. *J. Synchrotron Rad.* 8 (2001) 1214.
139. FRENKEL; A.I.; REHR, J.J. *Phys. Rev. B* 48 (1993) 585.
140. MAZALI, I.O.; *EXAFS como técnica de caracterização estrutural de materiais: fundamentos teóricos e aplicações*, Monografias LQES, 1998, http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_monografias_italo_exafs.pdf.
141. TOLENTINO, H.C.N.; RAMOS, A.Y.; ALVES, M.C.M.; BARREA, R.A.; TAMURA, E.; CEZAR, J. C.; WATANABE, N. *J. Synchrotron Rad* 8(2001) 1040.
142. BASKOUTAS, S.; TERZIZ, A.F. *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 13718.
143. KLUTH, P.; JOHANNESSEN, B.; GIRAUD, V.; CHEUNG, A.; GLOVER, C.J.; AZEVEDO, G. de M.; FORAN, G.J.; RIDGWAY, M.C. *Appl. Phys. Lett* 85 (2004) 3561.
144. CHEUNG, A.; AZEVEDO, G. de M.; GLOVER, C.J.; LLEWELLYN, D.J.; ELLIMAN, R.G.; FORAN; G.J.; RIDGWAY, M.C. *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 278.