



**Olinda Coelho
Monteiro**

**Síntese e propriedades de nanoestruturas de
semicondutores**



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2003

**Olinda Coelho
Monteiro**

Síntese e propriedades de nanoestruturas de semicondutores

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Tito da Silva Trindade, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Reitora da Universidade de Aveiro

Doutora Fernanda Madalena de Abreu da Costa
Professora Catedrática da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Doutor Júlio Domingos Pedrosa da Luz de Jesus
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor João Carlos Matias Celestino Gomes da Rocha
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Tito da Silva Trindade
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro (Orientador)

Doutor Paul O'Brien
Professor da Universidade de Manchester (Reino Unido)

agradecimentos

A apresentação deste manuscrito, bem como a realização de todo o trabalho que a ela está associado nunca teriam sido possíveis sem a preciosa ajuda de pessoas e entidades às quais gostava, neste momento de agradecer. Antes de mais quero agradecer ao meu orientador Prof. Doutor Tito Trindade. Quero deixar aqui o meu muito obrigado por todas as discussões que tivemos, por todos aqueles momentos em que me fez ver para além dos resultados aparentemente menos bons que por vezes surgiram. Enfim por ter sabido estar sempre presente o meu mais importante e mais sincero agradecimento vai para ele.

Para um trabalho destes ser levado a bom termo foram também importantes as ajudas que recebi de pessoas que me ensinaram, ajudaram a realizar ou mesmo realizaram a caracterização dos materiais preparados. Quero assim agradecer ao Doutor Augusto Lopes (TEM, SEM, EDS e difracção de electrões), à Doutora Rosário Soares (DRX), ao Doutor Carlos Sá do CEMUP (XPS), à Mestre Celeste Azevedo (TGA, DSC, Raman).

As minhas estadias no Imperial College, em Londres, e na University of Manchester, só foram possíveis devido ao empenhamento mostrado pelo Prof. Paul O'Brien, a quem agradeço por me ter recebido, por ter supervisionado o trabalho que lá realizei e pelas discussões que tivemos. Ao Dr. Mark Green, Dr. Azad Malik, ao Dr. Jin-Ho e ao Dr. Mike Lazell quero agradecer toda a ajuda que recebi durante esse tempo. Quero também agradecer ao Mr. K. Pell (SEM e EDS) e ao Mr. Majid Motevalli (difracção de raio X de cristal único), ambos do Queen Mary & Westfield College, pela caracterização de algum material preparado em Inglaterra.

Porque é sempre mais fácil trabalhar num local onde reina um bom ambiente de trabalho quero agradecer aos meus colegas com quem partilhei um espaço no laboratório de Química Inorgânica e de Materiais, no Departamento de Química da Universidade de Aveiro. Um agradecimento especial à minha parceira de bancada, a Márcia, por todos os bons momentos que passamos, especialmente aquelas inesquecíveis horas de almoço no SEM...

Um agradecimento muito especial a toda a minha família, em primeiro lugar aos meus pais (especialmente aos telefonemas da minha mãe), às minhas manas (Mila, Fátima, Nela e Suzy) e ao Daniel por todas as formas de apoio que sempre me demonstraram. A ti, Rui o meu sincero obrigado por teres sabido estar presente na partilha de mais esta etapa da minha vida. A referência mais importante vai para ti, Mateus, por teres feito parte de mim durante todo o período da escrita da tese e isso me ter feito compreender que o mistério da vida é maravilhoso.

Quero ainda agradecer ao Conselho de Reitores das Universidades Portuguesas (CRUP), através do Tratado de Windsor, pelo apoio financeiro aquando das minhas deslocações e estadias em Inglaterra. À Fundação Calouste Gulbenkian e à Fundação Luso-Americana por me terem financiado em algumas deslocações a conferências no estrangeiro. À Fundação para a Ciência e Tecnologia através do Projecto POCTI/35458/CTM/2000 co-financiado pelo FEDER e pela Bolsa de doutoramento no âmbito do programa PRAXIS XXI, BD/ 15635/ 98.

resumo

A apresentação desta tese é o resultado do trabalho desenvolvido sobre a síntese de materiais semicondutores nanocristalinos lamelares (Bi_2S_3 e MoS_2) e outros (nanocompósitos de SiO_2/CdS e SiO_2/ZnS) usando métodos experimentais envolvendo o uso de precursores unimoleculares.

Foram preparados e caracterizados vários complexos do tipo ditio-carbamato de bismuto (III) com vista à sua utilização na preparação do semicondutor nanocristalino lamelar Bi_2S_3 . Foram determinadas as estruturas cristalinas dos compostos $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})\}_3]$ e $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})\}_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$. A decomposição térmica dos complexos preparados conduziu ao aparecimento de nanopartículas de Bi_2S_3 que foram devidamente caracterizadas, nomeadamente no que diz respeito às propriedades ópticas e morfológicas. Usando duas técnicas de preparação distintas foram também preparados e caracterizados vários filmes de Bi_2S_3 .

A preparação dos nanocompósitos de SiO_2/CdS e SiO_2/ZnS foi conseguida recorrendo à degradação dos ditio-carbamatos metálicos respectivos, em fase líquida. Foi realizada a caracterização das estruturas preparadas tendo sido obtidas propriedades, especialmente morfológicas, distintas para os dois casos. Devido a algumas particularidades associadas ao sistema SiO_2/ZnS procedeu-se a um estudo mais aprofundado sobre o processo de preparação destes materiais nanocompósitos.

Foram preparadas estruturas lamelares nanocristalinas de MoS_2 usando a pirólise a seco, de dialquiditio-carbamatos de molibdénio (IV, V e VI). As estruturas semicondutoras obtidas apresentaram características distintas, nomeadamente a nível morfológico.

abstract

The work described during this thesis spans the nanocrystalline semiconductor material synthesis, using single-source precursors. A range of bismuth (III) dithiocarbamate complexes has been prepared and characterized, in order to use them for Bi_2S_3 lamellar nanocrystalline semiconductor preparation. The X-ray crystal structures of the compounds $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})\}_3]$ and $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})\}_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ were reported. The preparation of Bi_2S_3 particles using a wet chemical method, involving the thermolysis of bismuth (III) dialkyldithiocarbamate complexes, has also been described. The optical and morphological properties of the Bi_2S_3 nanoparticles have been investigated. Using two different single source precursors methods, some Bi_2S_3 films have been prepared.

A mild temperature chemical method, comprising the chemical degradation of alkyldithiocarbamate complexes of cadmium, has been used to prepare CdS nanocrystals at SiO_2 surfaces. The same method has been used to prepare SiO_2/ZnS nanocomposites. Two different types of morphology were obtained for the SiO_2/CdS and SiO_2/ZnS nanocomposites. Due to some particularities associated to the SiO_2/ZnS system, a deeper study was undertaken for this new process of nanocomposites material preparation.

The preparation of MoS_2 nanocrystalline lamellar structures has been made using the thermolysis of alkyldithiocarbamate complexes of molybdenum (IV, V and VI). The semiconductor materials prepared were characterized. Using distinct precursors and experimental conditions, materials with distinct types of morphology have been obtained.

***Aos meus pais,
ao Rui e ao Mateus***

Índice geral

Capítulo 1 Introdução geral	31
1.1 Efeitos quânticos de dimensão em partículas semicondutoras	36
1.1.1 Propriedades ópticas e estruturais	44
1.2 Métodos de síntese de partículas nanocristalinas semicondutoras	49
1.2.1 Métodos de precipitação controlada	50
1.2.2 Controle do tamanho dos nanocristais	57
1.2.3 Preparação de nanoestruturas funcionais	60
1.3 Exemplos de aplicações de nanoestruturas de semicondutores	61
1.4 Conclusões e perspectivas	63
1.5 Referências	64
Capítulo 2 Síntese e caracterização de dialquil ditio- e disseleno- carbamatos de bismuto (III)	69
2.1 Introdução	71
2.2 Síntese dos dialquil ditio- e disseleno- carbamatos de bismuto (III)	73
2.3 Caracterização dos dialquil ditio- e disseleno- carbamatos de bismuto (III)	75
2.3.1 Caracterização estrutural do complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$	75
2.3.2 Caracterização estrutural do complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$	80
2.3.3 Caracterização estrutural do complexo $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)_3]$	83
2.3.4 Propriedades físicas e espectroscópicas dos complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ e $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNRR}')_3]$	86
2.4 Conclusões	98
2.5 Referências	99
Capítulo 3 Síntese de nanocristais de Bi_2S_3 a partir de precursores unimoleculares	101
3.1 Introdução	103
3.2 Decomposição em fase líquida de precursores unimoleculares	107
3.2.1 Decomposição térmica dos complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ em TOPO	108
3.2.2 Decomposição térmica de $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ em <i>p</i> -xileno	117

3.2.3	Decomposição térmica de $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ em 4-etilpiridina	119
3.2.4	Decomposição térmica de $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ em 2-etoxi-etanol	122
3.2.5	Decomposição térmica de $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ em etilenoglicol	131
3.3	Preparação de nanopartículas de Bi_2S_3 por pirólise a seco	138
3.4	Conclusões e perspectivas	144
3.5	Referências	146
Capítulo 4 Filmes nanocristalinos de Bi_2S_3		149
4.1	Introdução	151
4.2	Preparação de filmes finos de Bi_2S_3	156
4.2.1	Deposição em Banho Químico	156
4.2.2	LP-MOCVD	159
4.3	Preparação de filmes $\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ por LP-MOCVD	164
4.3.1	Deposição simultânea	165
4.3.2	Deposição sequencial	167
4.4	Conclusões	170
4.5	Referências	171
Capítulo 5 Síntese de nanocompósitos do tipo SiO_2/MS ($M = \text{Cd}, \text{Zn}$)		175
5.1	Introdução	177
5.2	Síntese e caracterização de estruturas do tipo SiO_2/MS	178
5.2.1	Estruturas nanocompósitas do tipo SiO_2/CdS	178
5.2.1.1	Síntese e caracterização dos nanocompósitos de SiO_2/CdS	179
5.2.2	Estruturas nanocompósitas do tipo SiO_2/ZnS	189
5.2.2.1	Síntese e caracterização dos nanocompósitos de SiO_2/ZnS	190
5.3	Conclusões e perspectivas	204
5.4	Referências	205
Capítulo 6 Preparação de nanoestruturas de MoS_2 por pirólise a seco de precursores unimoleculares		209
6.1	Introdução	211
6.2	Síntese e caracterização de estruturas de MoS_2	214
6.2.1	Caracterização termogravimétrica dos complexos tipo $[\text{Mo}_x\text{O}_y\text{S}_z(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$	215
6.2.2	Decomposição térmica dos complexos $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$, $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ e $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$	221
6.3	Conclusões e perspectivas	241
6.4	Referências	242
Capítulo 7 Secção experimental		245
7.1	Reagentes químicos utilizados	247
7.2	Procedimentos experimentais das sínteses químicas	247
7.2.1	Precursores unimoleculares	247
7.2.2	Preparação de Bi_2S_3 nanocristalino por decomposição térmica em fase líquida dos complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$	252

7.2.3	Preparação de Bi ₂ S ₃ nanocristalino por pirólise seca do precursor [Bi(S ₂ CNMe ⁿ Oct) ₃]	255
7.2.4	Preparação de filmes finos de Bi ₂ S ₃ usando os complexos [Bi(S ₂ CNRR') ₃] como precursores unimoleculares	255
7.2.5	Preparação de nanocompósitos por decomposição térmica de dialquilditiocarbamatos metálicos	256
7.3	Caracterização instrumental	258
7.4	Referências	263
	Apêndices	265

Índice de figuras

Figura 1.1 – Cercado quântico formado por átomos de ferro numa superfície de cobre.	35
Figura 1.2 – Escala das dimensões aproximadas de diversos objectos.	36
Figura 1.3 – Esquema da condutividade em função do inverso da temperatura, para materiais isoladores, semicondutores e metálicos.	37
Figura 1.4 – Diagrama de bandas de um semicondutor.	38
Figura 1.5 – Representação esquemática do processo de excitação, do topo da banda de valência para a base da banda de condução, por absorção fotónica, segundo um processo de transição directa (a) e segundo um processo de transição indirecta (b).	39
Figura 1.6 – a) Evolução do hiato óptico de um semicondutor com a variação do tamanho de partícula; b) amostras de nanocristais de CdSe (dispersos em matriz orgânica) com tamanhos médios de partícula diferentes.	42
Figura 1.7 – Representação esquemática de nanocristais lamelares com morfologia tipo disco (a) e tipo fibra (b).	44
Figura 1.8 – Representação poliédrica da estrutura do poli-oxometalato: $[(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{CH}_3\text{COO}]_{12}[\text{MoO}(\text{H}_2\text{O})]_{30}$.	45
Figura 1.9 – Estrutura cristalina do <i>cluster</i> $\{\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SC}_6\text{H}_5)_{36}\text{DMF}_4\}$.	46
Figura 1.10 – Imagens obtidas por microscopia electrónica de transmissão de nanocristais de semicondutores: a) PbS (barra = 10 nm) []; b) CdSe (barra = 10 nm) []; c) Cd_3P_2 (barra = 5 nm); [20] e d) fibras de CdSe (barra = 10 nm).	47
Figura 1.11 – Espectros de absorção e de fotoluminescência do CdSe nanocristalino (a e c) e do nanocompósito CdSe/ZnS (b e d).	48
Figura 1.12 – Representação esquemática de clusters de Cd_4S_4 no interior das cavidades do zeólito Y.	52
Figura 1.13 – Representação esquemática de estruturas organizadas formadas por surfactantes em diferentes meios.	54
Figura 1.14 – Representação esquemática do procedimento seguido na preparação de semicondutores por decomposição térmica de precursores unimoleculares em TOPO.	57
Figura 2.1 – Estrutura cristalina do complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.	73
Figura 2.2 – Estrutura cristalina do complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$.	76
Figura 2.3 – Diagrama de empacotamento molecular do complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$.	77
Figura 2.4 – Representação esquemática do poliedro de coordenação, em torno do átomo de bismuto, no complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$.	79
Figura 2.5 – Estrutura molecular do complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$.	81

Figura 2.6 – Estrutura molecular do complexo $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNET}_2)_3]$.	84
Figura 2.7 – Termogramas dos complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$.	96
Figura 3.1 – Esquemas representativos da estrutura do Bi_2S_3 (<i>bismuhtinite</i>).	103
Figura 3.2 – Representação esquemática do procedimento seguido na preparação de sistemas nanocristalinos de Bi_2S_3 usando o método do TOPO.	109
Figura 3.3 – Difractograma de raio X de pós do resíduo (curva a) e da fase dispersa em tolueno (curva b) preparados em TOPO a 150°C durante uma hora, usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$.	110
Figura 3.4 – Espectro de absorção óptica do nanomaterial disperso em tolueno, preparado em TOPO a 150°C durante uma hora, usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$.	111
Figura 3.5 – Espectros electrónicos das partículas nanodispersas em <i>p</i> -xileno, sintetizadas em TOPO/TOP a 150°C durante uma hora, usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ antes do refluxo (curva a) e depois do refluxo (curva b), em <i>p</i> -xileno.	113
Figura 3.6 – Imagens de SEM (a) e de TEM (b) do produto obtido por decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em TOPO/TOP durante 1 hora a 150°C.	114
Figura 3.7 – Difractograma de raio X de pós do produto obtido por decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em TOPO/ <i>p</i> -xileno durante 2 horas a 175°C.	115
Figura 3.8 – Espectros electrónicos das partículas dispersas em tolueno, sintetizadas em TOPO/ <i>p</i> -xileno (curva a) e em TOPO/2-etoxi-etanol (curva b) a 150°C durante uma hora, usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$.	116
Figura 3.9 – Imagem de SEM do produto obtido por decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em <i>p</i> -xileno durante 2 horas a 142°C.	119
Figura 3.10 – Espectro óptico das nanopartículas dispersas em diclorometano, obtidas por decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em 4-etilpiridina durante 2 horas à temperatura de refluxo.	120
Figura 3.11 – Imagem de SEM do produto obtido por decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em 4-etilpiridina durante 2 horas à temperatura de refluxo.	121
Figura 3.12 – Imagem de TEM dos nanocristais obtidos por decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em 4-etilpiridina durante 2 horas à temperatura de refluxo.	121
Figura 3.13 – Espectros electrónicos do precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em diclorometano (curva a), das nanocristalites de Bi_2S_3 sintetizadas usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em 2-etoxi-etanol a 132°C durante 2 horas, tratadas com: <i>n</i> -hexano (curva b), tolueno (curva c) e diclorometano após lavagem prévia com <i>n</i> -hexano (curva d).	124
Figura 3.14 – Imagem de SEM do produto obtido por decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em 2-etoxi-etanol durante 2 horas à temperatura de 132°C.	125
Figura 3.15 – Imagem de TEM dos nanocristais de Bi_2S_3 preparados por termólise do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em 2-etoxi-etanol a 132°C durante 2 horas.	125
Figura 3.16 – Resultado da análise por EDS (a) e difractograma de difracção de electrões (b) do nanomaterial obtido por decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em 2-etoxi-etanol durante 2 horas a 132°C.	126
Figura 3.17 – Representação esquemática de uma nanopartícula de Bi_2S_3 .	127
Figura 3.18 – Espectros electrónicos dos nanocristais, dispersos em diclorometano, sintetizados por decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em 2-etoxi-etanol: à temperatura ambiente durante uma semana (curva a), a 100°C (curva b) e a 132°C (curva c) durante 2 horas.	128
Figura 3.19 – Espectros electrónicos de nanocristalites de Bi_2S_3 dispersas em diclorometano, sintetizadas usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em 2-etoxi-etanol a 132°C, durante 1 hora (curva a), 2 horas (curva b) e 4 horas (curva c).	130
Figura 3.20 – Espectros electrónicos dos nanocristais de Bi_2S_3 , dispersos em diclorometano, preparados usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ durante 2 horas em etilenoglicol a 198°C (a) e a 132°C (b).	132

Figura 3.21 – Espectros electrónicos dos nanocristais de Bi_2S_3 , dispersos em diclorometano, preparados usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ durante 2 horas em: 2-etoxi-etanol (curva a), e em etilenoglicol (curva b), a 132°C .	133
Figura 3.22 – Imagens de SEM das partículas sub-micrométricas de Bi_2S_3 preparadas em etilenoglicol a: a) 132°C e b) 198°C , usando o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ como precursor.	134
Figura 3.23 – Imagens de SEM das partículas sub-micrométricas de Bi_2S_3 preparadas em etilenoglicol a 198°C , usando o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ como precursor.	135
Figura 3.24 – Imagens de TEM dos nanocristais de Bi_2S_3 , preparados usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ durante 2 horas em etilenoglicol a 198°C .	136
Figura 3.25 – Imagem de HRTEM de nanopartículas de Bi_2S_3 preparadas por decomposição térmica do precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ em etilenoglicol a 198°C .	137
Figura 3.26 – Espectro de absorção óptica de uma dispersão de nanopartículas de Bi_2S_3 em tolueno, preparadas por pirólise do precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Oct})_3]$ a 230°C durante 4 horas.	140
Figura 3.27 – Imagem de SEM de Bi_2S_3 submicrométrico, preparado por pirólise, usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Oct})_3]$ durante 4 horas a 230°C .	142
Figura 3.28 – Imagem de TEM das nanopartículas de Bi_2S_3 dispersas em tolueno, preparadas por pirólise, usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Oct})_3]$ durante 4 horas a 230°C .	143
Figura 3.29 – Imagem da difracção de electrões de nanocristais de Bi_2S_3 , preparados por pirólise a seco, usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Oct})_3]$ durante 4 horas a 230°C .	144
Figura 4.1 – Representação esquemática da montagem experimental usada na preparação de filmes finos por LP-MOCVD.	155
Figura 4.2 – Imagens de SEM de um filme de Bi_2S_3 obtido por DBQ, usando o precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ durante 24 horas, à temperatura ambiente, sem agitação. Pormenores mostram o filme imediatamente após preparação e depois de um tratamento térmico a 320°C .	158
Figura 4.3 – Espectros de reflectância difusa de um filme de Bi_2S_3 obtido por DBQ, usando o precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ durante 24 horas sem agitação, após preparação à temperatura ambiente (curva a) e após tratamento térmico a 320°C (curva b).	159
Figura 4.4 – XPS de um filme de Bi_2S_3 preparado por LP-MOCVD e do semiconductor comercial sob a forma de uma pastilha prensada.	160
Figura 4.5 – Imagem de SEM da vista de perfil de um filme de Bi_2S_3 preparado por LP-MOCVD usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$.	161
Figura 4.6 – Imagem de SEM da vista de perfil de um filme de Bi_2S_3 preparado por LP-MOCVD usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$.	161
Figura 4.7 – Espectro de reflectância difusa de um filme de Bi_2S_3 preparado por LP-MOCVD, a 400°C durante 1 hora, usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$.	162
Figura 4.8 – Imagem de SEM, da vista de perfil, de um filme de Bi_2S_3 preparado por LP-MOCVD, a 500°C usando o precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$.	163
Figura 4.9 – Variação da espessura do filme preparado, a 450°C usando o precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$, com o tempo de deposição.	164
Figura 4.10 – Difractograma de raio X do filme ($\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$) obtido por deposição simultânea de quantidades iguais dos precursores $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ e $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_2]$.	166
Figura 4.11 – Imagem de SEM do filme de ($\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$) depositados simultaneamente a 450°C durante 1 hora.	166
Figura 4.12 – Difractograma de raio X de um filme de ($\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$) obtido por LP-MOCVD, usando deposições consecutivas dos dois semicondutores. Ficha JCPDS n.º 066 333 (Bi_2S_3) a traço cheio e n.º 41 1049, (CdS) a tracejado.	167
Figura 4.13 – Imagem de SEM do filme de CdS , obtido por deposição do precursor $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_2]$ a 450°C durante 1 hora.	168
Figura 4.14 – Imagem de SEM, vista de topo, do filme ($\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$), obtido por deposição sequencial.	168

Figura 4.15 – Imagem de SEM da vista de perfil do filme (CdS/Bi ₂ S ₃) preparado a 450°C por deposição sequencial.	169
Figura 4.16 – Espectro de reflectância difusa do filme (CdS/Bi ₂ S ₃) preparado por deposição sequencial e traçado do gráfico (α^2) versus (h ν).	170
Figura 5.1 – Espectros de reflectância difusa do nanocompósito SiO ₂ /CdS para diferentes tempos de reacção.	180
Figura 5.2 – Difractograma de raio X de pós do nanocompósito SiO ₂ /CdS.	181
Figura 5.3– Imagens de SEM do nanocompósito SiO ₂ /CdS, ao fim de 24 horas de reacção, preparado com sílica não activada (a) e ao fim de 8 horas preparado com sílica activada (b)	183
Figura 5.4 – Imagem de TEM e diagrama representativo de uma partícula do nanocompósito de SiO ₂ /CdS.	184
Figura 5.5 – Pormenor de uma imagem de TEM de uma partícula do nanocompósito de SiO ₂ /CdS mostrando nanocristais de CdS formando ilhas à superfície da SiO ₂ .	184
Figura 5.6 – Espectros de absorvância do SiO ₂ /CdS e de fotoluminescência da SiO ₂ , do CdS comercial e do nanocompósito SiO ₂ /CdS.	186
Figura 5.7 – Espectros de reflectância difusa do nanocompósito SiO ₂ /CdS antes e após tratamento com TOPO.	187
Figura 5.8 – Imagem de TEM de partículas do nanocompósito SiO ₂ /CdS/SiO ₂ .	188
Figura 5.9 – Espectros de XPS das amostras: a) SiO ₂ ; b) SiO ₂ /CdS e c) SiO ₂ /CdS/SiO ₂	189
Figura 5.10 – Espectros electrónicos do SiO ₂ /ZnS ao fim de um tempo de reacção de: a)- 1 hora, b)- 3 horas, c)- 5 horas e d)- 24 horas.	191
Figura 5.11 – Imagens de SEM, dos nanocompósitos SiO ₂ /ZnS, para um tempo de reacção de: a)- 0 horas (SiO ₂), b)- 1 hora, c)- 2 horas, d)- 5 horas, e)- 24 horas e f)- 5 dias.	193
Figura 5.12 – Imagens de TEM de uma partícula de SiO ₂ /ZnS	194
Figura 5.13 – Evolução da espessura da camada de ZnS no nanocompósito SiO ₂ /ZnS, em função do tempo da reacção.	195
Figura 5.14 – Variação da espessura da fase ZnS e do desvio do limite da banda de absorção com o tempo de preparação do nanocompósito SiO ₂ /ZnS.	196
Figura 5.15 – Espectros electrónicos do nanocompósito SiO ₂ /ZnS após preparação (a) e após 1 hora a 120°C (b).	197
Figura 5.16 – Espectros de XPS das partículas de: a) SiO ₂ ; b) SiO ₂ /ZnS e c) SiO ₂ /ZnS/SiO ₂ .	199
Figura 5.17 – Termograma do [Zn(En) ₃][(S ₂ CNEt ₂) ₂] (curva a) e do [Zn(S ₂ CNEt ₂) ₂] (curva b)	203
Figura 6.1 – Representação esquemática da estrutura cristalina do MoS ₂ .	211
Figura 6.2 – Representação esquemática de nanotubos de MoS ₂ , (configuração em cadeira de braços à esquerda e em zig-zag à direita).	213
Figura 6.3 – Estrutura molecular do complexo [Mo ₂ S ₄ (S ₂ CNEt ₂) ₂], (os grupos C ₂ H ₅ foram omitidos).	215
Figura 6.4 – Termograma do complexo [Mo ₂ O ₂ S ₂ (S ₂ CNEt ₂) ₂].	217
Figura 6.5 – Termograma do complexo [Mo ₂ OS ₃ (S ₂ CNEt ₂) ₂].	218
Figura 6.6 – Termograma do complexo [Mo ₂ O ₄ (S ₂ CNEt ₂) ₂]	218
Figura 6.7 – Termograma do complexo [Mo ₂ S ₄ (S ₂ CNEt ₂) ₂].	220
Figura 6.8 – Termograma do complexo [MoO ₂ (S ₂ CNEt ₂) ₂].	221
Figura 6.9 – Espectro de reflectância difusa do MoS ₂ macrocristalino.	223
Figura 6.10 – Espectros electrónicos do produto da calcinação, a 230°C durante 4 horas e do precursor [Mo ₂ O ₄ (S ₂ CNEt ₂) ₂], em DMSO.	226
Figura 6.11 – Imagens de SEM do sólido obtido por calcinação do complexo [Mo ₂ O ₄ (S ₂ CNEt ₂) ₂], sob N ₂ durante 4 horas, a uma temperatura de 230°C.	227
Figura 6.12 – Espectro electrónico do produto da calcinação do [Mo ₂ O ₄ (S ₂ CNEt ₂) ₂], a 320°C durante 4 horas, disperso em diclorometano.	228
Figura 6.13 – Imagens de SEM dos sólidos resultantes da pirólise do [Mo ₂ O ₄ (S ₂ CNEt ₂) ₂] a 320°C, sob atmosfera inerte, N ₂ (a) e sob atmosfera normal (b), durante 4 horas.	229

Figura 6.14 – Difractograma de raio X de pós do filme, obtido sobre vidro, resultante da pirólise do $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ a 460°C durante 4 horas, sob nitrogénio.	230
Figura 6.15 – Imagem de SEM do sólido obtido por calcinação do complexo $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$, a 460°C durante 4 horas.	231
Figura 6.16 – Imagem de SEM do filme preparado por calcinação do precursor $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ a 460°C durante 4 horas (vista de topo).	232
Figura 6.17 – Espectro electrónico do filme preparado sobre vidro, por decomposição do precursor $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ a 460°C durante 4 horas.	233
Figura 6.18 – Espectros electrónicos do precursor $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ e do produto da sua calcinação, a 230°C durante 4 horas, ambos em diclorometano.	236
Figura 6.19 – Espectros electrónicos da dispersão em diclorometano do produto de decomposição do precursor $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$, a 230°C durante 4 horas (a) e do filme resultante da imersão de uma lamela de vidro nesta mesma dispersão durante alguns dias (b).	237
Figura 6.20 – Imagens de SEM dos produtos da calcinação, a 230 (a), 320 (b) e 480°C (c) durante 4 horas, do complexo $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$.	238
Figura 6.21 – Espectros electrónicos do produto de calcinação do complexo $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ a 350°C durante 4 horas em DMSO (a) e do filme preparado sobre vidro, por decomposição do precursor $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ a 460°C durante 4 horas (b).	240

Índice de tabelas

Tabela 1.1 – Descrição de algumas aplicações previstas pela evolução da nanotecnologia.	34
Tabela 1.2 – Hiatos ópticos de alguns materiais semicondutores.	40
Tabela 1.3 – Alguns métodos de preparação de semicondutores nanocristalinos e principais características morfológicas apresentadas pelos materiais obtidos.	59
Tabela 2.1 – Selecção de comprimentos [Å] e ângulos [°] de ligação do complexo [Bi(S ₂ CNMe ⁿ Hex) ₃].	75
Tabela 2.2 – Selecção de comprimentos de ligação [Å] dos complexos dialquilditiocarbamato dos metais do grupo 15.	78
Tabela 2.3 – Raios covalentes e de van der Waals (Å) para uma selecção de átomos.	80
Tabela 2.4 – Selecção de comprimentos [Å] e ângulos [°] de ligação do complexo [Bi(S ₂ CNMe ⁿ Hex) ₃ (C ₁₂ H ₈ N ₂)].	82
Tabela 2.5 – Selecção de comprimentos [Å] e ângulos [°] de ligação do complexo [Bi(Se ₂ CNEt ₂) ₃].	85
Tabela 2.6 – Pontos de fusão dos complexos [Bi(Se ₂ CNRR') ₃].	86
Tabela 2.7 – Pontos de fusão dos complexos [Bi(S ₂ CNRR') ₃].	86
Tabela 2.8 – Dados obtidos por espectroscopia vibracional para os complexos [Bi(S ₂ CNRR') ₃]	87
Tabela 2.9 – Dados obtidos por espectroscopia vibracional para os complexos [Bi(Se ₂ CNRR') ₃]	88
Tabela 2.10 – Resultados de Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H dos complexos [Bi(S ₂ CNRR') ₃].	89
Tabela 2.11 – Resultados de Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H dos complexos [Bi(Se ₂ CNRR') ₃]	90
Tabela 2.12 – Resultados de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C dos complexos [Bi(S ₂ CNRR') ₃].	91
Tabela 2.13 – Resultados de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C dos complexos [Bi(Se ₂ CNRR') ₃].	92
Tabela 2.14 – Resultados experimentais e calculados para a análise elementar dos complexos [Bi(S ₂ CNRR') ₃].	93
Tabela 2.15 – Resultados experimentais e calculados para a análise elementar dos complexos [Bi(Se ₂ CNRR') ₃].	93
Tabela 2.16 – Dados de espectrometria de massa dos complexos [Bi(S ₂ CNRR') ₃].	94
Tabela 2.17 – Dados de espectrometria de massa dos complexos [Bi(Se ₂ CNRR') ₃].	94
Tabela 2.18 – Comportamento térmico dos complexos [Bi(S ₂ CNRR') ₃]	97
Tabela 3.1 – Solventes utilizados na decomposição dos complexos [Bi(S ₂ CNRR') ₃] e respectivas temperaturas de ebulição à pressão atmosférica.	107

Tabela 3.2 – Indexação dos parâmetros de DRX e de difracção de electrões para as nanopartículas de Bi_2S_3 .	126
Tabela 3.3 – Selecção de dados de espectroscopia vibracional do sólido obtido por pirólise do precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Oct})_3]$ a 230°C .	141
Tabela 5.1 – Selecção de dados de espectroscopia vibracional, frequências (cm^{-1}), do precursor $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$, da amina (En) e do composto $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2(\text{En})]$.	200
Tabela 5.2 – Resultados experimentais e calculados da análise elementar do produto $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2(\text{En})]$.	201
Tabela 5.3 – Resultados de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$, da En e do $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2(\text{En})]$.	202
Tabela 6.1 – Dados obtidos por termogravimetria para os complexos $[\text{Mo}_x\text{O}_y\text{S}_z(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$	216
Tabela 6.2 – Valores experimentais, obtidos por TGA, das perdas de massa e intervalos de temperatura correspondentes para a decomposição do complexo $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$.	219
Tabela 6.3 – Selecção de dados obtidos por espectroscopia vibracional (infravermelho) para o $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ e para o produto da decomposição deste a 230°C .	224
Tabela 6.4 – Selecção de dados obtidos por espectroscopia vibracional para o $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ e para o produto da decomposição térmica deste a 230°C .	235
Tabela 6.5 – Selecção de dados obtidos por espectroscopia vibracional para o $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$, para o $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ e para o produto da decomposição térmica do primeiro a 190°C .	239
Tabela 7.1 – Aminas usadas, $[\text{HNRR}']$, na preparação dos complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$	248
Tabela 7.2 – Dados obtidos por espectroscopia vibracional (infravermelho) para os dietilditiocarbamatos de molibdénio.	252
Tabela 7.3 – Dados cristalográficos e de refinamento estrutural do complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$.	261
Tabela 7.4 – Dados cristalográficos e de refinamento estrutural do complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$.	262
Tabela 7.5 – Dados cristalográficos e de refinamento estrutural do complexo $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)_3]$.	263

Abreviaturas

Produtos químicos

DMF – dimetilformamida

DMSO – dimetilsulfóxido

En – etilenodiamina

Et – grupo etilo

i-Bu – grupo *iso*-butilo

Me – grupo metilo

n-Bu – grupo *n*-butilo

n-Hex – grupo *n*-hexilo

n-Oct – grupo *n*-octilo

TEOS – tetraetil-ortossilicato

TMS – tetra-metilsilano

TOP – tri-octilfosfina

TOPO – óxido de tri-octilfosfina

TAA – tioacetamida

Técnicas e métodos

CVD – deposição de vapor químico (do inglês chemical vapour deposition)

d.e. – difracção de electrões

DRX – difracção de raio X de pós

DSC – calorimetria diferencial de varrimento (do inglês differential scanning calorimetry)

EDS – análise de energia dispersiva de raio X

FTIR – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês Fourier transform infrared spectroscopy)

HRTEM – microscopia electrónica de transmissão, alta resolução (do inglês high resolution transmission electronic microscopy)

LP-MOCVD – deposição de vapor químico metal-orgânico a baixa pressão (do inglês low-pressure metalorganic chemical vapour deposition)

MOCVD – deposição de vapor químico metal-orgânico (do inglês metalorganic chemical vapour deposition)

RMN – ressonância magnética nuclear

SEM – microscopia electrónica de varrimento (do inglês scanning electron microscopy)

TEM – microscopia electrónica de transmissão (do inglês transmission electron microscopy)

TGA – análise termogravimétrica (do inglês thermogravimetric analysis)

XPS – espectroscopia fotoelectrónica de raio X (do inglês X-ray photoelectron spectroscopy)

Símbolos e Constantes

α – coeficiente de absorção

λ – comprimento de onda

σ – condutividade eléctrica

ν – frequência

μ – mobilidade dos transportadores de carga

ϵ – permitividade

Δm_{calc} – perda de massa calculada

Δm_{exp} – perda de massa experimental

$\Sigma_{r,\text{cov}}(\text{Bi},\text{X})$ – somatório dos raios covalentes dos elementos Bi e X

$\Sigma_{r,\text{vdW}}(\text{Bi},\text{X})$ – somatório dos raios de van der Waals dos elementos Bi e X

a_{B} – raio de Bohr

abs – absorvância

d – diâmetro

e – carga dos transportadores de carga

e – carga elementar

ΔE – energia da 1ª transição electrónica do excitação

E_a – energia de activação

E_g – hiato óptico

h, \hbar – constante de Planck

hkl – índices de Miller

μ_i – massas efectivas reduzidas do par electrão-lacuna

k – constante de Boltzmann

\mathbf{k} – vector onda

KM –Kubelka Munk

L_i – dimensão da partícula segundo a direcção i

m_e – massa efectiva do electrão

m_h – massa efectiva da lacuna

min – minutos

n – número de transportadores de carga

n_0 – número total de electrões

p.f. – ponto de fusão

R – dimensão característica do nanocristal

r_{cov} – raio covalente

r_{vdW} – raio de van der Waals

T – temperatura

t – tempo

T_{eb} – temperatura de ebulição

u.a. – unidades arbitrárias

Capítulo 1

Introdução geral

“Nanotechnology has given us the tools ... to play with the ultimate toy box of nature – atoms and molecules”.

Horst Stormer,
Prémio Nobel da Física, 1998

A nanotecnologia é a engenharia que se dedica à criação de materiais, dispositivos e sistemas, através do controle da matéria a uma escala de tamanhos nanométricos dando especial realce à exploração de novas propriedades e fenómenos desenvolvidos a esta escala (1-20 nm). Ao criar estruturas com tamanhos nanométricos é possível controlar propriedades dos materiais, como por exemplo a temperatura de fusão, as propriedades magnéticas, a capacidade de carga e a cor sem contudo alterar a composição química do material. Utilizando este novo potencial tornou-se possível a criação de produtos com elevados desempenhos tecnológicos que não eram até então possíveis.[1]

A capacidade de sintetizar estruturas numa escala nanométrica com um controle preciso de tamanho e composição e promover posteriormente a sua organização em estruturas maiores com propriedades e funções únicas, revolucionará segmentos da indústria de manufatura de materiais. A nível social e económico é previsível que o desenvolvimento da nanotecnologia traga benefícios para áreas tão diferentes como por exemplo na manufatura de materiais, na tecnologia de computadores e da electrónica, na medicina e saúde, na exploração aeronáutica e espacial e a nível de energia e ambiente (Tabela 1.1).[1] Embora a miniaturização de dispositivos (ou máquinas), a uma escala nanométrica, seja hoje já uma realidade, é importante clarificar que muitas das ideias avançadas neste domínio pertencem ainda ao campo ficcional.[2]

O uso de nanodispositivos pode, por exemplo, tornar possível o armazenamento de toda a informação contida em 1000 CD's em algo com dimensões de um simples relógio de pulso.[2] Por outro lado pode-se actualmente prever o uso de monocamadas de nanopartículas para fabrico de uma nova geração de sensores químicos e biológicos, bem como para preparar comutadores com vista a melhorar/aumentar a capacidade de armazenamento de computadores por um factor de um milhão.[2]

Tabela 1.1 – Descrição de algumas aplicações previstas pela evolução da nanotecnologia.[2]

Indústria aeronáutica e automobilística	<ul style="list-style-type: none"> – aparecimento de materiais compósitos contendo nanopartículas para preparação de estruturas mais leves. – reforço dos pneus tornando-os mais aderentes e recicláveis.
Indústria electrónica e de comunicações	<ul style="list-style-type: none"> – uso em todos os meios de gravação de nanofilmes e nanopontos. – novos processos e dispositivos a usar em toda a gama de comunicações e tecnologias de informação. – incremento por um factor de vários milhões na capacidade de armazenamento e velocidade de processamento. – dispositivos electrónicos com circuitos mais pequenos e mais rápidos, com funções mais sofisticadas e menor consumo energético.
Indústria química e de materiais	<ul style="list-style-type: none"> – catalisadores que aumentem a eficiência energética e a eficiência da combustão (diminuição da poluição atmosférica) de veículos motorizados. – brocas, berbequins e equipamento de corte duros e resistentes à fractura. – fluídos magnéticos inteligentes para selagem de vácuo para lubrificação.
Ciências da vida, farmacêuticas	<ul style="list-style-type: none"> – sistemas internos específicos, para determinada zona do corpo humano, que permitam o transporte e a entrega de genes e de drogas. – auto-diagnósticos para uso doméstico. – materiais para regeneração de ossos e tecidos.
Tecnologias energéticas	<ul style="list-style-type: none"> – novos tipos de baterias e células solares. – fotosínteses artificiais para produção de energia limpa. – poupanças energéticas provenientes do uso de materiais mais leves e de circuitos menores.
Ambiente	<ul style="list-style-type: none"> – equipamentos nanoestruturados para remoção de poluentes nos efluentes industriais. – manutenção da sustentabilidade industrial por reduções significativas no uso de materiais e energia. – redução das fontes de poluição. – aumento das oportunidades de reciclagem.

A investigação envolvendo materiais nanocristalinos teve, por todas as razões acima mencionadas, um desenvolvimento notável durante as últimas décadas. Actualmente encontram-se publicados diversos estudos que provam a ocorrência de alterações significativas nas propriedades ópticas, electrónicas e mecânicas de um material quando

este passa da forma macrocristalina para um produto constituído por partículas de dimensões entre 1 e 20 nm (usualmente designados por nanocristais, nanocristalitos, ou pontos quânticos).[3,4,5,6,7]

O físico americano e Prémio Nobel Richard Feynman (1918-1988) na palestra intitulada *“There is Plenty of Room at the Bottom”* proferida em 1959,[8] antecipou o aparecimento de grandes descobertas nesta área, como por exemplo o fabrico de computadores quânticos, bastando apenas para tal ser possível fabricar materiais e dispositivos à escala atómica/molecular. Hoje, a investigação em computadores quânticos é uma realidade adivinhando-se, para um futuro próximo, uma tecnologia computacional de natureza bem diferente da actualmente existente.

O advento do microscópio de força atómica e do microscópio de efeito de túnel, em plena década de oitenta, vieram estabelecer em definitivo a possibilidade de manipulação de objectos à escala atómica, permitindo a construção de arquitecturas atómicas espantosas, como por exemplo a de um cercado quântico formado por 48 átomos de ferro formando um círculo com 7,3 nm de raio, numa superfície de cobre (Figura 1.1).[9] Estes instrumentos providenciaram os “olhos” e os “dedos” requeridos para a manipulação e caracterização de nanoestruturas. Simultaneamente, o desenvolvimento paralelo da capacidade computacional permitiu a realização de simulações sofisticadas do comportamento do material a nível nanométrico.

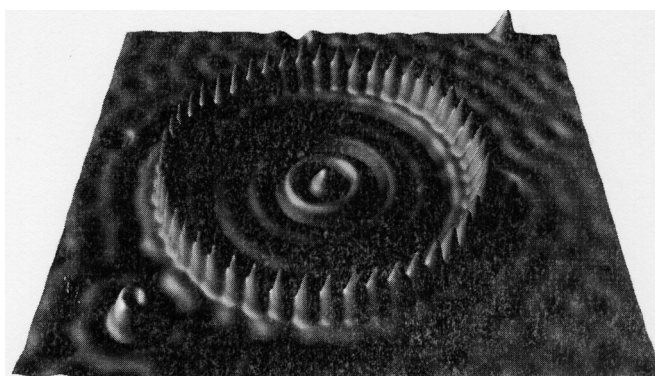


Figura 1.1 – Cercado quântico formado por átomos de ferro numa superfície de cobre.[9]

No campo da Química, a preparação de partículas coloidais de dimensões reduzidas remonta ao tempo de Michael Faraday (1791-1867), na altura investigando as propriedades ópticas de colóides de ouro quase monodispersos. No entanto, estudos

sistemáticos de síntese e caracterização de nanocristais de semicondutores são relativamente recentes.[3-7] O primeiro uso tecnológico de nanomateriais, na área da Química, foi feito na área da preparação de catalisadores e de pigmentos.[10]

A nanoquímica é a parte da Química que dá especial ênfase à preparação e ao estudo das propriedades decorrentes das dimensões nanométricas de estruturas, com dimensões tipicamente entre 1 e 20 nm (Figura 1.2). Encontram-se publicados vários trabalhos de revisão sobre a síntese e propriedades de nanopartículas que dão uma perspectiva actualizada dos estudos realizados na área da nanoquímica.[3-7,11]

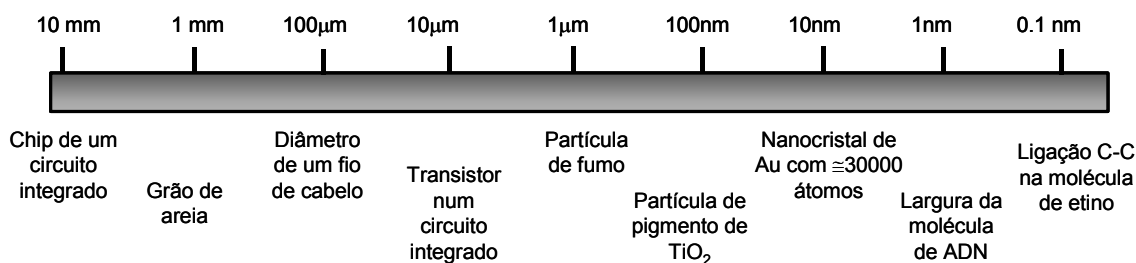


Figura 1.2 – Escala das dimensões aproximadas de diversos objectos.

Os estudos envolvendo a síntese e caracterização de semicondutores nanocristalinos tornam-se muito importantes quando se pretende caminhar na direcção de uma miniaturização dos dispositivos electrónicos e outros. Por outro lado e devido às diferentes propriedades apresentadas pelos nanomateriais começa a ser possível aumentar, por ajuste dos métodos de síntese, a gama de aplicações tecnológicas em que estes semicondutores actualmente intervêm.

1.1 Efeitos quânticos de dimensão em partículas semicondutoras

A condutividade eléctrica de um sólido é uma das suas propriedades mais estudadas. Em geral a condutividade (σ) é expressa pela expressão:[12]

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu$$

Equação 1

onde n é o número de transportadores de carga, e a respectiva carga e μ a mobilidade que lhes está associada. Nos metais o número de electrões móveis é elevado e praticamente constante, embora a sua mobilidade diminua gradualmente com o aumento da temperatura (Figura 1.3) devido à ocorrência de colisões.[12]

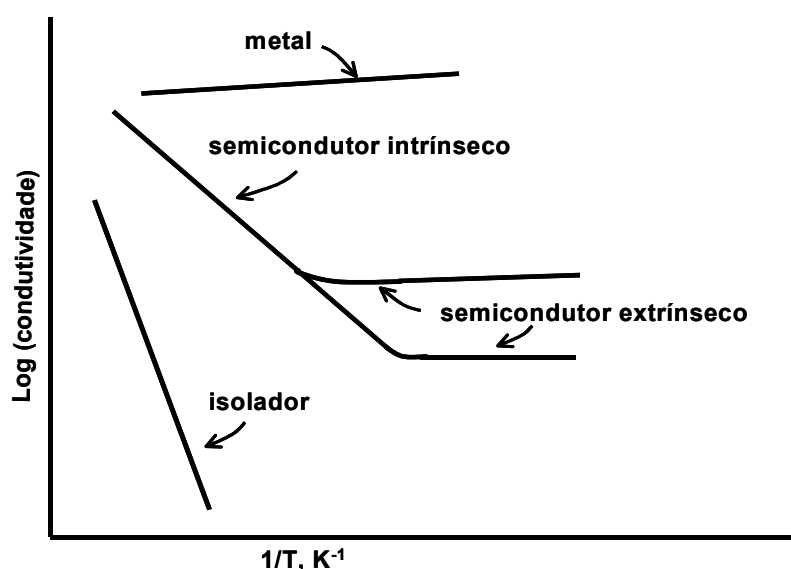


Figura 1.3 – Esquema da condutividade em função do inverso da temperatura, para materiais isoladores, semicondutores e metálicos.[12]

Nos semicondutores, o número de electrões com mobilidade é significativamente menor. Este número pode, no entanto, ser aumentado por aumento da temperatura, que vai promover mais electrões da banda de valência para a de condução. Pode ainda ser aumentado por dopagem com impurezas que providenciem o aparecimento de um maior número de transportadores de carga, electrões ou lacunas. Para a primeira situação n será dado pela expressão:

$$n = n_0 \exp(-E_a/kT) \quad \text{Equação 2}$$

onde n_0 é uma constante (número total de electrões), E é a energia de activação, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura. O n e consequentemente σ aumentam exponencialmente com a temperatura como é visível na zona 'intrínseca' do gráfico apresentado na Figura 1.3. O efeito devido às variações de μ com a temperatura é completamente desprezável perante o aumento do número de cargas.[12]

No segundo caso, dopagem, a adição de dopantes vai contribuir para um aumento do número de transportadores de carga. Dependendo desse aumento se verificar nas cargas positivas ou negativas assim se estará na presença de condução tipo-*p* ou tipo-*n*. Para baixas temperaturas, zona extrínseca, (Figura 1.3) a concentração de transportadores extra é substancialmente superior à que é gerada termicamente. Como consequência, nesta região de temperaturas, a concentração de transportadores de carga é praticamente independente da temperatura. Consequentemente a σ mostra um pequeno decréscimo com o aumento da temperatura devido ao efeito de variação da mobilidade. Os materiais isoladores possuem um número de transportadores de carga muito reduzido e uma energia de activação muito elevada pelo que a condutividade é sempre muito baixa, especialmente para baixas temperaturas.[12]

As propriedades electrónicas associadas a um material semiconductor são explicadas pela teoria de bandas. Para um material semiconductor as bandas de valência e condução encontram-se separadas por uma energia correspondente ao hiato óptico do semiconductor. Quando um semiconductor é irradiado com energia suficiente vai verificar-se, de um modo genérico, uma excitação dos electrões do topo da banda de valência que vão transitar para o limite inferior da banda de condução, criando lacunas na banda de valência (Figura 1.4).

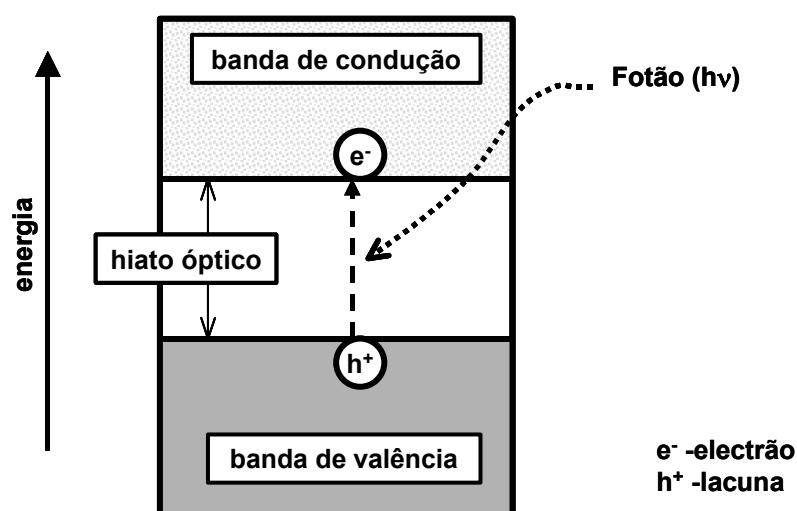


Figura 1.4 – Diagrama de bandas de um semiconductor.[13]

Na realidade as transições entre as bandas de valência e condução são governadas, tal como entre os níveis atómicos de energia, por regras de selecção. Por exemplo a regra de *spin* prevalece: um electrão quando é promovido para a banda de condução mantém o valor do *spin*. Contudo e em relação à regra que governa a alteração no número

quântico, l , é substituída por uma restrição ao vector onda, \mathbf{k} . Os níveis energéticos numa banda são caracterizados por um vector onda, sendo o momento do electrão-onda dado por kh . A regra de selecção nas transições entre bandas é a conservação do momento do vector onda: um electrão não pode alterar o seu vector onda quando emite ou absorve radiação. Assim um electrão que na banda de valência possua um vector onda \mathbf{k}_i apenas lhe é permitido transitar para níveis energéticos, na banda de condução, com o mesmo vector onda. [14]

Em alguns sólidos, por exemplo o GaAs, os níveis energéticos correspondentes ao topo da banda de valência e à base da banda de condução possuem o mesmo vector onda. Assim a transição entre estes dois níveis é permitida e corresponde à energia do hiato óptico. Estes sólidos são chamados de semicondutores directos (Figura 1.5). Para outros semicondutores, por exemplo o silício, nestes dois níveis energéticos o vector onda não tem o mesmo valor pelo que a transição é proibida. Estes sólidos são chamados de semicondutores indirectos pois a transição entre estes dois níveis não é feita numa única etapa (Figura 1.5).[14]

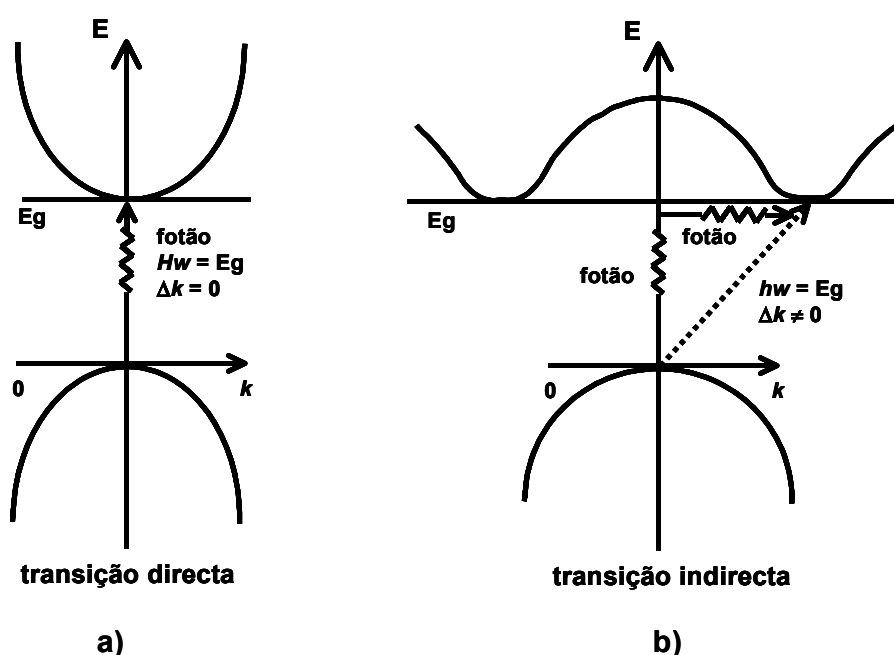


Figura 1.5 – Representação esquemática do processo de excitação, do topo da banda de valência para a base da banda de condução, por absorção fotónica, segundo um processo de transição directa (a) e segundo um processo de transição indirecta (b).[7]

Um nanocristal de um semicondutor tem um tamanho intermédio entre a ‘molécula’ e o composto macrocristalino. As propriedades físicas de partículas com estas dimensões são significativamente diferentes das do semicondutor macrocristalino, fundamentalmente por duas razões: i) o tamanho da nanopartícula é da ordem de grandeza do comprimento de onda de De Broglie associado ao electrão no semicondutor; ii) existe uma elevada percentagem de átomos à superfície da partícula comparativamente ao composto macrocristalino.

A observação de um aumento efectivo do hiato óptico de um semicondutor (E_g) com a diminuição do tamanho de partícula constitui um dos aspectos mais estudados em nanocristalitos semicondutores. Na Tabela 1.2 são indicados os valores dos hiatos ópticos de alguns materiais semicondutores. O aumento de E_g para partículas de dimensões nanométricas é resultado de um efeito do confinamento quântico tridimensional do electrão (e da lacuna) devido às dimensões do nanocristalito. Essas partículas têm sido, por isso mesmo, designadas por pontos quânticos (*quantum dots*). [3-7]

Tabela 1.2 – Hiatos ópticos de alguns materiais semicondutores.[7,15]

Semicondutor	Hiato óptico* (eV)	Semicondutor	Hiato óptico* (eV)
Si	1,11 ⁱ	ZnS	3,80 ^d
Ge	0,67 ⁱ	ZnSe	2,58 ^d
GaP	2,25 ⁱ	ZnTe	2,28 ^d
GaAs	1,43 ^d	PbS	0,37 ^d
GaSb	0,69 ^d	PbSe	0,26 ^d
InP	1,28 ^d	PbTe	0,29 ^d
InAs	0,36 ^d	Bi ₂ S ₃	1,54 ^d
InSb	0,17 ^d	Bi ₂ Se ₃	1,15 ^d
CdS	2,53 ^d	MoS ₂	1,09 ⁱ
CdSe	1,74 ^d		1,35 ^d
CdTe	1,50 ^d	MoSe ₂	1,20 ⁱ
			1,35 ^d

*: d – directo, i – indirecto;

Considere-se um determinado semicondutor no qual se faz incidir um fotão com frequência $\nu=E_g/h$, portanto capaz de excitar um electrão para a banda de condução

deixando uma lacuna na banda de valência (Figura 1.4); o electrão e lacuna formam neste caso um excitão de Wannier. Num semiconductor macrocristalino a atracção eléctrica, de tipo Coulomb, entre o par de transportadores de carga que constituem o excitão pode ser negligenciada. Num nanocristal, no entanto, esta atracção não pode ser desprezada visto o excitão encontrar-se confinado espacialmente, dadas as reduzidas dimensões da partícula.

Utilizando o modelo da partícula na caixa, em que electrão e lacuna são tratados como partículas numa caixa em que o potencial é infinitamente elevado na interface, Brus deduziu a equação 3 que relaciona a energia da primeira transição electrónica do excitão (ou hiato óptico do semiconductor) com as dimensões do nanocristal. [4]

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{\varepsilon R} \quad \text{Equação 3}$$

onde:

ΔE = desvio relativamente ao valor de E_g do material macrocristalino;

\hbar = constante de Planck;

R = dimensão característica do nanocristal;

m_e = massa efectiva do electrão;

m_h = massa efectiva da lacuna;

e = carga elementar;

ε = permitividade.

A equação 3 é o resultado de um modelo relativamente simples com várias limitações, permitindo, no entanto, adquirir um conhecimento qualitativo do efeito de confinamento quântico em partículas semiconductoras aproximadamente esféricas. Esta equação torna-se particularmente útil a nível da química de síntese pois permite fazer uma estimativa do tamanho de partícula médio utilizando os valores de absorção óptica obtidos experimentalmente. Para partículas demasiado pequenas (< 3 nm), o uso da equação 3 conduz a resultados que se desviam consideravelmente da realidade. Repare-se que segundo a equação 3, para um determinado semiconductor existe um valor de R abaixo do qual o hiato óptico do semiconductor aumenta à medida que o tamanho de partícula diminui (Figura 1.6a).

Em alguns semicondutores, como por exemplo o CdSe, a diminuição do tamanho médio de partícula e o conseqüente aumento de E_g , torna-se evidente pela simples observação da cor da amostra (Figura 1.6b). [11] O CdSe macrocristalino apresenta uma cor castanha escura enquanto no CdSe nanocristalino a cor pode variar do amarelo ao vermelho, dependendo do tamanho médio de partícula.

Para o semiconductor CdS policristalino, por exemplo, são previsíveis efeitos de confinamento quântico para partículas com um diâmetro médio de partícula igual ou inferior a 6 nm. Estes efeitos quânticos de dimensão têm sido observados para outros semicondutores nanocristalinos como por exemplo CdSe[16], PbS[17], PbSe[18], InP[19], Cd₃P₂[20], etc.

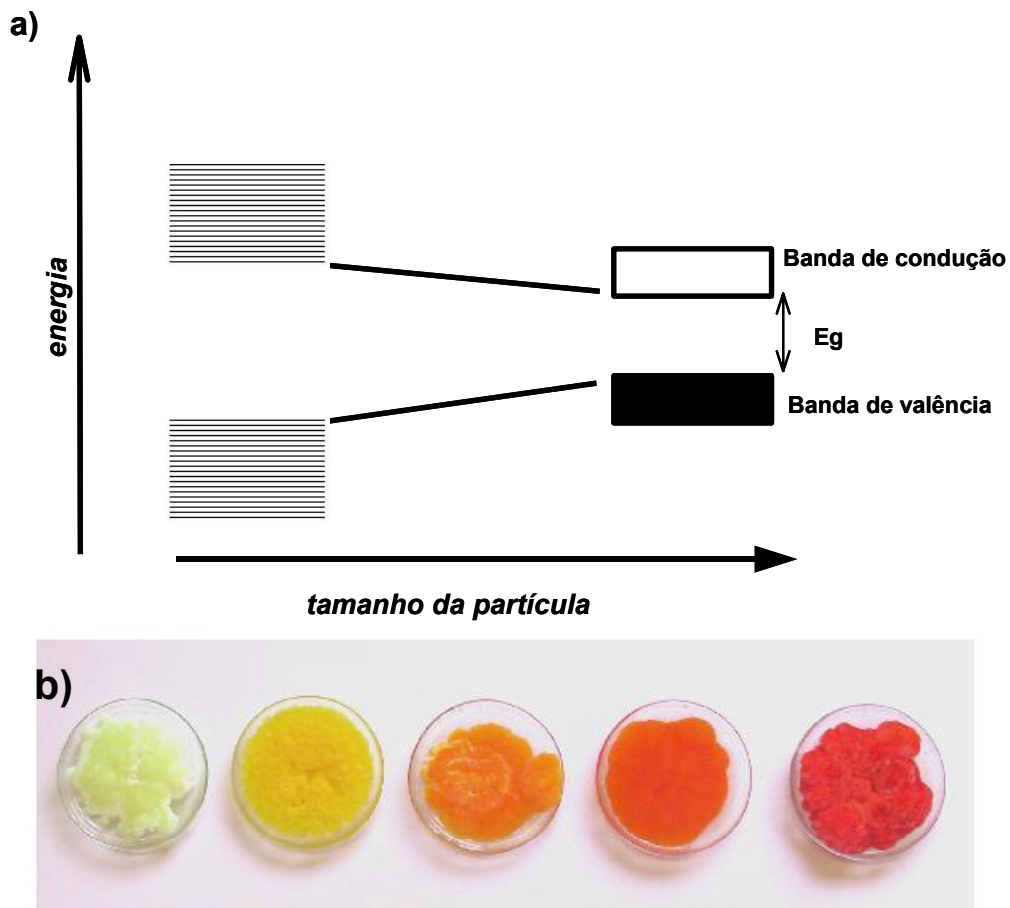


Figura 1.6 – a) Evolução do hiato óptico de um semiconductor com a variação do tamanho de partícula; b) amostras de nanocristais de CdSe (dispersos em matriz orgânica) com tamanhos médios de partícula diferentes (2 a 5 nm de diâmetro).[11]

Contudo semicondutores com estruturas cristalinas mais complexas, como por exemplo semicondutores com estrutura lamelar, têm sido menos investigados sendo ainda reduzido o número de métodos químicos que originam o aparecimento de nanocristais de qualidade elevada destes semicondutores.[21,22,23].

Neste tipo de materiais verifica-se normalmente que o crescimento de partícula ocorre de uma forma anisotrópica não sendo correcto aplicar a equação 3 para estimar o hiato óptico do semiconductor nanocristalino. Para os nanocristais de estrutura lamelar foi proposto um modelo para o confinamento quântico dos transportadores de carga, (que despreza o termo referente à interação de Coulomb), que tem em conta a anisotropia da nanoestrutura [24]:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu_{xy}} \left[\frac{1}{L_x^2} + \frac{1}{L_y^2} \right] + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu_z} \left(\frac{1}{L_z^2} \right) \quad \text{Equação 4}$$

onde:

- x,y = coordenadas do plano lamelar da partícula;
- z = coordenada perpendicular ao plano lamelar;
- μ_i = massas efectivas reduzidas do par electrão-lacuna;
- segundo os planos mencionados;
- L_i = dimensão da partícula segundo a direcção i;
- ΔE = energia da 1ª transição electrónica do excitação;
- \hbar = constante de Plank.

De entre os materiais que possuem este tipo de estrutura, lamelar, salientam-se, devido à sua importância tecnológica: PbI_2 [25], MoS_2 [26], Bi_2S_3 [27] e Bi_2Se_3 [28]. Para estes materiais e dependendo da geometria que apresentam assim se considera a existência de efeitos de confinamento quântico segundo uma ou duas direcções. Para sistemas tipo disco é sugerida, [21,29,30] a existência de efeitos de confinamento quânticos segundo as duas direcções – espessura (L_z) e uma dimensão lateral (L_x ou L_y), (Figura 1.7). Com este tipo de geometria é também possível, dependendo do valor da outra dimensão, (L_y ou L_x), a existência de confinamento quântico segundo as três dimensões. Por outro lado para estruturas do tipo fibra ou tubular o mesmo efeito pode verificar-se apenas segundo

uma ou duas direcções dependendo dos valores das duas menores dimensões (L_y, L_x) das nanocristalites (Figura 1.7).

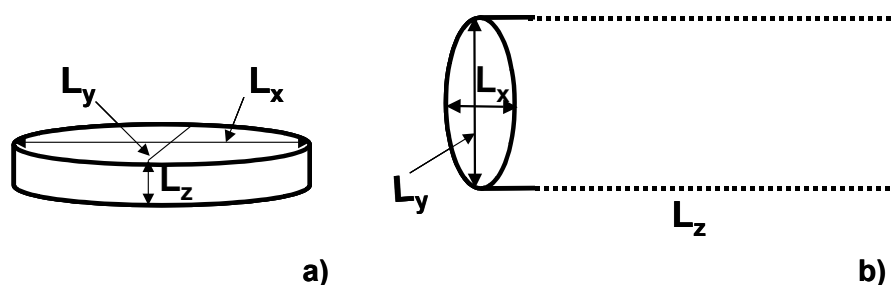


Figura 1.7 – Representação esquemática de nanocristais lamelares com morfologia tipo disco (a) e tipo fibra (b).

1.1.1 Propriedades ópticas e estruturais

Devido ao efeito de confinamento quântico, e para uma mesma temperatura, o espectro de absorção óptica de uma amostra constituída por nanocristalitos semicondutores apresenta um desvio, para maiores energias, do limite superior de absorção relativamente ao valor típico referente ao semicondutor macrocristalino. Este facto experimental tem sido reproduzido para uma série de semicondutores nanocristalinos preparados segundo técnicas de síntese diversas, constituindo por isso uma das evidências mais directas do aumento do hiato óptico do semicondutor com a diminuição do tamanho de partícula (Figura 1.6).

Contudo ao analisar um espectro electrónico há que ponderar a possibilidade de serem visíveis efeitos não atribuídos directamente ao sistema nanocristalino mas sim à presença de outras espécies, subprodutos, presentes em solução. Exemplos bem conhecidos são a atribuição do espectro de absorção do I_3^- a efeitos quânticos dos nanocristais de BiI_3 , [29] ou ainda mais recentemente, a atribuição do espectro de absorção a *clusters* de GaAs quando na realidade era resultado da presença de espécies complexas em solução.[31,32]

Em amostras constituídas por nanocristais com uma dispersão de tamanhos reduzida é possível a observação de um máximo de absorção (pico excitónico) associado à primeira transição electrónica do excitão. O aparecimento de estrutura no espectro óptico de um semicondutor nanocristalino sugere a presença de conjuntos de níveis de energia

discretos. No caso limite de agregados (ou *clusters* – pequenos agregados contendo menos de 10^4 átomos), [10] com diâmetros tipicamente inferiores a 2 nm, as partículas do semiconductor são de facto nanoestruturas de natureza molecular.

Existe actualmente um interesse muito especial na investigação de sistemas de partículas com dimensões nesta ordem de grandeza pois é neste estágio que ocorre a transição da molécula para o sólido cristalino.[33] Para além disso, estes agregados, por exemplo os tiolatos de metais ou os polioxometalatos, podem actuar como unidades químicas no fabrico de nanoestruturas de maiores dimensões.[33,34] No caso de moléculas de polioxometalatos de grandes dimensões,[34] a própria molécula corresponde a uma nanopartícula tratando-se assim de materiais nanocristalinos verdadeiramente monodispersos. É o caso do composto $[(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{CH}_3\text{COO}]_{12}\{\text{MoO}(\text{H}_2\text{O})\}_{30}$ (Figura 1.8), cuja estrutura é composta por 12 unidades pentagonais do tipo $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ ligadas por intermédio de 30 pontes de $\text{O}=\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})$. Os iões de molibdénio estão localizados no centro de octaedros, com excepção do molibdénio central em cada unidade pentagonal que se encontra no centro de uma bipirâmide pentagonal.

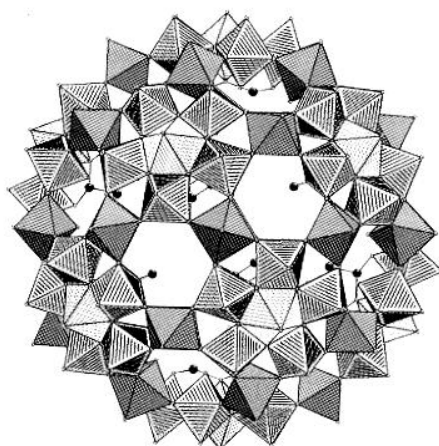


Figura 1.8 – Representação poliédrica da estrutura do poli-oxometalato: $[(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{CH}_3\text{COO}]_{12}\{\text{MoO}(\text{H}_2\text{O})\}_{30}$. [34]

Outro exemplo bem conhecido é a obtenção de *clusters* de CdS por termólise do composto $\{(\text{NMe}_4)_4\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SC}_6\text{H}_5)_{16}\}$. [33] Quando a decomposição é levada a cabo em atmosfera inerte ocorre a perda de grupos tiofenolatos formando-se CdS a aproximadamente 350°C. A uma temperatura de 250°C ocorre uma perda de massa

correspondente a 4 unidades de $(\text{NMe}_4\text{SC}_6\text{H}_5)$ podendo isolar-se um material com a estequiometria $[\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SC}_6\text{H}_5)_{12}]$. [33] Este composto foi isolado após cristalização numa mistura de piridina/DMF, sob a forma de cristais cúbicos, (Figura 1.9).

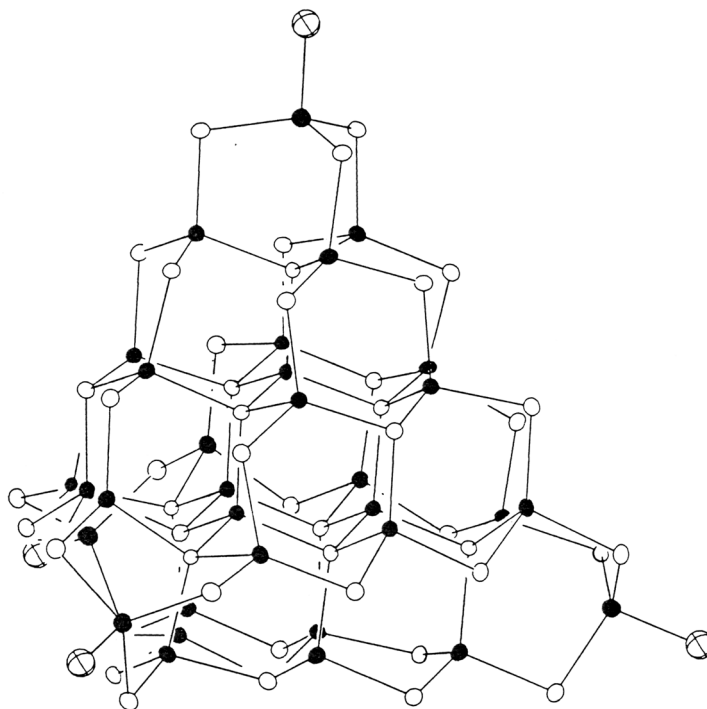


Figura 1.9 – Estrutura cristalina do *cluster* $\{\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SC}_6\text{H}_5)_{36}\text{DMF}_4\}$. Os grupos fenilo foram omitidos bem como os átomos de N com excepção dos que estão ligados às moléculas de DMF. Os átomos de Cd correspondem às esferas negras, os átomos de S às esferas não preenchidas e os átomos de N às esferas traçadas. [10]

A aplicação de técnicas de difracção de raios X ou de electrões em semicondutores nanocristalinos, demonstra que estruturalmente os nanocristais de maiores dimensões podem ser entendidos como fragmentos da rede cristalina do composto semiconductor em causa. Por exemplo, a Figura 1.10, mostra imagens de microscopia electrónica de transmissão de diversos nanocristais, em que a estrutura cristalina para cada amostra é a mesma verificada nos semicondutores macrocristalinos respectivos, nas mesmas condições de temperatura e pressão. Note-se que as nanopartículas apresentam uma morfologia variável de semiconductor para semiconductor, embora haja uma homogeneidade morfológica para cada amostra. No caso das partículas das fibras de

CdSe (Figura 1.10-d), foi possível preparar ambos os polimorfos do semiconductor (tipo *wurtzite* e *blende*) numa só partícula.

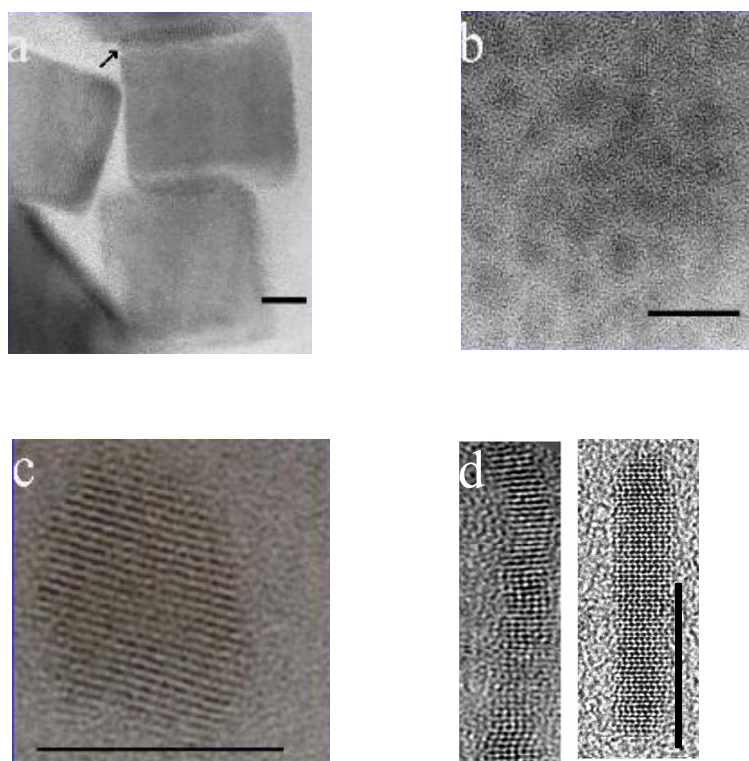


Figura 1.10 – Imagens obtidas por microscopia electrónica de transmissão de nanocristais de semicondutores: a) PbS (barra = 10 nm) [35]; b) CdSe (barra = 10 nm) [36]; c) Cd₃P₂ (barra = 5 nm); [20] e d) fibras de CdSe (barra = 10 nm) [37].

Actualmente a estrutura cristalina interna e a estrutura electrónica de diversos semicondutores nanocristalinos encontram-se razoavelmente compreendidas. O mesmo não se pode afirmar relativamente à natureza da superfície dos nanocristais. Num material nanocristalino, e devido à existência de uma área de superfície elevada, é de prever que propriedades dependentes da natureza da superfície sejam significativamente diferentes das encontradas no material macrocristalino. Por exemplo, a adsorção de moléculas orgânicas à superfície da partícula causa uma perturbação nos níveis energéticos superficiais, podendo modificar as propriedades ópticas do sistema. Uma dessas propriedades é a luminescência exibida por semicondutores nanocristalinos após irradiação com fótons de energia superior a E_g .

A fotoluminescência de CdS nanocristalino tem sido especialmente estudada.[38] Os defeitos de rede no CdS macrocristalino, nomeadamente vagas de sulfureto, actúan

como locais de recombinação não-radiativa dos transportadores de carga. O espectro de luminescência deste sólido apresenta normalmente uma banda de emissão larga que se estende até à região do vermelho. No caso do semiconductor nanocristalino esse tipo de defeitos de rede localizam-se sobretudo à superfície das partículas. Contudo, quando a superfície é passivada com moléculas orgânicas, por exemplo com moléculas do solvente utilizado na síntese, a emissão a menor energia é atenuada. Nesta situação detecta-se luminescência, à temperatura ambiente, a um comprimento de onda próximo do E_g do semiconductor nanocristalino.

O revestimento dos nanocristais com uma segunda fase semicondutora e cujo hiato óptico seja superior, em substituição de moléculas orgânicas, tem resultado numa maior intensidade da emissão excitónica.[39] Por exemplo nos casos do CdS e do CdSe têm sido preparados, com sucesso, estruturas nanocompósitas do tipo CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/ZnSe, [40,41] CdS/Cd(OH)₂, [38] e CdS/ZnS, [42]. À semelhança do que é observado no espectro de absorção óptica, a diminuição do tamanho médio das partículas, dos sistemas semicondutores, CdSe/ZnS e CdS/ZnS, desvia o máximo de emissão para valores de maiores energias devido ao efeito de confinamento quântico.[42,43]

A Figura 1.11 mostra os espectros de absorção do CdSe nanocristalino (a) e do nanocompósito CdSe/ZnS (b) e os espectros de fotoluminescência do CdSe (c) do CdSe/ZnS (d). Neste estudo o CdSe encontrava-se passivado com TOPO.

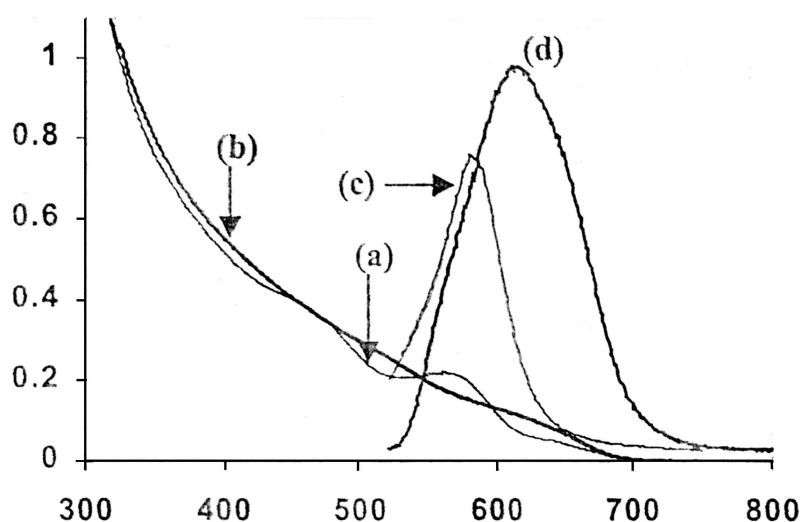


Figura 1.11 – Espectros de absorção e de fotoluminescência do CdSe nanocristalino (a e c) e do nanocompósito CdSe/ZnS (b e d).[44]

O crescimento de uma segunda fase inorgânica (ZnS, $E_g=3,8$ eV) sobre as nanopartículas semicondutoras (CdSe, $E_g=1,7$ eV) modifica as propriedades destas últimas (Figura 1.11). O espectro electrónico do CdSe quando passivado com TOPO apresenta picos excitónicos a 450 e 550 nm que praticamente deixam de ser visíveis para o caso do CdSe/ZnS. Contudo este efeito embora tenha sido verificado para outros sistemas [CdSe/CdS e CdSe/ZnSe] pode ser influenciado por um aumento na distribuição do tamanho das partículas.[44]

A banda de absorção do CdSe/ZnS (670 nm) encontra-se desviada para a zona do vermelho, (em 47 nm) em relação à do CdSe (623 nm). Este tipo de desvio é atribuído ao relaxamento do confinamento quântico resultante do crescimento da segunda camada (ZnS). O espectro de fotoluminescência do CdSe/ZnS mostra emissão próxima da banda de absorção. O máximo de emissão do CdSe/ZnS é de 620 nm, encontrando-se desviada, para a região do vermelho, em relação ao do CdSe (Figura 1.11). Contudo o facto mais importante a considerar é que a intensidade do máximo de emissão do nanocompósito é consideravelmente superior quando comparado com o material de partida, CdSe.[44] Por esta razão o desenvolvimento de novas estratégias de síntese, na produção de nanocristais compósitos, é actualmente uma vertente de investigação muito competitiva.

1.2 Métodos de síntese de partículas nanocristalinas semicondutoras

Na preparação de nanopartículas, com as propriedades desejadas, devem ser tidos em consideração factores de natureza estrutural e morfológica (cristalinidade, tamanho, forma) bem como de natureza química (por exemplo composição da superfície).[10] Assim um sistema nanocristalino ideal deverá ser constituído por partículas cristalinas monodispersas, com uma composição química homogénea a nível molecular, e com a superfície uniformemente passivada. A preparação de um sistema com estas características constitui actualmente um verdadeiro desafio. Embora possam ser usados métodos físicos ou químicos para obter sistemas nanocristalinos, apenas se vão referenciar, e devido à sua importância, alguns métodos experimentais pertencentes a este último grupo.

A importância da síntese química na preparação de novos materiais pode ser directamente relacionada com vários factores como por exemplo o de permitir uma manipulação da matéria a nível molecular. Ao ser possível uma boa mistura a nível molecular torna-se possível uma boa homogeneidade química final do produto. Ao tentar compreender a relação existente entre o modo como a matéria se encontra espacialmente disposta a nível atómico ou molecular e as propriedades macroscópicas do material, a síntese química permite também a preparação de novos materiais com propriedades programáveis.[10] Num sistema nanocristalino é assim actualmente possível, por controle dos parâmetros de síntese, que influenciam o tamanho do nanocristal, prever de uma forma mais ou menos precisa, as propriedades ópticas finais do semiconductor.

Podem existir, no entanto, algumas dificuldades associadas à síntese química deste tipo de sistemas: i) alguns procedimentos experimentais podem ser muito complexos e mesmo perigosos sendo por isso de difícil aplicação para produção em larga escala; ii) a introdução de impurezas no produto final precisa de ser evitada ou minimizada por forma a ser possível obter um produto com as propriedades desejadas; iii) a aglomeração indesejável das nanopartículas durante uma das etapas da síntese pode resultar na alteração das propriedades finais do material.[10]

1.2.1 Métodos de precipitação controlada

Os métodos de precipitação controlada com vista à formação de um colóide estável têm sido dos mais investigados e são conhecidos desde há já muito tempo. A preparação de dispersões coloidais de semicondutores, que permanecem estáveis em solução, foi provavelmente o primeiro exemplo de preparação de um sistema onde foram observadas propriedades atribuídas à presença de pequenas partículas de semiconductor. Os colóides de compostos binários são, regra geral, facilmente preparados por reacção dos dois sais apropriados num solvente polar.[45]

Para estabilização dos colóides, numa escala de tamanhos nanométricos, torna-se necessário encontrar um agente que possa ligar-se à superfície dos *clusters* prevenindo desta forma um crescimento não controlado originando partículas de maiores dimensões. [10] O método mais simples para preparação de um sistema coloidal estável envolve o uso do próprio solvente como agente estabilizante das nanopartículas. Um exemplo do

uso do solvente para impedir a coalescência dos nanocristais é a síntese de InAs por reacção do InCl_3 com $\text{As}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ em TOP.[46] De uma forma mais genérica, e porque nem sempre os solventes se prestam a esse desempenho, são adicionados surfactantes poliméricos ou outros agentes de passivação, como estabilizantes.[10] O polímero mais usado é o hexametáfosfato de sódio enquanto que os agentes aniónicos mais utilizados são os tiolatos.[10]

Neste campo, preparação de sistemas coloidais, é de realçar o trabalho de Weller e Henglein.[2,6] Estes autores prepararam nanocristalitos de diversos sistemas, como por exemplo CdS, PbS, Ag_2S , Cd_3P_2 e Zn_3P_2 , pela adição a uma solução do catião respectivo, de um composto contendo o não metal.[6,47] Os nanocristalitos formados são impedidos de aglomerar e coalescer, pela presença de agentes estabilizantes, como por exemplo polifosfatos ou polímeros orgânicos.

Não obstante a sua aparente simplicidade, os métodos de precipitação controlada exigem rigor no controle dos vários parâmetros experimentais envolvidos. A ocorrência de pequenas alterações nas condições experimentais conduz invariavelmente ao aparecimento de nanocristais com diferentes tamanhos médios e, conseqüentemente, com propriedades ópticas diferentes. De entre os parâmetros experimentais a controlar destacam-se a natureza do solvente, a temperatura de reacção e a concentração dos reagentes. A velocidade de reacção de precipitação pode servir também como parâmetro indirecto para controle do tamanho das partículas, sendo para isso necessário controlar a concentração relativa dos reagentes e a temperatura da reacção. Este tipo de preparação pode apresentar problemas de irreprodutibilidade, instabilidade e fraca cristalinidade dos colóides.[19]

Uso de estruturas organizadas

A formação controlada do semiconductor nanocristalino pode também ser conseguida utilizando materiais que funcionam como nano-compartimentos para a reacção de precipitação. Estes métodos, quando comparados com métodos de precipitação directa simples, permitem um maior controle no tamanho e morfologia das partículas e conseqüentemente uma maior estabilidade contra processos de aglomeração. Dos métodos de preparação de sistemas nanocristalinos, envolvendo o uso de estruturas organizadas, os mais utilizados são os que recorrem ao uso de cavidades zeolíticas e os que fazem uso de sistemas de membranas.[48] A produção de nanomateriais usando

matrizes resulta no aparecimento de amostras monodispersas podendo no entanto apresentar a desvantagem de contemplar somente certos tamanhos, dependendo da matriz usada.[10]

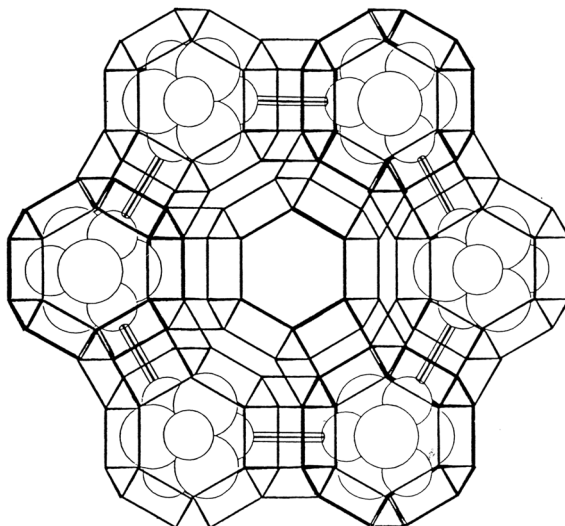


Figura 1.12 – Representação esquemática de clusters de Cd₄S₄ no interior das cavidades do zeólito Y, (os círculos mais pequenos representam o Cd e os maiores o S).[10]

Herron e colaboradores, [33] usaram materiais zeolíticos para produção de *clusters* monodispersos, ~15 Å, de (CdS)₄. Na Figura 1.12 encontra-se representado um supercluster composto por cubos de (CdS)₄ situados no interior das cavidades *sodalite* do zeólito Y e preparado pelo método de troca iónica. Neste material verifica-se uma interacção entre as diferentes unidades cúbicas de Cd₄S₄ formando no seu conjunto um *supercluster*. [10]

Uma das vantagens da produção de nanopartículas em cavidades de zeólitos pode estar relacionada, de um ponto de vista prático, com o seu uso posterior como fase suportada em catalisadores heterogéneos. Ao considerar que a fase catalítica activa, nanocristalina, se encontra bem dispersa então a razão área/volume vai ser elevada, maximizando desta forma a área de contacto entre reagentes e catalisador contribuindo assim para uma maior eficiência do catalisador.[10]

Os sistemas de membranas anfífilicos mais utilizados são as micelas, as microemulsões, os lipossomas e as vesículas (Figura 1.13). As moléculas surfactantes nestes sistemas possuem uma parte polar e outra não polar geralmente do tipo hidrocarboneto. Dos

surfactantes mais utilizados, na formação de micelas inversas, destacam-se o di(2-etilhexil) sulfoxossucinato de sódio (AOT) bem como o di(2-etilhexil) fosfato de sódio (NaDEHP).[49] Como solventes, são usualmente utilizados hidrocarbonetos de cadeia longa tais como o *n*-heptano, o *iso*-octano e o *n*-decano.[50] As micelas aquosas ou inversas possuem diâmetros na gama 3-6 nm, enquanto que as microemulsões têm diâmetros na ordem dos 5-100 nm. Os lipossomas e as vesículas são agregados de dupla camada formados por fosfolípidos e surfactantes, respectivamente.[10]

As micelas são estruturas muito usadas na preparação de nanopartículas. Um sistema de micelas inversas é um sistema termodinamicamente estável sendo constituído por um surfactante, um solvente orgânico e uma pequena quantidade de água. A formação de micelas inversas requer a presença de água que ao ser solubilizada em pequenos núcleos polares gera pequenas gotas, as micelas. O tamanho (raio) das micelas e consequentemente o tamanho das partículas semicondutoras aí preparadas, é condicionado pela razão molar [água]/[surfactante].[51]

A formação de nanocristalites, recorrendo a este tipo de sistema, ocorre por reacção, no interior das micelas, dos dois iões que vão originar o semiconductor. As dimensões do material assim preparado vão ser condicionadas pelas dimensões da própria gota. Desta forma é possível obter nanopartículas com tamanhos e distribuição de tamanhos muito reduzidas. Para prevenir a coalescência, das pequenas partículas, durante a sua extracção do interior das micelas, podem ser usados ligandos que vão servir para proteger a superfície podendo ainda serem responsáveis por alterações no comportamento posterior do sistema.[52] Por exemplo Steigerwald e colaboradores ao tratarem colóides de CdSe, preparados previamente em micelas, de AOT/H₂O/*n*-heptano, com [(C₆H₅)SeSi(CH₃)₃], obtiveram colóides revestidos com (C₆H₅) conseguindo que desta forma a superfície dos nanocristais passasse de hidrofílica a hidrofóbica.[53]

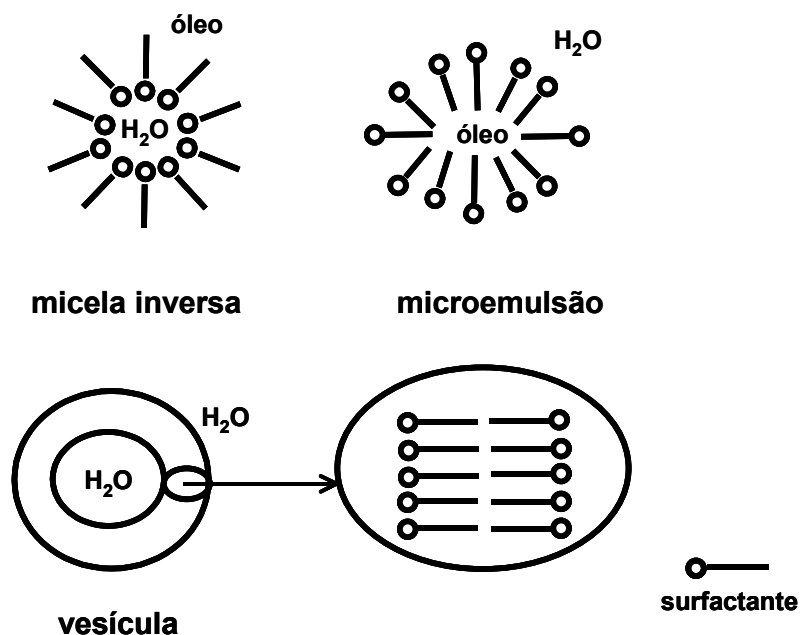


Figura 1.13 – Representação esquemática de estruturas organizadas formadas por surfactantes em diferentes meios.[10]

O uso de sistemas micelares pode permitir também a preparação com sucesso de estruturas nanocompósitas de materiais semicondutores. Brus e colaboradores, [54] prepararam nanocompósitos de ZnS/CdSe e CdSe/ZnS por um processo micelar, tendo os nanocompósitos sido posteriormente estabilizados por adição de tiofenol.

Decomposição térmica de precursores unimoleculares

Os processos envolvendo a química tradicional em fase líquida, para produção de nanomateriais, têm-se mostrado convenientes, económicos e com um baixo consumo de energia associado. Contudo as nanopartículas preparadas usando estes métodos nem sempre apresentam a qualidade desejada (por exemplo: distribuição do tamanho das partículas, pureza, cristalinidade). Por esta razão a degradação de complexos metálicos constituem métodos alternativos, e ao mesmo tempo atractivos, para a síntese de nanoestruturas.[55,36]

Estes métodos possibilitam a preparação de semicondutores que não são obtidos facilmente pela adição controlada de um não metal a um catião metálico. Podem constituir também uma alternativa, aos métodos em solução aquosa, quando é crucial evitar a incorporação de iões óxido na rede do semicondutor. Por outro lado, ao utilizar

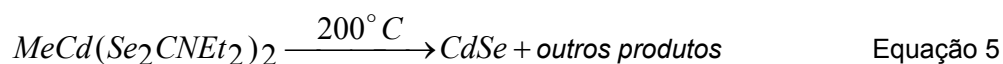
temperaturas relativamente elevadas tornam-se também bastante atractivos para obtenção de nanocristais, por exemplo de semicondutores dos grupos 13 e 15, que não cristalizam facilmente à temperatura ambiente.[4]

Os métodos mais usados, envolvendo o recurso a precursores unimoleculares, são aqueles em que a formação do semiconductor nanocristalino resulta da decomposição do precursor em fase líquida ou em fase sólida.[56,68] Como o precursor contém na sua composição os dois elementos químicos que vão originar o semiconductor, elimina-se desta forma a necessidade de duas fontes químicas – metal e não-metal.

A temperatura de decomposição do precursor influencia directamente o processo de nucleação e posterior crescimento dos nanocristais. Assim o uso de uma temperatura elevada vai favorecer o processo de crescimento relativamente ao da nucleação sendo por isso de esperar um aumento do tamanho médio das nanopartículas com o aumento da temperatura. Por outro lado, o uso de uma temperatura mais baixa pode ter repercussões negativas na cristalinidade do semiconductor. O controle do tempo de reacção torna-se também importante quando se pretende um sistema semiconductor homogéneo do ponto de vista da distribuição do tamanho das nanopartículas.[55]

A preparação, por decomposição em fase líquida, de nanocristalitos de CdSe por exemplo pode envolver a reacção, a temperatura elevada (250 °C), de $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ e TOPSe (TOP- trioctilfosfina) utilizando TOPO (óxido de trioctilfosfina) como solvente.[16] Este método apresenta, neste caso concreto, a grande desvantagem de ser necessária a manipulação de um composto pirofórico, como é o caso do $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, a temperaturas elevadas. Esta limitação é contudo facilmente ultrapassada pela substituição dos referidos reagentes por precursores unimoleculares.[56]

Este tipo de compostos, como por exemplo o precursor $[\text{MeCd}(\text{Se}_2\text{CNET}_2)_2]$, (Me=CH₃; Et=C₂H₅), permitem a síntese de nanocristais numa etapa única, pela injeção no vaso de reacção do metal e do não metal, os quais se encontram ligados quimicamente no precursor (equação 5). Independentemente do tipo de precursor usado, $\text{CdMe}_2/\text{TOPSe}$ ou $[\text{MeCd}(\text{Se}_2\text{CNET}_2)_2]$, o factor temperatura revelou-se crucial no controle do tamanho das partículas de CdSe, aumentando este com o aumento da temperatura (Figura 1.6).



Geralmente são usados solventes estáveis a temperaturas elevadas e que possuem capacidades de funcionar como agentes passivantes no processo de crescimento do nanomaterial, podendo por vezes ter também um papel relevante na decomposição do próprio precursor.[57] O uso de uma mistura de hexadecilamina-TOPO-TOP, na preparação de nanocristais de CdSe e de nanocompósito CdSe/ZnS, permite um melhor controle, quando comparado com o uso de TOPO-TOP, sobre a dinâmica de crescimento das nanopartículas, resultando no aparecimento de amostras com uma distribuição de tamanhos mais reduzida. Este facto é atribuído ao processo de passivação da superfície das nanopartículas pela amina alifática. Torna-se assim desnecessário o recurso a procedimentos posteriores de fraccionamento para conseguir amostras com uma distribuição de tamanhos reduzida.[43]

Os métodos referidos anteriormente podem ser utilizados conjuntamente de uma forma complementar. Por exemplo, os precursores moleculares ($ZnEt_2$) e $[Se(SiMe_3)_2]$ reagem quimicamente no interior de microemulsões invertidas, originando nanocristais de ZnSe com morfologia definida e superfície passivada por moléculas do surfactante (equação 6).



A substituição dos dois precursores, no processo de decomposição térmica, por um precursor unimolecular vai contribuir para a simplificação do sistema reaccional, especialmente no que diz respeito às condições exigidas para manuseamento de precursores por vezes tóxicos ou pirofóricos. Um dos exemplos da simplificação do procedimento experimental e do melhor controle das características do produto final obtido foi a introdução da decomposição térmica de complexos do tipo dialquilditiocarbamatos metálicos em TOPO.[56] Deste procedimento resultaram partículas nanocristalinas estáveis devido à passivação da superfície, com moléculas do TOPO, (Figura 1.14).[36,58]

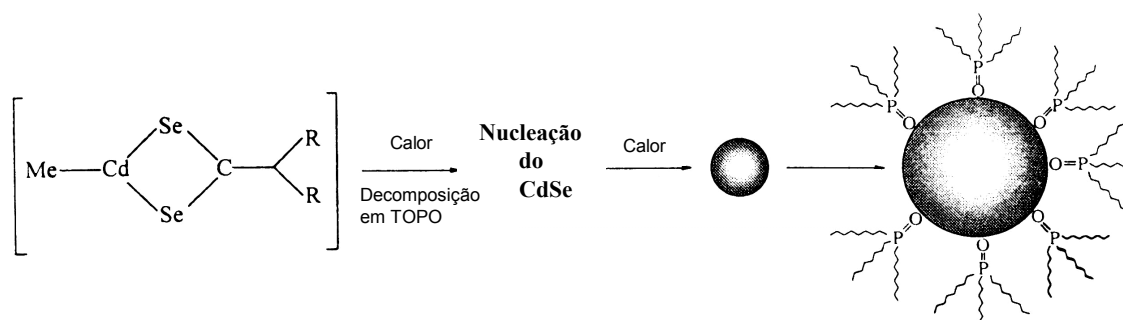


Figura 1.14 – Representação esquemática do procedimento seguido na preparação de semicondutores por decomposição térmica de precursores unimoleculares em TOPO.[58]

Clivagem

A clivagem, por acção das moléculas do solvente, é outro método de preparação de nanoestruturas semicondutoras, especialmente quando estes apresentam estrutura de natureza lamelar. A formação de colóides ocorre porque as ligações entre as camadas adjacentes do semiconductor são fracas (tipo van der Waals) permitindo a penetração, entre elas, das moléculas do solvente (processo idêntico ao da formação de compostos de intercalação com moléculas orgânicas).[28,59] Desta forma é possível a ocorrência de fragmentação do semiconductor macrocristalino originando pequenos *clusters*.

Neste tipo de procedimento é de elevada importância a natureza do solvente cujas moléculas devem apresentar dimensões e geometria que permitam a sua penetração entre as camadas do semiconductor. Um exemplo ilustrativo deste facto é a preparação de colóides de MoS₂ por dissolução do semiconductor lamelar macrocristalino em acetonitrilo. Quando a mesma experiência é levada a cabo em piridina, a interpenetração do solvente entre as placas do semiconductor e conseqüente dissolução não se verifica. A diferença destes dois comportamentos, em acetonitrilo e piridina, é atribuída à diferente natureza dos solventes.[59]

1.2.2 Controle do tamanho dos nanocristais

As propriedades físicas, químicas e mecânicas apresentadas pelo semiconductor nanocristalino dependem fortemente das suas dimensões. Por este facto um dos

parâmetros mais importantes a ter em consideração no estudo do processo de síntese de semicondutores nanocristalinos é o controle do tamanho das partícula.

O processo do crescimento das nanoestruturas, quando preparadas por métodos de precipitação, pode em termos gerais, ser conseguido por um controle do processo de difusão, pelo uso de reagentes terminais ou pelo uso de meios de reacção micro-heterogéneos. O controle por difusão envolve a escolha dos parâmetros experimentais como seja a temperatura, o solvente usado e a concentração dos reagentes (uso de um excesso de um dos iões intervenientes).

A ocorrência de aglomeração, num sistema de nanopartículas, é resultado das forças atractivas de van der Waals e/ou de uma força motriz que tende a minimizar a energia superficial do sistema.[10] A adição de ligandos (ligandos terminais) é outro dos processos usados no controle do tamanho de partículas pois permite terminar abruptamente o crescimento das cristalites. Os *clusters* são isolados e estabilizados pela presença destes ligandos na sua superfície, actuando estes como uma barreira contra a aglomeração e conseqüente formação de estruturas macrocristalinas.[10]

Os métodos de síntese acima descritos são utilizados actualmente na preparação de um número elevado de materiais nanocristalinos. Associados a estes surgem todos os dias novos métodos para a síntese de semicondutores que apresentam novas características especialmente a nível óptico e morfológico. Tendo em consideração esta constante actualização a nível de preparação de materiais nanocristalinos apresentam-se na Tabela 1.3 alguns métodos de síntese usados mais recentemente na obtenção de nanocristais.

Tabela 1.3 – Alguns métodos de preparação de semicondutores nanocristalinos e principais características morfológicas apresentadas pelos materiais obtidos.

Material	Método de síntese	Morfologia/Dimensões	Ref.
PbSe	-irradiação por raios γ de uma solução de (Se + PbAcet) em etilenodiamina.	-nanotubos (diâmetro = 60 nm)	60
	-radiação por microondas de uma solução de (Se + PbAcet) em etilenoglicol.	-agregados esféricos (partículas com 15-25 nm de diâmetro)	61
	-irradiação por ultrasons de uma solução de (Se + PbAcet) em etilenoglicol.	-paralelepípedos (31X18 nm)	61
	-precipitação em di-fenil-éter usando oleato de Pb e TOPSe.	-esferas (diâmetro = 3,5–15 nm)	62
MoS ₂	-tratamento hidrotérmico de uma solução aquosa (50% N ₂ H ₄) de (Na ₂ S ₂ O ₃ + Na ₂ MoO ₄)	-esferas (diâmetro = 4 nm)	63
	-método de transporte catalisado. (promotor de crescimento: C ₆₀ ; T=1010K, P=10 ⁻³ Pa)	-nanotubos simples	64
ZnS	-decomposição térmica de [Zn(S ₂ CNMe ⁿ Hex) ₂]	- 8 nm	65
	-precipitação em DMF na presença de 1-tioglicerol	-esferas passivadas (diâmetro = 1,8 a 3,5 nm)	66
	-reação em estado sólido de (ZnAcet + TAA) a 300°C	-esferas ou aglomerados (diâmetro 40 nm)	67
CdS	-termólise em TOPO de precursores unimoleculares	-esferas (diâmetro=3-7 nm)	36
	-termólise em atmosfera controlada do [Cd(S ₂ CNCH ₃ C ₁₈ H ₃₇) ₂]	-esferas auto-passivadas (diâmetro = 5 a 7 nm)	68
	-decomposição térmica em fase líquida de [Cd(S ₂ CNMe ⁿ Hex) ₂]	-esferas (diâmetro ~5 nm)	65
	-sistema micelar usando CdCl ₂ /NaS ₂ /ciclo-hexano.	-nanotubos cilíndricos (diâmetro de 9 nm)	69
Bi ₂ S ₃	-precipitação de (Bi(NO ₃) ₃ + Na ₂ S) na presença de hexametáfosfato de sódio	-discos com diâmetro=32 Å	21
	-formação de colóides usando (BiI ₃ + Na ₂ S/H ₂ S + Nafion) em acetonitrilo.	- esferas com diâmetro < 5nm	70

Acet = CH₃COO⁻

1.2.3 Preparação de nanoestruturas funcionais

A utilização de entidades nanocristalinas, em dispositivos tecnologicamente avançados resulta da sua incorporação em nanoestruturas funcionais como por exemplo filmes, materiais híbridos e materiais compósitos.

Os materiais nanocompósitos resultam da combinação de duas ou mais fases contendo diferentes composições ou estruturas, onde pelo menos uma das fases apresenta dimensões a uma escala nanométrica. Estes materiais exibem um comportamento diferente do apresentado pelos compósitos convencionais devido ao reduzido tamanho das unidades estruturais e à elevada razão área/volume apresentados.[71] Paralelamente ao interesse despertado pelos materiais nanocompósitos, no que diz respeito às suas propriedades ópticas e electrónicas, existe ainda um outro aspecto que pode ser relevante nas estruturas do tipo polímero/fase inorgânica.

Dependendo da composição polimérica do nanocompósito poder-se-ão obter materiais com propriedades mecânicas marcadamente alteradas pelas pequenas quantidades da fase nanocristalina dispersa.[72] Aos constituintes orgânicos, do nanocompósito, estão geralmente associadas flexibilidade estrutural, facilidade de processamento, propriedades electrónicas variáveis, fotocondutividade, luminescência. Enquanto que os componentes inorgânicos providenciam o potencial para elevada mobilidade de carga, variação do hiato óptico, uma gama alargada de propriedades magnéticas e dieléctricas e ainda estabilidade mecânica e térmica.[73]

A combinação sinérgica da fase orgânica e inorgânica num nanocompósito pode conduzir não só ao melhoramento das propriedades individuais dos componentes como à criação de novas funcionalidades que não existiam nos materiais isolados. Refira-se por exemplo a preparação do nanocompósito de nylon-11, $[-NH-CO-(CH_2)_{10}-]_n$, com *nanoclusters* de BiI_3 em que foi detectada fotocondutividade de raio X, quando nenhum dos componentes isolados a apresentam.[72]

A preparação de filmes nanoestruturados, simples ou em multi-camadas, deve permitir um controle preciso sobre a composição, espessura e propriedades físicas dos mesmos. Um dos métodos mais utilizados na preparação deste tipo de estrutura compreende o recurso a um crescimento camada-a-camada. Um dos primeiros métodos camada-a-

camada a ser usados foi o da técnica de Langmuir-Blodgett. Esta técnica requer a presença de uma monocamada na superfície do líquido. Por outro lado a auto-construção de um filme (do inglês self-assembly) pode ser conseguida por imersão do substrato numa solução homogénea. Uma alternativa a estes dois processos baseia-se na adsorção sequencial de polianiões e policatiões resultante da interacção electrostática entre cargas opostas.[73]

Em muitos casos as técnicas envolvendo o uso de solventes não são apropriadas para a deposição de filmes híbridos, pois muitas vezes os bons solventes para a componente orgânica não são os mais indicados para a componente inorgânica. Para estes casos pode optar-se por usar técnicas de evaporação, muitas vezes em condições de vácuo. Associados à evaporação de materiais híbridos podem surgir ainda problemas relacionados com o facto de geralmente o componente orgânico, relativamente ao componente inorgânico, dissociar ou decompor a temperaturas substancialmente mais baixas ou num intervalo de tempo mais curto. Nestes casos o filme final dificilmente vai corresponder ao híbrido inicial.

Existem dois modos de ultrapassar esta incompatibilidade térmica e /ou temporal entre os componentes orgânico e inorgânico. Pode optar-se por usar um sistema multi-fonte em que os dois componentes são evaporados em diferentes condições. Pode também usar-se o método da SSTA (do inglês Single Source Thermal Ablation) em que o sucesso da deposição do filme resulta da elevada rapidez de aquecimento de uma única fonte do material híbrido (pode chegar a atingir 1000°C num segundo).[73]

1.3 Exemplos de aplicações de nanoestruturas de semicondutores

As células de conversão solar são actualmente consideradas como uma das possíveis respostas ao decréscimo acentuado das fontes de combustíveis fósseis. Os semicondutores que possuam um hiato óptico apropriado podem vir a ser usados no fabrico de dispositivos para conversão de energia solar. Para que os conversores fotovoltaicos possam ser eficientes devem ter por base semicondutores cujo hiato óptico se situe entre 1 e 1.5 eV. O melhor exemplo é evidentemente o silício. O GaAs e o CdTe são alternativas mas demasiado dispendiosas pelo que a sua viabilidade teria, por isso,

de passar pela criação de sistemas de concentração solar de modo a aumentar a sua eficiência. Desta forma outros semicondutores têm vindo a ser estudados para uma possível substituição do Si.[74] Um semiconductor que se apresenta como forte candidato a este tipo de aplicação é o Bi_2S_3 que quando sob a forma de nanocristalites e dependendo do tamanho apresentado pode varrer todo o espectro visível.[75,76]

O grupo de Alivisatos da Universidade de Berkeley, [77] descreveu o fabrico de um dispositivo electroluminescente à base de um material híbrido inorgânico/orgânico contendo nanocristalitos de CdSe numa base polimérica. A luminescência na gama do vermelho ao amarelo é consequência do efeito de confinamento quântico observado em nanocristalitos de CdSe com diferentes distribuições de tamanhos; a luminescência na zona do verde é atribuída ao polímero. Pelo facto de a luminescência observada neste sistema ser dependente da voltagem aplicada permite prever a sua utilização no fabrico de monitores planos policromáticos. Mais recentemente, Bawendi e colaboradores reportaram a preparação de dispositivos emissores de toda a gama de cores baseados em compósitos contendo semicondutores II-VI em matrizes poliméricas.[42] A emissão do verde ao vermelho foi conseguida usando pontos quânticos de [(CdSe)ZnS] de diferentes tamanhos, a restante gama de cores (do violeta ao azul) correspondeu à utilização de nanocristais de dimensões bem definidas de [(CdS)ZnS]. Com vista à sua aplicação em dispositivos de emissão de luz foi necessário proceder à sua estabilização por incorporação numa matriz apropriada (poli-lauril-metacriolato) mantendo-se no entanto praticamente inalterada a sua eficiência em relação à fotoluminescência.

A utilização de nanoestruturas semicondutoras associadas a sistemas biológicos será porventura umas das áreas onde se prevêem avanços significativos num futuro próximo. Nanocristais de CdSe/CdS passivados com sílica e com distribuições de tamanho distintas estão a ser actualmente investigados como sondas biológicas luminescentes.[78]

Os estudos de catálise utilizando sistemas nanocristalinos semicondutores, ao contrário dos sistemas metálicos, são relativamente recentes.[79] Este tipo de materiais apresenta uma elevada área superficial sendo por isso a sua investigação bastante promissora no domínio da catálise. Um exemplo é a preparação fotoquímica de ácido fórmico a partir de soluções aquosas saturadas em CO_2 na presença de CdSe nanocristalino (50 Å); esta reacção não ocorre quando se utilizam sistemas constituídos por partículas de CdSe de maiores dimensões.[79] A capacidade foto-oxidante do CdSe nanocristalino resulta do

efeito de confinamento quântico, existindo nesse caso níveis energéticos favoráveis a receberem electrões de espécies redutoras à superfície do semiconductor.

Outra área de interesse tecnológico de alguns nanomateriais é a sua utilização como pigmentos em tintas com propriedades inovadoras. Os nanomateriais podem melhorar as propriedades térmicas, ópticas e mecânicas da matriz polimérica, sem que para tal se verifique um aumento significativo da densidade do compósito, uma vez que as quantidades de carga a utilizar serão reduzidas. Dado que as dimensões de partícula são tipicamente inferiores ao comprimento de onda da luz visível, o material compósito final mantém a transparência do polímero de base, pelo que estes materiais podem ser entendidos como uma nova classe de pigmentos inorgânicos.

1.4 Conclusões e perspectivas

A investigação de estruturas cristalinas de dimensões nanométricas é actualmente um desafio estimulante. O interesse no estudo de nanoestruturas individuais é atribuído ao facto de ainda não serem conhecidos os limites fundamentais para a preparação de nanoestruturas idênticas para a interacção destas com o ambiente que as rodeia.

Existem dois pontos que devem ser considerados na análise deste tipo de estrutura: i) as propriedades dependentes do tamanho, no regime nanométrico, que se prevê que variem de uma forma gradual; ii) as propriedades de estruturas isoladas apresentam, com o tempo, uma variação estatística significativa tornando-se muito importante a observação e a compreensão destas variações. Importa por isso, mais uma vez, destacar a importância do desenvolvimento de métodos de síntese de nanomateriais com potencial para aplicações futuras, bem como métodos que permitam, por manipulação, organizar estes materiais em nanoestruturas funcionais.

Esta tese surge neste contexto, tendo-se pretendido investigar novos métodos de síntese, pouco explorados, na obtenção de nanoestruturas semiconductoras lamelares, (Bi_2S_3 e MoS_2) e outras (nanocompósitos de SiO_2/CdS e SiO_2/ZnS). O trabalho a seguir apresentado incidiu especialmente em estudos de síntese e avaliação das suas características gerais, ópticas, estruturais e morfológicas. Os nanomateriais aqui

descritos podem no futuro ser úteis no desenvolvimento de novos produtos e no fabrico de dispositivos funcionais.

1.5 Referências

- 1 – IWGN Workshop Report, “*Nanotechnology Research Directions*”, USA, **1999**.
- 2 – “*Nanotechnology: Molecular Speculations on Global Abundance*”, B. C. Crandal (ed.), The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, **1996**; *Scientific American-Special Nanotechnology Issue*, September, **2001**.
- 3 – Henglein, A., *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1861.
- 4 – Steigerwald, M. L.; Brus, L. E., *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 183.
- 5 – Hagfeldt, A.; Gratzel M., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 49.
- 6 – Weller, H., *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 88.
- 7 – Trindade, T., O’Brien, P., Pickett, N. L. *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3843
- 8 – Feynmam, R. P., *Eng. Sci.*, **1960**, 23, 22, (reprinted in *J. Micromech. Systems*, **1992**, 1, 60).
- 9 – Crommie, M. F., Lutz, C. P., Eigler, D. M., *Science*, **1993**, 262, 218.
- 10 – Edelstein, A. S., Cammarata, R. C., *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Institute of Physics Publishing,
- 11 – Monteiro, O. C. Trindade, T., *Boletim SPQ*, **2002**, 84, 49.
- 12 – West, A. R., *Basic Solid Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2^a Edition, **1999**
- 13 – Weller, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 41.
- 14 – Smart, L., Moore, E., *Solid State Chemistry, An Introduction*, 2^a Edition, Chapman & Hall, London, **1996**.
- 15 – Huang, J. M., Kelley, D. F., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2825.
- 16 – Murray, C. B., Norris, D. J., Bawendi, M. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8706.
- 17 – Gallardo, S., Gutiérrez, M., Henglein, A., Janata, E., *Ber. BunsenGes. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 1080.
- 18 – Trindade, T., Monteiro, O. C., O’Brien, P., Motevalli, M., *Polyhedron*, **1999**, 18, 1171.
- 19 – Guzelian, A. A., Katari, J. E. B., Kadavanich, A. V., Banin, U., Hamad, K., Juban, E., Alivisatos, A. P., Wolters, R. H., Arnold, C. C., Heath, J. R., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 7212.

- 20 – Green, M., O'Brien, P., *Adv. Mater.*, **1998**,10, 527.
- 21 – Variano, B. F., Hwang, D. M., Sandroff, C. J., Wiltzius, P., Jing T. W., Ong, N. P., *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 6455.
- 22 – Mdleleni, M. M., Hyeon, T., Suslick, K. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6189.
- 23 – Monteiro, O. C., Nogueira, H. S., Trindade, T., Motevalli, M., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 2103.
- 24 – Sandroff, C. J., Hwang, D. M., Chung, W. M., *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 5953.
- 25 – Malik, K., Dhimi, T. S., *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 13055.
- 26 – Zhang, Z. J., Zhang, J., Xue, Q. J., *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 12973.
- 27 – Monteiro, O. C., Trindade, T., *J. Mater. Sci. Lett.*, **2000**, 19, 859.
- 28 – Comor, M.I., Dramicamin, M. D., Rakocevic, Z., Zec, S., Nedeljkovic, J. M., *J. Mater. Sci. Lett.*, **1998**, 17, 1401.
- 29 – Sandroff, C. J., Kelty, S.P., Hwang, D. M., *J. Chem. Phys.*, **1986**, 85, 5337.
- 30 – Micic, O. J., Nenadovic, M. T., Peterson, M. W., Nozik, A. J., *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 1295.
- 31 – Olshavsky, M. A., Goldstein, A. N., Alivisatos, A. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 9438.
- 32 – Uchida, H., Curtis, C., Nozik, A. J., *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 5382.
- 33 – Herron, N., Calabrese, J. C., Farneth, W. E., Wang, Y., *Science*, **1993**, 259, 1426.
- 34 – Müller A., Shah, S. Q. N., Bögge, H., Schmidtman, M., Kögerler, P., Hauptfleisch, B., Leiding, S., Wittler, K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 1614.
- 35 – Trindade, T., O'Brien, P., Zhang, X., Motevalli, M., *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 1011.
- 36 – Trindade, T.; O'Brien, P.; Zhang, X. *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 523.
- 37 – Manna, L., Scher, E. C., Alivisatos, A. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12700.
- 38 – Spanhel, L., Haase, M., Weller, H., Henglein, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5649.
- 39 – Hines, M. A., Guyot-Sionnest, P., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 468.
- 40 – Hao, E., Sun, H., Zhou, Z., Liu, J., Yang, B., Shen, J., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3096.
- 41 – Dabbousi, B. O., Rodriguez-Viejo, J., Mikulec, F. V., Heine, J. R., Mattoussi, H., Ober, R., Jensen, K. F., Bawendi, M. G., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 9463.
- 42 – Lee, J., Sundar, V. C., Heine, J. R., Bawendi, M. G., Jensen, K. F., *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1102.

- 43 – Talapin, D. V., Rogach, A. L., Kornowshi, A., Haase, M., Weller, H., *NanoLetters*, **2001**, 1,207.
- 44 – Malik, M. A., O'Brien, P., Revaprasadu, N., *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 2004.
- 45 – Fischer, C., Henglein, A., *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 5578.
- 46 – Guzelian, A. A., Banin, U., Kadavanich, A.V., Peng, X., Alivisatos, A. P., *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 1432.
- 47 – Haase, M., Weller, H., Henglein, A., *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 4706.
- 48 – Fendler, J., *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 877.
- 49 – Li, Q., Weng, S., Wu, J., Zhou, N., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 3168
- 50 – Perez-Casas, S., Castillo, R., Costas, M., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 7043
- 51 – Khan-Lodhi, A., Robinson, B. H., Towey, T., Harrman, C., Knoche, W., Thesing, U., *The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems*, **1990**, 373.
- 52 – Majestic, S. A., Carter, A. C., *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 8727.
- 53 – Steigerwald, M. L., Alivisatos, A. P., Gibson, J. M., Harris, T. D., Kortan, R., Muller, A. J., Thayer, A. M., Duncan, T. M., Douglass, D. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3046.
- 54 – Kortan, A. R., Hull, R., Opila, R. L., Bawendi, M. G., Steigerwald, M. L., Carrol, P. J., Brus, L. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1327.
- 55 – Murray, C. B., Norris, D. J., Bawendi, M. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8706.
- 56 – Trindade, T., O'Brien, P., *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 161.
- 57 – Yu, S., Wu, Y., Yang, J., Han, Z., Xie, Y., Qian, Y., Liu, X., *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2312
- 58 – Green, M., O'Brien, *Chem. Commun.*, **1999**, 2235.
- 59 – Peterson, M. W., Nenadovic, M. T., Rajh, T., Herak, R., Micic, O. I., Goral, J. P., Nozik, A. J., *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 1400.
- 60 – Chen, M., Xie, X., Lu, J., Zhu, Y., Qian, Y., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 518.
- 61 – Kerner, R., Palchik, O., Gedanken, A., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 14113.
- 62 –Murray, C. B., Sun, S., Gaschler, W., Doyle, H., Betley, T. A., Kagan, C. R., *IBM J. Res. & Dev.*, **2001**, 45, 47.
- 63 – Chen, X., Fan, R., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 802.
- 64 – Remskar, M., Mrzel, A., Skraba, Z., Jesih, A., Ceh, M., Demšar, J., Stadelmann, P., Lévy, A., Mihailovic, D., *Science*, 2001, 292, 479.

- 65 – Malik, M. A., Revaprasadu, N., O'Brien, P., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 913.
- 66 – Nanda, J., Sapra, S., Sarma, D.D., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1018.
- 67 – Wang, L. P., Hong, G. Y., *Mater. Res. Bull.*, **2000**, 35, 695.
- 68 – Lazell, M., O'Brien, P., *Chem. Comm.*, **1999**, 2041.
- 69 – Chen, C., Chao, C., Lang, Z., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1516.
- 70 – Suarez, R., Nair, P. K., Kamat, P. V., *Langmuir*, **1998**, 14, 3236.
- 71 – Ishida, H., Campbell, S., Blackwell, J., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1260.
- 72 – Herron, N., Thorn, D. L., *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 1173.
- 73 – Mitzi, D. B., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3283.
- 74 – Peter, L. M., *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 98, 49.
- 75 – Gadakh, S. R., Bhosale, C. H., *Mater. Chem. Phys.*, **2000**, 64, 5.
- 76 – Mane, R. S., Sankapal, B. R., Lokhande, C. D., *Mater. Chem. Phys.*, **1999**, 60, 196.
- 77 – Colvin, V. L.; Schlamp, M. C.; Alivisatos, A. P. *Nature*, **1994**, 370, 354.
- 78 – Bruchez Jr, M.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. *Science*, **1998**, 281, 2013.
- 79 – Nedeljkovic, J. M.; Nenadovic, M. T.; Micic, O. I.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 12.

Capítulo 2

Síntese e caracterização de dialquil ditio- e disseleno- carbamatos de bismuto (III)

2.1 Introdução

A origem da palavra bismuto é muitas vezes atribuída ao árabe *wiss majaht* (fácil de fundir), ao persa *sipedak* (branco) ou ao germano *bei-weiss* (chumbo branco) ou *weiss masse, wismut* (massa branca).[1] O bismuto é o elemento mais pesado do grupo 15 da Tabela Periódica. Em contraste com o arsénio e o antimónio, do mesmo grupo da Tabela Periódica, a não toxicidade do bismuto nos humanos torna-o um elemento bastante usado em medicina especialmente no fabrico de produtos para tratamento de queimaduras, feridas, de uma grande variedade de problemas gastrointestinais, oncológicos e bacteriológicos.[1,2] Em cirurgia pode servir como activador de coagulação do sangue contribuindo para a diminuição da quantidade e da duração do sangramento durante certos tipos de intervenções.[1]

Nas últimas décadas tem aumentado muito o número de compostos de bismuto caracterizados estruturalmente. Os resultados apontam para uma diversidade elevada na química de coordenação do bismuto devido nomeadamente ao seu potencial para estabelecer quer ligações covalentes quer de coordenação sendo este último caso atribuído à acidez de Lewis.[2] Por outro lado o bismuto tem ainda tendência a estabelecer ligações intra e inter-moleculares, quando na presença de iões ou moléculas dadoras de electrões aumentando desta forma o seu número de coordenação.[2]

Quimicamente o bismuto é conhecido por apresentar, no seu estado fundamental uma configuração do tipo ns^2np^3 . Pode apresentar vários estados de oxidação sendo os mais comuns o +3 e o +5. À presença activa de um par de electrões não ligante sobre o átomo de bismuto é atribuída a distorção no ambiente de coordenação do metal em muitos compostos. A existência desse par de electrões é contudo outras vezes questionável isto porque em alguns casos este par de electrões parece ter um papel substancialmente menor, em complexos de Bi(III), do que aquele que tem em átomos mais electronegativos, como por exemplo P, As e Sb.[2] Tem sido, por isso, muitas vezes sugerido que a presença deste par de electrões não ligante, em torno do átomo de Bi, só se manifesta, em termos de impedimento estereoquímico, em moléculas que contêm átomos com uma forte capacidade dadora de electrões e/ou no caso do bismuto se encontrar coordenado a ligandos bidentados de tamanho reduzido, como por exemplo ditiocarbamatos, diti fosfinatos ou ditiocarbonatos.[3,4] Contrariamente em compostos de

coordenação com ligandos unidentados, por exemplo com tio-ureia e seus derivados, a influência do par de electrões não ligante, na geometria do complexo, nunca foi observada. [5]

Encontra-se descrita na bibliografia a caracterização de um número elevado de complexos de bismuto (III) com ligandos dadores de enxofre.[1,4] Nos complexos metálicos de Bi(III) envolvendo diferentes ligandos do tipo ditiocarbamato têm sido encontrados diversos modos de coordenação.[6] Este ligando pode funcionar como ligando unidentado ou bidentado, dependendo da ligação ao metal ocorrer por um ou pelos dois átomos de enxofre, respectivamente. Em muitos complexos de metais transição o anião ditiocarbamato age como um ligando bidentado formando ligações M-S equidistantes ou com diferentes comprimentos, dependendo do ambiente de coordenação em torno do átomo metálico.[7]

O primeiro complexo de bismuto (III), contendo ligandos ditiocarbamato, que foi caracterizado estruturalmente foi o dietilditiocarbamato de bismuto (III), $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$. [8] Para cada ligando as ligações Bi-S apresentam diferentes comprimentos sendo possível definir dois planos: um definido pelas três ligações mais curtas e o outro pelas três ligações mais longas. O par de electrões não ligante situa-se no átomo de bismuto e do lado do plano que contém as ligações mais longas. Este complexo apresenta, tendo em conta a presença de um par de electrões não ligante, uma geometria dodecaédrica distorcida (Figura 2.1) O estudo estrutural mostra que as moléculas do complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ se encontram ligadas em dímeros, sendo a ligação que une duas moléculas relativamente fraca (ligação Bi-S = 3,210 Å) embora com comprimento de ligação inferior à soma dos raios de van der Waals (4,05 Å).[1]

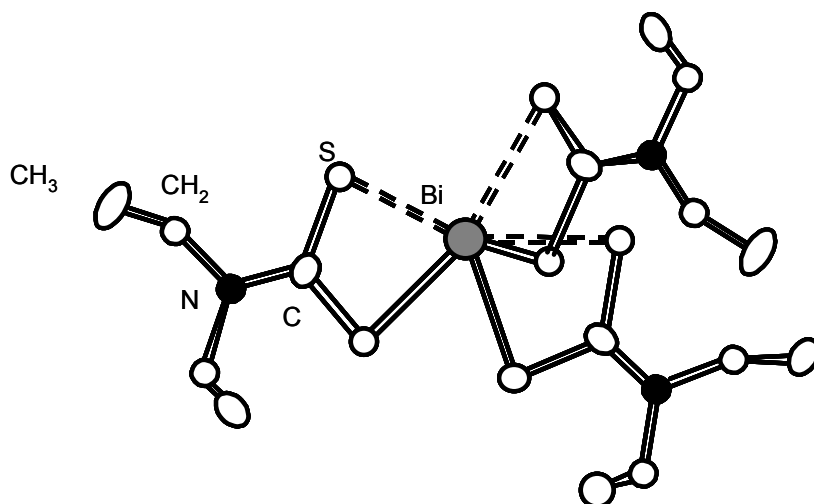


Figura 2.1 – Estrutura cristalina do complexo $[Bi\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_3]$. [8]

Na bibliografia pode encontrar-se uma larga variedade de complexos de bismuto (III) contendo ligandos ditiocarbamatos e átomos de halogéneos. Este tipo de complexo pode apresentar uma geometria pseudo-pentagonal quando, por exemplo, no complexo $[Bi\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_3]$ se substitui um ligando ditiocarbamato por um átomo de halogéneo (Br ou I). [9] Este tipo de estrutura é atribuída, embora não de uma forma unânime, à presença de um par de electrões não ligante no bismuto (III). [10] As estruturas adoptadas por outros complexos de bismuto (III), como por exemplo $[Bi\{S_2CN(C_2H_5)_2\}X_2]$ com X = Br, Cl ou I, [11,10] ou ainda $[Bi\{S_2CN(C_2H_5)_2\}X_2(\text{piridina})_4]$ com X = Br ou I, [12] são contudo muito complexas. Estes exemplos podem servir para ilustrar a variedade e irregularidade de factores de natureza estereoquímica, incluindo a existência de um par de electrões não ligante na esfera de coordenação do átomo metálico, que podem estar presentes em complexos de bismuto (III). [1]

2.2 Síntese dos dialquil ditio- e disseleno- carbamatos de bismuto (III)

Foram preparados vários complexos dialquilditiocarbamato de bismuto (III) seguindo uma adaptação do método descrito na bibliografia. [13] Pela primeira vez foram obtidos e caracterizados os compostos $[Bi(S_2CNMe^nBu)_3]$, $[Bi(S_2CNMe^nHex)_3]$ e $[Bi(S_2CNMe^nOct)_3]$ em que Me = CH₃, ⁿBu = *n*-(CH₂)₃CH₃, ⁿHex = *n*-(CH₂)₅CH₃ e Oct = *n*-(CH₂)₁₇CH₃. Paralelamente procedeu-se à síntese dos complexos: $[Bi(S_2CN^nBu)_3]$, $[Bi(S_2CN^iBu)_3]$ e

[Bi(S₂CNEt₂)₃], em que Et = C₂H₅. Genericamente os complexos de bismuto (III) serão aqui representados pela sigla [Bi(S₂CNRR')₃]. O procedimento experimental seguido consistiu em inserir CS₂ na amina secundária seleccionada, na presença de Bi₂O₃, resultando, após 24 horas sob agitação, um sólido amarelo (a descrição detalhada do procedimento experimental seguido encontra-se no capítulo 7). O composto [Bi(S₂CNMeⁿHex)₃(C₁₂H₈N₂)] foi, pela primeira vez, preparado e caracterizado, tendo resultado da reacção, em solução de acetona, de *o*-fenantrolina com o complexo [Bi(S₂CNMeⁿHex)₃].[14]

Pela primeira vez procedeu-se também à síntese de dialquildisselenocarbamatos de bismuto (III). O procedimento usado foi em tudo idêntico ao seguido na preparação dos dialquilditiocarbamatos de bismuto (III). Foram preparados os seguintes complexos: [Bi(Se₂CNMeⁿHex)₃], [Bi(Se₂CNⁿBu₂)₃], [Bi(Se₂CNMeⁿBu)₃] e [Bi(Se₂CNEt₂)₃]. Devido à necessidade de substituir o CS₂, usado na síntese dos [Bi(S₂CNRR')₃], pelo CSe₂ foi necessário proceder à sua preparação prévia (ver capítulo 7). Dada a elevada toxicidade deste produto foram redobrados os cuidados no seu manuseamento bem como na dos disselenocarbamatos de bismuto (III) preparados. Todos os produtos obtidos apresentaram uma coloração laranja intensa e serão representados genericamente por [Bi(Se₂CNRR')₃].

Foram feitas várias tentativas com vista à preparação de um aducto dos disselenocarbamatos de bismuto (III) contendo *o*-fenantrolina, como conseguido para o caso do dialquiltiocarbamato de bismuto (III). Não foi possível, no entanto, isolar nenhum produto resultante da coordenação da *o*-fenantrolina aos disselenocarbamatos de bismuto (III) preparados. A preparação de complexos de dialquildisselenocarbamatos de bismuto (III), envolvendo ligandos bidentados, como por exemplo: 2,2-bipiridina, 4,4-bipiridina ou bipyrimidina foi igualmente investigada, não tendo sido obtido nenhum dos complexos desejados.

2.3 Caracterização dos dialquil ditio- e disseleno- carbamatos de bismuto (III)

2.3.1 Caracterização estrutural do complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$

A estrutura molecular do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ foi determinada, por difracção de raio X de cristal único, e encontra-se representada na Figura 2.2 e Figura 2.3.[14] O complexo é formado por um átomo de bismuto coordenado por três ligandos assimétricos do tipo *n*-hexil-metil ditiocarbamato. Na Tabela 2.1 encontra-se uma selecção de comprimentos e ângulos de ligações, deste complexo. Analisando os dados constantes nesta tabela pode constatar-se que as ligações Bi—S para cada um dos ligandos ditiocarbamato são assimétricas. Contudo como se pode observar na Tabela 2.2, esta assimetria não é tão acentuada como se encontra descrito para as estruturas dos complexos do tipo dietilditiocarbamato de bismuto (III), antimónio (III) e estanho (III) .[8,15,16]

Tabela 2.1 – Selecção de comprimentos [Å] e ângulos [°] de ligação do complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$. [14]

Bi(1)-S(3)	2,741(2)	S(1)-Bi(1)-S(2)	64,92(7)
Bi(1)-S(1)	2,694(3)	S(3)-Bi(1)-S(2)	93,63(7)
Bi(1)-S(5)	2,679(2)	S(5)-Bi(1)-S(6)	64,48(7)
Bi(1)-S(2)	2,868(2)	S(1)-Bi(1)-S(6)	95,88(8)
Bi(1)-S(6)	2,882(3)	S(3)-Bi(1)-S(6)	146,17(7)
Bi(1)-S(4)	2,889(2)	S(2)-Bi(1)-S(6)	117,82(7)
		S(5)-Bi(1)-S(4)	94,69(7)
S(5)-Bi(1)-S(1)	87,27(8)	S(1)-Bi(1)-S(4)	148,75(7)
S(5)-Bi(1)-S(3)	81,94(7)	S(3)-Bi(1)-S(4)	63,52(7)
S(1)-Bi(1)-S(3)	86,01(7)	S(2)-Bi(1)-S(4)	107,99(7)
S(5)-Bi(1)-S(2)	152,12(7)	S(6)-Bi(1)-S(4)	113,12(7)

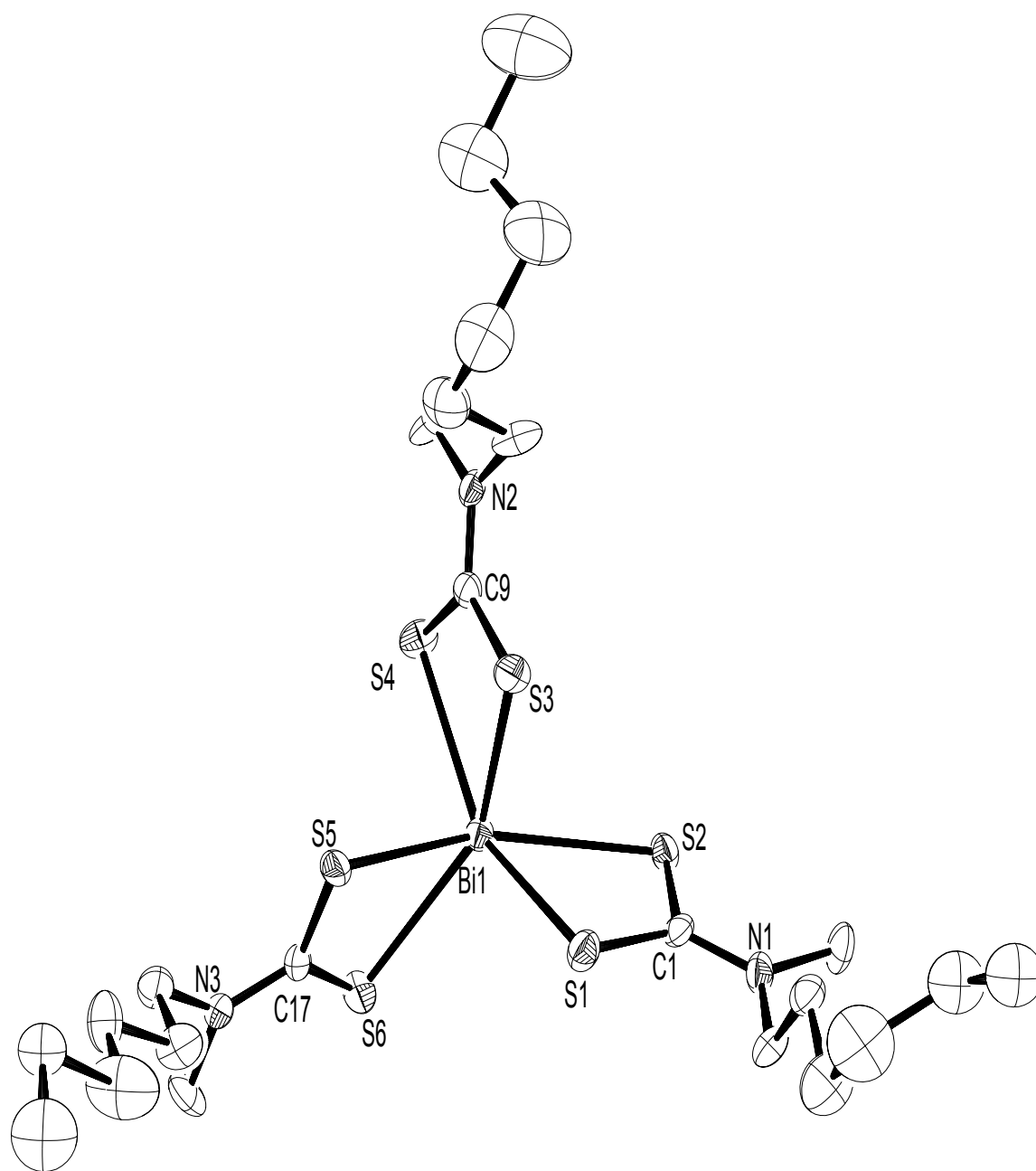


Figura 2.2 – Estrutura cristalina do complexo $[Bi(S_2CNMe^nHex)_3]$. [14]

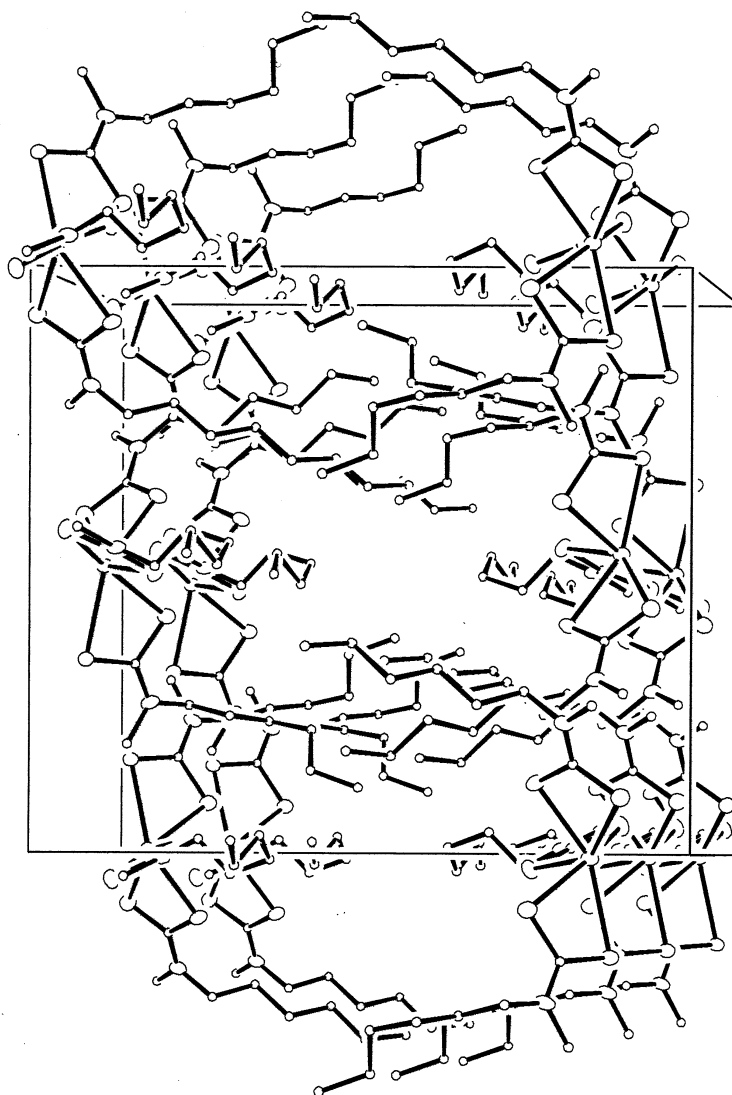


Figura 2.3 – Diagrama de empacotamento molecular do complexo [Bi(S₂CNMeⁿHex)₃].

Tal como descrito para o complexo [As(S₂CNEt₂)₃], reconhecem-se, no poliedro de coordenação, duas faces triangulares, definidas pelas três ligações Bi—S mais curtas (2,679 a 2,741 Å) e pela três ligações Bi—S mais longas (2,868 a 2,889 Å). Perpendicularmente às fases triangulares é possível definir um pseudo-eixo de rotação que contém o centro metálico (Figura 2.4).[16] Este arranjo dos átomos é considerado resultado da existência de um ambiente de coordenação distorcido em torno do átomo de bismuto. Como resultado a geometria apresentada por este complexo é antiprismática trigonal distorcida.

Tabela 2.2 -- Selecção de comprimentos de ligação [Å] dos complexos dialquilditiocarbamato dos metais do grupo 15.

Composto	M—S _A /Å	M—S _B /Å	$\Delta(M-S_B - M-S_A)/\text{Å}$
^a [As(S ₂ CNEt ₂) ₃]	2,350	2,904	0,554
	2,344	2,819	0,475
	2,354	2,812	0,458
^b [Sb(S ₂ CNEt ₂) ₃]	2,631	2,886	0,255
	2,487	2,965	0,478
	2,626	2,895	0,269
^b [Bi(S ₂ CNEt ₂) ₃]	2,595	2,956	0,361
	2,775	2,964	0,189
	2,730	2,908	0,178
[Bi(S ₂ CNMe ⁿ Hex) ₃]	2,679	2,885	0,206
	2,694	2,868	0,174
	2,741	2,889	0,148

a) dados retirados da referência 16.

b) dados retirados da referência 8

M—S_A – ligação mais curta; M—S_B – ligação mais longa

A distorção do poliedro de coordenação por alongação das ligações Bi—S de uma das faces triangulares, do antiprisma trigonal, pode associar-se à presença de um par de electrões não ligante. Este par de electrões encontra-se segundo o pseudo-eixo de rotação perpendicular aos planos definidos pelas faces triangulares e do lado correspondente ao maior triângulo formado pelas ligações Bi—S mais longas, (Figura 2.4).

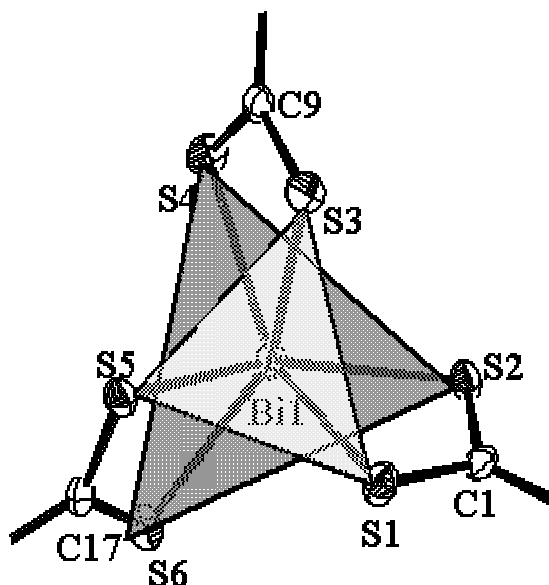


Figura 2.4 – Representação esquemática do poliedro de coordenação, em torno do átomo de bismuto, no complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$.

A presença do par de electrões não ligante é também sugerida pelo facto de aos três maiores ângulos S—Bi—S corresponderem as três ligações Bi—S mais longas (107,99 a 117,82°), enquanto que os menores ângulos S—Bi—S envolvem as três ligações Bi—S mais curtas (81,94 to 87,27°). É de salientar contudo, que neste caso, os efeitos de repulsão electrónica devido à presença do par de electrões não ligante, na geometria de coordenação do centro metálico, é menos pronunciada se comparada com o descrito para o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ [8] ou para o $[\text{As}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$, Tabela 2.2.[16]

A comparação das estruturas moleculares do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$, [8] e do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ é elucidativa no que diz respeito à observação de diferentes geometrias de coordenação para o bismuto por introdução de ligeiras diferenças na natureza do ligando – substituição dos grupos etilo por grupos *n*-hexil-metilo. No complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ a esfera de coordenação é completada pela proximidade do átomo de enxofre de uma molécula vizinha, que se encontra a uma distância (3,210 Å) inferior à correspondente à soma dos raios de van der Waals (Tabela 2.3).

Ao comparar a geometria do complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ com a apresentada pelo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ verifica-se que neste último caso a existência de contactos intermoleculares com moléculas adjacentes não é possível (Figura 2.3). Esta impossibilidade resulta do aumento do comprimento do grupo alquilo substituínte, quando

se substitui um ligando dietilo, no caso do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$, por um *n*-hexil-metilo no caso do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$. A inexistência de contactos intermoleculares envolvendo o centro metálico, no complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$, vai resultar numa geometria menos distorcida comparativamente ao caso do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$.

Tabela 2.3 – Raios covalentes e de van der Waals (Å) para uma selecção de átomos.[2]

átomo X	r_{cov}	$\Sigma_{r,\text{cov}}(\text{Bi},\text{X})$	r_{vdW}	$\Sigma_{r,\text{vdW}}(\text{Bi},\text{X})$
Bi	1,50	3,00	2,4	4,8
C	0,77	2,27	1,7	4,1
N	0,70	2,20	1,6	4,0
O	0,66	2,16	1,5	3,9
S	1,04	2,54	1,8	4,2
Se	1,17	2,67	1,9	4,3

2.3.2 Caracterização estrutural do complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$

Encontram-se descritos na bibliografia alguns complexos do tipo dietilditiocarbamato de bismuto (III) contendo átomos de nitrogénio na sua esfera de coordenação.[12,17] Devido, por um lado, ao carácter de ácido de Lewis, e por outro lado ao tamanho do átomo de bismuto, a expansão do número de coordenação do ditiocarbamato de bismuto (III), na presença de uma base de Lewis é favorecida. Apesar deste facto, não se encontraram descritos casos de caracterização estrutural para este tipo de complexos, em que as cadeias alquílicas dos ditiocarbamatos são assimétricas. Na Figura 2.5 é representada a estrutura molecular do complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$. Neste complexo o bismuto encontra-se coordenado por três ligandos assimétricos bidentados, do tipo ditiocarbamato e por uma molécula de *o*-fenantrolina tendo sido aumentada desta forma a sua esfera de coordenação relativamente à do complexo de partida, $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$.

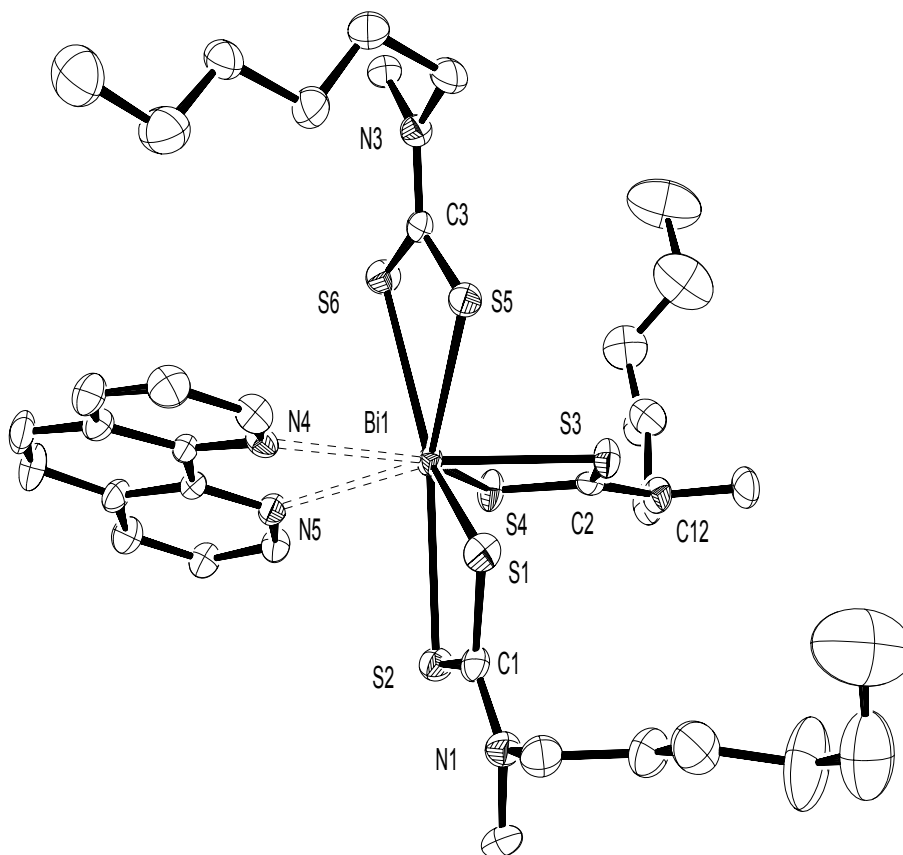


Figura 2.5 – Estrutura molecular do complexo $[Bi(S_2CNMe^nHex)_3(C_{12}H_8N_2)]$. [14]

As ligações Bi—S apresentam, para o complexo $[Bi(S_2CNMe^nHex)_3(C_{12}H_8N_2)]$, valores típicos para este tipo de compostos (Tabela 2.4). As interações Bi—N apresentam valores de comprimento de ligação inferiores à soma dos raios de van der Waals ($< 4 \text{ \AA}$) e da mesma ordem de grandeza dos encontrados noutros complexos com este tipo de ligação.[17,18] Como as ligações Bi—N são mais longas do que as ligações covalentes Bi—N e mais curtas do que a soma dos raios de van der Waals, podem ser designadas por ligações secundárias, seguindo a metodologia proposta por Alcock na década de 70.[2] Seguindo a mesma metodologia, as ligações Bi—S, cujos comprimentos variam entre 2,700 e 2,966 \AA , (valores próximos da soma dos raios covalentes dos elementos, 2,54 \AA) podem ser consideradas como ligações primárias. Estes resultados são consistentes com a existência de uma influência *trans*, observada para alguns complexos de bismuto (III) que apresentam ligações do tipo Bi—E primárias e secundárias (E é um

não metal).[2] De facto para este complexo, $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$, e para as ligações definidas pelos átomos Bi, N(4), N(5), S(3) e S(4) verifica-se que a ligação secundária mais curta, Bi—N(4), encontra-se em oposição à ligação primária mais longa Bi—S(4).

Tabela 2.4 – Selecção de comprimentos [Å] e ângulos [°] de ligação do complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$.

Bi(1)-S(3)	2,700(3)	N(4)-Bi(1)-S(5)	79,24(12)	N(4)-Bi(1)-S(6)	81,66(12)
Bi(1)-N(4)	2,776(5)	S(1)-Bi(1)-S(5)	77,25(7)	S(1)-Bi(1)-S(6)	139,28(6)
Bi(1)-S(1)	2,779(2)	S(3)-Bi(1)-N(5)	141,50(11)	S(5)-Bi(1)-S(6)	62,84(6)
Bi(1)-S(5)	2,794(2)	N(4)-Bi(1)-N(5)	58,38(15)	N(5)-Bi(1)-S(6)	81,78(11)
Bi(1)-N(5)	2,836(5)	S(1)-Bi(1)-N(5)	120,79(11)	S(2)-Bi(1)-S(6)	155,52(5)
Bi(1)-S(2)	2,848(2)	S(5)-Bi(1)-N(5)	128,39(11)	S(3)-Bi(1)-S(4)	62,90(7)
Bi(1)-S(6)	2,900(2)			N(4)-Bi(1)-S(4)	136,77(11)
Bi(1)-S(4)	2,966(3)	S(3)-Bi(1)-S(2)	88,80(8)	S(1)-Bi(1)-S(4)	130,52(6)
		N(4)-Bi(1)-S(2)	97,32(12)	S(5)-Bi(1)-S(4)	128,01(7)
S(3)-Bi(1)-N(4)	160,07(11)	S(1)-Bi(1)-S(2)	64,06(7)	N(5)-Bi(1)-S(4)	79,36(12)
S(3)-Bi(1)-S(1)	82,29(7)	S(5)-Bi(1)-S(2)	141,26(6)	S(2)-Bi(1)-S(4)	80,31(8)
N(4)-Bi(1)-S(1)	83,41(12)	N(5)-Bi(1)-S(2)	77,06(11)	S(6)-Bi(1)-S(4)	83,85(2)
S(3)-Bi(1)-S(5)	84,12(8)	S(3)-Bi(1)-S(6)	100,45(7)		

No complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$, quando comparado com o composto $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$, a existência de impedimento estereoquímico devido à presença adicional de uma molécula de *o*-fenantrolina, leva os átomos dadores a definir dois planos contendo o átomo de bismuto e que são quase ortogonais. A presença da molécula de *o*-fenantrolina numa posição *trans* relativamente a um ligando ditiocarbamato (considerando o plano definido pelos restantes ligandos dadores de S) induz um aumento na assimetria das distâncias das ligações Bi–ligando ditiocarbamato. De facto a maior diferença nas distâncias Bi–S é observada para o ligando ditiocarbamato em posição *trans* relativamente à molécula da *o*-fenantrolina.[14]

O facto de para este complexo se ter verificado um aumento do número de coordenação, para 8, traduz-se também numa alteração do tipo de geometria apresentada passando esta a ser melhor descrita por um dodecaedro distorcido, definido pelos átomos de S e de

N. A distorção na geometria deste complexo pode, no entanto também ser atribuída à presença de um par de electrões não ligante estereoquimicamente activo.

A influência deste par de electrões na geometria de coordenação do bismuto, neste caso, não é contudo tão evidente como para o caso do complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$. Este facto pode ser atribuído à expansão da esfera de coordenação do bismuto, devido à introdução de um ligando bidentado, a *o*-fenantrolina, com um elevado ângulo de quelação. Sendo assim a distorção da geometria, possibilitando o aparecimento de uma geometria regular, só é possível devido às restrições estereoquímicas impostas pela natureza distinta dos dois ligandos bidentados utilizados, especialmente no que diz respeito aos ângulos de quelação apresentados por cada um.

2.3.3 Caracterização estrutural do complexo $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)_3]$

A estrutura da molécula do complexo $[\text{BiSe}_2\text{CNEt}_2)_3]$ é apresentada na Figura 2.6. Na literatura não se encontrou descrito qualquer trabalho envolvendo a preparação e caracterização estrutural de complexos do tipo disselenocarbamatos de bismuto (III), sendo este o primeiro complexo deste tipo a ser descrito. Por esta razão o estudo efectuado teve uma natureza comparativa e foi realizado em relação ao complexo $[\text{BiS}_2\text{CNEt}_2)_3]$. A estrutura do complexo $[\text{BiSe}_2\text{CNEt}_2)_3]$ apresenta algumas semelhanças quando comparada com a estrutura referente ao dietilditiocarbamato de bismuto (III). [8] A coordenação ao átomo de bismuto é feita por três ligandos do tipo dietil-disselenocarbamato. Na Tabela 2.5 encontram-se alguns valores de comprimentos e ângulos das ligações para este complexo. As ligações Bi—Se para cada um dos ligandos disselenocarbamato são assimétricas (Tabela 2.5). A assimetria das ligações não é contudo tão acentuada como a que se encontra descrita para a estrutura de complexo dietilditiocarbamato de bismuto (III), [8] tal como se pode concluir pela comparação da Tabela 2.2 e Tabela 2.5.

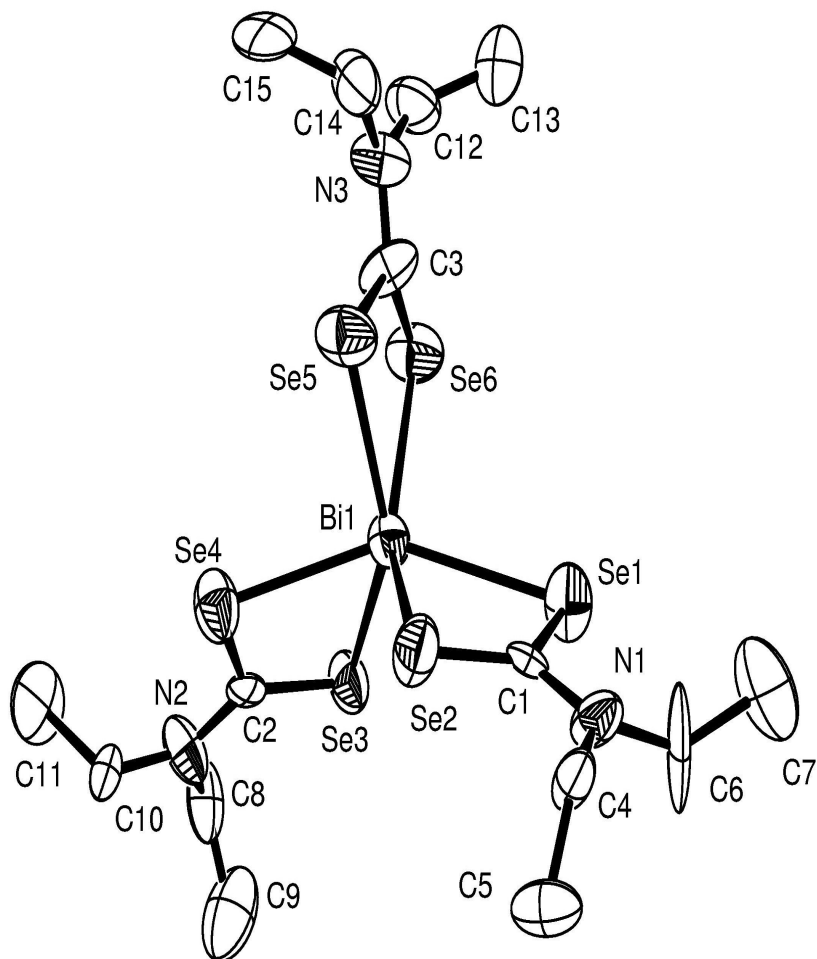


Figura 2.6 – Estrutura molecular do complexo [Bi(Se₂CNEt₂)₃].

No poliedro de coordenação é possível reconhecer as faces de dois triângulos, um definido pelas três ligações Bi—Se mais curtas (2,843 a 2,878 Å) e outro pelas três ligações Bi—Se mais longas (2,927 a 2,968 Å), ambas perpendiculares a um pseudo-eixo de rotação. Este arranjo dos átomos é resultado da existência de um ambiente de coordenação ligeiramente distorcido em torno do centro metálico.

Para o disselenocarbamato de bismuto (III), e como já descrito anteriormente para o caso dos dialquilditiocarbamatos de bismuto (III), é sugerida a existência de um par de

electrões não ligante. Esta presença pode ser explicada pelo facto de aos três maiores ângulos Se—Bi—Se (95,33 a 100,18°) estarem associadas as três ligações Bi—Se mais longas (2,927 a 2,968 Å), comparativamente com os ângulos Se—Bi—Se (88,6 a 90,7°) a que correspondem as três ligações Bi—Se mais curtas (2,843 a 2,878 Å). O facto de se estar perante a coordenação do bismuto por átomos de maiores dimensões (selénio), comparativamente ao caso da coordenação pelo enxofre, resulta num efeito menos pronunciado de repulsão electrónica devido à presença do par de electrões não ligante. A geometria de coordenação para este complexo pode ser descrita como sendo a de um antiprisma trigonal distorcido.

Tabela 2.5 – Selecção de comprimentos [Å] e ângulos [°] de ligação do complexo $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)_3]$.

Bi(1)-Se(4)	2,843(6)	Se(5)-Bi(1)-Se(6)	67,83(17)
Bi(1)-Se(5)	2,854(6)	Se(2)-Bi(1)-Se(6)	147,20(19)
Bi(1)-Se(2)	2,878(6)	Se(4)-Bi(1)-Se(1)	147,7(2)
Bi(1)-Se(6)	2,927(6)	Se(5)-Bi(1)-Se(1)	111,1(2)
Bi(1)-Se(1)	2,944(6)	Se(2)-Bi(1)-Se(1)	67,64(17)
Bi(1)-Se(3)	2,968(6)	Se(6)-Bi(1)-Se(1)	98,93(19)
		Se(4)-Bi(1)-Se(3)	67,57(16)
Se(4)-Bi(1)-Se(5)	90,7(2)	Se(5)-Bi(1)-Se(3)	146,1(2)
Se(4)-Bi(1)-Se(2)	90,3(2)	Se(2)-Bi(1)-Se(3)	116,02(18)
Se(5)-Bi(1)-Se(2)	88,61(19)	Se(6)-Bi(1)-Se(3)	95,33(18)
Se(4)-Bi(1)-Se(6)	111,6(2)	Se(1)-Bi(1)-Se(3)	100,18(19)

A comparação destes resultados com outros referentes a complexos contendo ligações Bi-Se não foi possível, devido ao facto de não ter sido encontrado na bibliografia suporte para tal estudo. Resta salientar, e em relação aos dados referentes à determinação da estrutura cristalina deste complexo, $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)_3]$, que devido possivelmente à qualidade/fragilidade dos cristais não foi possível, durante o refinamento da estrutura, baixar o valor de R para menos de 12%. Por esta razão estes resultados deverão ser analisados tendo em consideração este facto.

2.3.4 Propriedades físicas e espectroscópicas dos complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ e $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNRR}')_3]$

Ao analisar as temperaturas às quais ocorre a fusão dos complexos dialquil ditio- e disseleno-carbamato de bismuto (III) (Tabela 2.6 e Tabela 2.7) verifica-se um decréscimo na temperatura de fusão com o aumento do comprimento e da assimetria das cadeias alquílicas, dos ligandos. Este comportamento é idêntico ao reportado para os dialquil ditio- e disseleno- carbamatos de cádmio e de chumbo.[19,20,21]

Tabela 2.6 – Pontos de fusão dos complexos $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNRR}')_3]$.

Produto	p.f. /°C
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Bu})_3]$	132
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$	112
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)_3]$	176
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_3]$	118

Tabela 2.7 – Pontos de fusão dos complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$.

Produto	p.f. /°C
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Bu})_3]$	143
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$	117
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$	191
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_3]$	95
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Bu})_3]$	140
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$	144

Comparando dois complexos cujos ligandos apresentam comprimentos diferentes verificou-se que a temperatura de fusão mais elevada corresponde ao que possui ligandos mais reduzidos. A intensidade das forças intermoleculares vai reflectir a influência de possíveis factores de natureza estereoquímica. Assim a um complexo em que os ligandos sejam mais ramificados vai corresponder uma força inter-molecular inferior a um outro, (temperatura de fusão inferior) com o mesmo número de átomos de

carbono, mas com estrutura menos ramificada. A combinação entre o tamanho e ramificação das cadeias alquílicas dos ligandos, vai ser determinante no valor da temperatura correspondente ao ponto de fusão. Geralmente para ser possível a comparação entre dois compostos devem analisar-se o peso relativo de cada um destes dois factores.

Tipicamente os complexos do tipo $[M(S_2CNRR')_3]$, quando analisados por espectroscopia vibracional, apresentam uma banda forte situada na região $1450\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ atribuída à elongação da ligação C–N, sendo-lhe por isso atribuído um carácter intermédio entre o de ligação dupla e a de ligação simples.[19] Na região $960\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ observa-se uma única banda forte, típica da elongação da ligação C–S em complexos contendo o ligando bidentado ditiocarbamato.[22]

Tabela 2.8 – Dados obtidos por espectroscopia vibracional para os complexos $[Bi(S_2CNRR')_3]$

Composto	infravermelho		Raman
	nº de onda/ cm^{-1} , intensidade relativa ^a		frequência / cm^{-1}
	$\nu[\text{C-N}]$	$\nu[\text{C-S}]$	$\nu[\text{C-S}]$
$[Bi(S_2CNMe^nBu)_3]$	1488, f	953, fr/m	955
$[Bi(S_2CNMe^nHex)_3]$	1491, f	957, m	968
$[Bi(S_2CNEt_2)_3]$	1490, f	984, fr/m	975
$[Bi(S_2CN^nBu_2)_3]$	1483, f	956, m	956
$[Bi(S_2CNH^iBu)_3]$	1513, f	975, fr/m	968
$[Bi(S_2CNMe^nHex)_3(C_{12}H_8N_2)]$	1486, mf	974, f	964
$[Bi(S_2CNMe^nOct)_3]$	1468, f	968, mf	962

a) mf: muito forte; f: forte; m: média; fr: fraca

Os resultados de espectroscopia de infravermelho e de Raman dos complexos $[Bi(S_2CNRR')_3]$ e $[Bi(Se_2CNRR')_3]$ mostram um comportamento idêntico, (Tabela 2.8 e Tabela 2.9). Tal como esperado no caso dos complexos contendo selénio a vibração

devida à alongação da ligação C–Se verifica-se para números de onda inferiores comparativamente ao caso da ligação C–S. Por exemplo para o complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ a banda C–S situa-se a 957 cm^{-1} enquanto que para o complexo $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ a banda C–Se ocorre para 857 cm^{-1} .

Tabela 2.9 – Dados obtidos por espectroscopia vibracional para os complexos $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNRR}')_3]$

Composto	infravermelho		Raman
	nº de onda/ cm^{-1} , intensidade relativa ^a		frequência / cm^{-1}
	$\nu[\text{C-N}]$	$\nu[\text{C-Se}]$	$\nu[\text{C-Se}]$
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Bu})_3]$	1493, mf	865, fr/m	868
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$	1496, mf	857, fr/m	864
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)_3]$	1493, mf	820, fr/m	836
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_3]$	1487, mf	851, fr/m	863

a) mf: muito forte; f: forte; m: média; fr: fraca

Os resultados obtidos por espectroscopia de RMN referente ao ^1H e ao ^{13}C , para os complexos $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNRR}')_3]$ e $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$, são apresentados na Tabela 2.10 e Tabela 2.13. Para o complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ não foi discriminada a atribuição, por uma questão de facilidade de leitura, dos picos referentes à presença da molécula da *o*-fenantrolina.

Tabela 2.10 – Resultados de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H dos complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$.

Complexo	δ/ppm [intensidade, multiplicidade ^a , atribuição]
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Bu})_3]$	0,94 [3H, t, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$] 1,35 [2H, m, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$] 1,73 [2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$] 3,36 [3H, s, CH_3] 3,79 [2H, t, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$]
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$	0,89 [3H, t, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$] 1,31 [6H, t, $(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$] 1,74 [2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$] 3,36 [3H, s, CH_3] 3,78 [2H, t, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$]
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$	1,33 [6H, t, CH_2CH_3] 3,83 [4H, q, CH_2CH_3]
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_3]$	0,94 [3H, t, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$] 1,34 [2H, m, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$] 1,75 [2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$] 3,73 [2H, t, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$]
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Bu})_3]$	0,95 [6H, d, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$] 2,05 [1H, m, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$] 2,87 [2H, d, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$] 3,52 [1H, t, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$	0,88 [3H, t, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$] 1,30 [6H, t, $(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$] 1,73 [2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$] 3,35 [3H, s, CH_3] 3,78 [2H, t, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$] 7,62 (q) ^b ; 7,77 (s) ^b ; 8,23 (t) ^b ; 9,19 (t) ^b
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Oct})_3]$	0,88 [3H, t, $(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$] 1,25 [6H, t, $(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$] 1,74 [2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$] 3,50 [3H, s, CH_3] 4,07 [2H, t, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$];

a: t –triplete; m– multiplete; q –quarteto; s –singuleto

b: picos atribuídos ao ligando o-fenantrolina

Tabela 2.11 – Resultados de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H dos complexos $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNRR}')_3]$

Complexo	δ/ppm [intensidade, multiplicidade ^a , atribuição]
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Bu})_3]$	0,96 [3H, t, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$] 1,37 [2H, m, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$] 1,79 [2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$] 3,43 [3H, s, CH_3] 3,88 [2H, t, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$]
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$	0,89 [3H, t, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$] 1,31 [6H, t, $(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$] 1,80 [2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$] 3,42 [3H, s, CH_3] 3,87 [2H, t, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$]
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)_3]$	1,38 [6H, t, CH_2CH_3] 3,91 [4H, q, CH_2CH_3]
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_3]$	0,95 [3H, t, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$] 1,38 [2H, m, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$] 1,81 [2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$] 3,84 [2H, t, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$]

a: t –triplete; m– multiplete; q –quarteto; s –singuleto

Tabela 2.12 – Resultados de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C dos complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$.

Composto	δ/ppm (atribuição)
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Bu})_3]$	13,74 $[(\text{CH}_2)_3\text{C}\underline{\text{H}}_3]$ 20,02 $[(\text{CH}_2)_2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3]$ 28,87 $[\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]$ 41,82 $[\text{C}\underline{\text{H}}_3]$ 56,44 $[\text{C}\underline{\text{H}}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]$ 201,42 $[\text{S}_2\text{C}\underline{\text{N}}]$
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$	1396 $[(\text{CH}_2)_5\text{C}\underline{\text{H}}_3]$ 22,51 $[(\text{CH}_2)_4\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3]$ 26,43 $[(\text{CH}_2)_3\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]$ 26,79 $[(\text{CH}_2)_2\text{C}\underline{\text{H}}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]$ 31,40 $[\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3]$ 41,80 $[\text{C}\underline{\text{H}}_3]$ 56,67 $[\text{C}\underline{\text{H}}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3]$ 201,41 $[\text{S}_2\text{C}\underline{\text{N}}]$
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$	12,21 $[\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_3]$ 48,30 $[\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3]$ 200,46 $[\text{S}_2\text{C}\underline{\text{N}}]$
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_3]$	13,71 $[(\text{CH}_2)_3\text{C}\underline{\text{H}}_3]$ 20,11 $[(\text{CH}_2)_2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3]$ 28,92 $[\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]$ 53,94 $[\text{C}\underline{\text{H}}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]$ 200,90 $[\text{S}_2\text{C}\underline{\text{N}}]$
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Bu})_3]$	20,53 $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}\underline{\text{H}}_3)_2]$ 28,60 $[\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}(\text{CH}_3)_2]$ 55,06 $[\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ 206,71 $[\text{S}_2\text{C}\underline{\text{N}}]$
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$	13,98 $[(\text{CH}_2)_5\text{C}\underline{\text{H}}_3]$ 22,52 $[(\text{CH}_2)_4\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3]$ 26,42 $[(\text{CH}_2)_3\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]$ 26,83 $[(\text{CH}_2)_2\text{C}\underline{\text{H}}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]$ 31,42 $[\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]$ 41,74 $[\text{C}\underline{\text{H}}_3]$ 56,59 $[\text{C}\underline{\text{H}}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3]$ 201,48 $[\text{S}_2\text{C}\underline{\text{N}}]$ *- picos atribuídos ao ligando o-fenantrolina 123,04*; 126,49*; 128,60*; 135,97*; 146,17*; 150,41*

Tabela 2.13 – Resultados de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C dos complexos $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNRR}')_3]$.

Complexo	δ/ppm [atribuição]
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Bu})_3]$	13,76 $[(\text{CH}_2)_3\text{C}\underline{\text{H}}_3]$ 20,03 $[(\text{CH}_2)_2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3]$ 28,75 $[\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]$ 45,02 $[\text{C}\underline{\text{H}}_3]$ 59,66 $[\text{C}\underline{\text{H}}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]$ 193,37 $[\text{Se}_2\text{C}\underline{\text{N}}]$
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$	14,00 $[(\text{CH}_2)_5\text{C}\underline{\text{H}}_3]$ 22,54 $[(\text{CH}_2)_4\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3]$ 26,39 $[(\text{CH}_2)_3\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]$ 26,66 $[(\text{CH}_2)_2\text{C}\underline{\text{H}}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]$ 31,39 $[\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3]$ 45,00 $[\text{C}\underline{\text{H}}_3]$ 59,89 $[\text{C}\underline{\text{H}}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3]$ 193,32 $[\text{Se}_2\text{C}\underline{\text{N}}]$
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)_3]$	12,04 $[\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_3]$ 51,56 $[\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3]$ 191,95 $[\text{Se}_2\text{C}\underline{\text{N}}]$
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_3]$	13,72 $[(\text{CH}_2)_3\text{C}\underline{\text{H}}_3]$ 20,13 $[(\text{CH}_2)_2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3]$ 28,79 $[\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]$ 57,16 $[\text{C}\underline{\text{H}}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]$ 192,34 $[\text{Se}_2\text{C}\underline{\text{N}}]$

A composição química dos complexos preparados, $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ e $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNRR}')_3]$, foi determinada recorrendo à análise elementar dos sólidos cristalinos obtidos. Os resultados desta análise são apresentados na Tabela 2.14 e Tabela 2.15 e encontram-se de acordo com os calculados para uma estrutura molecular do tipo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ e $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNRR}')_3]$ respectivamente.

Tabela 2.14 – Resultados experimentais e calculados para a análise elementar dos complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$.

Composto	Análise elementar (%) ^a			
	C	H	N	S
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Bu})_3]$	30,21 (31,08)	4,76 (5,18)	5,91 (6,04)	29,50 (27,63)
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$	35,66 (36,97)	5,51 (6,16)	5,20 (5,39)	24,45 (24,65)
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$	26,82 (27,56)	4,13 (4,59)	6,29 (6,43)	31,65 (29,40)
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_3]$	38,29 (39,46)	5,91 (6,58)	4,95 (5,12)	24,44 (23,39)
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Bu})_3]$	26,66 (27,56)	3,96 (4,59)	6,22 (6,43)	29,72 (29,40)
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$	42,06 (45,00)	5,75 (5,80)	7,42 (7,30)	22,20 (20,00)

a) - valores calculados dentro de parêntesis

Tabela 2.15 – Resultados experimentais e calculados para a análise elementar dos complexos $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNRR}')_3]$.

Composto	Análise elementar (%) ^a		
	C	H	N
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Bu})_3]$	21,01 (22,11)	4,12 (4,30)	4,12 (3,68)
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$	25,95 (27,15)	5,00 (4,25)	3,92 (3,96)
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)_3]$	18,81 (19,26)	4,63 (4,49)	3,61 (3,21)
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_3]$	24,99 (29,38)	4,66 (4,90)	3,38 (3,81)

a) - valores calculados dentro de parêntesis

Os espectros de massa dos complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ e $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNRR}')_3]$ mostram, como pico mais intenso, o correspondente ao ião molecular com dois grupos ditiocarbamato

(Tabela 2.16 e Tabela 2.17). Este comportamento tem sido descrito para complexos análogos de outros metais.[19]

Tabela 2.16 – Dados de espectrometria de massa dos complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$.

Produto	M/z^a
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Bu})_3]$	533 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Bu})_2]^+$
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$	589 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_2]^+$
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$	505 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]^+$
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_3]$	617 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_2]^+$
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Bu})_3]$	505 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Bu})_2]^+$
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$	589 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_2]^+$

a)- pico mais intenso no espectro de massa

Tabela 2.17 – Dados de espectrometria de massa dos complexos $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNRR}')_3]$.

Produto	M/z^a
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Bu})_3]$	721 $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Bu})_2]^+$
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$	779 $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_2]^+$
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)_3]$	695 $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)_2]^+$
$[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_3]$	805 $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_2]^+$

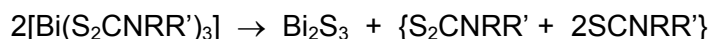
a) - pico mais intenso no espectro de massa

Ao analisar em conjunto todos os resultados espectroscópicos verifica-se que estes se encontram de acordo com a existência de uma estrutura molecular, para os complexos do tipo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ e $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNRR}')_3]$ semelhantes às descritas para os complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ e $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)_3]$ respectivamente.

2.3.4.1 Comportamento térmico dos complexos [Bi(S₂CNRR')₃] e [Bi(Se₂CNRR')₃]

Foi estudado o processo de decomposição térmica dos dialquilditiocarbamatos e dos dialquildisselenocarbamatos de bismuto (III), com vista a analisar a hipótese de uma futura utilização como precursores para a preparação de Bi₂S₃ e Bi₂Se₃.

Segundo estudos publicados, [23] os ditiocarbamatos de bismuto (III) decompõem num único passo, quando a decomposição ocorre em atmosfera inerte. A etapa de decomposição, que acontece após fusão do composto, resulta da ocorrência da seguinte reacção:



Quando a decomposição ocorre em atmosfera de azoto o Bi₂S₃ será o produto resultante. Por outro lado a presença de oxigénio possibilitaria a ocorrência de etapas posteriores envolvendo a formação de óxidos de bismuto. Por esta razão todos os ensaios efectuados foram realizados sempre sob corrente de nitrogénio.

Após realização das análises termogravimétricas verificou-se que todos os complexos estudados, [Bi(S₂CNRR')₃], decompuseram numa única etapa (Figura 2.7), com excepção do [Bi(S₂CNMeⁿOct)₃] que decompôs em duas etapas. Para este complexo, na primeira etapa, com um intervalo de temperatura de 147-253°C, verificou-se uma perda de massa de aproximadamente 39%; na segunda etapa, correspondente a uma gama de temperaturas de 252-282°C, ocorreu uma perda de massa de 13,5%. Todos os produtos obtidos, de cor negra, foram analisados por DRX, tendo-se chegado à conclusão que correspondiam a Bi₂S₃ (*bismuthinite*). As perdas de massa associadas às análises termogravimétricas serviram para confirmar a identidade do material analisado por DRX (Tabela 2.18).

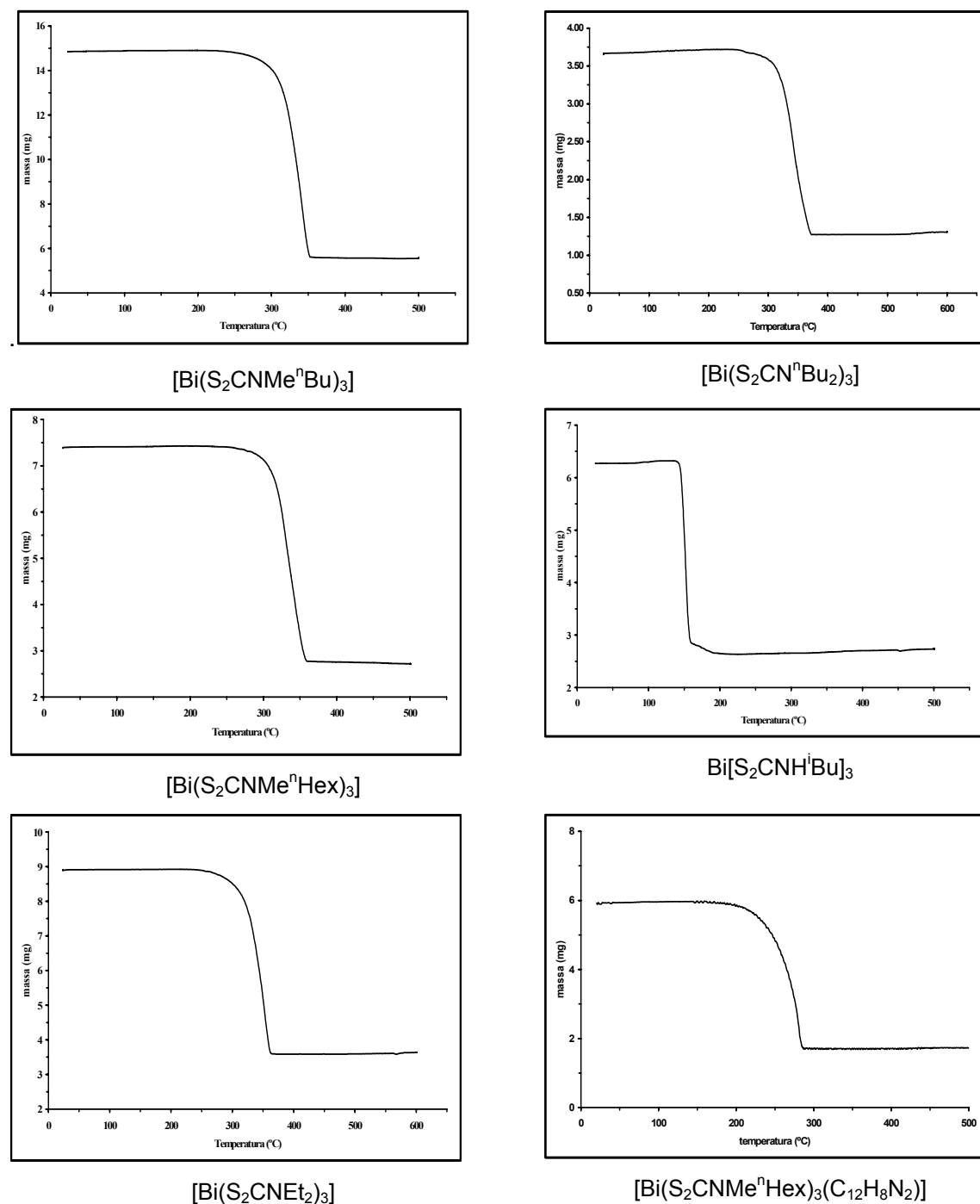


Figura 2.7 – Termogramas dos complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$.

Ao analisar a Tabela 2.18 foi possível fazer um estudo comparativo da influência do tipo de grupo alquilo no comportamento térmico dos complexos preparados. Verificou-se um aumento na temperatura média de decomposição com o aumento do comprimento da cadeia alquílica dos ligandos, quer para os compostos cujos ligandos possuem cadeias assimétricas (259°C para o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Bu})_3]$ e 298°C para o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ quer os

que possuem cadeias simétricas (300°C para o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ e 320°C para o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_3]$). Por outro lado o intervalo de temperatura, correspondente à decomposição dos precursores em Bi_2S_3 , aumentou com o aumento do número de carbonos, presentes para todos os casos, (ligandos simétricos e assimétricos).

Tabela 2.18 – Comportamento térmico dos complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$

Composto	$\Delta m_{\text{exp}}(\%)/\Delta m_{\text{teor}}(\%)$	$\Delta T/^\circ\text{C}$
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Bu})_3]$	65,7 / 63,0	223-296
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$	67,7 / 67,0	249-347
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$	60,4 / 60,6	232-368
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_3]$	70,8 / 68,7	234-406
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Bu})_3]$	60,4 / 60,8	105-195
$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$	71,6 / 73,0	199-288

Para alguns complexos foram encontrados valores para a perda de massa total, ligeiramente superiores aos calculados, considerando a decomposição em Bi_2S_3 (por exemplo para o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Bu})_3]$ a perda de massa verificada foi de 65,7%, valor ligeiramente superior ao previsto, 63%). Este facto pode estar relacionado com a ocorrência de fenómenos de sublimação gradual do semiconductor.

Em relação aos complexos $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNRR}')_3]$ o estudo termogravimétrico foi realizado apenas para o caso do $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$. Este facto ficou a dever-se à perigosidade associada à realização deste tipo de ensaios, especialmente no que diz respeito às condições de ventilação exigidas para completa eliminação dos sub-produtos, que são libertados durante a decomposição térmica. Verificou-se que o termograma obtido, para a decomposição térmica deste complexo, sugere um comportamento idêntico ao obtido para os complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$.

Após realização do ensaio, de análise termogravimétrica do complexo $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$, foi recolhido um sólido cinzento que foi identificado por DRX como tratando-se de Bi_2Se_3 (*paraganajuatite*). Este resultado torna este complexo como um potencial precursor numa preparação futura de Bi_2Se_3 .

2.4 Conclusões

Foram preparados e caracterizados vários complexos de bismuto (III), do tipo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ com vista a uma futura utilização como precursores unimoleculares. Foram determinadas as estruturas cristalinas dos complexos: $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ e $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3 (\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$. Para o complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ foi encontrada uma geometria do tipo antiprisma trigonal distorcida. Comparativamente ao complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ verificou-se uma ligeira alteração estrutural devido ao aumento verificado no tamanho das cadeias alquílicas dos ligandos ditiocarbamato. Após reacção com *o*-fenantrolina obteve-se o complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3 (\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$, que apresenta uma geometria dodecaédrica distorcida. A distorção verificada em ambas as estruturas foi atribuída à presença de um par de electrões não ligante na esfera de coordenação do bismuto. Este efeito é contudo menos pronunciado no complexo com *o*-fenantrolina.

Devido à semelhança estrutural prevista, foram também preparados, pela primeira vez, complexos de bismuto (III) do tipo $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNRR}')_3]$. A estrutura cristalina do complexo $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)_3]$ foi determinada tendo sido melhor descrita por uma geometria do tipo antiprisma trigonal distorcida. Ao comparar o complexo $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)_3]$ com o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ verificou-se que houve uma alteração do ambiente químico em torno do átomo de Bi que pode ser atribuída à existência de um impedimento estereoquímico resultante da presença de átomos com maiores dimensões (Se).

Os dialquilditiocarbamatos de bismuto (III) foram caracterizados espectroscopicamente e por termogravimetria. Este estudo foi realizado com o objectivo de verificar a possibilidade de este tipo de complexo poder vir a ser usado futuramente como precursor unimolecular na preparação de estruturas de Bi_2S_3 . Os resultados confirmaram a decomposição, de todos os complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$, em Bi_2S_3 puro. Este facto torna estes complexos fortes candidatos à preparação, por decomposição térmica, de estruturas nanocristalinas deste semiconductor.

2.5 Referências

- 1 – Norman, N. C., “*Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*”, 1º Ed., Blackie Academic & Professional, London, **1998**.
- 2 – Silvestru, C., Breunig, H. J., Althaus, H., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3277.
- 3 – Drew, M. G. B., Kisenyi, J. M., Willey, G. R., *J. Chem. Dalton Trans.*, **1984**, 1723.
- 4 – Snow, M. R., Tiekink, E. R. T., *Aust. J. Chem.*, **1987**, 40, 743.
- 5 – Battaglia, L. P., Corradi, A. B., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 1513.
- 6 – Fabretti, A. C., Giusti, A., Preti, C., Tosi, G., Zannini, P., *Polyhedron*, **1986**, 5, 871.
- 7 – Venkatachalam, V., Ramahingam, K., Bocelli, G., Cantoni, A., *Inorg Chim. Acta*, **1997**, 261, 23.
- 8 – Raston, C. L., White, A. H., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**, 791.
- 9 – Raston, C. L., Rowbottom, G. M., White, A. H., *J. C. S. Dalton*, **1981**, 1352.
- 10 – Raston, C. L., Rowbottom, G. L., White, A. H., *J. C. S. Dalton*, **1981**, 1366.
- 11 – Bharadwaj, P. K., Lee, A. M., Skelton, W., Srinivasan, B. R., White, A. H., *Aust. J. Chem.*, **1994**, 47, 405.
- 12 – Raston, C. L., Rowbottom, G. M., White, A. H., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1981**, 1379.
- 13 – Nomura, R., Kanaya, K., Matsuda, H., *Bull. Chem. Sc. Jpn.*, **1989**, 62, 939.
- 14 – Monteiro, O. C., Nogueira, H. S., Trindade, T., Motevalli, M., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 2103.
- 15 – Raston, C. L., White, A. H., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, 2425.
- 16 – Colapietro, M., Domenicano, A., Scaramuzza, L., Vaciago, A., *Chem. Comm.*, **1968**, 302.
- 17– Raston, C. L., Rowbottom, G. M., White, A. H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, 1387.
- 18 – C. L. Raston, G. L. Rowbottom, A. H. White *J. Chem. Soc., Dalton*, **1981**, 1379.
- 19– Trindade, T., “*The synthesis of metal chalcogenide nanocrystallites using single source precursors*”, Tese de Doutorado, Universidade de Londres, **1996**.
- 20 – O’Brien, P., Walsh, J. R., Watson, I. M., Hart, L., Silva, S. R. P., *J. Crystal Growth*, **1996**, 167, 133.

- 21 – O'Brien, P., Malik, M. A., Chunggaze, M., Trindade, T., Walsh, J. R., Jones, A. C., *J. Crystal Growth*, **1997**, 170, 23.
- 22 – Airoidi, C., Oliveira, S. F., Ruggiero, S. G., Lechat, J. R., *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 174, 103.
- 23 – Lalia-Kantouri, M., Manoussakis, G. E., *J. Thermal Anal.*, **1984**, 29, 1151.

Capítulo 3

Síntese de nanocristais de Bi_2S_3 a partir de precursores unimoleculares

3.1 Introdução

O Bi_2S_3 apresenta uma tonalidade cinzenta e ocorre naturalmente na natureza na forma cristalina *bismuthinite*, sendo muitas vezes referido como bismuto lustroso. As formas cristalinas, natural e artificial, apresentam uma estrutura ortorrômbica. A cristalização ocorre segundo uma disposição bidimensional formando bandas ligadas entre si por ligações do tipo van der Waals (Figura 3.1).

O Bi_2S_3 apresenta uma estrutura do tipo *stibnite* que consiste numa rede cristalina bastante complexa.[1] Na Figura 3.1 as unidades de Bi_2S_3 (i) encontram-se ligadas formando malhas, (ii) encontrando-se estas, por sua vez, ligadas entre si como apresentado em (iii) e (iv). Desta forma é construída uma estrutura composta por placas de Bi_2S_3 sobrepostas (iii).[2] As ligações Bi-S em (i) têm todos valores de comprimento diferentes porque, do ponto de vista cristalográfico, existem dois tipos de átomos de Bi diferentes, Bi1 e Bi2. A distância entre placas, interações do tipo de van der Waals, para este semiconductor é de 3,329 Å.[3,4]

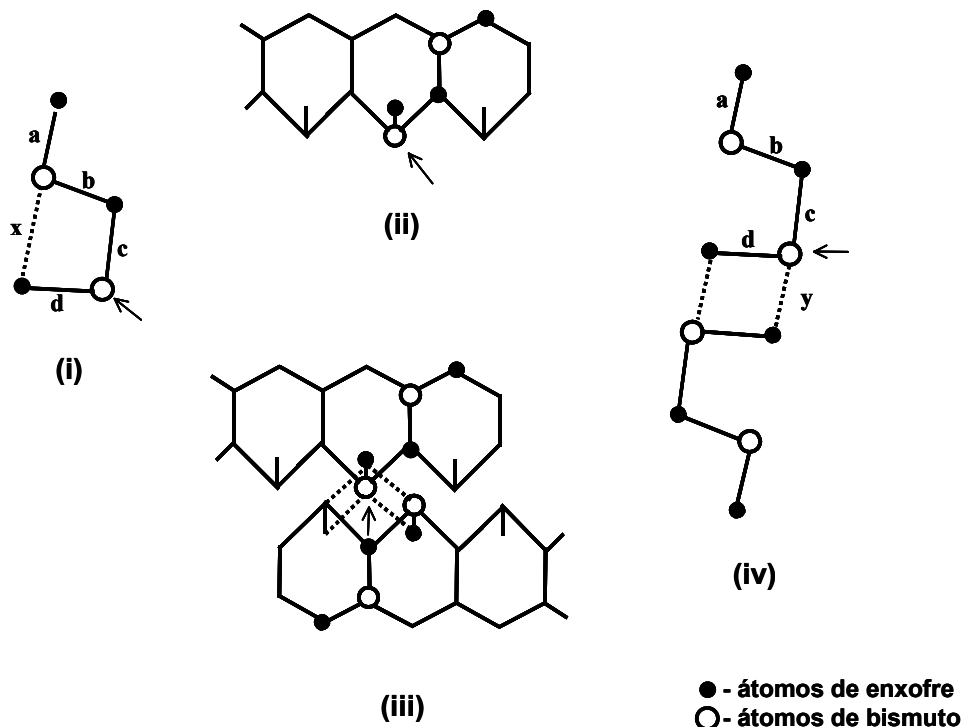


Figura 3.1 – Esquemas representativos da estrutura do Bi_2S_3 (*bismuthinite*).[2]

A síntese deste semicondutor pode ser conseguida usando vários métodos de preparação. Dependendo do método usado assim se pode preparar Bi_2S_3 com diferentes características, especialmente no que diz respeito à morfologia das partículas. A morfologia do tipo fibra observada muitas vezes em partículas de Bi_2S_3 pode ser resultado de um processo de clivagem de partículas de maiores dimensões, processo que ocorre segundo o plano das ligações de van der Waals da estrutura cristalina e/ou devido a um crescimento preferencial das partículas. Ambos os processos encontram-se descritos como explicações para esta morfologia, das partículas de Bi_2S_3 , obtida quando usados métodos diferentes de preparação.[5,6]

O método convencional de síntese do semicondutor Bi_2S_3 corresponde à preparação partindo dos elementos químicos. Este processo requer temperaturas na ordem dos 800°C , durante 100 horas em sistemas completamente evacuados. As partículas preparadas segundo este procedimento apresentam uma morfologia do tipo fibra e dimensões sub-micrométricas.[5]

Contudo usando outros processos de preparação pode conseguir-se preparar material com características morfológicas idênticas às conseguidas pelo método convencional. Por exemplo a obtenção de partículas sub-micrométricas de Bi_2S_3 cilíndrico com diâmetro de aproximadamente 40 nm e 150 nm de comprimento foi conseguida por tratamento hidrotérmico de uma solução alcalina ($\text{pH}=9,3$) de BiCl_3 e Na_2S com EDTA (ou trietanolamina) como agente complexante.[7]

Boudfouk demonstrou que é possível variar as dimensões das partículas de Bi_2S_3 preparado por pirólise do benziltiolato de bismuto (III) $[\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]$. A pirólise sob fluxo gasoso de N_2 produziu partículas esféricas ($\sim 1\mu\text{m}$) enquanto que a pirólise em tubo selado sob vácuo resultou no aparecimento de agregados esféricos ($5\text{-}6\mu\text{m}$) compostos por cristalites do tipo fibra dispostas radialmente.[8]

A síntese de Bi_2S_3 nanocristalino com geometria esférica (diâmetro aproximado de 5 nm) pode ser conseguida usando uma solução de BiI_3 , em acetonitrilo na presença de Nafion, por injeção de H_2S ou Na_2S . O semicondutor nanocristalino preparado foi usado na preparação de filmes nanoestruturados de $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{S}_3$ com vista à sua incorporação em células fotoelectroquímicas para conversão de energia solar em electricidade.[9]

Pode também conseguir-se Bi_2S_3 puro e nanocristalino por reacção de BiCl_3 e tiourea [NH_2CSNH_2], ou tioacetamida [CH_3CSNH_2], em solventes orgânicos polares a $140^\circ\text{C}/12$ horas, em autoclave (decomposição solvotérmica). Verificou-se que variando o solvente utilizado puderam ser preparadas nanopartículas com morfologia tubular mas com diferentes dimensões. O mecanismo proposto para a preparação destas partículas envolve a formação de um complexo intermediário que por decomposição origina o Bi_2S_3 . A diferença de tamanho das partículas foi atribuída à influência que o solvente tem na solubilidade do complexo formado e na velocidade de decomposição do mesmo. O uso, por exemplo, de etilenoglicol ou piridina, nas mesmas condições experimentais, resultou no aparecimento de partículas cujas dimensões variaram de $130\text{-}300\text{ nm} \times 3,5\text{ }\mu\text{m}$ para $30\text{nm} \times 500\text{ nm}$ respectivamente.[10]

A obtenção de Bi_2S_3 nanocristalino, com morfologia do tipo disco, apresentando um diâmetro médio de 32 \AA , foi conseguida, por Variano e colaboradores, sob a forma de uma suspensão coloidal. A síntese foi realizada em solução aquosa, à temperatura ambiente usando $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e Na_2S como sais precursores e o hexametáfosfato de sódio como agente estabilizante.[11] Para este caso verificou-se um desvio de aproximadamente $0,7\text{ eV}$, no limite da banda de absorção, em relação ao semiconductor macrocristalino, resultado de acordo com a presença de efeitos de confinamento quântico.[11,12]

A preparação de semicondutores nanocristalinos, recorrendo à decomposição térmica de precursores unimoleculares apresenta-se como um método alternativo às preparações por métodos químicos convencionais (por exemplo por reacções de precipitação). Como principais vantagens do uso deste método, saliente-se o facto de muitas vezes ser evitado o manuseamento de produtos tóxicos, como por exemplo o uso de H_2S ou H_2Se na preparação de sulfuretos/selenetos metálicos.

Um complexo metalo-orgânico, para poder ser utilizado como precursor unimolecular, na preparação de estruturas semicondutoras, por decomposição térmica, necessita de possuir certas características específicas. O complexo deve conter na sua estrutura os dois elementos que vão constituir, por decomposição, o semiconductor. O precursor deve preferencialmente decompor num única etapa e originar o semiconductor puro e cristalino. A temperatura de decomposição não deve ser muito elevada tornando desta forma mais fácil conseguir as condições experimentais requeridas à produção do semiconductor.[13]

Os precursores unimoleculares foram primeiramente usados na preparação de filmes de materiais semicondutores. A técnica mais utilizada na preparação destes filmes é a que envolve a decomposição e deposição do semicondutor sobre um suporte inerte. O facto de a decomposição do precursor, ocorrer numa única etapa e de resultar na formação/deposição do semicondutor puro e cristalino fizeram deste um método muito requerido, na preparação de filmes de semicondutores dos grupos 12/16. Os precursores mais utilizados são complexos metálicos do tipo tiolato, tiocarbamato, selenocarbamato e tiocarboxilato.[13]

Os complexos do tipo ditiocarbamato têm-se mostrado bons precursores na preparação de materiais semicondutores. O'Brien e colaboradores têm publicado um vasto trabalho na preparação, caracterização e posterior utilização de precursores unimoleculares para obtenção de estruturas de materiais semicondutores. Um número considerável de complexos metálicos do tipo ditio- ou disseleno-carbamato têm sido usados com sucesso, na preparação de sistemas nanocristalinos puros de semicondutores dos grupos 12/16 e 14/16 usando o método TOPO/TOP.[14,19,15] Por exemplo a preparação de nanopartículas de ZnS, ZnSe, CdS e CdSe usando a decomposição de $[\text{M}(\text{E}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_2]$ ($\text{M}=\text{Zn}$ ou Cd ; $\text{E}=\text{S}$ ou Se) encontra-se descrita.[16] Foram preparadas nanopartículas de PbS recorrendo à decomposição térmica do dialquilditiocarbamato de chumbo $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNEt}^i\text{Pr})_2]$. [14] Encontra-se também referenciada a preparação de estruturas cristalinas de In_xS_y recorrendo ao uso de precursores unimoleculares, do tipo ditiocarbamato, $[\text{R}_2\text{MS}_2\text{CNEt}_2]$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 e C_5H_{11} ; e $\text{M}=\text{In}$ ou Ga).[17]

Nesta fase do trabalho pretendeu-se investigar a preparação de um semicondutor nanocristalino lamelar, o Bi_2S_3 , utilizando a decomposição térmica de precursores unimoleculares. A pirólise de complexos do tipo ditiocarbamatos de bismuto (III) foi apresentada por Nomura e colaboradores, [18] como sendo um processo eficaz para produção de Bi_2S_3 puro e cristalino. Na posse deste dado, dos dados apresentados no capítulo 2 e considerando todo o trabalho publicado envolvendo o uso deste tipo de complexos na preparação de estruturas nanocristalinas, [14,16] foi decidido escolher estes complexos para precursores unimoleculares a usar neste trabalho. Pretendeu-se assim estudar um método de síntese já testado na preparação de outros sistemas semicondutores, para conseguir pela primeira vez preparar um semicondutor lamelar

nanocristalino. A vantagem deste método de síntese, na preparação de estruturas de Bi₂S₃, prende-se com o facto de não serem necessários dois precursores como fontes separadas de bismuto e de enxofre. O Bi₂S₃ é obtido num único passo usando um só precursor sendo simplificado desta forma o processo de síntese.

3.2 Decomposição em fase líquida de precursores unimoleculares

Os ensaios experimentais efectuados com vista a atingir o objectivo proposto compreenderam a termólise dos precursores unimoleculares seleccionados, do tipo [Bi(S₂CNRR')₃], em fase líquida. Foi analisada a influência de vários parâmetros de síntese nas propriedades ópticas e morfológicas do semiconductor preparado. Para as decomposições térmicas que conduziram ao aparecimento de resultados considerados mais interessantes foram efectuados estudos complementares sobre a influência de alguns parâmetros nas características finais do semiconductor.

O Bi₂S₃ foi obtido por decomposição dos complexos, em fase líquida, sob atmosfera de azoto, usando solventes de elevado ponto de ebulição (Tabela 3.1). Os precursores unimoleculares usados foram os dialquilditiocarbamatos de bismuto (III) anteriormente preparados e caracterizados: [Bi(S₂CNMeⁿBu)₃], [Bi(S₂CNMeⁿHex)₃], [Bi(S₂CNEt₂)₃], [Bi(S₂CNⁿBu₂)₃], [Bi(S₂CNHⁱBu)₃] e [Bi(S₂CNMeⁿHex)₃(C₁₂H₈N₂)]. Todos os procedimentos experimentais necessários à realização deste trabalho encontram-se descritos detalhadamente no capítulo 7.

Tabela 3.1 – Solventes utilizados na decomposição dos complexos [Bi(S₂CNRR')₃] e respectivas temperaturas de ebulição à pressão atmosférica.

Solvente	TOPO ^a	<i>p</i> -xileno	4-etilpiridina	2-etoxi-etanol	etilenoglicol
T _{eb.} (°C)	150 ^b	142	168	132	198

a) - óxido de tri-octilfosfina; b) - temperatura usada

3.2.1 Decomposição térmica dos complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ em TOPO

Após pesquisa, em trabalhos publicados na área da preparação de sistemas nanocristalinos de semicondutores com estruturas simples por decomposição de complexos do tipo $[\text{M}(\text{E}_2\text{CNRR}')_x]$ (M = metal; $\text{E}=\text{S}$ ou Se) em TOPO,[19] foi decidido investigar a preparação do semiconductor lamelar nanocristalino, Bi_2S_3 , por decomposição térmica dos precursores $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ no mesmo solvente. Esta decisão teve também em consideração os resultados obtidos por termogravimetria, apresentados no capítulo anterior, que mostraram que estes complexos decompunham em Bi_2S_3 puro.

Genericamente este método consiste em promover a decomposição térmica do precursor unimolecular, na presença de TOPO.[19] Este solvente possui capacidade de coordenação à superfície dos nanocristais não permitindo o seu crescimento e o consequente aparecimento do semiconductor na forma macrocristalina. A presença de TOPO à superfície das nanopartículas conferem-lhes uma maior estabilidade, quando se dispersam em solventes orgânicos, permitindo o seu manuseamento utilizando os métodos de química de solução.[20]

Experimentalmente após preparação o material sólido é lavado com metanol para remoção do excesso de TOPO presente. Seguidamente a fase sólida é dispersa num solvente orgânico adequado. A quantidade de sólido que vai sofrer dispersão depende por um lado das dimensões das pequenas partículas, quanto mais pequenas forem as partículas mais fácil vai ser a sua dispersão, e por outro lado vai depender também da eficácia no recobrimento da superfície das nanopartículas, com o solvente TOPO. Quando as partículas não se encontram suficientemente revestidas, por moléculas do solvente, vai existir uma grande tendência para ocorrer aglomeração e consequentemente vai verificar-se um aumento do tamanho relativo das partículas, o que dificulta (ou impossibilita mesmo) a sua dispersão.[21]

3.2.1.1 Síntese e caracterização de nanocristalites de Bi_2S_3

Na Figura 3.2 encontra-se representado, de uma forma esquemática, o procedimento experimental seguido na decomposição térmica dos precursores unimoleculares, quando foi usado TOPO como solvente. Num primeiro ensaio foi usado como precursor o

$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$. Após eliminar o excesso de TOPO (por lavagem com metanol), foi usado tolueno para dispersar a fase nanocristalina. Durante este processo houve uma parte considerável da fase sólida preparada que não sofreu dispersão.

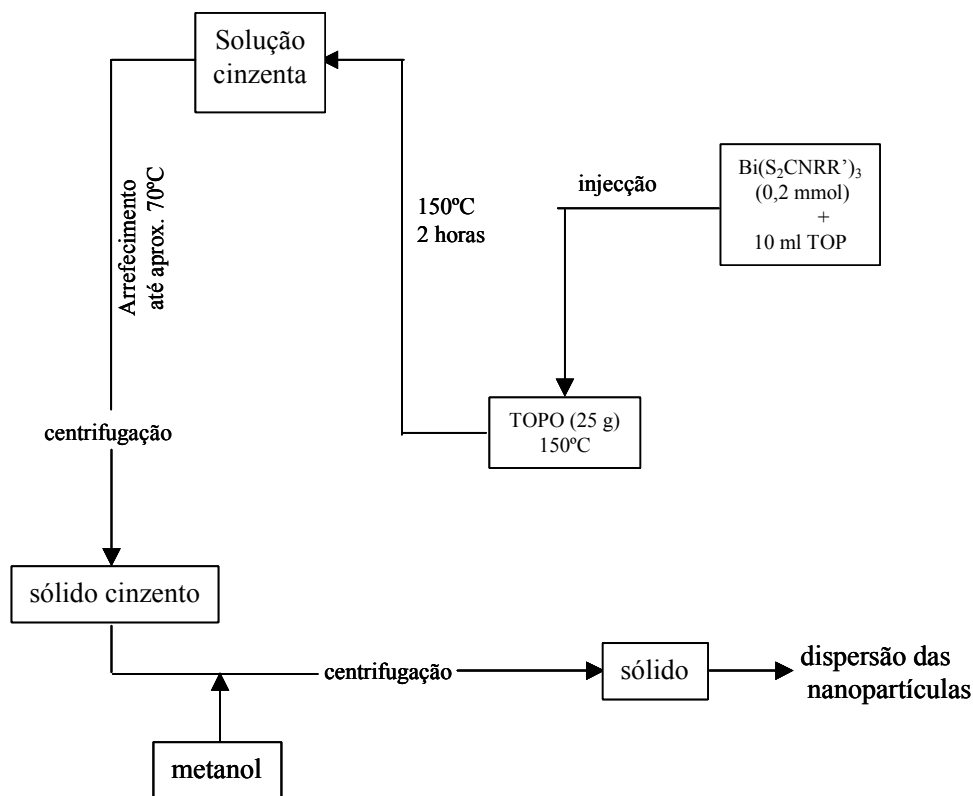


Figura 3.2 – Representação esquemática do procedimento seguido na preparação de sistemas nanocristalinos de Bi_2S_3 usando o método do TOPO.

A caracterização da fase sólida preparada foi realizada em duas fases: procedeu-se, por um lado, à análise da fase dispersa em tolueno e por outro lado analisou-se o resíduo sólido restante.

A identificação do resíduo sólido foi feita por difracção de raio X de pós (DRX). O sólido, de cor cinzenta, foi identificado como tratando-se de bismuto metálico (Figura 2 – curva a). Por análise do difractograma pode sugerir-se ainda a presença vestigial de enxofre e a ausência de Bi_2S_3 no sólido. Este resultado era inesperado pelo que se poderia colocar a hipótese da presença deste último (Bi_2S_3) não ter sido detectada por DRX, devido à pequena quantidade presente, à fraca cristalinidade ou às reduzidas dimensões apresentadas pelo semiconductor. O facto de o bismuto metálico originar um

difractograma de raio X muito intenso poderia também ter contribuído para dificultar a detecção de outras fases com um grau de cristalinidade mais reduzido.

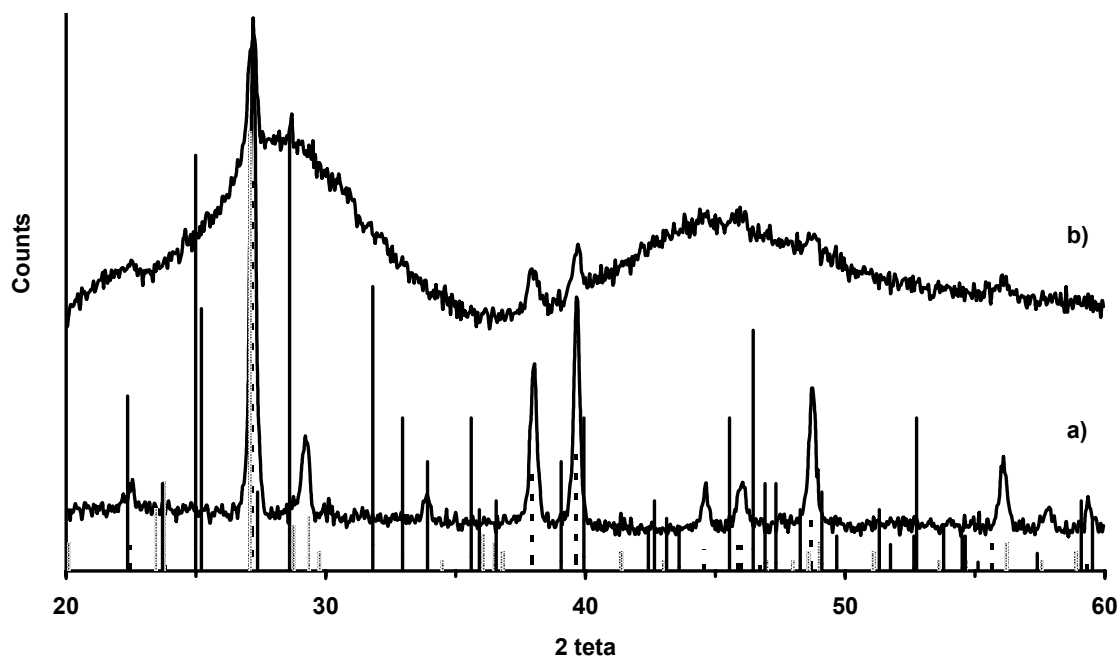


Figura 3.3 – Difractograma de raio X de pós do resíduo (curva a) e da fase dispersa em tolueno (curva b) preparados em TOPO a 150°C durante uma hora, usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$. Fichas JCPDS do Bi metálico (nº44 1246 – a ponto tracejado), do Bi_2S_3 (nº06 0333 – a ponto cheio) e do S (nº13 0141 – a ponto sombreado).

Ao analisar cuidadosamente o difractograma de raio X de pós apresentado na Figura 3.3 (curva b) verifica-se que a fase dispersa, após evaporação total do solvente, mostra também a existência de bismuto metálico. Este resultado seria esperado visto que facilmente partículas do metal de pequenas dimensões, eventualmente até revestidas com TOPO, sofreriam dispersão em tolueno. Por outro lado o aparecimento de bandas muito largas poderiam ser indicativas da presença de uma outra fase com dimensões muito reduzidas e/ou com fraca cristalinidade. Perante o conjunto de resultados obtidos até este momento poderia sugerir-se que a fase sólida era constituída maioritariamente por Bi metálico e por vestígios de S.

3.2.1.1.1 Propriedades ópticas

Com o objectivo de continuar a investigar a hipótese da existência conjunta das duas fases, Bi_2S_3 e Bi metálico, o material disperso foi caracterizado por espectroscopia de UV/vis. Por análise do espectro óptico do material disperso em tolueno (Figura 3.4) verificou-se que a curva apresenta um comportamento que poderia ser consistente com a presença de Bi_2S_3 nanocristalino. A existência de um desvio, na banda de absorção, para valores de maiores energias comparativamente ao valor do hiato óptico do Bi_2S_3 macrocristalino, $E_g = 1,3$ eV (952 nm), seria então atribuído à presença, na amostra, do semiconductor na forma nanocristalina. Por outro lado este comportamento dificilmente poderia ser explicado pela presença única do metal na amostra. Em sistemas nanocristalinos de semicondutores, desvios de natureza idêntica são associados à presença de nanopartículas exibindo efeitos de confinamento quântico, devido às pequenas dimensões que apresentam.[22,23,24]

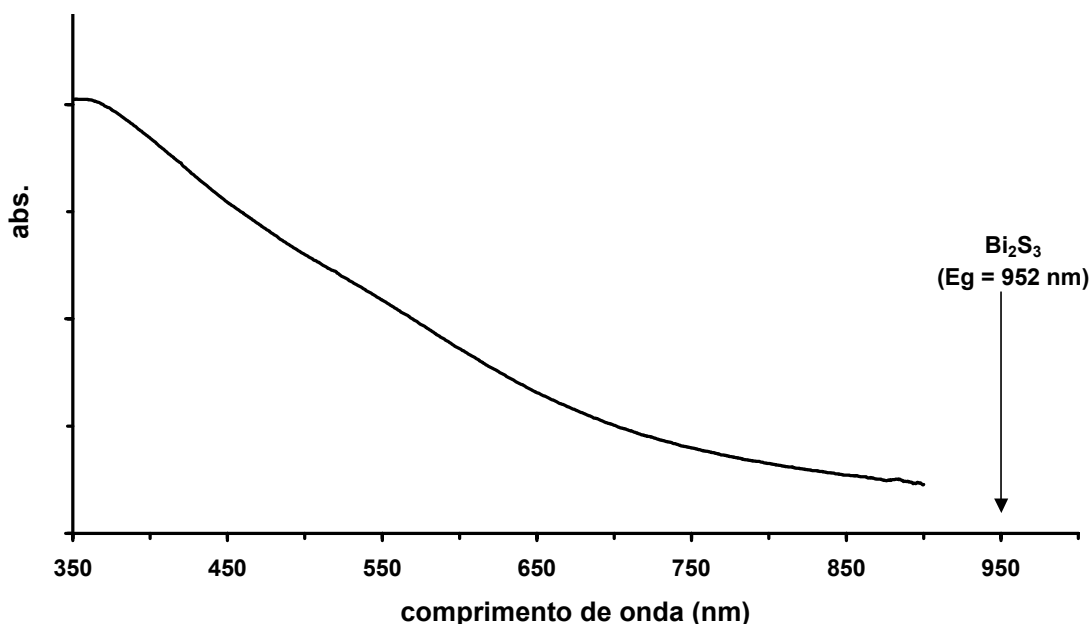


Figura 3.4 – Espectro de absorção óptica do nanomaterial disperso em tolueno, preparado em TOPO a 150°C durante uma hora, usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$.

Admitindo que o Bi_2S_3 se encontrava presente na amostra, mas possivelmente com um grau de cristalinidade reduzido, tentou-se aumentar a sua cristalinidade. Desta forma a sua presença poderia vir a ser posteriormente detectada por difracção de raio X de pós. Experimentalmente dispersou-se o nanomaterial em *p*-xileno tentando-se promover em

seguida um aumento da cristalinidade do produto, por aumento de temperatura (usou-se temperatura de refluxo durante 8 horas). O *p*-xileno foi escolhido por ser um solvente com uma temperatura de ebulição relativamente elevada e simultaneamente por se ter mostrado um bom meio para a dispersão do nanoproducto.

Os espectros ópticos do nanomaterial em *p*-xileno, antes e após ter sido refluxado, são apresentados na Figura 3.5. Verificou-se que o desvio no hiato óptico do semiconductor antes do tratamento térmico foi reduzido após refluxo (Figura 3.5—curva b). Esta redução verificou-se quer a nível de intensidade de absorvância quer a nível do comprimento de onda para o qual ocorre a banda de absorção. Para se proceder à análise destes resultados devem ser tidos em consideração dois factores. Por um lado, e como resultado do tratamento térmico em *p*-xileno, é legítimo considerar que parte do material nanodisperso tenha sofrido aglomeração e por isso mesmo depositado. Este facto confirmou-se experimentalmente quando se efectuou uma centrifugação, antes de se registar o espectro, e foi possível a recolha do material sólido depositado. Assim a diminuição da intensidade, a nível de absorvância e visto que a amostra analisada foi a mesma, poderia ser atribuída a este facto. Simultaneamente verificou-se um ligeiro desvio da banda de absorção, para valores de maiores energias. Este tipo de comportamento, em material nanocristalino semiconductor, está muitas vezes associado a uma diminuição do tamanho das partículas, podendo neste caso ser também atribuída, embora indirectamente, à ocorrência de fenómenos de aglomeração.

A fase sólida, resultante deste processo de refluxo, (obtida por centrifugação) ao ser analisada por difracção de raio X de pós, mostrou a presença de Bi_2S_3 (*bismuthinite*). Este resultado está de acordo com a hipótese que considerava a presença de nano- Bi_2S_3 após a decomposição térmica do precursor em TOPO. O baixo grau de cristalinidade e possivelmente as reduzidas dimensões foram responsáveis pela ‘ausência’ no difractograma, dos picos característicos do Bi_2S_3 na amostra sólida inicial

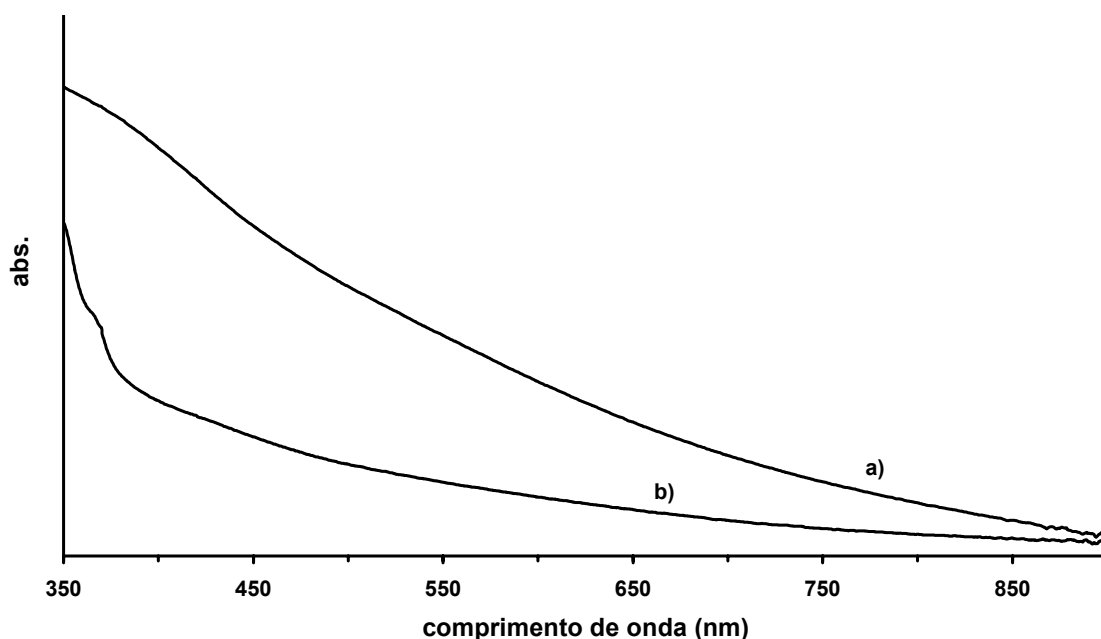


Figura 3.5 – Espectros eletrônicos das partículas nanodispersas em *p*-xileno, sintetizadas em TOPO/TOP a 150°C durante uma hora, usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ antes do refluxo (curva a) e depois do refluxo (curva b), em *p*-xileno.

Perante este novo conjunto de resultados pode dizer-se que a decomposição em fase líquida do precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em TOPO resultou no aparecimento de uma fase sólida contendo bismuto metálico e sulfureto de bismuto. Ambos os materiais sofreram, embora a escalas diferentes, dispersão em tolueno.

3.2.1.1.2 Caracterização morfológica e estrutural

A existência conjunta de Bi metálico e Bi_2S_3 , na fase sólida, foi confirmada por microscopia eletrônica de varrimento (SEM), para o resíduo sólido, e por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), para o produto nanodisperso, como se pode ver na Figura 3.6. As partículas de bismuto metálico são esféricas e hexagonais e as de Bi_2S_3 correspondem ao material com uma morfologia mais alongada. Esta atribuição foi feita tendo por base os resultados obtidos por análise de EDS e por difracção de electrões.

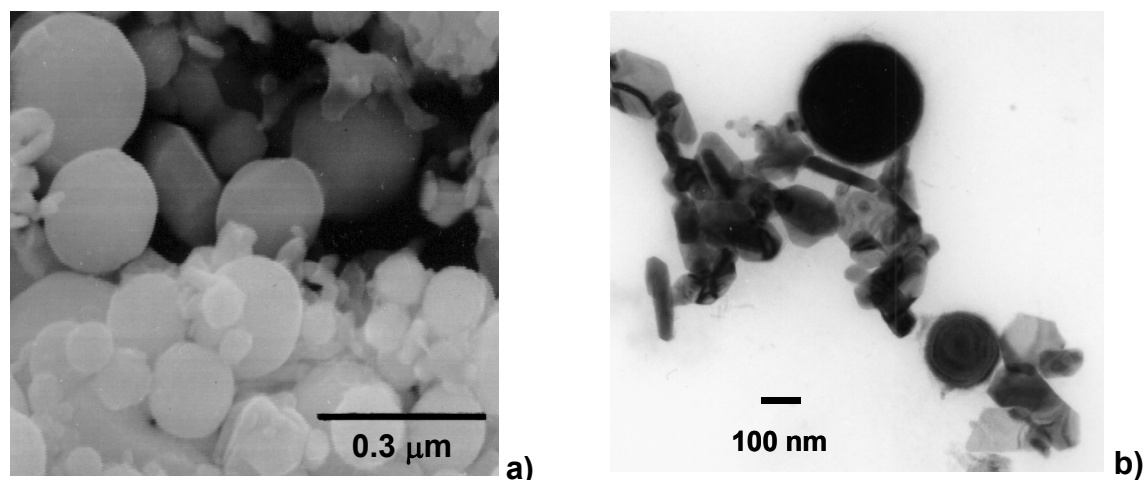


Figura 3.6 – Imagens de SEM (a) e de TEM (b) do produto obtido por decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em TOPO/TOP durante 1 hora a 150°C .

Na tentativa de compreender a razão pela qual o bismuto metálico surgiu como um dos produtos da decomposição do precursor usado, decidiu-se investigar as causas possíveis para o seu aparecimento. Assim, e como a única fonte de bismuto presente durante o processo foi o precursor então logicamente a decomposição térmica teria de ter ocorrido em circunstâncias tais que levasse à redução deste ao estado metálico. Mas para isso teria de existir, em solução, também um agente redutor. Os componentes da mistura reaccional foram TOPO, TOP e precursor. O aparecimento do Bi metálico deve por isso ter sido resultado de um processo de oxidação-redução em que o TOP, ou o TOPO, desempenharam um papel activo. Considerando numa primeira aproximação que foi o TOP o responsável por este resultado então eliminando-o do sistema dever-se-ia obter um sólido isento de bismuto metálico.

Procedeu-se à substituição, na decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$, do TOP por outro solvente, por exemplo o *p*-xileno ou 2-etoxi-etanol, onde se dissolveu o precursor. Os sólidos resultantes da decomposição térmica deste precursor, usando TOPO/*p*-xileno ou TOPO/2-etoxi-etanol, foram identificados, por DRX, como tratando-se de Bi_2S_3 puro, *bismuthinite* (Figura 3.7). O registo dos espectros ópticos, do material nanodisperso, mostrou a existência de um desvio da banda de absorção do semiconductor para valores de energia mais elevados (Figura 3.8), resultado concordante com a presença de nano- Bi_2S_3 .

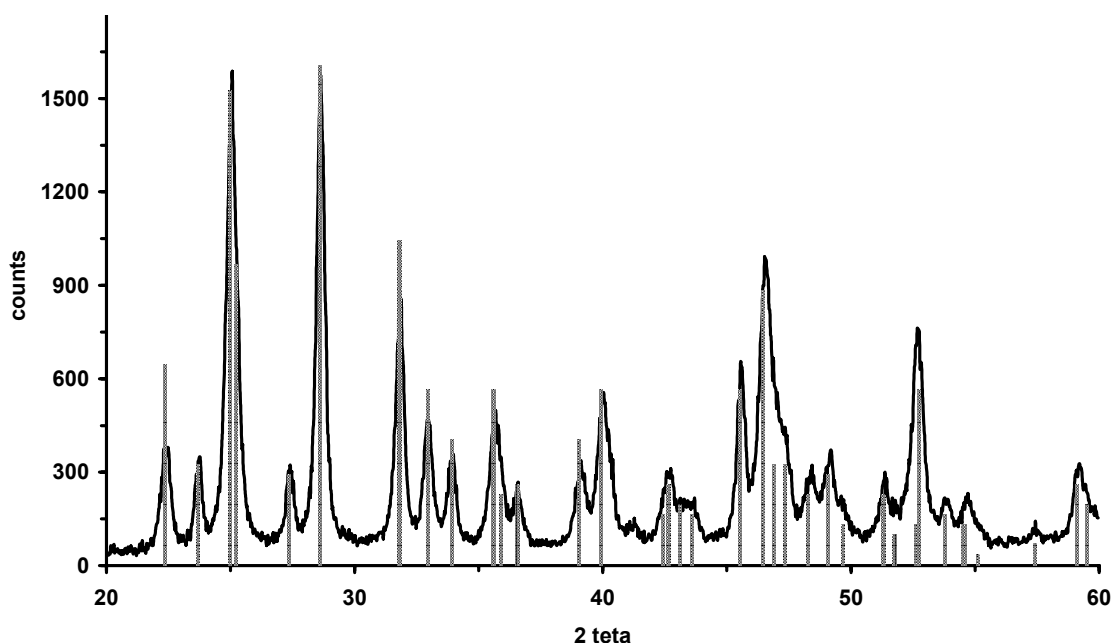


Figura 3.7 – Difractograma de raio X de pós do produto obtido por decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em TOPO/p-xileno durante 2 horas a 175°C . (as barras representam a ficha JCPDS n°06-0333 do Bi_2S_3 – *bismuthinite*).

Curiosamente os ensaios realizados com substituição parcial do TOP por 2-etoxi-etanol mostraram que, embora se tenha verificado a formação do semiconductor, ocorreu sempre em simultâneo a formação de bismuto metálico. Mesmo tendo em consideração não terem sido realizados estudos sobre o processo de redução, do Bi^{3+} a Bi^0 , perante estes resultados pode reafirmar-se que o aparecimento de bismuto metálico resultou, aquando da decomposição térmica dos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$, da presença de TOP em solução.

A substituição total do TOP, neste método de síntese, por outro solvente acarreta, por si só, algumas desvantagens. Por um lado o solvente substituto deve possuir uma temperatura de ebulição compatível com a usada na realização da decomposição. Pois se a temperatura for inferior à usada tornar-se-ia necessário proceder à sua remoção (por evaporação/condensação) durante o processo de decomposição. Por outro lado se o solvente possuir uma temperatura de ebulição superior à utilizada durante o processo de decomposição este vai encontrar-se presente na solução final podendo interferir no processo de passivação, pelo TOPO, das nanopartículas.

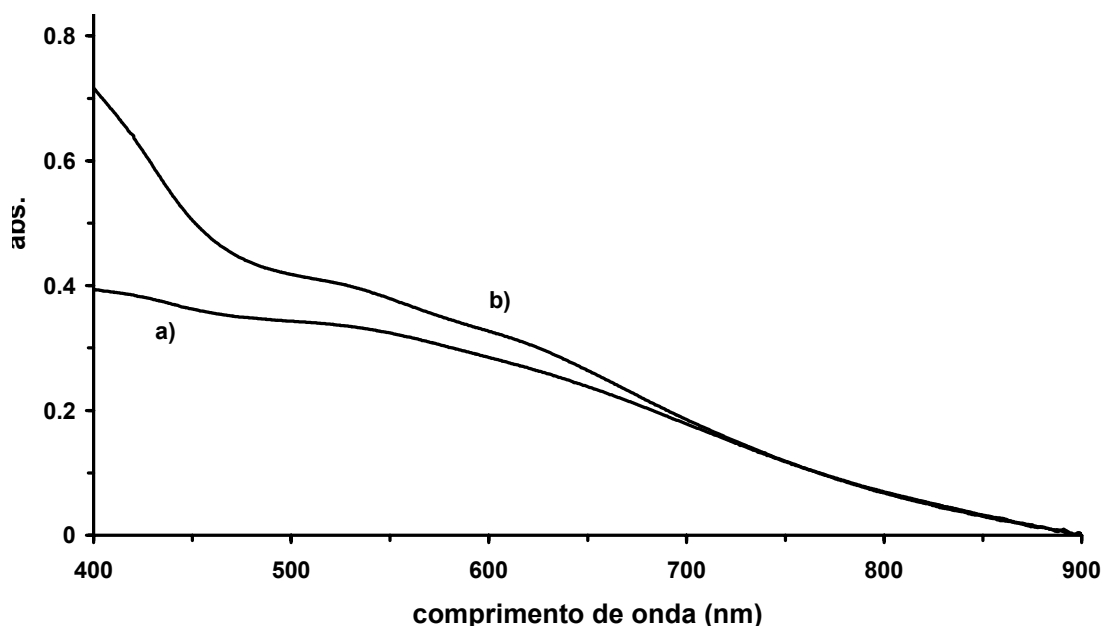


Figura 3.8 – Espectros electrónicos das partículas dispersas em tolueno, sintetizadas em TOPO/*p*-xileno (curva a) e em TOPO/2-etoxi-etanol (curva b) a 150°C durante uma hora, usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$.

Experimentalmente constatou-se que as nanopartículas de Bi_2S_3 , preparadas usando TOPO/solvente, (solvente = *p*-xileno ou 2-etoxi-etanol) eram pouco estáveis, ocorrendo deposição do semiconductor, após dispersão em tolueno, ao fim de poucas horas. Por outro lado ao comparar os espectros electrónicos apresentados na Figura 3.4 e Figura 3.8 pode relacionar-se o andamento das curvas com a presença de nanopartículas de diferentes tamanhos. Pode assim sugerir-se que neste último caso as partículas preparadas apresentam maiores dimensões, comparativamente às preparadas em TOPO/TOP, pois o desvio do hiato óptico, em comparação com o valor correspondente ao semiconductor macrocristalino, é menor.

Com o objectivo de estudar a influência dos grupos alquílicos do precursor, nas propriedades do produto final, foram realizados ensaios utilizando os outros dialquilditiocarbamatos de bismuto (III) preparados. A realização deste estudo baseou-se no facto de por vezes alterações nas cadeias alquílicas dos ligandos resultarem no aparecimento de diferentes composições da fase sólida aquando da decomposição dos precursores. Um exemplo desta situação é o caso do $[\text{Zn}(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)_2]$ que origina, por decomposição térmica, uma mistura de ZnSe e Se, no entanto quando é usado o $[\text{Zn}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_2]$ consegue-se a produção de ZnSe puro. A explicação para este

comportamento está relacionada com os diferentes mecanismos seguidos durante a decomposição dos precursores.[25]

Para o caso dos precursores de Bi_2S_3 testados, com excepção do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Oct})_3]$ que apenas foi usado nos ensaios de pirólise a seco (ver ponto 3 deste capítulo), a decomposição térmica em fase líquida, conduziu sempre ao aparecimento de sólidos com características ópticas e morfológicas idênticas às descritas para o caso do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$. Tendo em consideração este facto todos os resultados a seguir apresentados relativamente à decomposição em fase líquida de ditiocarbamatos de bismuto (III), para produção de nano- Bi_2S_3 , vão restringir-se à utilização do precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$, salvo se se tiverem verificado diferenças significativas nos resultados.

Perante todos os resultados até aqui apresentados, referentes ao uso do TOPO/TOP na decomposição dos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$, pode concluir-se que este não é o método mais indicado para a preparação de nanocristais de Bi_2S_3 puros. O uso do TOPO como solvente no processo de decomposição resultou no aparecimento, de uma fase sólida contendo nano- Bi_2S_3 juntamente com Bi metálico.

3.2.2 Decomposição térmica de $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ em *p*-xileno

Perante os resultados, de certa forma pouco satisfatórios, obtidos com o uso de TOPO como solvente na decomposição dos precursores unimoleculares, $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$, decidiu-se recorrer a outros solventes para preparar Bi_2S_3 puro e nanocristalino.

3.2.2.1 Síntese e caracterização das nanocristalites de Bi_2S_3

A decomposição dos complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$, foi realizada à temperatura de ebulição da solução de *p*-xileno, aproximadamente 142°C . Após arrefecimento da mistura foi feita uma separação, por centrifugação, do material sólido e da solução sobrenadante. Foi registado o espectro óptico desta solução, resultante da decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$, e verificou-se corresponder ao espectro do próprio precursor. Este resultado, juntamente com a forte coloração amarela desta solução, sugeriram que grande parte do precursor não tinha sofrido decomposição. A confirmação deste facto foi

feita através da identificação, por espectroscopia de infra-vermelho, do sólido amarelo recolhido após evaporação total do solvente.

O sólido resultante da decomposição do [Bi(S₂CNMeⁿHex)₃] em *p*-xileno, foi identificado por DRX como tratando-se de Bi₂S₃ puro (*bismuthinite*). Todas as tentativas com o objectivo de dispersar este sólido em solventes orgânicos fracassaram. Com vista a tentar inverter esta situação foram realizados alguns ensaios em que se alteraram algumas das condições experimentais, nomeadamente a temperatura e o tempo de reacção, mas os resultados foram sempre idênticos. Estes resultados indicam por isso que o *p*-xileno não é um bom solvente na obtenção de Bi₂S₃ nanocristalino pelo método da termólise em fase líquida.

3.2.2.1.1 Caracterização morfológica e estrutural

O estudo morfológico das partículas de Bi₂S₃, obtidas por tratamento de [Bi(S₂CNMenHex)₃] em *p*-xileno, foi realizado por SEM. As imagens recolhidas mostram partículas de Bi₂S₃ de dimensões sub-micrométricas (Figura 3.9). O aparecimento unicamente de partículas nesta gama de tamanhos pode ser explicado pelo facto de as partículas primárias de Bi₂S₃, logo após nucleação, não terem a superfície protegida. A ausência de agentes protectores à superfície do Bi₂S₃ (visto o solvente não ter poder de coordenação), facilitou o seu crescimento e conseqüente aparecimento de partículas de maiores dimensões.

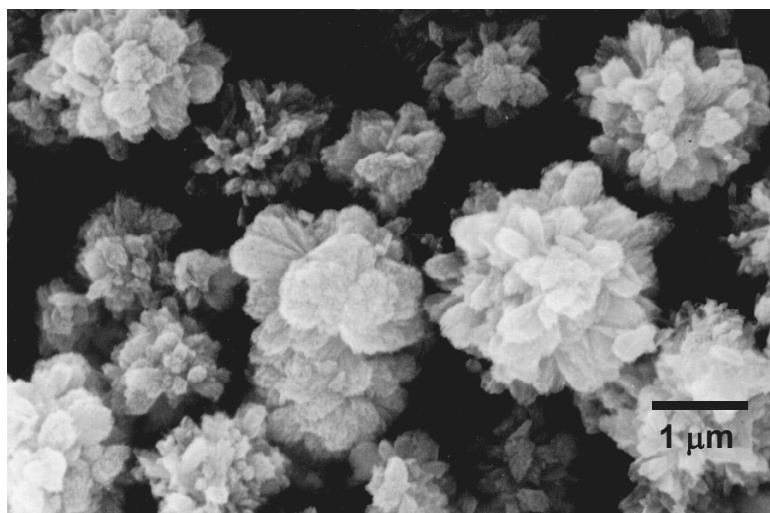


Figura 3.9 – Imagem de SEM do produto obtido por decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em *p*-xileno durante 2 horas a 142°C .

Como conclusão, a utilização de *p*-xileno como solvente, na decomposição em fase líquida dos precursores do tipo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$, resultou no aparecimento exclusivo de partículas de Bi_2S_3 sub-micrométricas.

3.2.3 Decomposição térmica de $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ em 4-etilpiridina

A 4-etilpiridina mostrou-se como um solvente alternativo para a decomposição térmica de precursores unimoleculares. A selecção deste solvente baseou-se no facto de em alguns sistemas ser descrita uma boa estabilidade dos nanocristais por coordenação de moléculas deste solvente à superfície dos mesmos.[26]

3.2.3.1 Síntese e caracterização das nanocristalites de Bi_2S_3

A decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ decorreu a uma temperatura de aproximadamente 168°C (refluxo da solução) sob nitrogénio. O produto castanho escuro obtido foi identificado por DRX como sendo Bi_2S_3 puro, *bismuthinite*.

3.2.3.1.1 Propriedades ópticas

O material nanocristalino, obtido por decomposição em 4-etilpiridina, sofreu dispersão em diclorometano e foi usado sob esta forma para estudar as propriedades ópticas do semicondutor Bi_2S_3 . Verificou-se a existência de um desvio, para a região do azul, da banda de absorção do semicondutor (Figura 3.10). Foi determinado o hiato óptico para estes nanocristais, usando o método de transição directa (ver apêndice A), tendo sido encontrado o valor de 1,55 eV. Este valor encontra-se desviado, para valores de energias mais elevados, quando comparado com o hiato óptico do semicondutor macrocristalino ($E_g = 1,3$ eV). Este comportamento está associado ao facto de pelo menos uma das dimensões das partículas de Bi_2S_3 se situar no regime de tamanhos para o qual são esperados efeitos de confinamento quântico.[27]

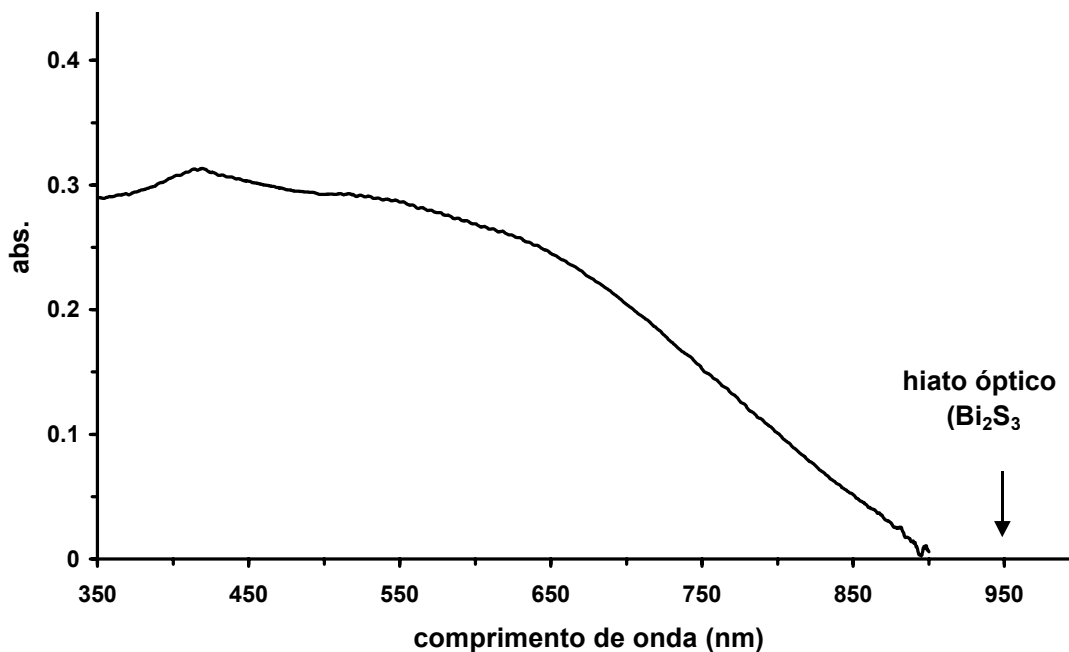


Figura 3.10 – Espectro óptico das nanopartículas dispersas em diclorometano, obtidas por decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em 4-etilpiridina durante 2 horas à temperatura de refluxo.

3.2.3.1.2 Caracterização morfológica e estrutural

A morfologia da fase sólida obtida foi analisada por SEM (Figura 3.11). Verificou-se a presença de partículas de Bi_2S_3 com uma geometria predominantemente do tipo placa – lamelar. Por TEM foi possível confirmar a existência do mesmo tipo de morfologia para

as nanopartículas de Bi_2S_3 após dispersão em diclorometano, (Figura 3.12). A confirmação da identidade das partículas analisadas por SEM e TEM foi feita recorrendo a EDS.

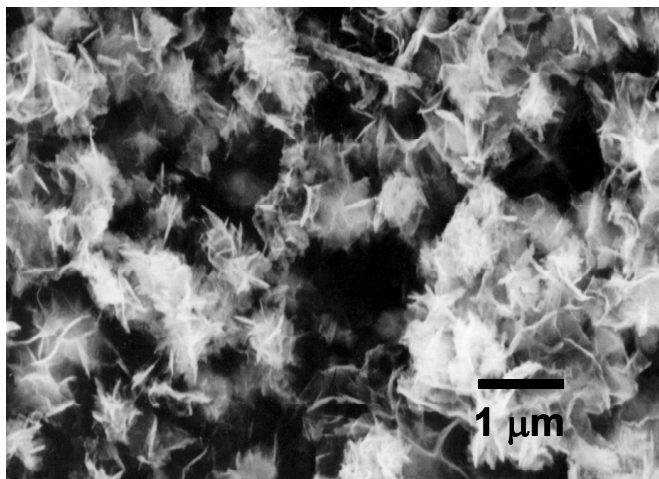


Figura 3.11 – Imagem de SEM do produto obtido por decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em 4-etilpiridina durante 2 horas à temperatura de refluxo.

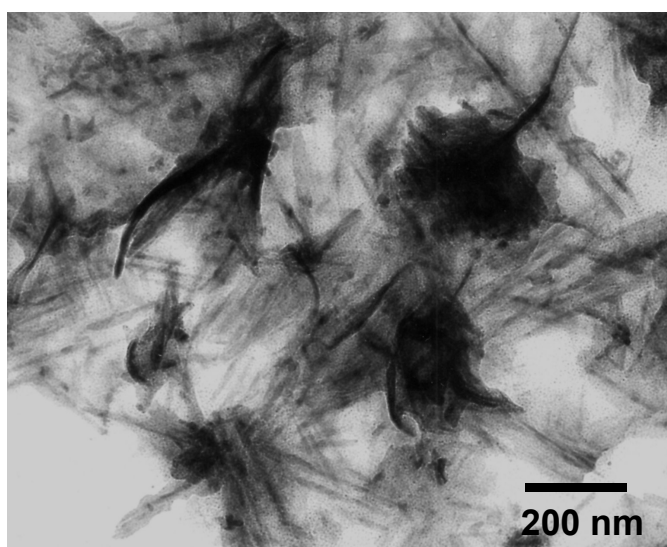


Figura 3.12 – Imagem de TEM dos nanocristais obtidos por decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em 4-etilpiridina durante 2 horas à temperatura de refluxo.

Pode concluir-se que o uso do solvente 4-etilpiridina resultou, aquando da decomposição dos precursores $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$, na formação de Bi_2S_3 puro e nanocristalino. O semiconductor nanocristalino quando preparado nas condições usadas apresentou um hiato óptico de 1,55 eV. A diferença deste valor relativamente ao apresentado pelo

semicondutor macrocristalino foi atribuído à existência de efeitos de confinamento quântico devido às pequenas dimensões das nanocristalites.

3.2.4 Decomposição térmica de [Bi(S₂CNRR')₃] em 2-etoxi-etanol

Outro solvente que foi usado na preparação de sistemas nanocristalinos de Bi₂S₃ por decomposição em fase líquida dos precursores do tipo dialquilditiocarbamato de bismuto (III) foi o 2-etoxi-etanol.

3.2.4.1 Síntese e caracterização das nanocristalites de Bi₂S₃

A decomposição térmica, em 2-etoxi-etanol, do precursor [Bi(S₂CNMeⁿHex)₃] decorreu durante 2 horas à temperatura de refluxo da solução. A fase sólida formada, de cor castanha, foi identificada por DRX como sendo Bi₂S₃ puro, *bismuthinite*. Foi identificada, por FTIR e UV/vis, a presença de vestígios de precursor na fase sólida final. No entanto estes vestígios foram facilmente eliminados por lavagem do sólido com *n*-hexano. O *n*-hexano mostrou ser um bom solvente para o precursor e simultaneamente um meio onde o nanomaterial não sofria dispersão. Para este processo de lavagem, o tolueno apresentou-se como um solvente de uso alternativo. Observou-se contudo uma perda, por dispersão simultânea, de algum material nanocristalino quando foi usado este solvente para eliminação do precursor da fase sólida formada. Este facto determinou que apenas o *n*-hexano fosse usado na eliminação, da fase sólida formada, de traços do precursor. A análise por FTIR do resíduo castanho (após devidamente lavado com *n*-hexano) não permitiu identificar qualquer banda orgânica pelo que se pôde concluir que o semicondutor se apresentava sem qualquer tipo de protecção orgânica (solvente ou fragmentos de precursor) à superfície, pelo menos em quantidade detectável por esta técnica instrumental.

Ao tratar o resíduo sólido, com diclorometano conseguiu-se obter uma suspensão coloidal com coloração acastanhada. Quando se usou uma quantidade de diclorometano consideravelmente elevada, verificou-se que, quer procedendo à dispersão numa só etapa ou em várias etapas, praticamente todo o material sofria dispersão. Este facto permitiu concluir que, na fase sólida formada, existia uma percentagem bastante elevada de nano-Bi₂S₃.

Quando dispersas em diclorometano as nano- Bi_2S_3 permaneceram estáveis durante semanas ou mesmo meses, dependendo da concentração da dispersão. No entanto foi visível, ao fim de um certo tempo e para dispersões muito concentradas, uma gradual e muito lenta deposição do semiconductor.

3.2.4.1.1 Propriedades ópticas

Na Figura 3.13 são apresentados os espectros electrónicos do precursor (curva a) e das soluções, de *n*-hexano (curva b) e de tolueno (curva c), provenientes das lavagens do material sólido. Tal como mencionado anteriormente, ao comparar o espectro da solução de *n*-hexano com a de tolueno verifica-se para este ultimo um andamento da curva indicativo da existência conjunta de precursor (banda a 360 nm) e de nano- Bi_2S_3 em solução.

O espectro óptico (Figura 3.13-d) das nanopartículas de Bi_2S_3 , dispersas em diclorometano, mostra claramente a existência de um desvio, na banda de absorção, para valores de maiores energia, quando comparado com o hiato óptico do sólido macrocristalino. O valor calculado, pelo método de transição directa, do hiato óptico para as nanocristalites de Bi_2S_3 foi de 2,44 eV, valor que confirma o grande desvio em relação ao valor de 1,3 eV, referente ao semiconductor macrocristalino. Este desvio foi atribuído à existência de efeitos de confinamento quântico nas nanopartículas do semiconductor. Tal fenómeno encontra-se associado ao valor reduzido de pelo menos uma das dimensões das nanopartículas de Bi_2S_3 .

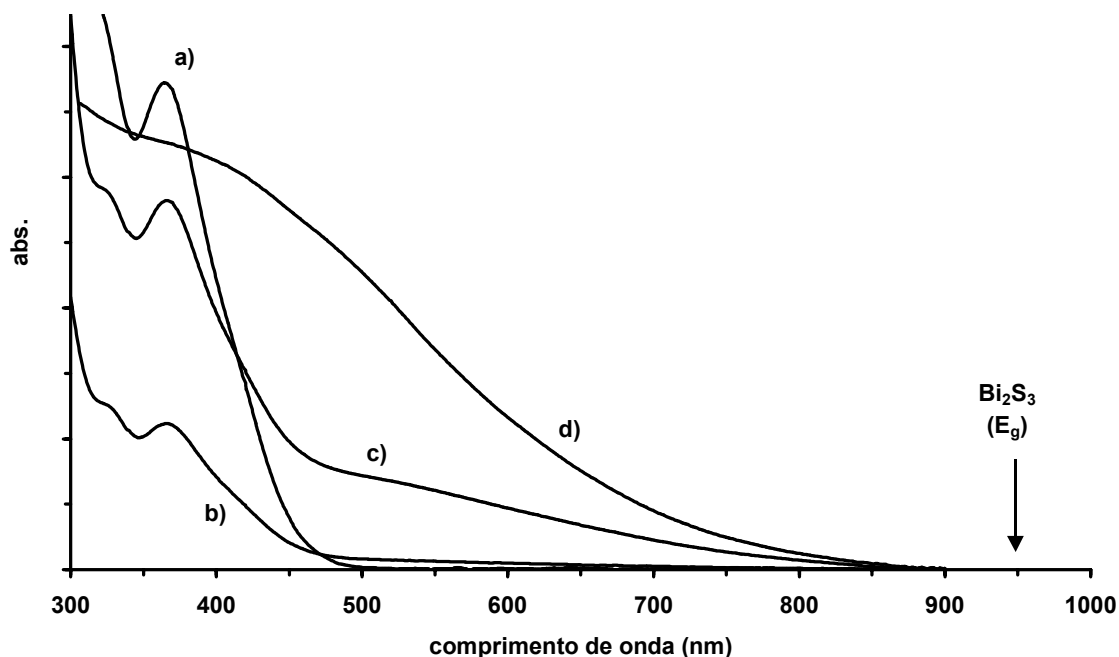


Figura 3.13 – Espectros eletrônicos do precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em diclorometano (curva a), das nanocristalites de Bi_2S_3 sintetizadas usando como precursor o $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3$ em 2-etoxi-etanol a 132°C durante 2 horas, tratadas com: *n*-hexano (curva b), tolueno (curva c) e diclorometano após lavagem prévia com *n*-hexano (curva d).

3.2.4.1.2 Caracterização morfológica e estrutural

A morfologia da fase sólida foi estudada por microscopia electrónica (SEM e TEM) tendo-se verificado que as partículas analisadas se apresentavam como pequenas fibras. O facto de grande parte do material sólido formado apresentar dimensões bastante reduzidas foi confirmado recorrendo a SEM (Figura 3.14). Recorrendo a TEM foi analisada a morfologia do sistema nanocristalino, após dispersão em diclorometano. O fraco contraste da imagem de TEM (Figura 3.15) sugere que a amostra consiste em fibras de Bi_2S_3 muito finas (pouco espessas). Como reportado por outros, [27,28,29,30], para semicondutores lamelares coloidais, é razoável sugerir que a estrutura do tipo lamelar é composta por camadas (placas) sobrepostas do semiconductor.

Por medição directa, das imagens de TEM, foi encontrado o valor médio de 6 nm para a secção transversal (L_y) das nanopartículas de Bi_2S_3 . Este valor mostra que as nanopartículas de Bi_2S_3 (fibras) apresentam pelo menos uma dimensão linear (secção transversal) para a qual são esperados efeitos de confinamento quântico.

Estes resultados estão de acordo com a observação de efeitos quânticos mesmo para nanopartículas, como é o caso das nano- Bi_2S_3 aqui descritas, em que pelo menos uma das dimensões lineares (por exemplo comprimento) é superior ao regime para o qual são esperados tais efeitos (dimensão inferior ao raio de Bohr do excitão). Uma conclusão idêntica poderá ser tirada ao analisar os resultados, semelhantes aos aqui apresentados, publicados por Variano e colaboradores, para nano- Bi_2S_3 com morfologia tipo disco, preparadas em microemulsões e para as quais foi aplicado o modelo da partícula numa caixa, para sistemas anisotrópicos.[11]

Comparativamente aos nanocristais de outros materiais (semicondutores dos grupos 12/16) para os quais os efeitos de confinamento quântico ocorrem segundo o modelo de confinamento da partícula numa caixa, (confinamento segundo as 3 dimensões) proposto por Brus, [31] os transportadores de carga em nanoestruturas anisotrópicas lamelares podem estar confinados a estruturas quânticas definidas por uma ou duas dimensões lineares.[11,27]

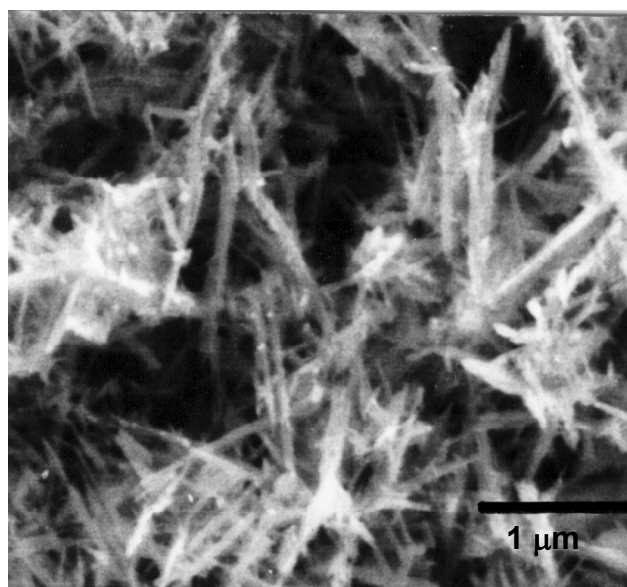


Figura 3.14 – Imagem de SEM do produto obtido por decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em 2-etoxi-etanol durante 2 horas à temperatura de 132°C .

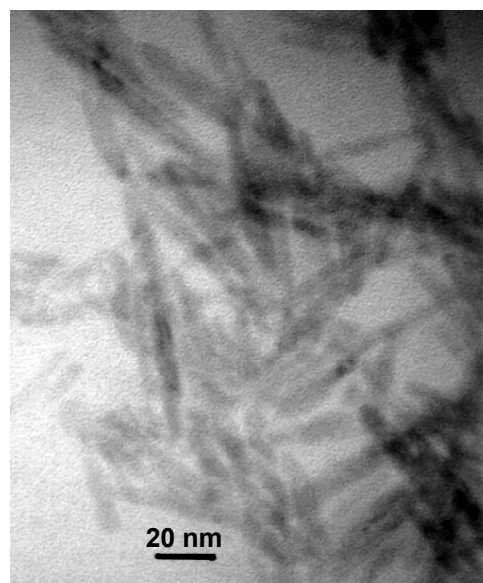


Figura 3.15 – Imagem de TEM dos nanocristais de Bi_2S_3 preparados por termólise do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em 2-etoxi-etanol a 132°C durante 2 horas.

A análise por EDS, realizada sobre uma amostra de nanocristalites de Bi_2S_3 colocada sobre um suporte de alumínio, (Figura 3.16-a) permitiu confirmar a presença exclusiva de S e Bi. O difractograma, resultante da realização de difracção de electrões (Figura 3.16-b) sobre uma amostra destas partículas, confirmou a sua cristalinidade, tendo sido possível indexar correctamente os parâmetros correspondentes à fase *bismuthinite*, (Tabela 3.2).

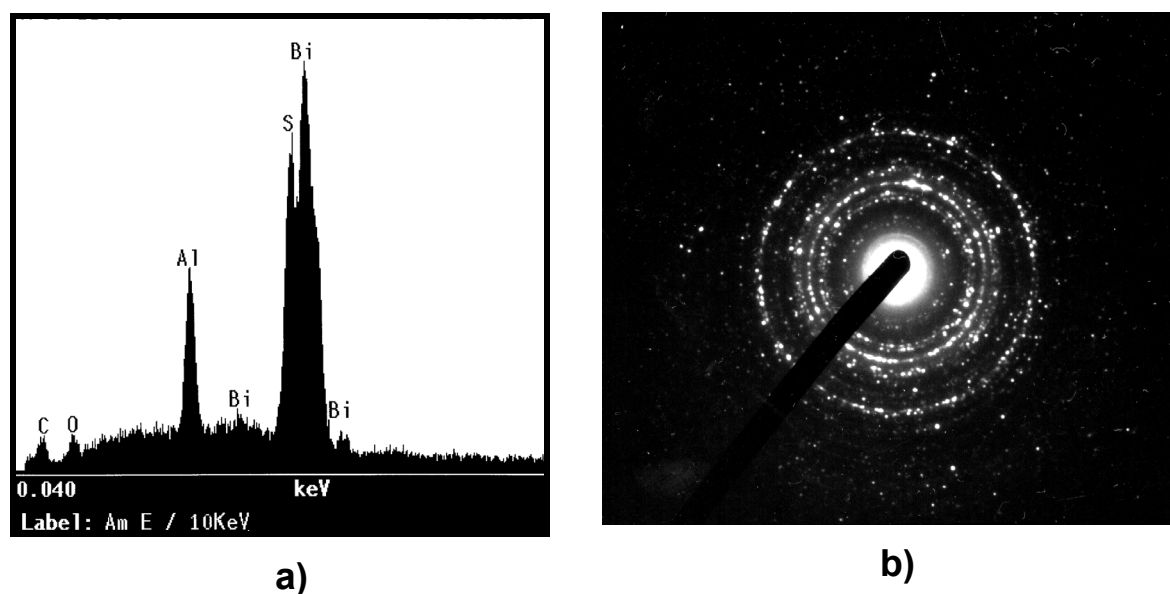


Figura 3.16 – Resultado da análise por EDS (a) e difractograma de difracção de electrões (b) do nanomaterial obtido por decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em 2-etoxi-etanol durante 2 horas a 132°C .

Tabela 3.2 – Indexação dos parâmetros de DRX e de difracção de electrões para as nanopartículas de Bi_2S_3 .

$d(\text{Å})_{\text{de}}$	$d(\text{Å})_{\text{DRX}}$	$d(\text{Å})^1$	hkl	$d(\text{Å})_{\text{de}}$	$d(\text{Å})_{\text{DRX}}$	$d(\text{Å})^1$	hkl
—	3,936	3,970	220	2,672	2,636	2,641	311
3,600	3,547	3,560	111	2,443	—	2,456	231
3,109	3,111	3,118	230	—	2,300	2,304	041
2,443	—	2,456	231	2,250	2,248	2,256	141
—	2,798	2,811	221	—	1,989	1,990	002
—	2,713	2,716	301	1,954	—	1,953	431

¹ - ficha JCPDS nº06-0333

Considerando o valor do hiato óptico encontrado, 2,44 eV, para as nanopartículas de Bi_2S_3 preparadas em 2-etoxi-etanol, e a dimensão lateral (L_y) obtida por medição directa nas imagens de TEM, 60 Å, foi possível estimar o valor da espessura (L_x) das nanopartículas. Usando o método proposto por Variano e colaboradores para sistemas com crescimento anisotrópico foi encontrado, para este caso, o valor de 8,85 Å (ver apêndice B).[11]

Perante este resultado pode concluir-se que na realidade as partículas de Bi_2S_3 não são perfeitamente cilíndricas (Figura 3.17) pois se fosse esse o caso as duas menores dimensões (L_x e L_y) seriam iguais. Se for assumido que o crescimento neste sistema ocorre segundo o eixo c , a dimensão mais pequena da célula unitária, [32] ($a=11,149$, $b=11,304$ e $c=3,981$), [33] (a que correspondem 4 moléculas), [32] poder-se-á dizer que na formação da base das fibras de Bi_2S_3 , considerando que elas depositam paralelamente ao suporte (grelha de carbono), intervêm aproximadamente 20 moléculas (5 células unitárias).

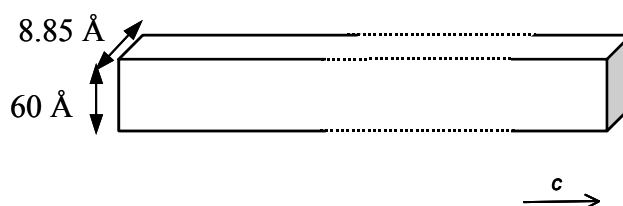


Figura 3.17 – Representação esquemática de uma nanopartícula de Bi_2S_3 .

3.2.4.1.3 Influência dos parâmetros experimentais

A distribuição do tamanho das partículas e o grau de cristalinidade do semiconductor nanocristalino obtido por decomposição térmica em fase líquida do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$, encontram-se directamente relacionadas com as condições experimentais utilizadas. Com o objectivo de estudar o efeito da temperatura nas propriedades finais do semiconductor nanocristalino foram realizados ensaios de decomposição a 132°C, 100°C e à temperatura ambiente.

A simples agitação de uma solução de $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em 2-etoxi-etanol durante uma semana, à temperatura ambiente resultou na formação de um sólido castanho

identificado por DRX como sendo Bi_2S_3 . As desvantagens evidentes da preparação deste semicondutor nestas condições são o tempo necessário para a sua obtenção do semicondutor e o facto de os pós de Bi_2S_3 preparados apresentarem um grau de cristalinidade muito reduzido. A baixa temperatura utilizada é ainda responsável pelas reduzidas dimensões apresentadas por estas partículas.

Os espectros ópticos das nanopartículas de Bi_2S_3 , dispersas em diclorometano, preparadas às diferentes temperaturas: ambiente, 100 e 132°C, são apresentados na Figura 3.18. Com o aumento da temperatura verificou-se claramente um desvio no hiato óptico para valores da maiores comprimentos de onda. Este comportamento está de acordo com um aumento do tamanho das partículas com o aumento da temperatura, sugerindo um processo de crescimento resultante da redução da energia total de superfície (*Ostwald ripening*).

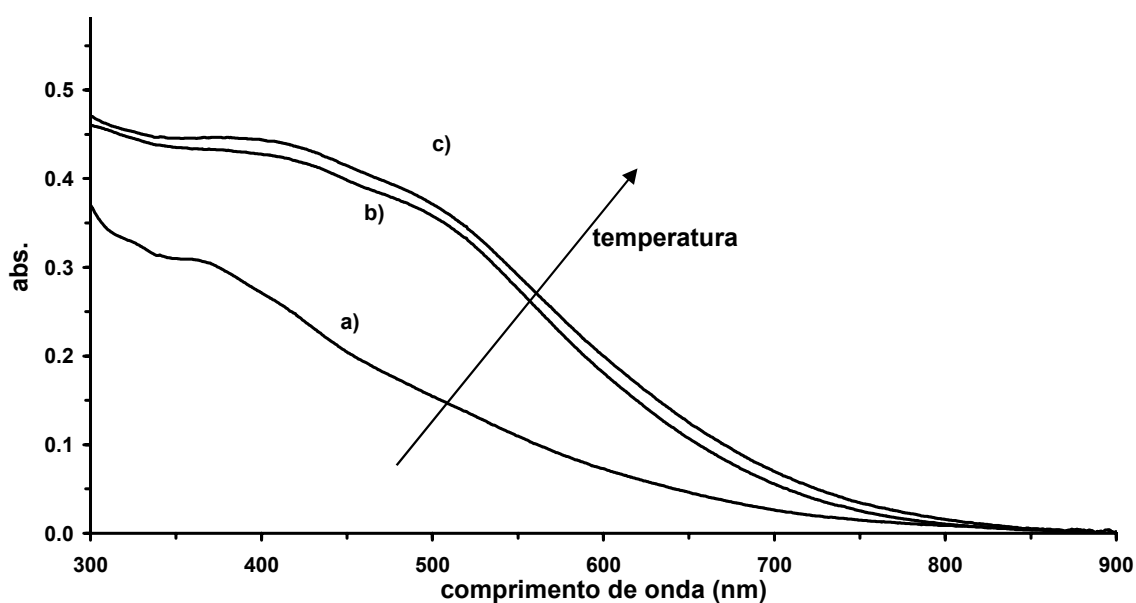


Figura 3.18 – Espectros eletrônicos dos nanocristais, dispersos em diclorometano, sintetizados por decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em 2-etoxi-etanol: à temperatura ambiente durante uma semana (curva a), a 100°C (curva b) e a 132°C (curva c) durante 2 horas.

Tal como seria de esperar um aumento da temperatura de decomposição resultou num aumento da cristalinidade apresentada pelo sólido. Este resultado foi confirmado por TEM (*dark field*) e por difracção de electrões.

O tempo durante o qual decorre o processo de decomposição do precursor tem influência directa, por um lado na quantidade de precursor que sofre termólise e por outro lado pode ser determinante na distribuição de tamanhos das nanocristalites. Geralmente um aumento do tempo de reacção resulta numa mais estreita distribuição de tamanhos das partículas. Este tipo de influência foi também confirmada experimentalmente através da realização de um ensaio a uma temperatura fixa.

O ensaio decorreu à temperatura de 132°C usando o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ e o 2-etoxi-etanol como precursor e solvente respectivamente. Embora de uma forma qualitativa foi possível visualizar a diminuição da quantidade de precursor presente em solução com o tempo de reacção. A quantidade de cristais de precursor que surgiu, por simples arrefecimento, quando se retirou uma alíquota, da solução reaccional, ao fim de uma hora foi superior à presente ao fim de duas e de quatro horas de reacção. Embora visível este efeito não permite nunca, independentemente do tempo, e por razões de natureza termodinâmica, assistir a uma decomposição de todo o precursor. Associada a esta variação pôde constatar-se, por espectroscopia de UV/vis, um aumento no tamanho das nano- Bi_2S_3 com o aumento do tempo de reacção (Figura 3.19). Para valores de tempo de reacção bastante elevados constatou-se que o tamanho das partículas se manteve praticamente constante.

A variação observada no comprimento de onda correspondente à banda de absorção para as nanocristalites preparadas para diferentes tempos reflectiu a contribuição de partículas com diferentes tamanhos. Com o aumento do tempo (até 2 horas para uma temperatura de 132°C) este efeito foi consideravelmente suave devido à ocorrência de uma gradual uniformização dos tamanhos. Quando o tempo de reacção excedeu este valor, por exemplo para 4 horas, verificou-se um aumento significativo no tamanho das partículas presentes. Estes efeitos podem ser quantificados, embora de uma forma indirecta, pelos valores dos hiatos ópticos correspondentes. Estes valores variaram de 2,02 a 1,93 eV para tempos de 2 e 4 horas respectivamente.

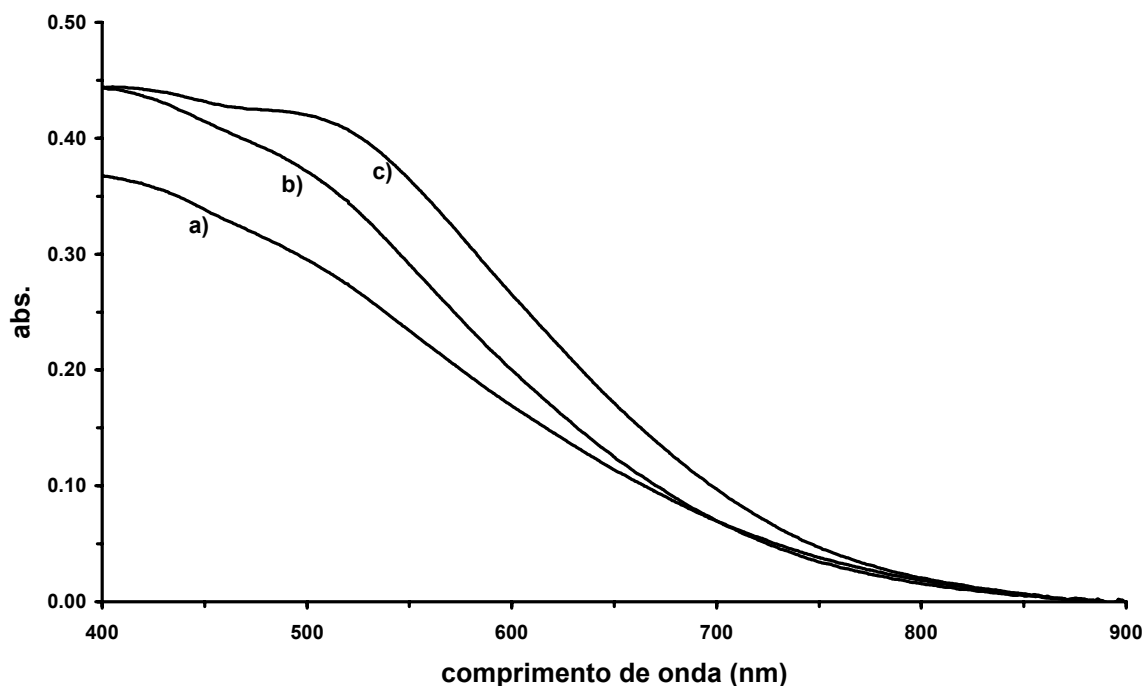


Figura 3.19 – Espectros eletrônicos de nanocristalites de Bi_2S_3 dispersas em diclorometano, sintetizadas usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em 2-etoxi-etanol a 132°C , durante 1 hora (curva a), 2 horas (curva b) e 4 horas (curva c).

Os solventes que melhor dispersaram o semicondutor nanocristalino foram o diclorometano, a acetona e a piridina. Após recurso a ultra-sons a DMF e o acetonitrilo mostraram também serem bons meios de dispersão para estas nanopartículas. Curiosamente os espectros ópticos das nanopartículas, quando dispersas em diclorometano, inicialmente e após ocorrer evaporação total do solvente seguida de nova dispersão (sem no entanto ter sido feita qualquer centrifugação), mostram apenas um ligeiro desvio da banda de absorção de 1,76 para 1,75 eV respectivamente. Com base neste facto pode dizer-se que é possível manter os nanocristais de Bi_2S_3 sob a forma sólida ou como dispersão, e proceder à sua dispersão/redispersão sempre que necessário, sem que as suas propriedades ópticas sejam significativamente alteradas. Este resultado é bastante interessante e deve ser considerado quando se pretender a utilização futura deste sistema na preparação de nanomateriais à base de Bi_2S_3 nanocristalino.

Como conclusão pode dizer-se que o uso de 2-etoxi-etanol como solvente, na decomposição térmica dos dialquilditiocarbamatos de bismuto (III) resultou no aparecimento de uma quantidade elevada de nano- Bi_2S_3 .

3.2.5 Decomposição térmica de $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ em etilenoglicol

A decomposição em fase líquida, dos dialquilditiocarbamatos de bismuto (III), foi também estudada em etilenoglicol, (temperatura de ebulição = 198°C). Os resultados obtidos para o uso deste sistema foram, sempre que possível, comparados com os obtidos para o caso do uso do 2-etoxi-etanol. Para o caso do etilenoglicol são apresentados resultados referentes ao uso do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ e do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$.

3.2.5.1 Síntese e caracterização das nanocristalites de Bi_2S_3

O etilenoglicol é, de entre todos os solventes usados neste trabalho, o que apresenta uma temperatura de ebulição mais elevada permitindo por isso um estudo mais alargado da dependência de algumas das propriedades dos nanocristais com a temperatura. O uso de etilenoglicol como solvente no processo de decomposição dos ditiocarbamatos de bismuto (III) resultou na formação exclusiva de Bi_2S_3 puro e cristalino (*bismuthinite*).

3.2.5.1.1 Propriedades ópticas

A temperatura é um dos factores responsável pelo aparecimento de nanoestruturas com diferentes distribuições de tamanho de partículas e consequentemente com propriedades ópticas diferentes. Os espectros electrónicos das nanocristalites de Bi_2S_3 , preparadas em etilenoglicol a 132 e 198°C , são apresentados na Figura 3.20.

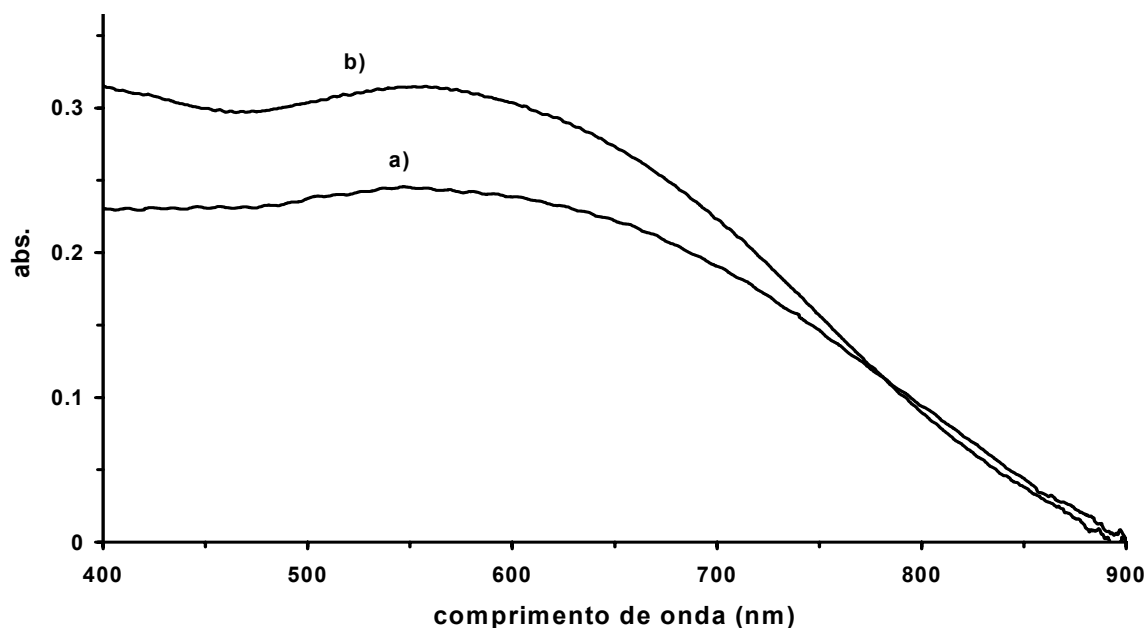


Figura 3.20 – Espectros eletrônicos dos nanocristais de Bi_2S_3 , dispersos em diclorometano, preparados usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ durante 2 horas em etilenoglicol a 198°C (a) e a 132°C (b).

Nos dois casos assiste-se a um desvio da banda de absorção relativamente ao semicondutor macrocristalino sendo esse desvio ligeiramente superior para o caso da temperatura de 132°C . Este resultado encontra-se de acordo com estudos que mencionam o facto de a uma temperatura mais elevada estar geralmente associado um aumento na distribuição e no tamanho médio das partículas e consequentemente uma diminuição no desvio verificado para o hiato óptico.[34,35]

Ao determinar o hiato óptico correspondente a cada uma das duas amostras, pelo método das transições directas, encontraram-se valores de 1,57 eV para as nanopartículas preparadas a 132°C e de 1,53 eV para a amostra preparada a 198°C . Esta diferença, e visto que todas as outras condições experimentais foram mantidas constantes, foi atribuída ao facto de terem sido usadas diferentes temperaturas o que originou o aparecimento de partículas com diferentes tamanhos médios.

Os espectros apresentados na Figura 3.21 mostram o comportamento óptico das nanocristalites de Bi_2S_3 preparadas usando o mesmo precursor, $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$, e a mesma temperatura mas dois meios diferentes para a decomposição, 2-etoxi-etanol (curva a) e etilenoglicol (curva b). Os hiatos ópticos, para os dois casos apresentam

desvios diferentes em relação ao hiato do semiconductor macrocristalino. Para os nanocristais preparados em 2-etoxi-etanol foi encontrado o valor de $E_g=2,2$ eV, e para os preparados em etilenoglicol o de $E_g=1,57$ eV. A diferença entre estes dois valores reflecte a influência que o solvente tem no processo de decomposição do precursor e formação das nanopartículas. Para a amostra preparada em etilenoglicol o tamanho médio das partículas parece ser substancialmente superior, visto o desvio do hiato óptico ser inferior, comparativamente ao caso do uso do 2-etoxi-etanol.

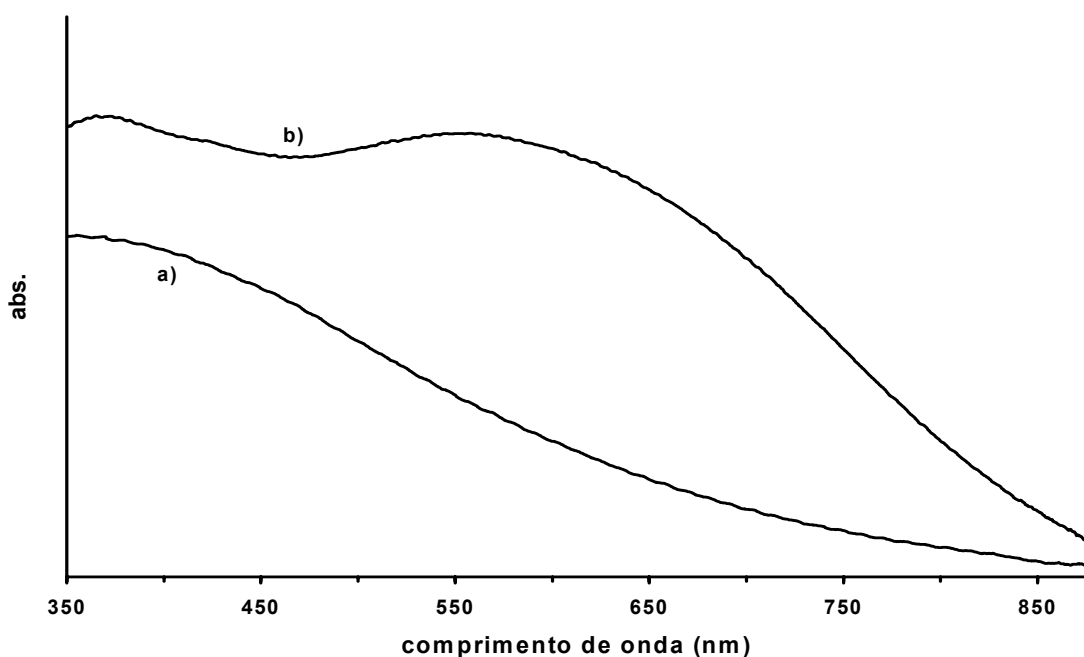


Figura 3.21 – Espectros eletrônicos dos nanocristais de Bi_2S_3 , dispersos em diclorometano, preparados usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ durante 2 horas em: 2-etoxi-etanol (curva a), e em etilenoglicol (curva b), a 132°C .

3.2.5.1.2 Caracterização morfológica e estrutural

Como se pode ver na Figura 3.22 observaram-se morfologias distintas para as partículas sub-micrométricas de Bi_2S_3 , preparadas por decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ em etilenoglicol, dependendo da temperatura usada, 132 e 198°C . Estas imagens sugerem uma evolução morfológica de forma a obterem-se fibras mais longas com o aumento da temperatura, comportamento este que pode ser resultado de uma taxa de crescimento mais elevada segundo o eixo c .

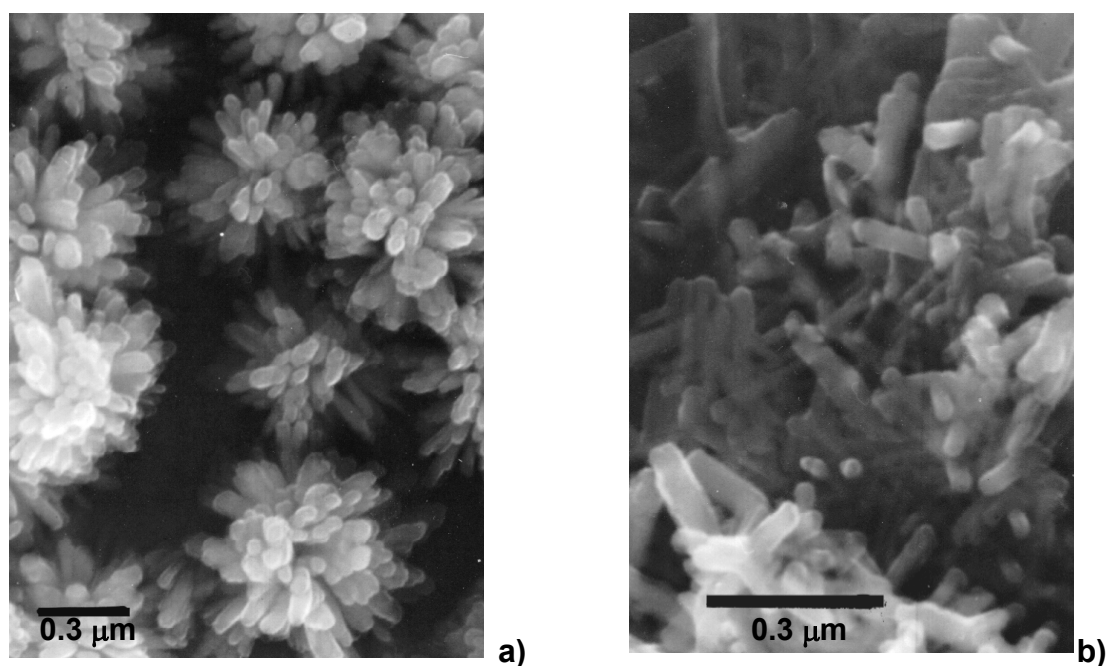


Figura 3.22 – Imagens de SEM das partículas sub-micrométricas de Bi_2S_3 preparadas em etilenoglicol a: a) 132 e b) 198°C, usando o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ como precursor.

A morfologia da fase sólida, obtida por decomposição do $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ em etilenoglicol, foi observada por SEM. Na Figura 3.23 pode ver-se que o Bi_2S_3 preparado usando este precursor apresenta-se igualmente sob a forma de partículas alongadas, do tipo fibra, embora neste caso seja visível uma melhor definição das formas geométricas das partículas.

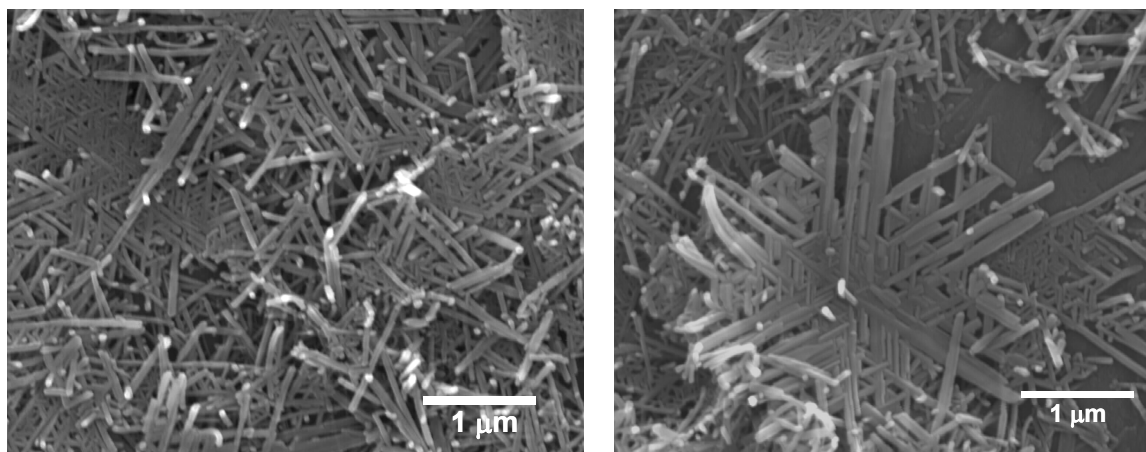


Figura 3.23 – Imagens de SEM das partículas sub-micrométricas de Bi_2S_3 preparadas em etilenoglicol a 198°C , usando o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ como precursor.

A Figura 3.24 mostra imagens de TEM das fibras de Bi_2S_3 nanocristalinas obtidas em etilenoglicol usando o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ como precursor. A secção de corte transversal mede aproximadamente 24 nm (medição directa da imagem). Neste caso observaram-se partículas de maiores dimensões e imagens com maior contraste, (sugerindo partículas mais espessas), comparativamente ao uso do 2-etoxi-etanol (Figura 3.15). A diferença entre as dimensões encontradas para estes dois casos pode ser atribuída às diferentes temperaturas usadas embora não seja de desprezar completamente a influência que a natureza do solvente pode ter exercido.

As imagens de TEM serviram também para visualizar os resultados conseguidos por espectroscopia óptica: usando o etilenoglicol as partículas do semiconductor apresentam maiores dimensões, logo menor desvio óptico, quando comparadas com as preparadas em 2-etoxi-etanol.

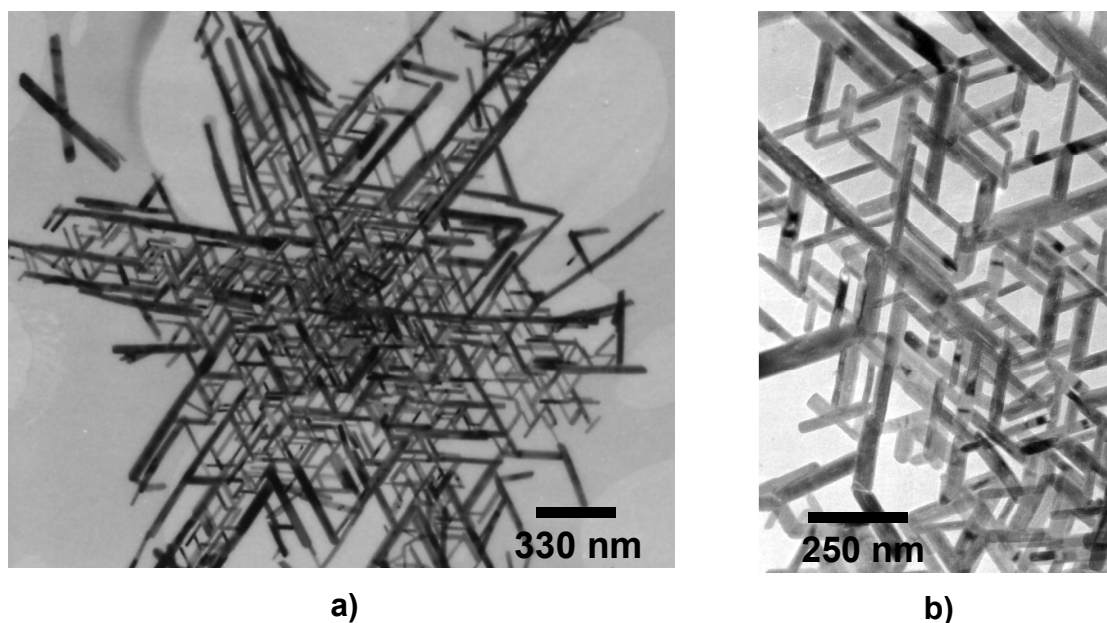


Figura 3.24 – Imagens de TEM dos nanocristais de Bi_2S_3 , preparados usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ durante 2 horas em etilenoglicol a 198°C .

Considerando o valor do hiato óptico determinado (1,52 eV), para as nano- Bi_2S_3 preparadas por decomposição térmica do complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ em etilenoglicol a 198°C durante 2 horas, e a dimensão lateral obtida por medição directa das imagens de TEM, 24 nm, foi estimado, recorrendo ao modelo da partícula numa caixa adaptado para semicondutores lamelares, o valor da espessura (L_x) em 20 Å. Este resultado, partículas mais espessas, encontra-se de acordo com o maior contraste visualizado na Figura 3.24-a,b.

As nanopartículas preparadas usando o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ em etilenoglicol foram também analisadas recorrendo a imagens de HRTEM. Como se pode verificar por análise da Figura 3.25 são visíveis as franjas de difracção segundo uma direcção bem definida – comprimento das fibras, sendo indicativo e por comparação com outros estudos publicados, [32] de um crescimento preferencial segundo o eixo c .



Figura 3.25 – Imagem de HRTEM de nanopartículas de Bi_2S_3 preparadas por decomposição térmica do precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ em etilenoglicol a 198°C .

Encontra-se descrito para semicondutores macrocristalinos lamelares (por exemplo MoS_2 , WS_2 e Bi_2Se_3) o aparecimento de sistemas nanocristalinos estáveis quando tratados com acetoneitrilo.[36] A quebra das cristalites por interpenetração das moléculas do solvente entre os planos van der Waals tem sido sugerido como mecanismo para a formação de nanopartículas nestes casos. Com vista a tentar esclarecer a hipótese da ocorrência de fenómenos de clivagem na preparação de Bi_2S_3 nanocristalino decidiu-se realizar um ensaio de ‘termólise’ com sulfureto de bismuto comercial durante 2 horas, usando condições similares às usadas nas sínteses das nanopartículas. Verificou-se que este tratamento não resultou na formação de partículas do tipo fibras. Este facto experimental questiona a possibilidade da ocorrência de processos de clivagem neste sistema em particular.

A distância interatómica Bi–S nos planos de van der Waals é aproximadamente 300 pm. A formação de nanopartículas de Bi_2S_3 resultante de um processo de clivagem por

intercalação de moléculas grandes, como as dos solventes usados neste trabalho, parece assim pouco provável. Por outro lado a morfologia tipo fibra tem sido observada para partículas de Bi_2S_3 preparadas usando vários métodos, incluindo o método de deposição de vapor químico para os quais foram usados precursores similares aos usados neste trabalho.[37] Por estes motivos é sugerido que a morfologia do tipo fibra apresentada pelas partículas preparadas pela decomposição dos ditiocarbamatos de bismuto (III) é fundamentalmente resultado de um crescimento preferencial segundo o eixo *c*, a distância mais curta da célula unitária da *bismuthinite*.

3.3 Preparação de nanopartículas de Bi_2S_3 por pirólise a seco

Paralelamente ao método de preparação de sistemas semicondutores nanocristalinos descrito nos pontos anteriores deste capítulo, correspondente à decomposição térmica em fase líquida de precursores unimoleculares, foi também estudada a obtenção do mesmo sistema nanocristalino usando um precursor análogo mas recorrendo à pirólise a seco. Como neste último caso o solvente não se encontra presente tornou-se necessário pensar num modo de substituir o seu efeito de modo a impedir que as pequenas partículas cresçam originando o semicondutor na forma macrocristalina.

Encontra-se publicada a preparação de nano-CdS usando a pirólise a seco do precursor $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Oct})_2]$. [38] Este precursor em particular possui ligandos com cadeias alquílicas assimétricas, sendo uma delas consideravelmente longa (18 átomos de carbono). A pirólise deste complexo resultou no aparecimento de nanopartículas de CdS com uma superfície passivada por um agente orgânico. O processo de passivação resultou de, durante a decomposição térmica, se encontrar presente uma grande carga orgânica (proveniente da degradação/presença dos ligandos). Desta forma ao seleccionar um precursor com um ligando com cadeia longa estar-se-ia de certa forma a favorecer o aparecimento de produtos secundários/orgânicos que iriam servir para passivar a superfície dos nanocristais impedindo o seu crescimento.

Tendo em consideração os resultados acima mencionados para o sistema de CdS foi decidido tentar a preparação do semicondutor Bi_2S_3 usando o mesmo método, pirólise a seco do complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Oct})_3]$, com vista a obter um sistema lamelar nanocristalino com a superfície passivada.

3.3.1.1 Síntese e caracterização das nanocristalites de Bi₂S₃

As análises termogravimétricas realizadas com o complexo [Bi(S₂CNMeⁿOct)₃] permitiram concluir que o processo de decomposição térmica ocorre por etapas. Com base neste resultado foram seleccionadas duas temperaturas para estudar o processo de pirólise – 230°C e 270°C. As pirólises foram realizadas num forno tubular, sob corrente de azoto, durante um período de 4 horas. Os sólidos foram analisados por DRX tendo sido identificados como sendo Bi₂S₃ (*bismuthinite*), sendo contudo questionável a presença simultânea de vestígios de S. A eliminação de qualquer parcela de precursor que pudesse estar presente na fase sólida, embora não tenha sido possível de detectar por FTIR, foi feita recorrendo a uma lavagem prévia desta com diclorometano.

O sólido castanho escuro obtido para a temperatura de 230°C após ter sido lavado com diclorometano foi facilmente, e quase na totalidade, disperso em tolueno. O facto de se ter conseguido a dispersão do material pode ser interpretado, numa primeira aproximação, como resultado de se estar na presença de uma quantidade apreciável de nanopartículas de Bi₂S₃.

O sólido obtido para a temperatura de 270°C não dispersou em nenhum dos solventes orgânicos testados. O facto de não ter sido possível dispersar este material pode estar relacionado com o desaparecimento da camada, que passivava a superfície das partículas, por aumento da temperatura. Deste modo como não havia qualquer tipo de protecção da superfície as partículas podem ter sofrido aglomeração originando partículas de maiores dimensões, não passíveis de sofrerem dispersão em solventes orgânicos.

Confirmando de certa forma este raciocínio verificou-se experimentalmente que a perda de massa ocorrida para uma gama de temperaturas próxima dos 230°C (39%) foi substancialmente superior à registada para a temperatura de 270°C (13,5%). Este facto por si só não pode ser conclusivo mas pode indicar que na passagem dos 230 para os 270°C se pode ter ‘perdido’ grande parte da suposta camada orgânica que protegia a superfície das partículas. O espectro de infra-vermelho do sólido obtido a 270°C mostrou

a ausência das bandas atribuídas à presença da amina, presentes no espectro do sólido calcinado a 230°C .

3.3.1.1.1 Propriedades ópticas

O espectro de absorção óptica, das nano- Bi_2S_3 , preparadas a 230°C dispersas em tolueno, (Figura 3.26), mostra um desvio considerável do hiato óptico para a zona de menores comprimentos de onda, comparativamente ao do semicondutor macrocristalino (952 nm). O valor do hiato óptico do nanomaterial estimado pelo método de transição directa foi de 3,04 eV. Este valor juntamente com o formato da curva são indicativos da presença de partículas em que pelo menos uma dimensão é bastante reduzida.

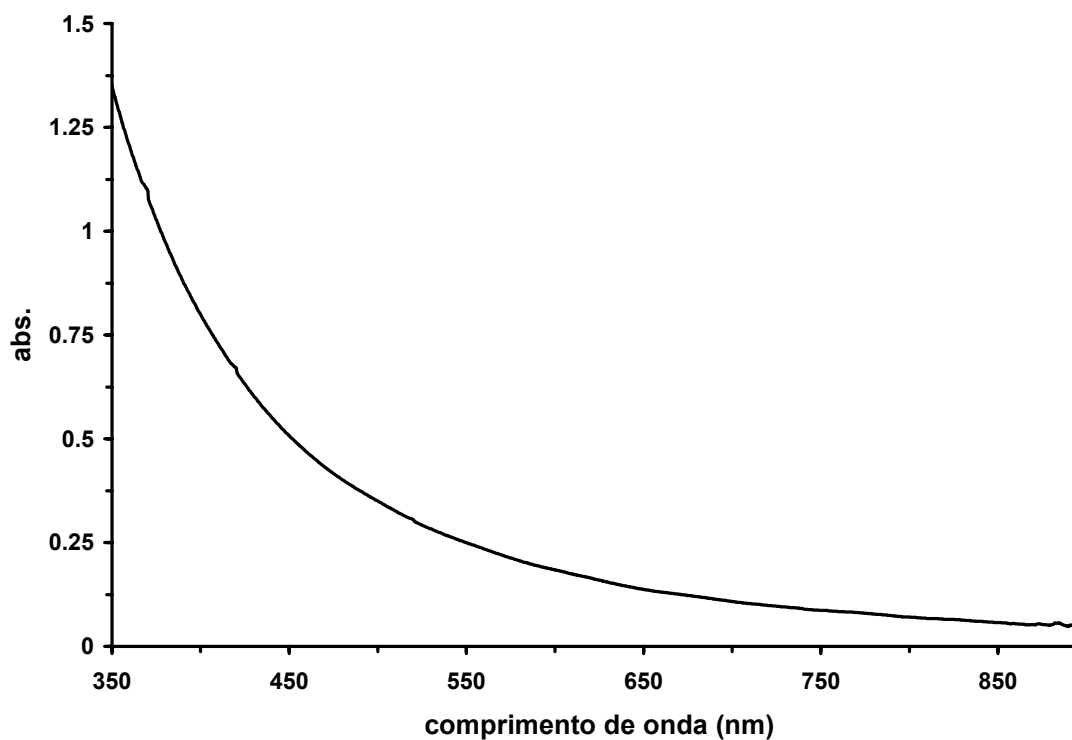


Figura 3.26 – Espectro de absorção óptica de uma dispersão de nanopartículas de Bi_2S_3 em tolueno, preparadas por pirólise do precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Oct})_3]$ a 230°C durante 4 horas.

3.3.1.1.2 Caracterização morfológica e estrutural

O sólido obtido por pirólise a 230°C foi analisado por FTIR. Verificou-se por um lado a inexistência de bandas orgânicas dos grupos ditiocarbamato (mais especificamente da ligação C-S) e por outro lado a presença de bandas que poderiam ser atribuídas à presença da amina, usada na preparação do precursor (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 – Selecção de dados de espectroscopia vibracional do sólido obtido por pirólise do precursor [Bi(S₂CNMeⁿOct)₃] a 230°C.

atribuição	nº de onda/cm ⁻¹
v(C-H)	2849
v(C-N)	1473
v(N-H)	718

A natureza do grupo orgânico que se encontrava a passivar a superfície foi em seguida estudada por ¹H RMN e ¹³C RMN. Por estas técnicas foi apenas possível identificar os sinais atribuídos às cadeias CH₃ e C₁₈H₃ não tendo havido provas da presença da ligação C-S. Encontra-se publicado um trabalho análogo, para preparação de nanocristalites de CdS autopassivadas, em que é sugerida a presença da amina HNMeⁿOct sobre a superfície das partículas de CdS.[38] Embora não tenha sido possível determinar exactamente a natureza do grupo passivante, no caso das nano-Bi₂S₃ preparadas, pode dizer-se baseados nos resultados recolhidos, que não se trata do grupo ditiocarbamato pois não houve qualquer evidência, por FTIR e por ¹³C RMN, da presença da ligação C-S. Por outro lado e em comparação ao trabalho publicado,[38] sugere-se que a superfície das nanocristalites se encontra passivada por um grupo orgânico do tipo (NMeⁿOct).

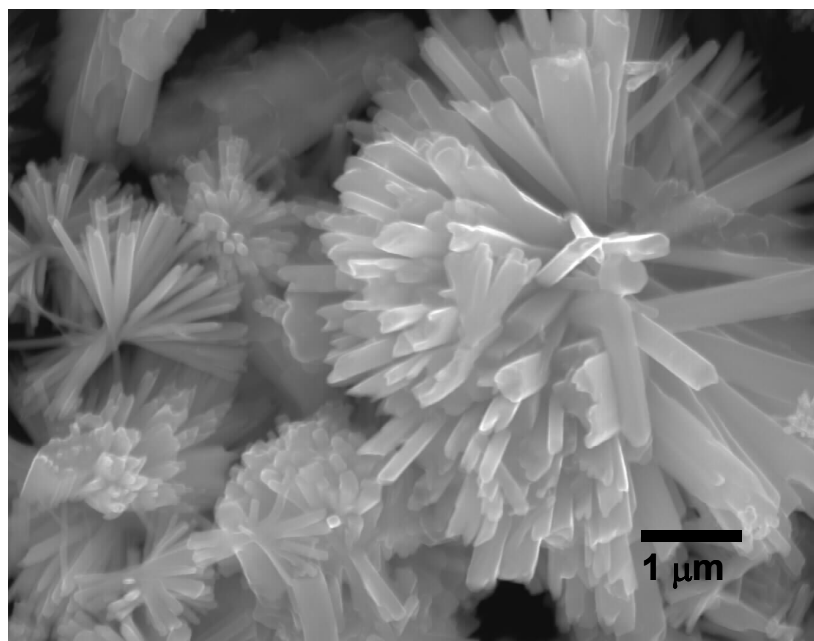


Figura 3.27 – Imagem de SEM de Bi_2S_3 submicrométrico, preparado por pirólise, usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Oct})]$ durante 4 horas a 230°C .

Na Figura 3.27 podem observar-se partículas sub-micrométricas de Bi_2S_3 com morfologia do tipo fibra. Estas partículas correspondem ao resíduo sólido, proveniente da pirólise a seco do complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Oct})_3]$, que não sofreu dispersão em tolueno. As nanopartículas que sofreram dispersão em tolueno foram analisadas por TEM (Figura 3.28) tendo sido encontrado o mesmo tipo de morfologia – tipo fibra.

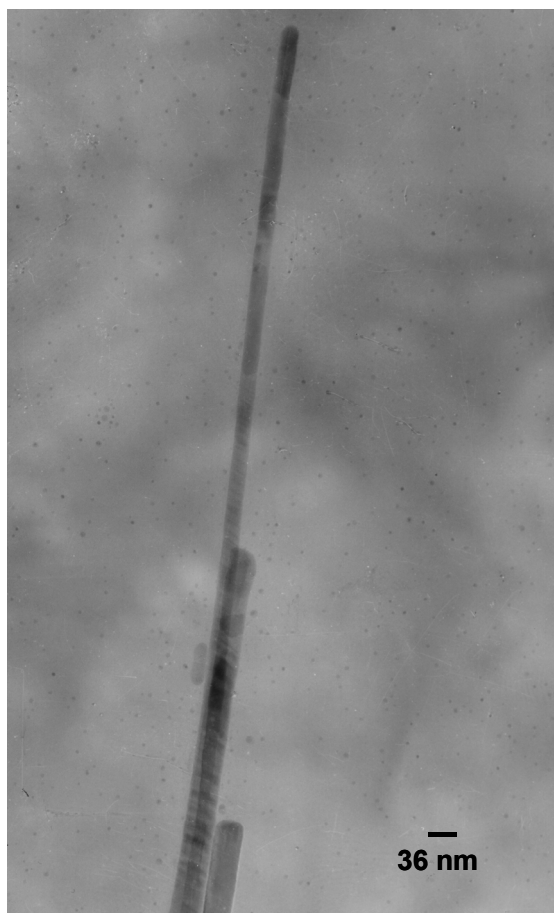


Figura 3.28 – Imagem de TEM das nanopartículas de Bi_2S_3 dispersas em tolueno, preparadas por pirólise, usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Oct})_3]$ durante 4 horas a 230°C .

A morfologia apresentada por estas partículas é semelhante à das partículas de Bi_2S_3 obtidas por decomposição em fase líquida dos precursores unimoleculares testados. O tamanho médio encontrado para a secção do corte transversal dos nanocristais de Bi_2S_3 foi de 24 nm, (por medição directa de imagens de TEM). Considerando o valor do hiato óptico para este sistema (3,04 eV) e fazendo uso da dimensão obtida por TEM (24 nm) foi possível estimar o valor da dimensão lateral das nanopartículas em 7 Å.



Figura 3.29 – Imagem da difracção de electrões de nanocristais de Bi_2S_3 , preparados por pirólise a seco, usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Oct})_3]$ durante 4 horas a 230°C .

A difracção de electrões realizada sobre uma amostra destas nanopartículas, é apresentada na Figura 3.29. Baseados na determinação do espaçamento referente a esta amostra ($d=4,09\text{Å}$) pode dizer-se que estas nanopartículas apresentam um crescimento preferencial segundo o eixo c ($c=3,98\text{Å}$).

Pela equação

$$r \cdot d = L \cdot \lambda$$

$$d = L \cdot \lambda / r \quad \text{como } L \cdot \lambda = 1,74 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ (valor instrumental)}$$

$$r = 0,00425 \text{ m (medição directa da}$$

Figura 3.29)

$$d = 1,74 \times 10^{-2} \text{ m}^2 / 0,00425 \text{ m}$$

$$d = 4,09 \text{ Å}$$

3.4 Conclusões e perspectivas

A decomposição térmica em fase líquida dos dialquilditiocarbamato de bismuto (III) resultou, em todos os casos estudados, na produção de Bi_2S_3 , com excepção do uso do TOPO para o qual foi também encontrado bismuto metálico na fase sólida. A

predominância da morfologia do tipo fibra foi observada para todas as amostras de Bi_2S_3 obtidas.

O uso de *p*-xileno resultou na formação de aglomerados de pequenas partículas sub-micrométricas de Bi_2S_3 . Para os outros solventes testados (2-etoxi-etanol, 4-etilpiridina e etilenoglicol) obteve-se Bi_2S_3 que dispersou facilmente em alguns solventes orgânicos. A quantidade de nanomaterial preparada em 2-etoxi-etanol foi contudo substancialmente superior à obtida com todos os outros solventes.

Para todos os casos, de decomposição em fase líquida, foi visível nos espectros electrónicos um desvio do hiato óptico, para valores de maiores energias comparativamente ao do semiconductor macrocristalino. Este tipo de desvio foi atribuído à existência de efeitos de confinamento quântico podendo estes serem explicados pela presença de nanocristais de Bi_2S_3 para os quais pelo menos uma das dimensões apresentadas se situa na região para a qual são esperados este tipo de fenómenos.

Usando este método foram preparadas, por decomposição em fase líquida, partículas de Bi_2S_3 em que uma das dimensões, comprimento (L_z), foi sempre substancialmente superior às outras duas (largura e espessura, L_x e L_y). Por esta razão apenas foram consideradas as contribuições das duas menores dimensões nos efeitos de confinamento quântico. As dimensões encontradas, por medição directa das imagens de TEM e usando o desvio do hiato óptico encontrado, foram de 240 Å X 20 Å para o caso do solvente usado ser o etilenoglicol, de 60 Å X 8,85 Å para o caso do solvente usado ser o 2-etoxi-etanol. Às partículas com estas dimensões corresponderam hiatos ópticos de 1,52 e 2,44 eV respectivamente.

Ao realizar a pirólise a seco do precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Oct})_3]$ foi possível obter um sistema nanocristalino em que as partículas de Bi_2S_3 se encontravam com a superfície passivada. Este fenómeno decorreu da presença de subprodutos orgânicos formados durante o decorrer do próprio processo de pirólise. As dimensões destas nanopartículas foi de 240 Å X 7 Å a que correspondeu um hiato óptico de 3,23 eV.

Todos os nanocristais de Bi_2S_3 sintetizados apresentam propriedades ópticas e morfológicas interessantes e que podem ser úteis para o fabrico de novos nanomateriais à base deste semiconductor.

3.5 Referências

- 1 – Norman, N. C., “*Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*”, 1^o Ed., Blackie Academic & Professional, London, **1998**.
- 2 – ‘*Comprehensive Inorganic Chemistry*’ Editorial Board,
- 3 – Norman, N. C., “*Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*”, 1^o Ed., Blackie Academic & Professional, London, **1998**.
- 4 – Kupčik, V., Veselá-Nováková, L., *Tschermaks Miner. u. Petrogr. Mitt.*, **1970**, 14, 55.
- 5 – Mizoguchi, H., Hosono, H., Ueda, N., Kawazoe, H., *J. Appl. Phys.*, **1995**, 78, 1376.
- 6 – Yu, S. H., Yang, J., Wu, Y. S., Han, Z. H., Lu, J., Xie, Y., Qian, Y. T., *Mater. Res. Bull.*, **1998**, 8, 1949.
- 7 – Yu, S. H., Yang, J., Wu, Y. S., Han, Z. H., Xie, Y., Qian, Y. T., *Mater. Res. Bull.*, **1998**, 33, 1661.
- 8 – Boudjouk, P., Remington Jr., M. P., Grier, D. G., Jarabek, B. R., McCarthy, G. J., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3538.
- 9 – Suarez, R., Nair, P. K., Kamat, P. V., *Langmuir*, **1998**, 14, 3236.
- 10 – Yu, S. h., Shu, L., Yang, J., Han, Z. H., Qian, Y. T., Zhang, Y. H., *J. Mater. Res.*, **1999**, 14, 4157.
- 11 – Variano, B. F., Hwang, D. M., Sandroff, C. J., Wiltzius, P., Jing, T. W., Ong, N. P., *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 6455.
- 12 – Jing, T. W., Ong, n. P., Sandroff, C. J., *Appl. Phys. Lett.*, **1988**, 53, 104.
- 13 – Lazell, M., O’Brien, P., Otway, D. J., Park, J-H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4479.
- 14 – Trindade, T., O’Brien, P., Zhang, X., Motevalli, M., *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 1011.
- 15 – Trindade, T., Monteiro, O. C., O’Brien, P., Motevalli, M., *Polyhedron*, **1999**, 18, 1171.
- 16 – Malik, M. A., Revaprasadu, N., O’Brien, P., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 913.
- 17 – Haggata, S. W., Malik, M. A., Motevalli, M., O’Brien, P., *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 716.
- 18 – Nomura, R., Kanaya, K., Matsuda, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, 62, 939.
- 19 – Trindade, T., O’Brien, P., *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 161.
- 20 – Trindade, T., O’Brien, P., Zhang, X., *J. Mater. Res.*, **1999**, 14, 4140.
- 21 – Trindade, T., O’Brien, P., Zhang, X., *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 523.
- 22 – Rossetti, R., Ellison, J. L., Gibson, J. M., Brus, L. E., *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 4464.
- 23 – Henglein, A., *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1861.

- 24 – Weller, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 41.
- 25 – Chunggaze, M., McAleese, J., O'Brien, P., Otway, D. J., *Chem. Commun.*, **1998**, 833.
- 26 – Trindade, T., 'The Synthesis of Metal Chalcogenide Nanocrystallites Using Single Molecule Precursors', Tese de Doutorado, Londres, **1996**.
- 27 – Sandroff, C. J., Kelty, S. P., Hwang, D. M., *J. Chem. Phys.*, **1986**, 85, 5337.
- 28 – Sandroff; C. J., Hwang, D. M., Chung, W. M., *Phys. Rev. B: Condens. Mater*, **1986**, 33, 5953.
- 29 – Mu, R., Tung, Y. S., Ueda, A., Henderson, D. O., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 19927.
- 30 – Wilcoxon, J. P., Samara, G. A., *Phys. Rev. B*, **1995**, 51, 7299.
- 31 – Brus, L. E., *J. Chem Phys.*, **1984**, 80, 4403.
- 32 – Black, J., Conwell, E. M., Seigle, L., Spencer, C. W., *J. Phys. Chem. Solids*, **1957**, 2, 240.
- 33 – ficha nº 17-0320 JCPDS –International Centre of Diffraction Data, **1996**
- 34 – Green, M., O'Brien, P., *Adv. Mater. Comm.*, **1998**, 10, 527.
- 35 – Murray, C. B., Norris, D. J., Bawendi, M. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8706.
- 36 – Comor, M. I., Dramicanin, M. D., Rakocevic, Z., Zec, S., Nedeljkovic, J. M., *J. Mater. Sci. Letters* **1998**, 17, 1401.
- 37 – Monteiro, O. M., Trindade, T., Park, J-H., O'Brien, P., *Chem. Vap. Dep.*, **2000**, 6, 230.
- 38 – Lazell, M., O'Brien, P., *Chem. Commun.*, **1999**, 2041.

Capítulo 4

Filmes nanocristalinos de Bi_2S_3

4.1 Introdução

O Bi_2S_3 é um material com características fotocondutoras, facto que foi conhecido somente no início dos anos 20 do século XX.[1] Os semicondutores dos grupos 15-16 são materiais com bastante interesse tecnológico devido à fotosensibilidade, fotocondutividade e poder termoeléctrico que apresentam. Os filmes finos destes materiais são candidatos à incorporação em dispositivos optoelectrónicos, fotoquímicos, termoeléctricos, revestimentos solares e/ou decorativos,[2] ou em dispositivos de efeito Hall.[3] Devido à elevada condutividade eléctrica apresentada, o Bi_2S_3 , mais do que o Bi_2Se_3 e/ou Bi_2Te_3 , mostra-se como um material candidato à construção de conversores fotovoltaicos, pois apresenta um valor de hiato óptico (1,3 eV), apropriado para a absorção da luz solar.[4]

Os filmes de Bi_2S_3 podem ter ainda aplicação no fabrico de células fotoelectroquímicas, bem como em dispositivos fotográficos.[5] Este semicondutor tem vindo também a ser usado no fabrico de junções líquidas em células solares.[6] Recentemente têm sido preparados filmes nanocristalinos de Bi_2S_3 em que o valor do hiato óptico é ajustado por alteração do tamanho médio das partículas constituintes do filme, o que pode resultar num aumento do número de aplicações para este semicondutor.[7,8]

O uso de filmes de Bi_2S_3 quando associado a outros materiais pode revelar também utilidades tecnológicas bastante interessantes. Por exemplo foram preparados filmes de Cu_3BiS_3 com a finalidade de poderem ser utilizados como revestimentos em células solares.[9] A preparação consistiu em depositar CuS e Bi_2S_3 por deposição em banho químico seguida de tratamento a 200-300°C. Ao submeter estes filmes a este processo térmico conseguiu-se uma estabilidade nas propriedades eléctricas do filme durante um tempo de utilização bastante elevado.[9] A obtenção de filmes conjuntos de $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_1-x(\text{CdS})_x$ apresenta-se como outro exemplo de sucesso no controle do hiato óptico de materiais semicondutores.[10,11,12]

Actualmente a preparação de filmes semicondutores é conseguida usando variadíssimos métodos de preparação. Os mais utilizados envolvem o uso de processos de evaporação [13, 14, 15] que quando são efectuados sob vácuo podem resultar no aparecimento de material com perda de estequiometria.[16] Encontram-se também descritas preparações

de filmes semicondutores por deposição em banho químico, (reportada pela primeira vez em 1980 para o Bi_2S_3) [1]; por adsorção iónica e reacção em camadas sucessivas (SILAR, do inglês Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) [17]; por deposição química fotoacelerada (PACD, do inglês Photo Accelerated Chemical Deposition) [5]; por electrodeposição, catódica e anódica (reportada pela primeira vez para o Bi_2S_3 em 1978) [18]; por deposição por LP-MOCVD [19]; por deposição de vapor químico assistida por aerosol (AACVD, do inglês Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition) [20]; por crescimento epitaxial em fase líquida, [1] e por espalhamento [1].

Especificamente, a preparação de filmes de Bi_2S_3 é usualmente realizada recorrendo a métodos de DBQ. A síntese de filmes de sulfuretos metálicos por esta técnica foi recentemente revista.[21,22] Na síntese de filmes de Bi_2S_3 é normalmente usado o nitrato de bismuto (III) como sal de bismuto e como fonte de enxofre podem ser usados o tiosulfato, a tioacetamida ou a tioureia. Este último composto (tioureia) proporciona geralmente o aparecimento de filmes demasiado finos para eventuais aplicações tecnológicas.[1] As espécies de Bi(III) são mantidas em solução, a pH = 8, encontrando-se para tal sob a forma de complexos, por exemplo com a trietanolamina.[21] Em substituição deste agente complexante pode ser usado EDTA.[23] Para permitir uma formação gradual do filme pode ser adicionado NH_4OH para ajuste do pH e simultaneamente consegue-se uma melhor aderência do filme ao substrato.[24]

Os filmes finos de Bi_2S_3 preparados por DBQ são geralmente amorfos. Resultados de difracção de raio X de pós, reportados por Ricón e colaboradores [25] indicam que a transição irreversível do estado amorfo para o cristalino, para filmes deste semicondutor tem lugar a temperaturas na ordem dos 170-200°C mantendo-se inalterável até temperaturas superiores a 300°C, independentemente do ambiente em que se realizam. Desta forma os filmes quando obtidos por DBQ devem ser posteriormente submetidos a um tratamento térmico com vista a promover a sua cristalinidade.[25,26]

Um outro problema que pode estar associado ao fabrico de filmes de Bi_2S_3 , por métodos químicos tradicionais, é o processo gradual de exfoliação dos filmes, quando são usados substratos de vidro e longos períodos de deposição. A espessura para a qual começa a verificar-se a ocorrência de exfoliação depende de vários factores como o estado de limpeza do substrato, a composição química do banho, a duração da deposição e a rapidez de secagem do filme após remoção do banho.[28] Uma forma de minorar ou

mesmo evitar que a exfoliação ocorra é usar o método de deposição por dupla imersão em que o filme é transferido do banho inicial para um segundo banho antes do processo de exfoliação começar.[1]

Outra forma alternativa de minorar o efeito da exfoliação, na preparação de filmes de Bi_2S_3 , é usar substratos previamente recobertos com uma película de ZnS.[27] A adesão, neste caso, é atribuída à difusão de átomos através das interfaces substrato-ZnS e ZnS- Bi_2S_3 . Por outro lado como o ZnS é transparente na região do visível não vai interferir com a absorção de radiação, pelo Bi_2S_3 nesta região.[27] Pode também optar-se por submeter o substrato de vidro a um pré-tratamento, por exemplo com organosilanos. Deste modo cria-se uma película aderente sobre o substrato que vai favorecer a adsorção posterior do semiconductor.[28]

A técnica de DBQ, para a preparação de filmes, resulta na produção como sub-produto do semiconductor na forma sólida, resultante do processo paralelo de precipitação homogénea. Este sólido pode ser tratado convenientemente com ácidos para originar os produtos iniciais da decomposição que por sua vez podem ser reutilizados. Como alternativa, estes sub-produtos podem servir como fontes precursoras noutros processos (por exemplo na produção de materiais compósitos, ou na preparação de filmes recorrendo à deposição em fase vapor).[29]

Actualmente têm vindo a ser usados com sucesso, técnicas que envolvem a deposição de vapor químico na obtenção de filmes finos. O método de CVD convencional, deposição de vapor químico, requer o uso de dois precursores voláteis que após sofrerem evaporação proporcionam um transporte regular destes para o interior do reactor. Os precursores utilizados devem proporcionar o aparecimento de um filme com boa qualidade e a uma velocidade de crescimento elevada a temperaturas relativamente reduzidas. Nestes casos pode existir contudo a possibilidade da ocorrência de reacção homogénea no reactor causando o indesejável efeito 'neve' sobre o filme.[30,31]

Este processo (CVD) acarreta, em muitos casos, grandes desequilíbrios nas quantidades de precursores usadas, devido nomeadamente a problemas relacionados com diferenças nas volatilidades e estabilidades térmicas relativas de cada um dos precursores e/ou com a ocorrência de desorção selectiva da camada em crescimento. As elevadas quantidades de resíduos resultantes das quantidades de precursores requeridas são por si só uma

considerável fonte de problemas ambientais. Devido às razões acima citadas tornou-se conveniente introduzir algumas alterações a este tipo de método. Essas alterações envolveram basicamente a substituição de dois por um único precursor.[31]

Recentemente, e dada a sua simplicidade, têm vindo a ser usados na obtenção de filmes finos, técnicas de preparação que recorrem ao uso de uma fonte precursora única. Uma dessas técnicas é a MOCVD.[31] Este processo de preparação de filmes apresenta vantagens comparativamente aos métodos convencionais de CVD pois evita por exemplo o uso de produtos perigosos (como por exemplo compostos organometálicos piróforicos e calcogenetos hidrogenados). A substituição de um sistema multi-fonte por um precursor unimolecular resulta, geralmente, numa ligeira perda de volatilidade das moléculas do precursor. Este facto é, contudo, largamente compensado pelo aumento da simplicidade do sistema de fabrico de filmes finos.[32]

A existência, na mesma molécula, do metal e do não-metal confere ao precursor unimolecular vantagens intrínsecas entre as quais se destacam a melhor estabilidade da mistura ar/mistura reaccional, a probabilidade bastante reduzida da ocorrência de pré-reacção e ainda um melhor controle sobre a estequiometria do filme.[31]

As propriedades de um bom precursor, para poder ser utilizado na preparação de filmes por LP-MOCVD, incluem: pureza elevada, resultante quer do processo de preparação quer da incorporação durante o processo de decomposição (exemplo: carbono); uma pressão de vapor adequada (a ideal deverá situar-se entre valores próximos dos 0,05 Torr à temperatura ambiente); estabilidade, para evitar perigos associados com o seu manuseamento e/ou a sua decomposição prematura; a reactividade deve ser de tal forma que minimize a incorporação de impurezas durante o processo de decomposição; um manuseamento que origine o mínimo de problemas ambientais.[33] Caso a volatilidade de um precursor não seja a mais indicada, ela pode ser significativamente incrementada impondo limitação ao grau de agregação das espécies moleculares. Para isso podem usar-se ligandos dadores neutros com vista à redução de sítios livres de coordenação metálica.[30,34]

Experimentalmente o processo de preparação de filmes por MOCVD usando precursores unimoleculares, Figura 4.1, consiste numa primeira fase na sublimação de precursor. Seguidamente este é transportado, utilizando um gás transportador, para o substrato. No

substrato o precursor é adsorvido, e vai reagir libertando sub-produtos que sofrem desorção e são transportados para o exterior do reactor. Os átomos à superfície do substrato difundem para formarem o filme do material pretendido. Ao utilizar a técnica LP-MOCVD como o precursor é suficientemente volátil, a pressão reduzida, evita-se o uso de uma gás de transporte.

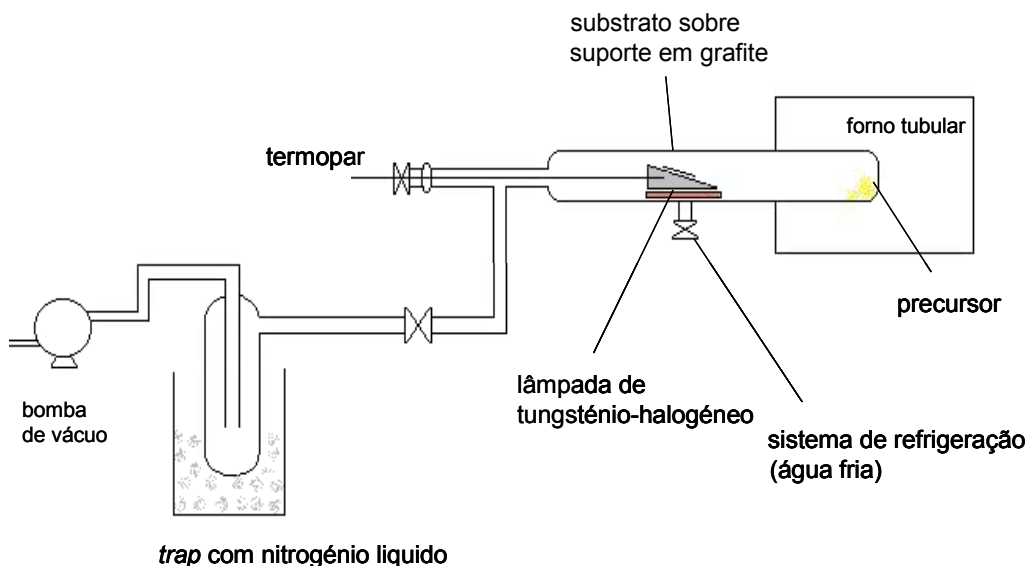


Figura 4.1 – Representação esquemática da montagem experimental usada na preparação de filmes finos por LP-MOCVD.

O uso de deposição por LP-MOCVD para preparação de filmes semicondutores, usando precursores unimoleculares, encontra-se reportada num número considerável de publicações.[34,35,36,37] A preparação de filmes de InAs, InP e InSb, por decomposição térmica, foi conseguida com êxito usando como precursores os complexos $[(Bu_2In(SAsBu)_3)_2S]$, $[(Bu_2InSP(S)Bu)_2S]$ e o $[(Bu_2InSSbBu)_2S]$ respectivamente.[38] A decomposição térmica do complexo $[Me_2InSePh]$ levou à obtenção de filmes cristalinos do tipo In_xSe_y . [39] Usando como precursor o $[In(SOCN^iPr_2)_3]$ foram preparados filmes de $\beta-In_2S_3$. [11]

Como já mencionado nos capítulos anteriores, os complexos do tipo ditiocarbamato têm vindo a ser estudados como fontes unimoleculares para a deposição de sulfuretos metálicos na preparação de, por exemplo, filmes de ZnS, ZnSe, CdS e CdSe,[34] e In_2S_3 . [31]. Mais recentemente, este tipo de compostos, começaram a ser também

utilizados para a preparação de filmes de outra classe de semicondutores como por exemplo de PbS [35] e de Bi_2S_3 . [36]

4.2 Preparação de filmes finos de Bi_2S_3

Foram preparados e caracterizados filmes finos de Bi_2S_3 usando dois métodos distintos de síntese. Fazendo uso dos mesmos precursores unimoleculares, $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$, prepararam-se filmes de Bi_2S_3 por DBQ e por LP-MOCVD. Usando esta última técnica foram ainda realizados alguns ensaios preliminares na preparação de filmes contendo Bi_2S_3 e CdS.

4.2.1 Deposição em Banho Químico

A deposição em banho químico é um processo utilizado com bastante frequência na preparação de filmes de Bi_2S_3 . [24,22] Esta técnica envolve o uso de fontes separadas de bismuto e de enxofre e um controle muito estreito de todas as condições experimentais usadas. Para tentar reduzir, ou mesmo evitar, uma tão grande dependência das características finais do filme relativamente às condições experimentais, foi usado, pela primeira vez no decorrer deste trabalho, um método alternativo para a preparação de filmes de Bi_2S_3 usando a técnica de DBQ. A formação dos filmes foi conseguida por deposição do semicondutor sobre o substrato, tendo este resultado da decomposição, *in situ*, de um precursor unimolecular adequado.

Como precursores unimoleculares, e devido aos resultados anteriormente apresentados para a decomposição em fase líquida (ver capítulo 3), foram usados os ditiocarbamatos de bismuto (III), $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$. A preparação dos filmes resultou da imersão de um substrato de vidro numa solução orgânica do precursor. Como solvente foi usada uma mistura de etilenodiamina (5%) e acetona. Não fez parte dos objectivos principais deste trabalho o estudo do mecanismo de deposição envolvido, nomeadamente a influência da amina no processo de formação do filme. Após alguns ensaios preliminares foi decidido preparar os filmes num sistema não agitado pois desta forma os filmes obtidos apresentaram-se mais uniformes. Os resíduos sólidos formados durante a preparação dos filmes foram usados para complementar a caracterização dos filmes.

Os filmes obtidos por DBQ apresentaram-se castanhos e macroscopicamente homogéneos. A Figura 4.2 mostra uma imagem do filme onde é possível ver que este é constituído por um conjunto de partículas do tipo fibras que se inter cruzam. Este tipo de morfologia é idêntica à reportada para filmes de Bi₂S₃ preparados por DBQ usando duas fontes precursoras.[40] Os filmes eram amorfos devido ao facto de terem sido preparados à temperatura ambiente. Recorrendo a análise por EDS foi identificada a presença de Bi e S à superfície do substrato de vidro.

O facto de se ter usado a temperatura ambiente nos ensaios realizados ficou a dever-se aos resultados obtidos quando se estudou a influência desta nas propriedades finais dos filmes. Verificou-se que a influência do factor temperatura na morfologia final do filme se traduzia apenas numa diminuição do tempo necessário para a deposição da quantidade de material pretendida. Ao analisar estes resultados deve ter-se em consideração que o facto de se ter usado uma solução de acetona condicionou a variação de temperatura a uma gama estreita de valores, (limitada pela temperatura de ebulição da solução). Assim sendo os resultados apresentados referem-se a ensaios realizados à temperatura ambiente.

Quando os filmes foram submetidos a um tratamento posterior a 320°C (temperatura seleccionada após análise por DSC) verificou-se um aumento considerável da sua cristalinidade. O resultado obtido por DRX na amostra tratada termicamente confirmou a presença exclusiva de Bi₂S₃ (*bismuthinite*). O tratamento térmico a que estes filmes foram submetidos traduziu-se também em alterações, a nível morfológico (Figura 4.2). Embora não tenha sido analisada cuidadosamente a origem desta alteração pode ser associada a um crescimento de grão.

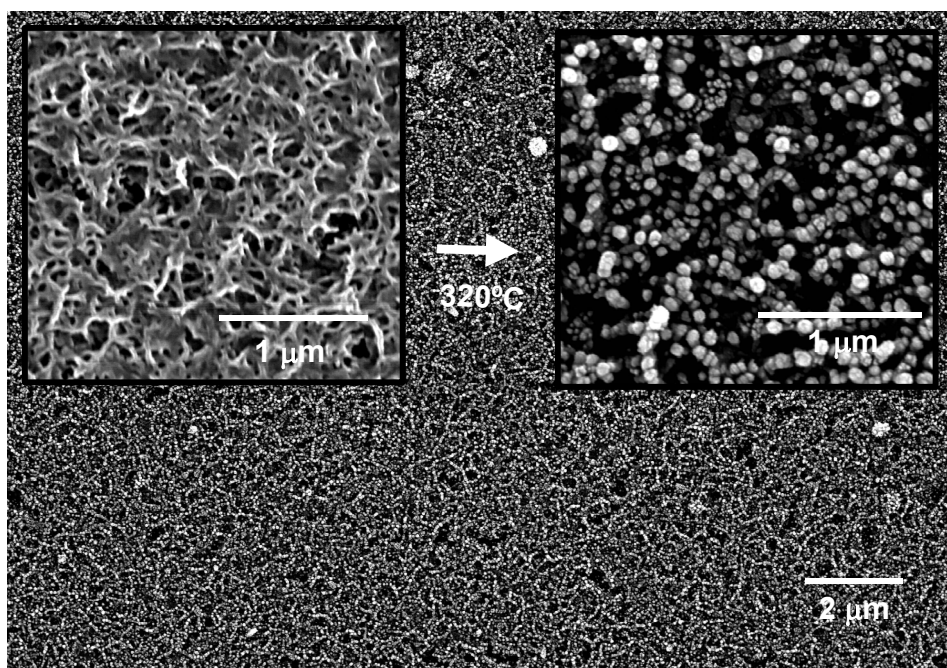


Figura 4.2 – Imagens de SEM de um filme de Bi_2S_3 obtido por DBQ, usando o precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ durante 24 horas, à temperatura ambiente, sem agitação. Pormenores mostram o filme imediatamente após preparação e depois de um tratamento térmico a 320°C .

O tratamento térmico a que o filme foi submetido traduziu-se também numa ligeira variação no valor energético associado à banda de absorção (Figura 4.3). Considerando estar-se na presença de um semiconductor directo foi determinado o valor do hiato óptico do filme, antes e após ter sido sujeito ao tratamento térmico, tendo sido encontrados os valores de 1,42 e de 1,46 eV respectivamente para as duas situações. Estes valores situam-se na gama de hiatos ópticos publicados para filmes de Bi_2S_3 . [26,28]

A diferença entre os dois valores de E_g encontrados não pode ser explicada pelo facto de o tratamento térmico ter proporcionado um aumento do tamanho do grão pois tal variação iria provocar, quanto muito, uma diminuição no desvio do hiato óptico. Assim apenas se poderá questionar se o aumento de grão foi apenas aparente e o que na realidade aconteceu foi uma aglomeração de pequenas cristalites.

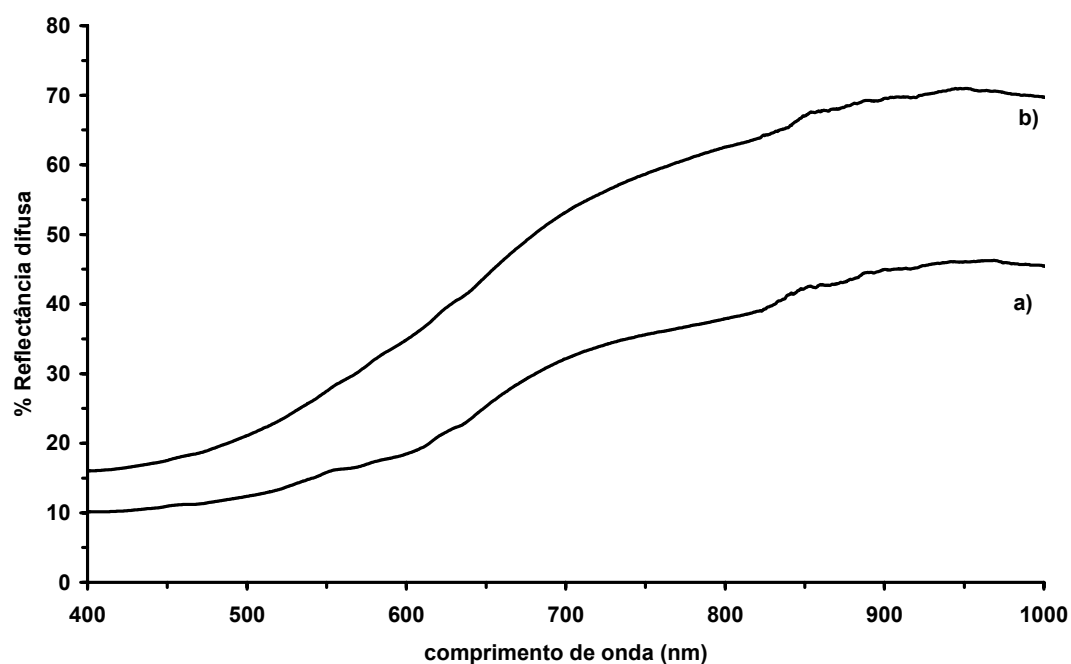


Figura 4.3 – Espectros de reflectância difusa de um filme de Bi_2S_3 obtido por DBQ, usando o precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ durante 24 horas sem agitação, após preparação à temperatura ambiente (curva a) e após tratamento térmico a 320°C (curva b).

Estes resultados embora preliminares mostram-se aparentemente bastante interessantes merecendo por isso um estudo futuro mais aprofundado

4.2.2 LP-MOCVD

A preparação de filmes semicondutores de Bi_2S_3 foi também realizada usando a técnica LP-MOCVD. O procedimento experimental seguido encontra-se descrito, com detalhe, no capítulo 7. Os precursores usados para a preparação dos filmes foram os dialquilditiocarbamatos de bismuto (III) previamente preparados e caracterizados (capítulo 2).

Como substratos foram testadas placas de vidro, de Si e de GaAs. Para estes dois últimos casos verificou-se que os filmes obtidos eram constituídos por dois tipos de partículas com diferentes morfologias (esférica e tubular). Embora não tenha sido possível identificar isoladamente cada uma das fases, foi considerada, baseada nos resultados de DRX, a presença conjunta de Bi_2S_3 (partículas tubulares) e provavelmente

de Bi metálico (partículas esféricas). Por esta razão todos os resultados que aqui se encontram reportados dizem respeito unicamente ao uso de lamelas de vidro como substratos na preparação dos filmes finos de Bi_2S_3 puro.

Encontra-se reportado, embora dependendo do método de preparação utilizado, a presença de bismuto metálico ou enxofre elementar em filmes de Bi_2S_3 . [10] Contudo os resultados obtidos por DRX, usando várias amostras dos filmes de Bi_2S_3 preparados, não mostraram qualquer evidência da presença de qualquer outro elemento ou impureza. A indexação dos parâmetros de rede confirmaram a presença exclusiva de Bi_2S_3 com estrutura ortorrômbica (*bismuthinite*). A presença exclusiva de Bi e S foi confirmada mais tarde por análise de EDS, onde apenas foram registados os picos referentes ao Bi, ao S e ao Si proveniente do substrato de vidro.

Ao analisar os filmes preparados por espectroscopia fotoelectrónica de raio X (XPS) (Figura 4.4) verificou-se que o resultado foi em tudo idêntico ao obtido para uma pastilha prensada de Bi_2S_3 comercial, sendo assim confirmada a presença exclusiva de Bi_2S_3 nos filmes preparados. Este resultado encontra-se concordante com trabalhos publicados referentes à preparação de filmes finos, por LP-MOCVD, para materiais dos grupos 12/16, 13/16 e 14/16, usando ditiocarbamatos metálicos como precursores, em que apenas foi detectada a presença do respectivo semiconductor. [34,38]

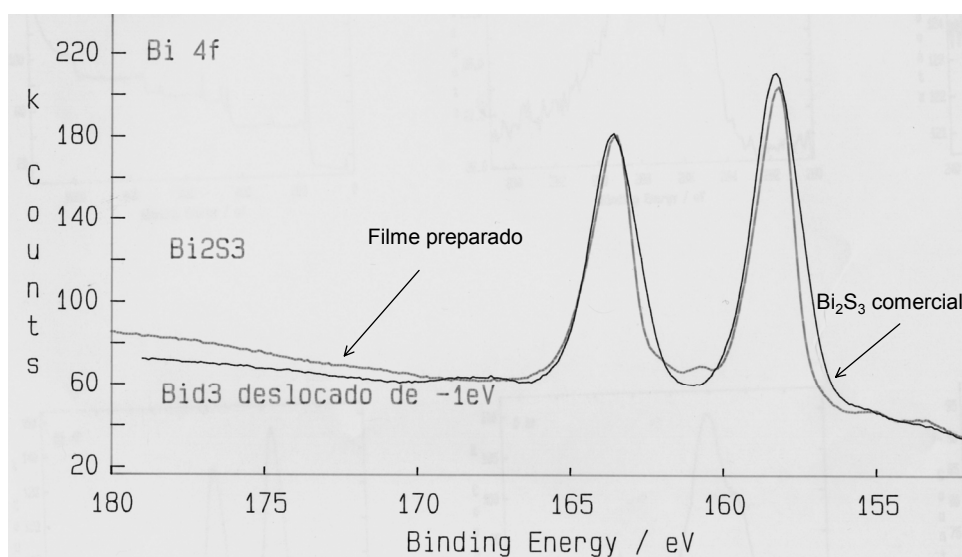


Figura 4.4 – XPS de um filme de Bi_2S_3 preparado por LP-MOCVD e do semiconductor comercial sob a forma de uma pastilha prensada.

Os filmes depositados usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ e o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ apresentaram-se cinzentos, policristalinos e macroscopicamente homogêneos, apresentando uma forte aderência ao substrato sendo apenas removidos quando se recorreu ao uso de uma espátula.

A Figura 4.5 mostra uma imagem de SEM típica de um filme de Bi_2S_3 depositado, por LP-MOCVD, a uma temperatura, do substrato, de 400°C usando o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ como precursor. O filme consiste em partículas finas e fibrosas com aproximadamente $0,3\text{-}0,5\ \mu\text{m}$ de secção de corte transversal. Estas partículas fibrosas crescem de uma fase mais densa de partículas, de maiores dimensões, que se situam junto à base do substrato. Na Figura 4.6 encontra-se uma imagem do filme preparado usando condições experimentais idênticas às usadas na preparação do filme da Figura 4.5 com excepção do precursor usado que foi o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$.

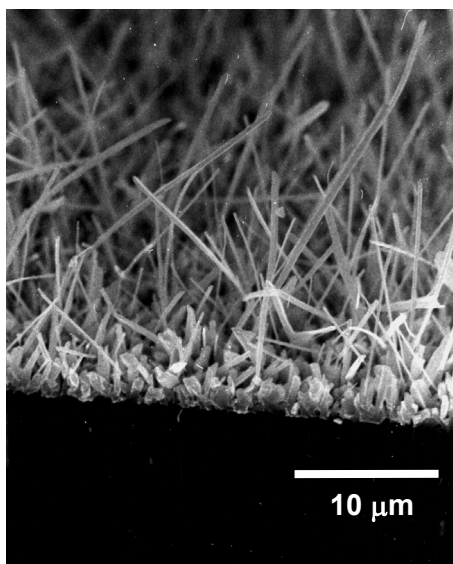


Figura 4.5 – Imagem de SEM da vista de perfil de um filme de Bi_2S_3 preparado por LP-MOCVD usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$.

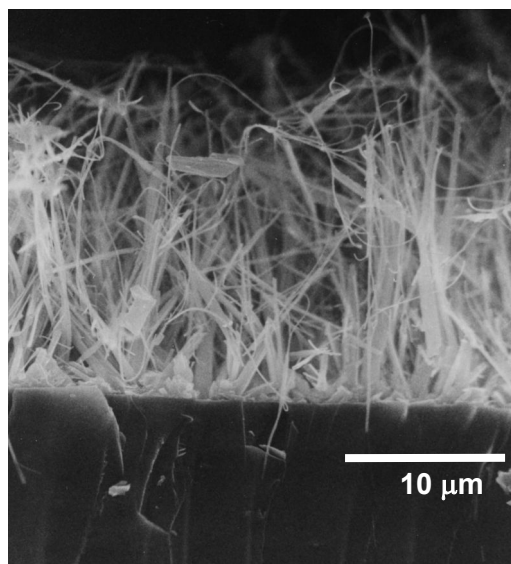


Figura 4.6 – Imagem de SEM da vista de perfil de um filme de Bi_2S_3 preparado por LP-MOCVD usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$.

Baseado na Figura 4.5 e Figura 4.6 pode sugerir-se um crescimento preferencial, perpendicular ao substrato, para as fibras de Bi_2S_3 . O comprimento médio destas partículas é de aproximadamente $15\ \mu\text{m}$, para o caso da Figura 4.5. Ao ser usado o precursor assimétrico $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$ verificou-se que as partículas do semiconductor

são consideravelmente mais finas comparativamente às obtidas usando o precursor simétrico $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$, estando-se mesmo neste caso na presença de fibras nanométricas de Bi_2S_3 (Figura 4.6).

O espectro electrónico de um filme de Bi_2S_3 preparado por LP-MOCVD é apresentado na Figura 4.7. O hiato óptico de transição directa, foi determinado pelo método directo, [39] tendo sido encontrado o valor de 1,29 eV. Este resultado encontra-se de acordo com os valores mencionados na bibliografia para filmes finos de Bi_2S_3 (1,2 a 1,7 eV) preparados por outros métodos.[26, 28]

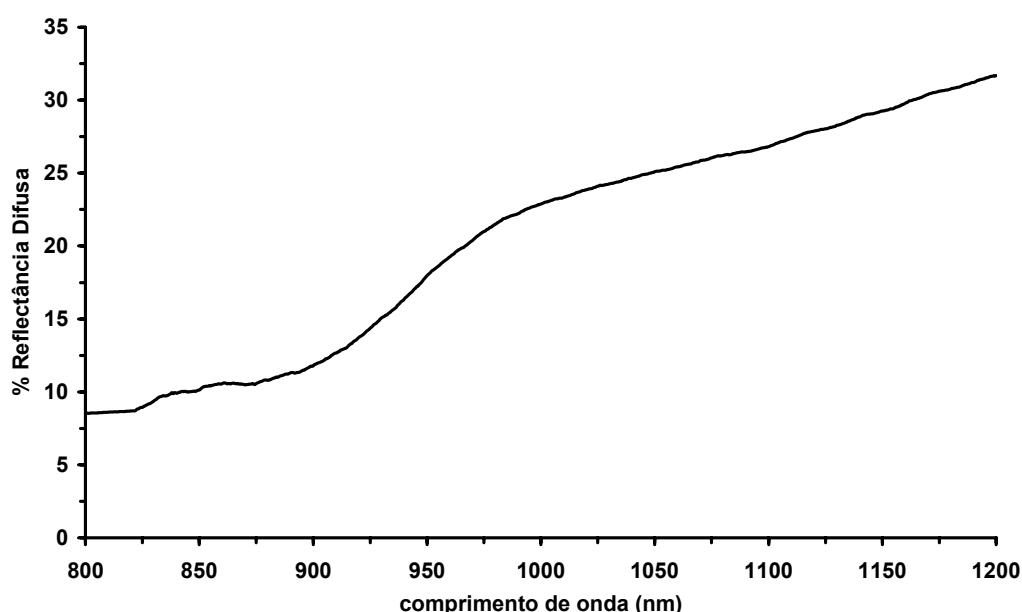


Figura 4.7 – Espectro de reflectância difusa de um filme de Bi_2S_3 preparado por LP-MOCVD, a 400°C durante 1 hora, usando como precursor o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$.

Foram realizados ensaios de deposição a diferentes temperaturas com o objectivo de estudar a influência que a temperatura de deposição poderia ter nas características finais dos filmes. Verificou-se, para os filmes de Bi_2S_3 preparados, que para temperaturas inferiores a 400°C praticamente não ocorria deposição. Para temperaturas de deposição entre os 400 e os 500°C obtiveram-se filmes com morfologia bastante uniforme. Quando se usou esta última temperatura, (500°C) e o precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$, pôde constatar-se a formação de um filme constituído por nanofibras com um comprimento superior ao apresentado quando se usaram temperaturas inferiores (Figura 4.8). O uso desta temperatura originou também uma melhor definição das partículas que constituíam o

filme. Comparativamente à preparação dos mesmos filmes a 400°C , não se visualizou, para a temperatura de 500°C a existência de qualquer camada densa, composta por partículas de maiores dimensões, junto à base do substrato.

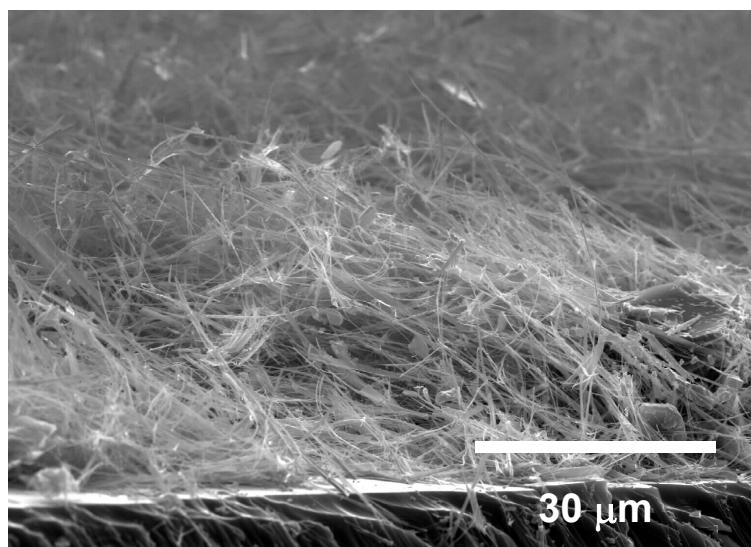


Figura 4.8 – Imagem de SEM, da vista de perfil, de um filme de Bi_2S_3 preparado por LP-MOCVD, a 500°C usando o precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$.

Outro parâmetro experimental importante na preparação dos filmes é o tempo de deposição do semiconductor. Para tempos curtos seria de prever o aparecimento de filmes com uma morfologia pouco definida. Por outro lado, para tempos consideravelmente longos, e para o caso em que a quantidade de precursor a sofrer decomposição não fosse por si só um factor limitativo, então poderia prever-se um aumento da espessura do filme até um valor máximo, acompanhado de uma melhor definição da morfologia do filme. Depois deste ponto atingir-se-ia um equilíbrio entre a fase vapor e a fase sólida e o filme não deveria sofrer mais alterações significativas.

Estudou-se a variação da espessura do filme em função do tempo de deposição e verificou-se que esta podia ser ajustada a uma função exponencial crescente (Figura 4.9). Para um filme preparado a 450°C , usando o $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ como fonte precursora, verificou-se que ao fim de um tempo igual a 30 minutos a espessura do filme era já 90% da espessura final obtida ao fim de uma hora. Desta forma um aumento do tempo de deposição mostrou ser mais importante a nível da definição da morfologia das partículas do filme do que propriamente a nível do aumento da espessura. Torna-se contudo

necessário salientar o facto de as medições de espessuras terem sido feitas directamente das imagens de SEM pelo que têm a si associadas erros de medição.

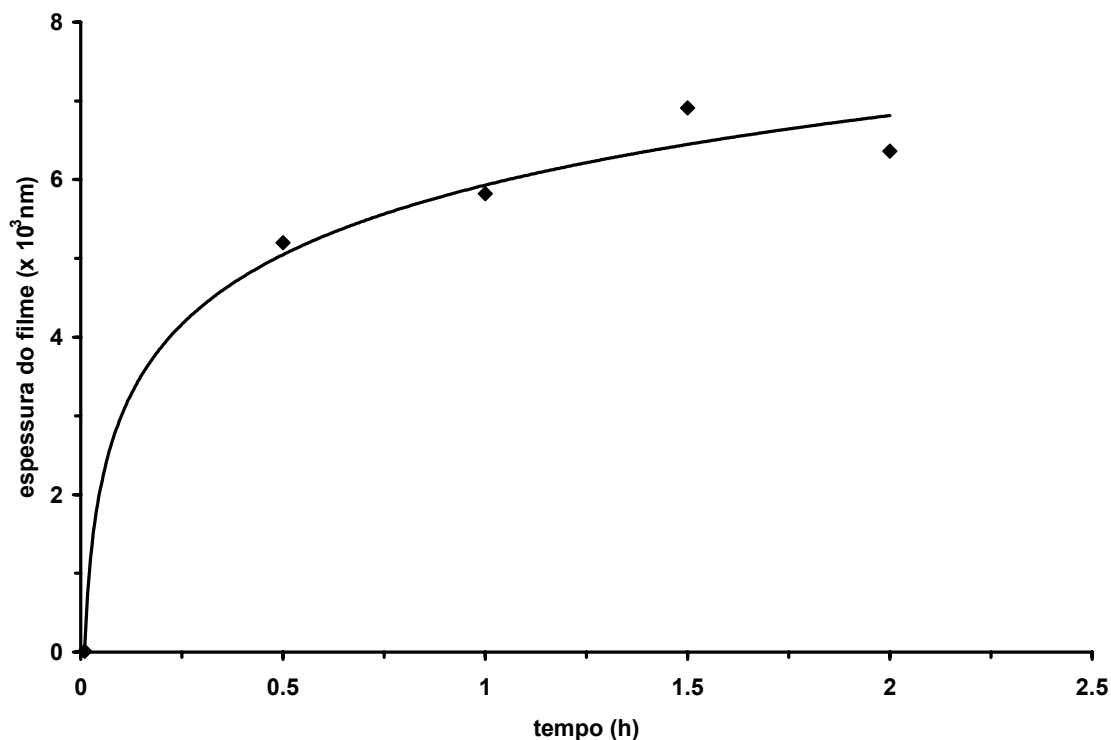


Figura 4.9 – Variação da espessura do filme preparado, a 450°C usando o precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$, com o tempo de deposição.

4.3 Preparação de filmes $\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ por LP-MOCVD

A obtenção de filmes conjuntos dos dois semicondutores, com possibilidade de formação da solução sólida ($\text{Cd}_x\text{Bi}_y\text{S}_z$), proporciona um método alternativo para controle do hiato óptico de filmes multi-componentes. [11,12] Os filmes de $\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ foram preparados por LP-MOCVD usando dois processos diferentes. Por um lado a deposição do Bi_2S_3 foi feita sobre um substrato onde previamente foi depositada uma fina camada de CdS . Usando este procedimento foi possível usar separadamente as melhores condições para a deposição de cada um dos semicondutores. Evitou-se desta forma qualquer tipo de interferência entre os dois processos de deposição. Alternativamente os dois semicondutores foram depositados, usando a mesma técnica, mas em simultâneo. Desta forma tentou-se estudar a hipótese de se conseguir depositar um filme misto contendo

uma fase com os três elementos (Bi, Cd e S). Ao usar esta segunda alternativa, as condições experimentais, por exemplo a temperatura das fontes precursoras (ditiocarbamatos de bismuto (III) e cádmio), foram fixas sendo por isso mais difícil criar simultaneamente as condições ideais para a deposição dos dois semicondutores.

4.3.1 Deposição simultânea

A preparação de filmes de CdS/Bi₂S₃, por deposição simultânea, foi levada a cabo a uma temperatura de 450°C, usando como substrato uma lamela de vidro e como precursores de CdS e Bi₂S₃ o [Cd(S₂CNMeⁿHex)₂] e o [Bi(S₂CNMeⁿHex)₃] respectivamente. Foi seleccionada, após análise dos termogramas dos dois precursores, a temperatura de 250°C para a câmara onde ocorreu a sublimação destes. O filme, retirado ao fim de 1,5 horas de duração do ensaio, apresentava uma tonalidade castanha bastante escura.

O difractograma de raio X do filme assim preparado encontra-se de acordo com a presença simultânea de CdS e Bi₂S₃ cristalinos (Figura 4.10). Fazendo a correspondência de todos os picos com os dados constantes nas fichas JCPDS destes semicondutores constatou-se que existia apenas um pico que não foi possível indexar ($2\theta=30,52$). Os ligeiros desvios verificados aquando das atribuições podem ser justificados por problemas de ordem experimental. Este resultado sugere a presença simultânea de CdS e Bi₂S₃ mas não permite tirar conclusões quanto à natureza inequívoca do material depositado.

A imagem de SEM do filme preparado mostra que este é constituído por partículas com duas formas distintas (Figura 4.11). Apesar deste facto a morfologia do filme é mais homogénea que a descrita para filmes obtidos pelo método de co-precipitação de sulfuretos de cádmio e bismuto.[11] Tendo por base os resultados obtidos anteriormente na preparação de estruturas de Bi₂S₃, sugere-se que as partículas finas e fibrosas correspondem à presença de Bi₂S₃.

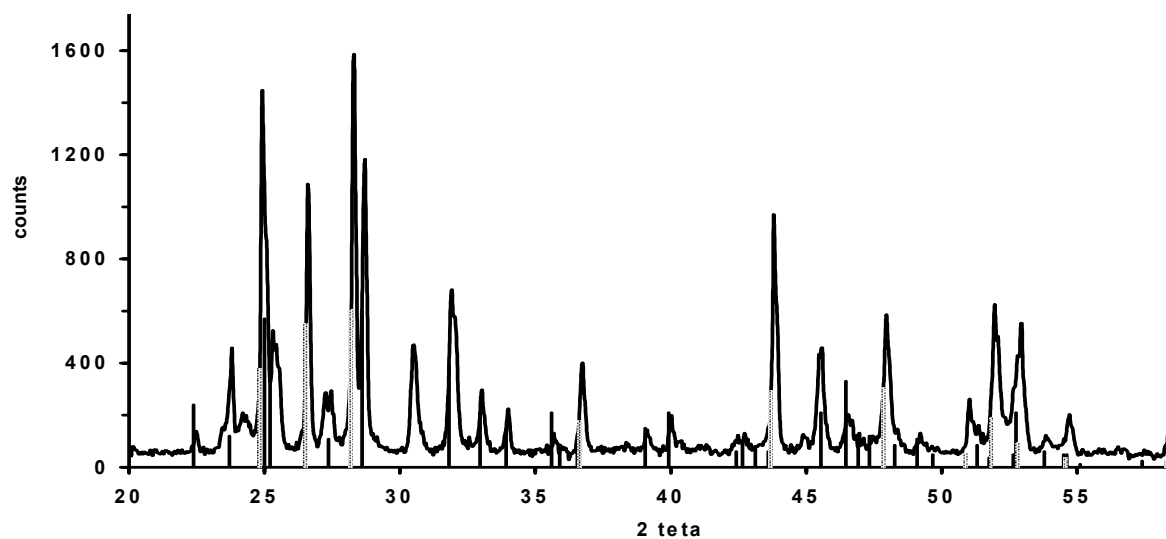


Figura 4.10 – Difractograma de raio X do filme ($\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$) obtido por deposição simultânea de quantidades iguais dos precursores $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$ e $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_2]$. Ficha JCPDS nº066 333 (Bi_2S_3) a traço cheio e nº041 1049 (CdS) a traço sombra.

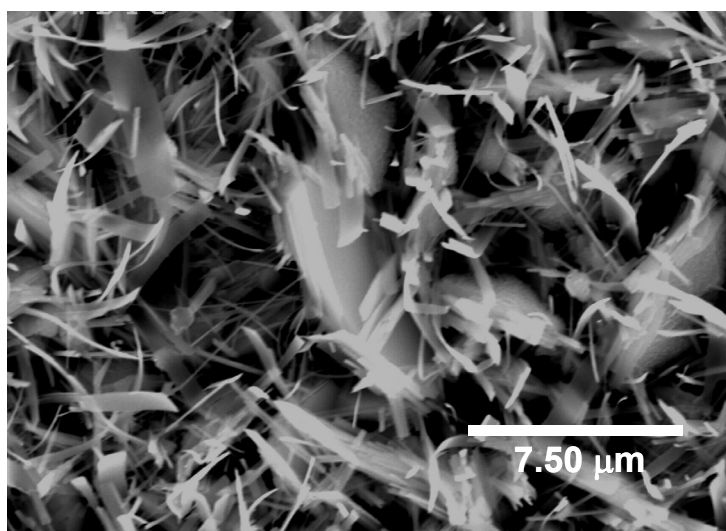


Figura 4.11 – Imagem de SEM do filme de ($\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$) depositados simultaneamente a 450°C durante 1 hora.

A análise da imagem de SEM (Figura 4.11) juntamente com os resultados obtidos por DRX (Figura 4.10), permitem dizer que o filme contém também o semiconductor CdS . O espectro electrónico mostra contudo que este filme tem um comportamento idêntico aos filmes puros de Bi_2S_3 . O hiato óptico determinado pelo método de transição directa foi de 1,52 eV. Este valor situa-se dentro do intervalo de valores de E_g encontrados para filmes de Bi_2S_3 . O facto de não ter sido detectada a absorção típica do CdS pode ser atribuída a

uma menor quantidade de CdS no filme, associado a diferentes coeficientes de absorção deste semicondutor. Contudo por comparação das intensidades relativas referentes à fase CdS e Bi_2S_3 verifica-se que as respeitantes ao CdS parecem ser mais intensas. Esta afirmação é feita com base na comparação das intensidades relativas de cada uma das fases cristalinas no difractograma de raio X com as constantes nas fichas respectivas de JCPDS.

4.3.2 Deposição sequencial

Alternativamente à deposição simultânea de filmes de $\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$, por LP-MOCVD estes foram também preparados recorrendo a um processo sequencial. A deposição dos dois semicondutores foi feita por etapas: o CdS foi depositado numa primeira fase, sobre um substrato de vidro. O filme assim obtido foi então usado como substrato para a deposição de Bi_2S_3 .

O difractograma de raio X do filme obtido nestas condições (Figura 4.12) mostra a presença dos dois semicondutores, CdS e Bi_2S_3 . A existência de Cd, Bi e S foi confirmada por EDS. O pequeno desvio em relação aos valores de referência (fichas JCPDS), no caso da DRX, são justificados pelo facto de não ter sido feita a correcção, de natureza instrumental, para o uso de filmes sobre substratos de vidro.

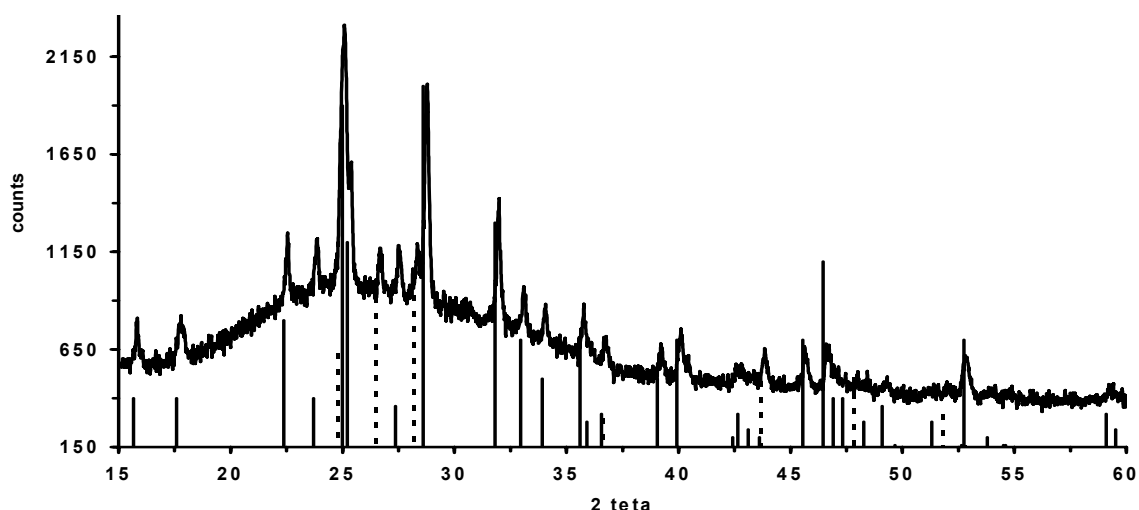


Figura 4.12 – Difractograma de raio X de um filme de $(\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3)$ obtido por LP-MOCVD, usando deposições consecutivas dos dois semicondutores. Ficha JCPDS n.º 066 333 (Bi_2S_3) a traço cheio e n.º 41 1049, (CdS) a tracejado.

A evolução da morfologia dos filmes de $\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ foi estudada por SEM. Após a deposição de CdS , a imagem de SEM mostra a presença deste semiconductor na forma hexagonal (Figura 4.13). A presença de CdS no filme foi confirmada por DRX e EDS. Estes resultados encontram-se concordantes com o trabalho publicado para este semiconductor.[41]

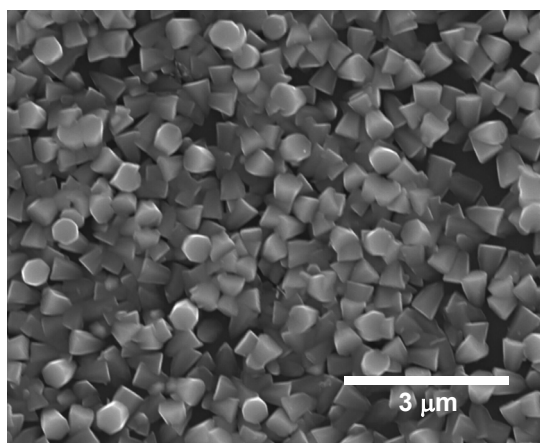


Figura 4.13 – Imagem de SEM do filme de CdS , obtido por deposição do precursor $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNMe}^0\text{Hex})_2]$ a 450°C durante 1 hora.

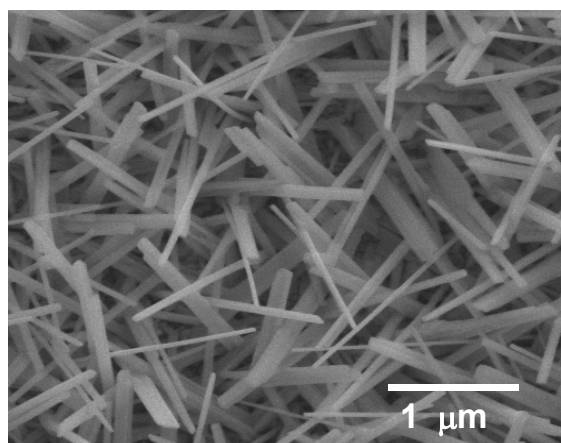


Figura 4.14 – Imagem de SEM, vista de topo, do filme ($\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$), obtido por deposição sequencial.

Sobre o filme de CdS preparado foi depositado o semiconductor Bi_2S_3 . O aspecto deste filme, tal como analisado por SEM (Figura 4.14) é o de um filme de Bi_2S_3 puro.[36] Não foi visualizado nesta fase qualquer traço que pudesse ser atribuído à presença de CdS na superfície do filme. Este facto levou a concluir que a camada de Bi_2S_3 recobriu completamente o CdS primeiramente depositado.

A confirmação da presença de um filme composto por duas camadas distintas, de CdS e de Bi_2S_3 , foi feita recorrendo a um corte transversal do mesmo. Como se pode ver na Figura 4.15 o filme é constituído por duas camadas distintas: CdS na base e Bi_2S_3 no topo. O filme de ($\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$) assim preparado apresenta para a razão (espessura da camada de CdS)/(espessura da camada de Bi_2S_3) um valor aproximadamente igual a 7 (medição directa da imagem).

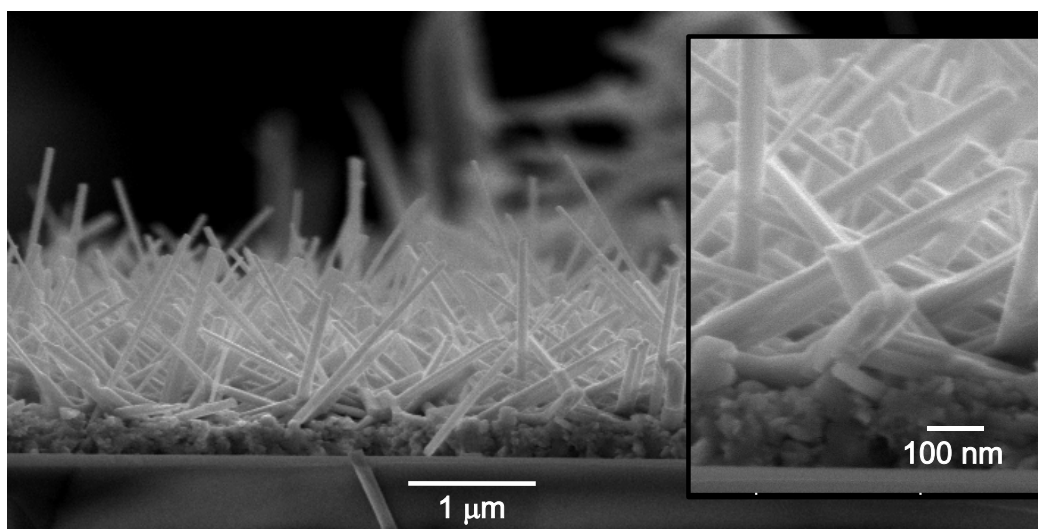


Figura 4.15 – Imagem de SEM da vista de perfil do filme ($\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$) preparado a 450°C por deposição sequencial.

Ao prever a possibilidade de filmes de ($\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$), preparados por LP-MOCVD sequencial, poderem vir a ser usados para o fabrico de células de conversão solar torna-se importante que a banda de absorção se situe para valores energéticos próximos do pico máximo da distribuição de frequências da luz solar (1,5 eV). O filme de ($\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$) preparado com iguais quantidades dos dois precursores, $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_2]$ e $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3]$, com um tempo de deposição de 1 hora para o CdS e 1,5 horas para o Bi_2S_3 apresentou exactamente uma energia de 1,5 eV correspondente à banda de absorção (Figura 4.16). Este facto torna-o por isso um candidato bastante promissor para ser usado em dispositivos de absorção/conversão de energia solar. Devido à natureza preliminar destes ensaios não foram realizados estudos com vista à determinação das percentagens relativas de cada um dos componentes, Bi_2S_3 e CdS, nos filmes. Encontrase contudo publicado um valor de 11% como a percentagem relativa de CdS ideal, para um filme de CdS e Bi_2S_3 , que proporcionaria o aparecimento de um valor de 1,5 eV para a banda de absorção.[11]

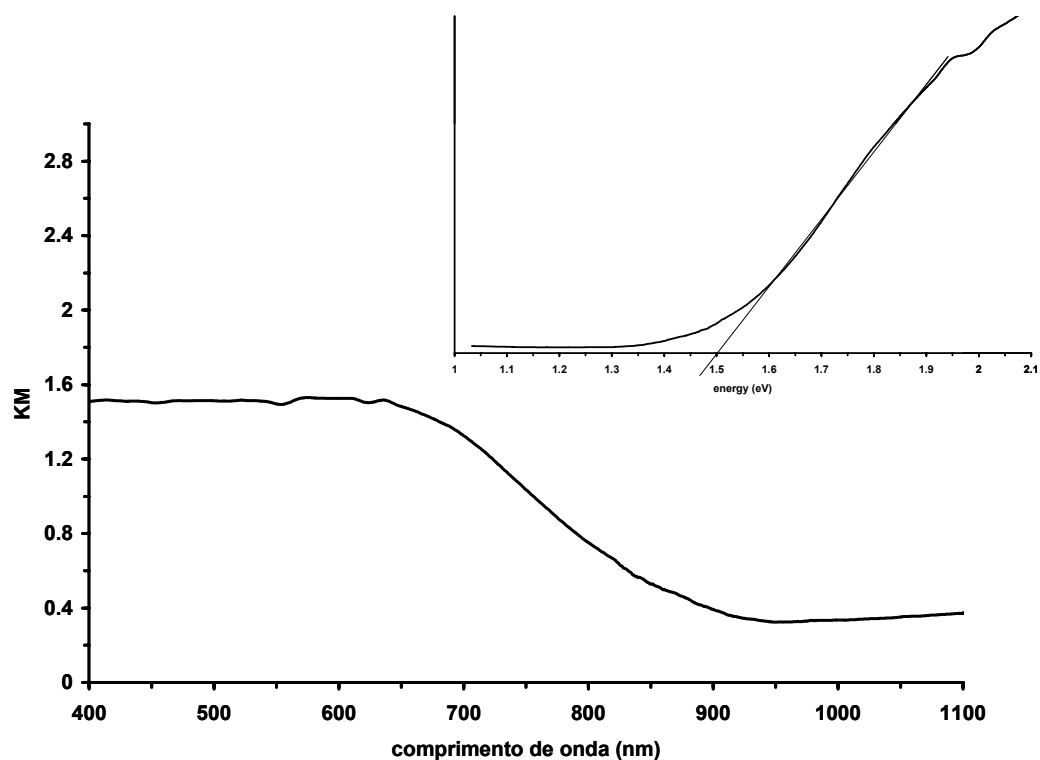


Figura 4.16 – Espectro de reflectância difusa do filme ($\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$) preparado por deposição sequencial e traçado do gráfico (α^2) versus ($h\nu$).

4.4 Conclusões

Recorrendo a duas técnicas de preparação diferentes conseguiram-se preparar filmes de Bi_2S_3 usando os precursores unimoleculares, $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$. Os filmes preparados por DBQ à temperatura ambiente, na presença da etilenodiamina, apresentaram uma morfologia constituída por fibras interligadas formando uma estrutura do tipo rede. O hiato óptico determinado com base no espectro de absorção electrónica, foi de cerca de 1,42 eV. O tratamento térmico destes filmes resultou em alterações a nível morfológico e óptico dos mesmos.

A preparação de filmes de Bi_2S_3 por LP-MOCVD conduziu ao aparecimento de estruturas constituídas por nanofibras. Este tipo de morfologia parece ser resultado de um crescimento aparentemente preferencial segundo a direcção perpendicular ao substrato. A influência dos parâmetros experimentais foi analisada tendo em consideração as alterações verificadas nas características finais dos filmes.

Numa última fase foram realizados alguns ensaios preliminares com vista a estudar a possibilidade de se prepararem filmes multi-componentes (CdS/Bi₂S₃) usando a técnica de LP-MOCVD. Embora seja imprescindível um estudo mais aprofundado, nomeadamente a nível de caracterização dos filmes, os resultados conseguidos mostram que esta técnica se apresenta bastante promissora na preparação de estruturas contendo estes dois semicondutores, especialmente quando se pretende controlar o hiato óptico de um filme que poderá vir a ser usado na preparação de células de conversão solar.

Perante todo este conjunto de resultados pode dizer-se que o uso de ditiocarbamatos de bismuto (III) na preparação de filmes de Bi₂S₃, por LP-MOCBVD e DBQ, resultaram no aparecimento de mais duas alternativas às já existentes para preparação destes filmes. A vantagem principal destes dois métodos relaciona-se com a simplificação considerável, nos processos de preparação, introduzida pelo uso de precursores unimoleculares.

4.5 Referências

- 1 – Nair, M. T. S., Nair, P. K., *Semicond. Sci. Technol.*, **1990**, 5, 1225.
- 2 – Killedar, V. V., Lokhande, C. D., Bhosale, C. H., *Thin Solid Films*, **1996**, 289, 14.
- 3– John, K. J., Pradeep, B., Mathai, E., *Solid State. Comm.*, **1993**, 85, 879
- 4 – Mizoguchi, H., Hosono, H., Ueda, N., Kawazoe, H., *J. Appl. Phys.*, **1995**, 78, 1376.
- 5 – Nair, P. K., Nair, M. T. S., Gomezdaza, O., Zingaro, R. A., *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, 1085.
- 6 – Moorthy, P. A. K., Shivakumar, G. K., *Thin Solid Films*, **1984**, 121,151.
- 7 – Suarez, R., Nair, P. K., Kamat, P. V., *Langmuir*, **1998**, 14,3236.
- 8 – Mane, R. S., Sankapal, B. R., Lokhande, C. D., *Mater. Res. Bull.*, **2000**, 35, 587.
- 9 – Nair, P. K., Nair, M. T. S., Hu, H., Meyers, E. A., Zingaro, R. A., *J. Mater. Res.*, **1997**, 12, 651.
- 10 – Rincón, R. E., Nair, P. K., *Semicond. Sci. Technol.*, **1997**, 12, 467
- 11 – Misra, S., Padhi, H. C., *J. Appl. Phys.*, **1994**, 75, 4576.
- 12 – Semenov, V. N., Ostapenko, O. V., Lukin, A. N., Zavalishin, E. I., Zavrzhnov, A. Y., *Inorg. Mater.*, **2000**, 36, 1197.

- 13 – Moorthy, P. A. K., *J. Mater. Sci. Lett.*, **1984**, 3, 837.
- 14 – Moorthy, P. A. K., *J. Mater. Sci. Lett.*, **1984**, 3, 551.
- 15 – Lukose, J., Pradeep, B., *Solid State Com.*, **1991**, 78, 535.
- 16 – Jonh, K. J., Pradeep, B., Mathai, E., *Solid State Com.*, **1992**, 83(7), 501.
- 17 – Sankapal, B. R., Mane, R. S., Lokhande, C. D., *Mater. Res. Bull.*, **2000**, 35, 177.
- 18 – Baranski, A. S., Fawcett, W. R., Gilbert, C. M., *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, **1983**, 130, 2423.
- 19 – Nomura, R., Kanaya, K., Matsuda, H., *Chem. Lett.*, **1988**, 1849.
- 20 – Barone, G., Hibbert, T. G., Mahon, M. F., Molloy, K. C., Price, L. S., Parkins, I. P., Hardy, A. M. E., Field, M. N., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 464.
- 21 – Bhattacharya, R. N., Pramanik, P. A. K., *J. Electrochem. Soc.*, **1982**, 332.
- 22 – Mane, R. S., Lokhande, C. D., *Mater. Chem. Phys.*, **2000**, 65, 1.
- 23 – Gadakh, S. R., Bhosale, C. H., *Mater. Chem. Phys.*, **2000**, 64,5.
- 24 – Pramanik, P., Bhattacharya, R. N., *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, 2087.
- 25 – Rincón, M. E., Campos, J., Suárez, R., *J. Phys. Chem. Solids*, **1999**, 60, 385.
- 26 – Mane, R. S., Sankapal, B. R., Lokhande, C. D., *Thin Solid Films*, **2000**, 359, 136.
- 27 – Nair, P. K., Nair, M. T. S., Gomezdaza, O., Zingaro, R. A., *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, 1085.
- 28 – Huang, L., Nair, P. K., Nair, M. T. S., Zingaro, R. A., Meyers, E. A., *Thin Solid Films*, **1995**, 268, 49.
- 29 – Rincón, M. E., Sánchez, M., George, P.J., Sánchez, A., Nair, P. K., *J. Solid Chem.*, **1998**, 136,167.
- 30 – Zeng, D., Hampden-Smith, M. J., Alam, T. M., Rheingold, A. L., *Polyhedron*, **1994**, 13, 2715.
- 31 – Lazzell, M., O'Brien, P., Otway, D. J., Park, J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4479.
- 32 – Nomura, R., Konishi, K., Matsuda, H., *Thin Solid Films*, **1991**, 198, 339.
- 33 – O'Brien, P., Malik, M. A., Chunggaze, M., Trindade, T., Walsh, J. R., Jones, A. C., *J. Crystal Growth*, **1997**, 170, 23.
- 34 – O'Brien, P., Walsh, J. R., Watson, I. M., Motevalli, M., Henriksen, L., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2491.
- 35 – Trindade, T., O'Brien, P., *Chem. Vap. Depositon*, **1997**, 3,75

- 36 – Monteiro, O. C., Trindade, T., Park, J., O'Brien, P., *Chem. Vap. Depositon*, **2000**, 6, 230.
- 37 – Takahashi, P., Yuki, R., Sugiura, M., Motofima, S., Sugiyama, K., *J. Crystal Growth*, **1980**, 50, 491.
- 38 – Haggata, S. W., Malik, M. A., Motevalli, M., O'Brien, P., Knowles, J. C., *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 716.
- 39 – Pankove, J. I., *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications Inc., New York, **1970**.
- 40 – Parhi, N., Nayak, B. B., Acharya, B. S., *Thin Solid Films*, **1995**, 254, 47.
- 41 – O'Brien, P., Walsh, J. R., Watson, I. M., Hart, L., Silva, S. R. P., *J. Crystal Growth*, **1996**, 167, 133.

Capítulo 5

Síntese de nanocompósitos do tipo SiO_2/MS (M = Cd, Zn)

5.1 Introdução

Nos últimos anos as estruturas nanocompósitas têm vindo a ser objecto de um número crescente de estudos devido ao elevado interesse que lhes está associado.[1,2,3] Um nanocompósito é constituído por pelo menos dois materiais em que pelo menos um deles possui dimensões nanométricas. Existem actualmente vários métodos de preparação de nanocompósitos, cujas propriedades finais vão, em grande parte, depender da combinação dos componentes empregues no processo de fabricação. Para um número elevado de casos a melhor técnica de preparação é a que se desenrola em fase líquida.[4]

Na literatura podem encontrar-se descritas sínteses de vários nanocompósitos inorgânicos, como por exemplo CdS/Cd(OH)₂, [5] CdS/SiO₂, [6] SiO₂/ZnS, [7] CdSe/CdS, [8] CdS/PbS, [9] CdS/ZnS, [10] ZnS/CdSe, [11] e CdSe/ZnS [12,13]. A terminologia para designar estes nanocompósitos inorgânicos, C1/C2, indica que a fase C2 (externa) se encontra a recobrir a fase C1 (interna). A síntese de nanocompósitos do tipo C1/C2 tem sido conseguida recorrendo a vários métodos, incluindo o crescimento epitaxial em fase sólida, [14] a nucleação e crescimento no interior de micelas inversas, [11] a termólise de precursores moleculares, [12] a irradiação por ultra-sons de soluções coloidais, [7] e a deposição electrolítica, [15]. Estes métodos no entanto nem sempre permitem um controle total sobre a composição química e as características morfológicas dos nanocompósitos preparados.

A decomposição de precursores unimoleculares tem sido investigada como alternativa para produzir um número razoável de materiais semicondutores como por exemplo filmes, [16,17] e mais recentemente materiais nanocristalinos, [18,19]. Contudo a sua utilização para produção de nanocompósitos não tem sido até à presente data considerada, embora se apresente, numa primeira aproximação, como uma alternativa bastante promissora.

5.2 Síntese e caracterização de estruturas do tipo SiO₂/MS

Baseados nos resultados anteriormente conseguidos na obtenção de estruturas de Bi₂S₃ usando um processo de deposição em banho químico (ver capítulo 4) foram preparadas, usando a mesma metodologia, estruturas contendo SiO₂ micrométrica e ZnS ou CdS. A formação do semiconductor resultou da decomposição de um precursor, do tipo dialquilditiocarbamato metálico, na presença de etilenodiamina, a uma temperatura moderada (< 100°C).

A escolha da sílica baseou-se no facto de ser um material amorfo relativamente barato, permitindo a preparação de estruturas nanocompósitas sem interferir directamente nas propriedades ópticas finais do material semiconductor (mais dispendioso). Por outro lado a escolha da sílica como substrato contempla a possibilidade futura dos materiais compósitos preparados poderem vir a ser utilizados no fabrico de dispositivos em que se pretenda tirar partido das características apresentadas pela fase semicondutora que recobre a sílica. As partículas de sílica utilizadas neste trabalho foram preparadas utilizando o método da hidrólise controlada de TEOS, método de Stöber. [20]

5.2.1 Estruturas nanocompósitas do tipo SiO₂/CdS

Os complexos de cádmio do tipo ditiocarbamato têm sido investigados como precursores unimoleculares na preparação de nanocristais de CdS.[18] A preparação de sistemas nanocristalinos deste semiconductor encontra-se descrita na bibliografia e envolve a decomposição térmica de precursores, em solventes com poder de coordenação e de elevado ponto de ebulição.[18] Por exemplo ao usar o TOPO, como solvente na decomposição térmica, têm-se obtido sistemas de nanopartículas estáveis com a superfície passivada por moléculas deste.[18]

Baseados nestes factos e com o objectivo de preparar partículas do nanocompósito SiO₂/CdS foi primeiramente tentada a decomposição térmica dos precursores unimoleculares em TOPO, na presença de esferas de SiO₂. Contudo, os resultados preliminares mostraram que embora se obtivessem partículas de SiO₂/CdS também se encontrava presente na fase sólida uma mistura de partículas de CdS e de SiO₂. [19]

A preparação de partículas de SiO₂/CdS, recorrendo ao uso de ditiocarbamatos de cádmio foi então investigada usando um método alternativo, a temperaturas moderadas. Neste método as partículas esféricas de sílica actuaram como substrato na deposição de CdS, originando partículas do nanocompósito pretendido, com morfologia uniforme.

5.2.1.1 Síntese e caracterização dos nanocompósitos de SiO₂/CdS

Os compostos [Cd(S₂CNMeⁿHex)₂] e [Cd(S₂CNEt₂)₂] foram usados como precursores unimoleculares para a deposição de CdS sobre partículas de sílica. Ambos os precursores resultaram no aparecimento de nanocompósitos com idênticas propriedades morfológicas e ópticas. Por esta razão os resultados a seguir apresentados são referentes à utilização do [Cd(S₂CNMeⁿHex)₂] como precursor.

A preparação dos dois precursores utilizados, [Cd(S₂CNMeⁿHex)₂] e [Cd(S₂CNEt₂)₂], foi realizada tendo por base um procedimento experimental publicado,[21] e encontra-se descrito pormenorizadamente, assim como todos os outros procedimentos experimentais, no capítulo 7. O procedimento seguido para a preparação das partículas de sílica baseou-se no método de Stöber.[20] Antes de utilizadas, as esferas de sílica, foram sujeitas a um tratamento térmico, a 700°C durante 4 horas. Este tratamento térmico teve como finalidade aumentar o grau de hidroxilação da superfície da sílica.[7]

Os nanocompósitos SiO₂/CdS resultaram da decomposição do precursor e deposição do semiconductor sobre sílica, em solução de acetona, na presença de etilenodiamina, à temperatura de refluxo. Com o passar do tempo de reacção assistiu-se a uma mudança de cor da suspensão de branca para amarela pálida e em seguida para amarelo intensa. Os compósitos preparados foram caracterizados por recurso a várias técnicas instrumentais de análise de entre as quais se destacam a difracção de raio X de pós, espectroscopia de infravermelho, de UV/vis e fotoelectrónica de raio X, microscopias electrónicas de varrimento e de transmissão associadas a análises por EDS.

O tempo e a temperatura da reacção usados em cada ensaio mostraram ser de grande importância na definição das propriedades morfológicas e ópticas das partículas finais de SiO₂/CdS. Este facto pode ser claramente visualizado na Figura 5.1, que representa os espectros de reflectância difusa dos sólidos recolhidos para diferentes tempos de

reação. Para tempos mais curtos o hiato óptico da fase CdS encontra-se consideravelmente desviado para a região do azul relativamente ao valor típico do semiconductor macrocristalino, $E_g = 2,5$ eV. Este resultado é consistente com a presença de partículas de CdS, exibindo efeitos de confinamento quântico, à superfície da sílica. Com o aumento do tempo de reação o limite da banda de reflectância aproxima-se do valor do comprimento de onda típico da banda de reflectância do CdS macrocristalino ($\lambda=512$ nm). Esta evolução encontra-se de acordo com um processo para o qual com o aumento do tempo de reação, as partículas de CdS localizadas à superfície da SiO₂ vão crescendo, originando no final cristalites de maiores dimensões.

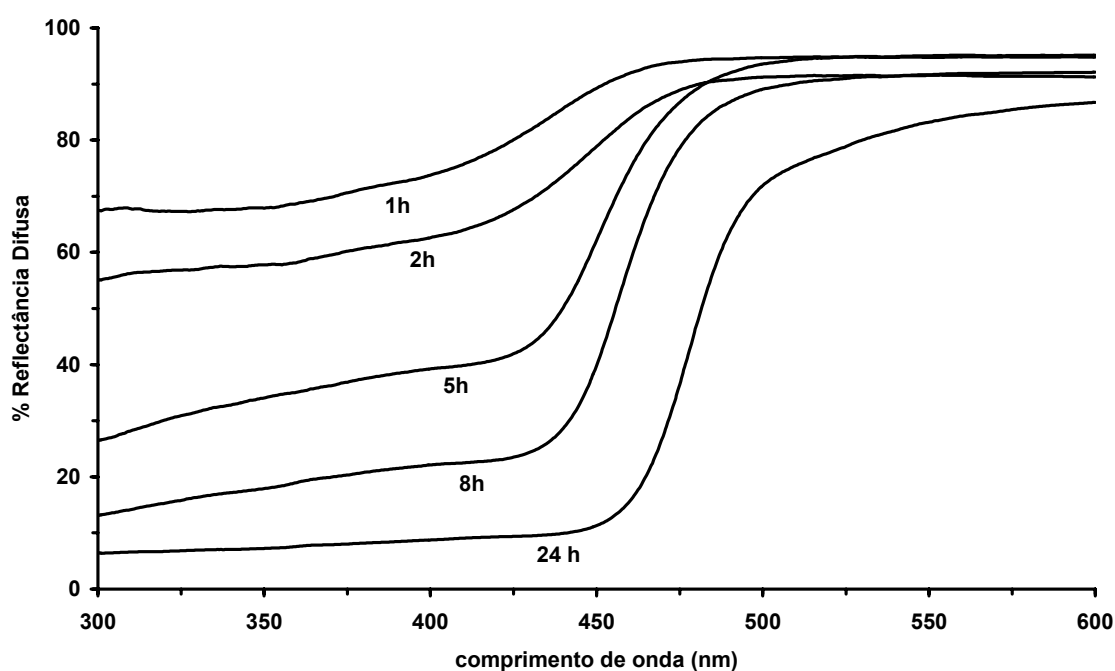


Figura 5.1 – Espectros de reflectância difusa do nanocompósito SiO₂/CdS para diferentes tempos de reação.

A Figura 5.2 mostra o difractograma de raio X de pós típico de uma amostra do nanocompósito SiO₂/CdS. O difractograma apresenta bandas largas para valores de 2θ de 27°, 35°, 44°, 48° e 52°. Este resultado encontra-se de acordo com a presença de partículas de pequenas dimensões de CdS hexagonal como fase predominante (JCPDS, ficha n.º 41-1049). Devido ao alargamento verificado nos picos, a presença de vestígios de CdS cúbico não pode ser feita de forma inequívoca embora a sua presença não seja

muito provável. Para baixos ângulos de difracção o alargamento das bandas é atribuído à natureza amorfa das partículas.

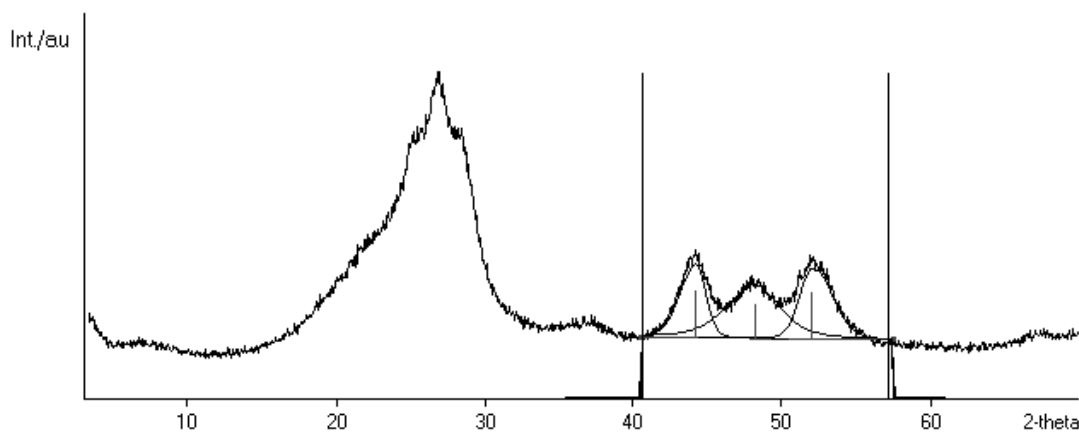


Figura 5.2 – Difractograma de raio X de pós do nanocompósito SiO₂/CdS.

A identificação da fase cristalina presente nas partículas de SiO₂/CdS foi confirmada por difracção de electrões, tendo-se obtido um conjunto de anéis difusos típicos de CdS hexagonal nanocristalino. As análises de EDS realizadas à superfície das partículas do nanocompósito mostraram a presença de Cd, S e Si, sendo este último atribuído ao substrato (SiO₂).

Os nanocompósitos preparados apresentaram propriedades ópticas diferentes, quando comparadas com as apresentadas pelas partículas obtidas por precipitação directa de CdS na presença de sílica, usando soluções de sais de Cd²⁺ e S²⁻. Esta distinção tornou-se óbvia por uma simples visualização dos dois sólidos: no primeiro caso, preparadas pelo método do precursor unimolecular, as partículas apresentavam-se amarelas brilhantes enquanto que quando foram preparadas por precipitação directa apresentam uma coloração laranja pálida. Os resultados obtidos por DRX, para o material preparado por precipitação, mostraram a presença de uma mistura de CdS e de CdSiO₄.

Asher e colaboradores, [6] reportaram a preparação de nanocompósitos de CdS/SiO₂ com diferentes morfologias usando microemulsões. É interessante salientar o facto de o método de decomposição do precursor unimolecular aqui descrito ter permitido a preparação de nanocompósitos de SiO₂ contendo CdS hexagonal, contrariamente ao

conseguido por Asher, em que o CdS era cúbico. Simultaneamente conduziu ao aparecimento de partículas nanocompósitas em que a morfologia apresentada pela fase semicondutora foi diferente das descritas por Asher.

O domínio de tamanhos das nanocristalites de CdS foi estimado aplicando a fórmula de Scherrer (ver apêndice C) para as reflexões de 2θ iguais a 44° e 52° e para amostras correspondentes a tempos de reacção de 24, 48 horas e 5 dias. As dimensões das partículas, estimadas por este método, variaram entre os 37 e os 42 Å de diâmetro respectivamente. Este resultado está de acordo com a presença de nanocristalites de CdS para as quais são esperados efeitos de confinamento quântico.[5,18]

Embora o domínio de tamanhos encontrado por este método esteja de acordo com um regime nanométrico, deve ter-se em consideração o facto de a análise de tamanho de partículas por DRX ser baseada em domínios cristalinos. Sendo assim, a presença de partículas de CdS com um grau de cristalinidade reduzido na amostra contribuirá significativamente menos para a difracção total da mesma. Estes resultados devem por isso ser analisados juntamente com os provenientes de uma análise morfológica mais detalhada realizada por SEM e TEM.

A Figura 5.3 mostra imagens de SEM de dois nanocompósitos de SiO₂/CdS preparados com dois tipos diferentes de sílica. No caso da Figura 5.3-a a sílica usada não sofreu qualquer tratamento posterior à sua preparação. Por outro lado, a sílica usada para preparar o nanocompósito apresentado na Figura 5.3-b foi previamente activada a 700°C durante 4 horas. Embora não se tenham constatado alterações a nível da morfologia da sílica, que pudessem ser atribuídas directamente ao tratamento térmico, verificou-se que o revestimento, para tempos iguais de reacção, apresentou extensões de cobertura muito diferentes.

Comparando as duas imagens pode concluir-se que a natureza dos grupos funcionais presentes na superfície da sílica teve influência no processo de formação e ancoragem da fase semicondutora. Verificou-se experimentalmente que no caso de aumentar consideravelmente o tempo de reacção para a amostra (a) esta evolui no sentido de no final apresentar um grau e tipo de recobrimento idêntico ao visualizado para a amostra (b).

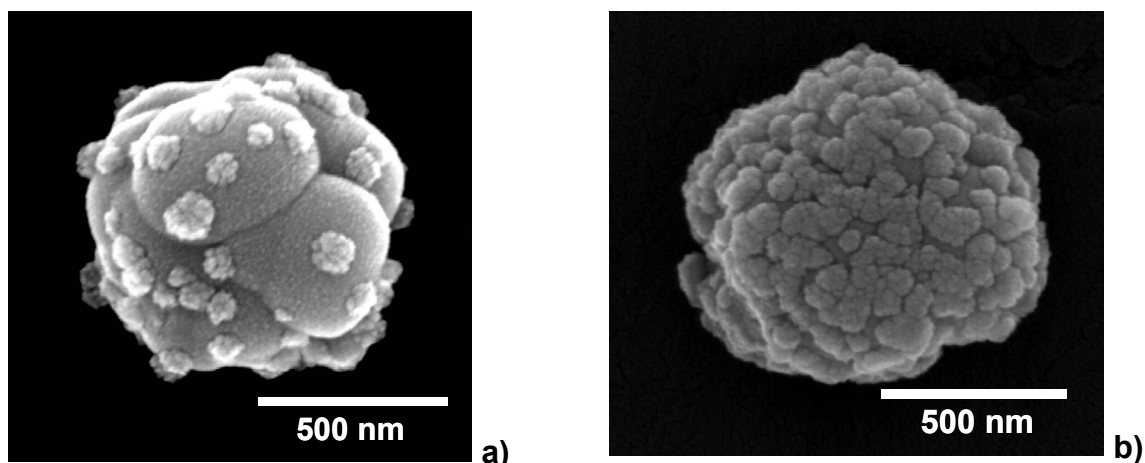


Figura 5.3– Imagens de SEM do nanocompósito SiO_2/CdS , ao fim de 24 horas de reacção, preparado com sílica não activada (a) e ao fim de 8 horas preparado com sílica activada (b)

Como se mostra na Figura 5.3-b, o nanocompósito preparado para um tempo de 8 horas de reacção, com sílica activada, apresentou-se completamente recoberto por CdS. Por inspecção das imagens de SEM pode ver-se que a camada externa do nanocompósito é formada por pequenas ilhas de CdS, com aproximadamente 50 nm de tamanho, sobre a superfície da sílica. Este valor corresponde a um domínio de tamanhos para os quais não são esperados efeitos de confinamento quântico para o semiconductor CdS.

A natureza das pequenas ilhas de CdS que se formam sobre a sílica teve que ser estudada por conjugação dos resultados obtidos por diversas técnicas. Assim por um lado, por análise da Figura 5.1 e pelo tamanho estimado pela formula de Scherrer, tornou-se claro que os nanocompósitos preparados, SiO_2/CdS , apresentavam efeitos de confinamento quântico. Por outro lado as dimensões das ilhas de CdS, (Figura 5.3), se consideradas como partículas únicas, situa-se na região de tamanhos para a qual já não são esperados efeitos de confinamento quântico (tamanho muito superior ao raio de Bohr do excitação).

A explicação para estes resultados, contraditórios numa primeira aproximação, foi encontrada quando se analisou, por TEM, a morfologia da camada de CdS que se formou sobre a superfície da sílica. A Figura 5.4 mostra a imagem de TEM e um esquema representativo de uma partícula do nanocompósito de SiO_2/CdS onde se considera que as ilhas são constituídas por aglomerados de pequenos nanocristais do semiconductor. A

confirmação da presença de ilhas de nanocristais de CdS à superfície da SiO_2 foi visualizada recorrendo a uma imagem de TEM mais ampliada (Figura 5.5).

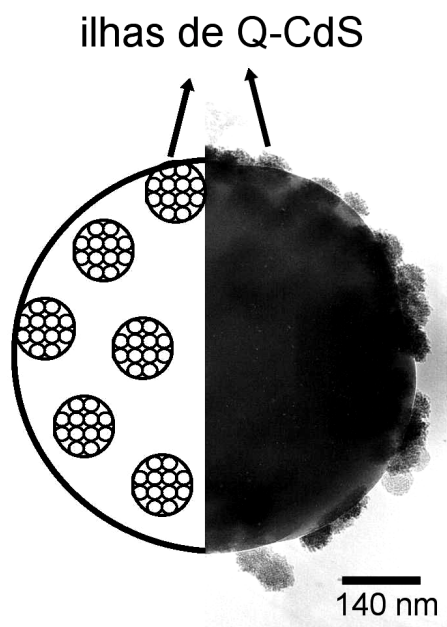


Figura 5.4 – Imagem de TEM e diagrama representativo de uma partícula do nanocompósito de SiO_2/CdS .

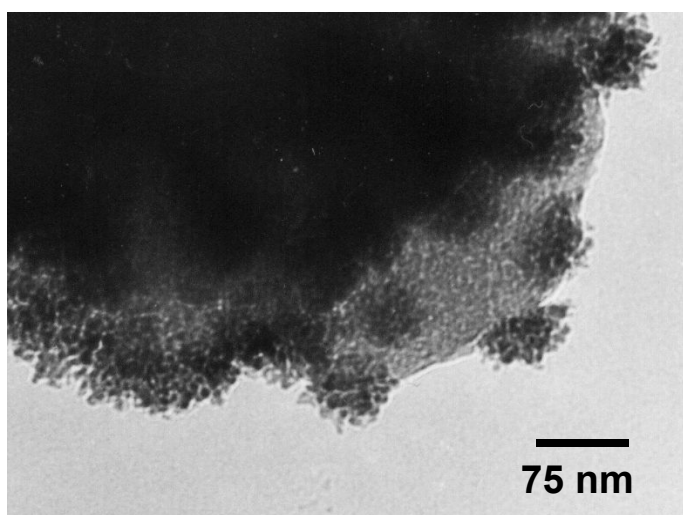


Figura 5.5 – Pormenor de uma imagem de TEM de uma partícula do nanocompósito de SiO_2/CdS mostrando nanocristais de CdS formando ilhas à superfície da SiO_2 .

Embora a realização de estudos mecanísticos detalhados não tenha sido um dos objectivos deste trabalho, pode ser sugerido que os nanocompósitos de SiO_2/CdS

resultam da formação de nanocristais de CdS que actuam como núcleos para o crescimento posterior da fase de CdS sobre a superfície da sílica. Um mecanismo de crescimento tipo ilha pode assim explicar a formação da fase de CdS. De acordo com este processo o número de ilhas de CdS à superfície da sílica aumenta com o tempo de reacção. Para tempos muito longos as partículas de SiO₂ tornam-se completamente revestidas com CdS (Figura 5.3-b).

Encontram-se descritos na bibliografia alguns processos que resultam no revestimento, por metais ou semicondutores, de partículas de sílica.[22] Este tipo de operação envolve a ocorrência, sobre a superfície da sílica, de fenómenos de migração e coalescência de nanopartículas seguidas de um processo de crescimento tipo ilha. Este mecanismo pode aplicar-se não só a substratos de grandes dimensões como a partículas micrométricas de sílica como sugerido pela síntese de partículas nanocompósitas de SiO₂/ZnS.[7]

Neste trabalho não é claro se os nanocristais de CdS tiveram origem num processo de nucleação à superfície das partículas micrométricas de sílica ou se se formaram em solução e só depois migraram para a superfície da sílica. A primeira hipótese corresponde a um processo heterogéneo de nucleação que é mais favorável do que um processo de nucleação homogénea (segunda hipótese). Contudo esta distinção não deve ser aplicada directamente a este sistema visto que outros processos podem também ser determinantes. Por exemplo os pequenos núcleos de CdS podem formar-se à superfície da sílica e depois migrarem para a solução onde, por um mecanismo de Ostwald, se geram partículas de maiores dimensões. O facto de a encapsulação de partículas de sílica activada ser mais eficiente do que a realizada com partículas não activadas, como se mostra na Figura 5.3, sugere que o processo de nucleação à superfície é determinante na formação dos nanocristais de CdS.

Foram realizados alguns estudos de fotoluminescência com os nanocompósitos SiO₂/CdS que mostraram uma banda de emissão estruturada ligeiramente desviada para o vermelho, em relação à banda de absorção no espectro óptico (Figura 5.6). Este resultado é consistente com a presença de nanocristais de CdS aglomerados sobre a forma de pequenas ilhas, tal como foi sugerido anteriormente.[23,24] Por outro lado a fotoluminescência das amostras SiO₂/CdS é radicalmente diferente, bastante superior, da fotoluminescência da SiO₂ e do CdS comercial.

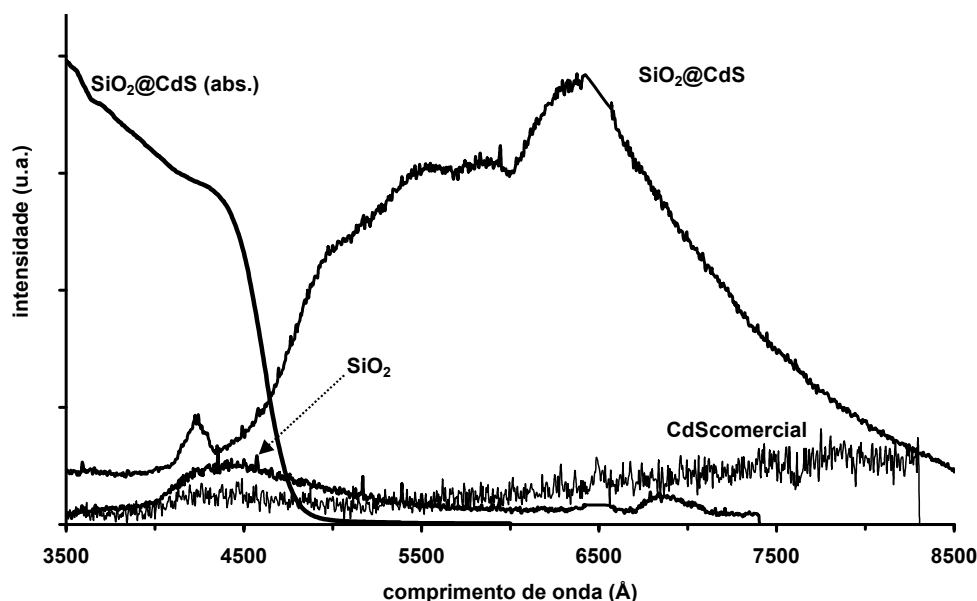


Figura 5.6 – Espectros de absorvância do SiO_2/CdS e de fotoluminescência da SiO_2 , do CdS comercial e do nanocompósito SiO_2/CdS .

A importância da encapsulação pela sílica de partículas inorgânicas tem sido desde há muito reconhecida. A encapsulação de nanocristais de semicondutores ou de metais tem sido recentemente investigada.[1] Por exemplo, na indústria de pigmentos alguns pigmentos inorgânicos requerem uma etapa de estabilização que consiste no recobrimento do pigmento usando material químico mais robusto (por exemplo com SiO_2 ou Al_2O_3).[25]

Existem razões óbvias para a produção de pigmentos cujas partículas constituintes se encontrem revestidas pois o revestimento vai servir como uma camada de protecção química e simultaneamente pode servir para melhorar a sua estabilidade térmica. Em particular, na encapsulação de materiais tipo SiO_2/CdS a superfície desordenada do semiconductor pode ser passivada por uma fase amorfa preenchendo os defeitos de superfície, melhorando, desta forma as propriedades ópticas do material.[26] Por outro lado a fase de CdS fica também protegida do contacto directo com sistemas biológicos minimizando assim os riscos de toxicidade do material.

Para os nanocompósitos SiO_2/CdS foram aplicados dois métodos para conseguir aumentar a sua estabilidade. Um dos processos consistiu em passivar a superfície do nanocompósito com moléculas de TOPO. As partículas de SiO_2/CdS foram tratadas com

TOPO a uma temperatura de 120°C. Obteve-se um material com a superfície passivada o que torna atraente este material do ponto de vista de poder ser utilizado noutros processos.

Em relação, por exemplo, às propriedades ópticas, este tratamento com TOPO, praticamente não alterou o valor energético da banda de absorção (Figura 5.7). Em relação às propriedades luminescentes verificou-se que a emissão fotoluminescente ocorreu para maiores comprimentos de onda, comparativamente a uma amostra de CdS comercial. Paralelamente a este facto assistiu-se a um aumento significativo na intensidade da emissão atribuída à presença da camada protectora de TOPO.

O revestimento dos nanocristais com uma segunda fase inorgânica, em substituição de moléculas orgânicas, tem resultado, segundo trabalhos publicados, numa maior intensidade da emissão excitónica; por exemplo no caso do CdS e do CdSe têm sido utilizados, com sucesso, o Cd(OH)₂ e o ZnS respectivamente, como fases passivantes.[5,12]

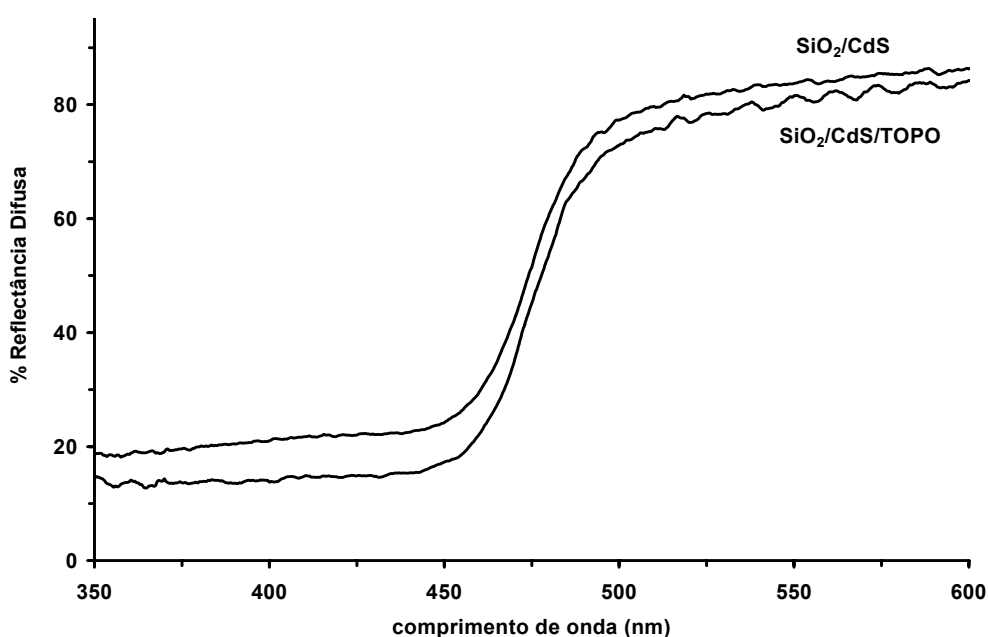


Figura 5.7 -- Espectros de reflectância difusa do nanocompósito SiO₂/CdS antes e após tratamento com TOPO.

Baseados nestes casos as partículas de SiO₂/CdS preparadas foram, numa segunda fase, recobertas por uma camada de sílica por recurso ao método de Stöber, empregue

inicialmente na preparação das partículas de sílica. O sucesso do processo de revestimento do nanocompósito, pela sílica, foi confirmado por TEM. A Figura 5.8 mostra partículas de SiO₂/CdS/SiO₂ onde é visível um recobrimento do nanocompósito inicial, por uma camada de SiO₂.

Este processo de revestimento do nanocompósito SiO₂/CdS, por uma nova camada de sílica, foi também monitorizado por XPS (Figura 5.9). As partículas de sílica quando analisadas por XPS mostram sinais de Si e de O (Figura 5.9-a). Quando as partículas de SiO₂/CdS foram analisadas posteriormente (Figura 5.9-b), verificou-se que as energias de ligação Cd 3d e S 2p apresentavam valores próximos dos 400 eV e 150 eV respectivamente, indicando a presença de CdS.[27] Quando o XPS foi realizado sobre as partículas de SiO₂/CdS recobertas por uma nova camada de SiO₂ pôde visualizar-se, relativamente à amostra anterior (Figura 5.9-b), um decréscimo considerável da intensidade dos picos atribuídos ao Cd juntamente com um aumento do pico da Si (Figura 5.9-c).

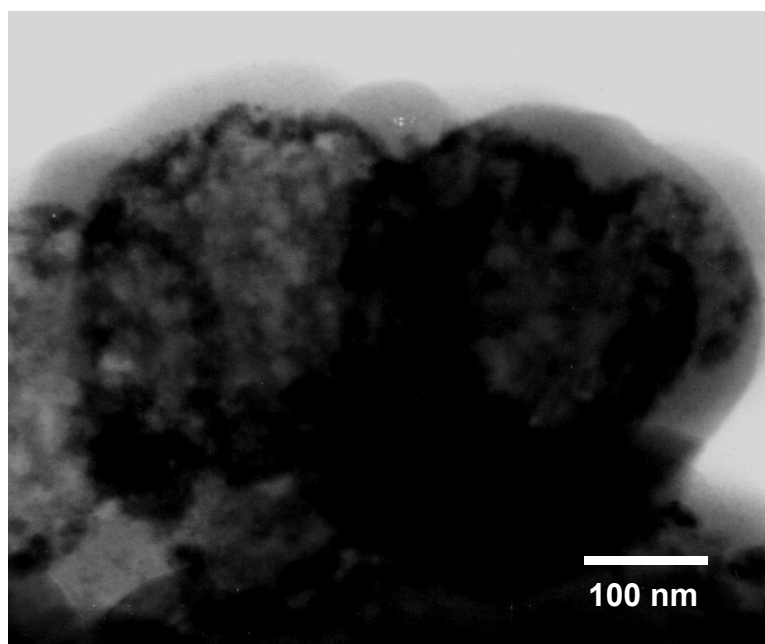


Figura 5.8 – Imagem de TEM de partículas do nanocompósito SiO₂/CdS/SiO₂ .

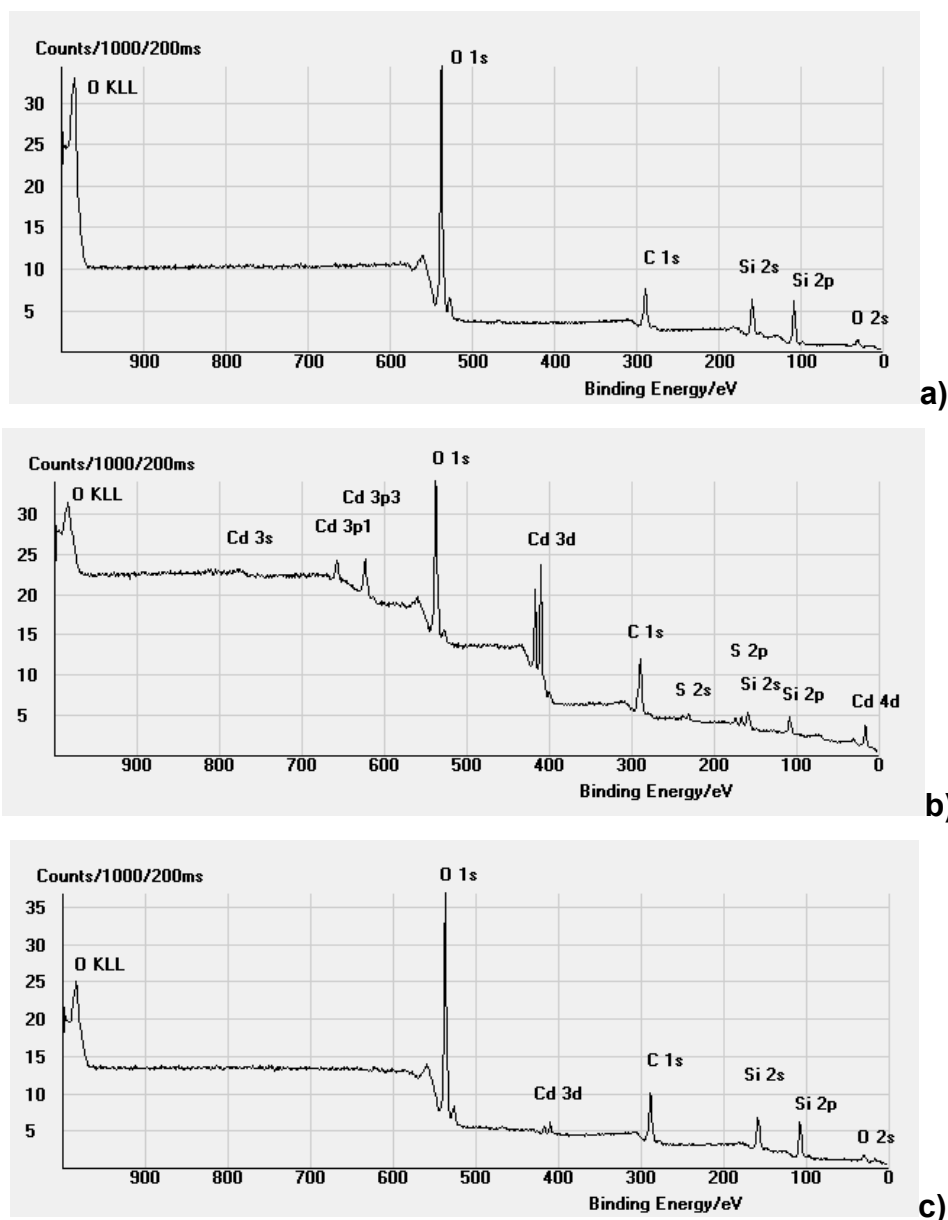


Figura 5.9 – Espectros de XPS das amostras: a) SiO₂; b) SiO₂/CdS e c) SiO₂/CdS/SiO₂

5.2.2 Estruturas nanocompósitas do tipo SiO₂/ZnS

O sulfureto de zinco é um semicondutor que pode apresentar os polimorfos: *wurtzite* (fase hexagonal) e *blenda* (fase cúbica). Por apresentar uma banda de absorção na região do ultravioleta ($E_g=3,6$ eV) é muito utilizado, sob a forma de filmes, em dispositivos electroluminescentes, especialmente quando dopado com manganês pois nestas condições emite na região do laranja ($\lambda_{max} = 585$ nm).[28] No entanto as nanoestruturas à base de ZnS, comparativamente às de CdS, têm sido pouco estudadas. Neste trabalho

procurou-se investigar a possibilidade de aplicar o método anteriormente descrito, para a preparação de SiO₂/CdS, agora a nanoestruturas de SiO₂/ZnS.

5.2.2.1 Síntese e caracterização dos nanocompósitos de SiO₂/ZnS

Na preparação de nanocompósitos SiO₂/ZnS foram usados dois complexos como precursores: [Zn(S₂CNMeⁿHex)₂] e [Zn(S₂CNEt₂)₂]. Esta escolha baseou-se na possibilidade de ser possível estudar a influência do tipo de cadeia do ligando no processo de deposição e conseqüentemente na morfologia do compósito final. Não se verificaram, no entanto, alterações significativas no material final que possam ser atribuídas directamente ao precursor usado.

A preparação dos dois precursores utilizados, [Zn(S₂CNMeⁿHex)₂] e [Zn(S₂CNEt₂)₂], foi realizada baseada num procedimento experimental publicado.[29] A síntese dos nanocompósitos, SiO₂/ZnS, foi em tudo idêntica à descrita para o caso do SiO₂/CdS. No decorrer da preparação deste nanocompósito e no momento da adição da etilenodiamina à suspensão, contendo as esferas de sílica e o precursor de ZnS, assistiu-se ao aparecimento, em quantidade considerável, de um sólido branco. Após alguns minutos este sólido sofreu dissolução e começou a assistir-se à formação gradual de uma coloração branca amarelada bastante pálida. Verificou-se posteriormente, aquando da caracterização, que esta coloração estava associada à presença de ZnS sobre as partículas de SiO₂.

As condições experimentais, nomeadamente o tempo e a temperatura do processo, foram progressivamente sendo alteradas, em diferentes ensaios, de forma a permitirem o estudo da influência destes parâmetros nas características finais do nanocompósito. Quando o processo foi realizado à temperatura ambiente ao fim de 48 horas começaram a ser visíveis, por DRX e por EDS, os primeiros sinais da presença de Zn e S sobre as esferas de sílica. Por outro lado quando o ensaio foi realizado à temperatura de refluxo ao fim de 1 hora já existiam sinais da presença de Zn/S sobre a superfície da sílica (resultado obtido por EDS e por DRX). Estes resultados sugeriram estar-se na presença de um processo, de deposição do semiconductor sobre a superfície da sílica, de certa forma activado pela temperatura.

O efeito do tempo de reacção nas características finais do nanocompósito foi estudado, por dois processos distintos à temperatura de refluxo. Por um lado recorrendo às imagens de SEM foi possível analisar, embora de uma forma qualitativa, o evoluir do recobrimento da SiO₂ pelo ZnS. Por outro lado a medição da reflectância difusa para pequenas amostras sólidas retiradas a intervalos de tempo pré-definidos permitiu avaliar, por variação do valor do hiato óptico, o crescimento do tamanho das partículas de ZnS que iam recobrando progressivamente a superfície da SiO₂.

5.2.2.1.1 Propriedades ópticas

Ao proceder ao traçado dos espectros de reflectância difusa das amostras sólidas, obtidas para diferentes tempos de reacção, verificou-se que para todos os casos existia um desvio da banda de absorção, para valores de maiores energias, comparativamente ao hiato óptico do semiconductor macrocristalino (Figura 5.10). Este facto encontra-se descrito na bibliografia para materiais semicondutores nanocristalinos que, devido às reduzidas dimensões, apresentam efeitos de confinamento quântico.

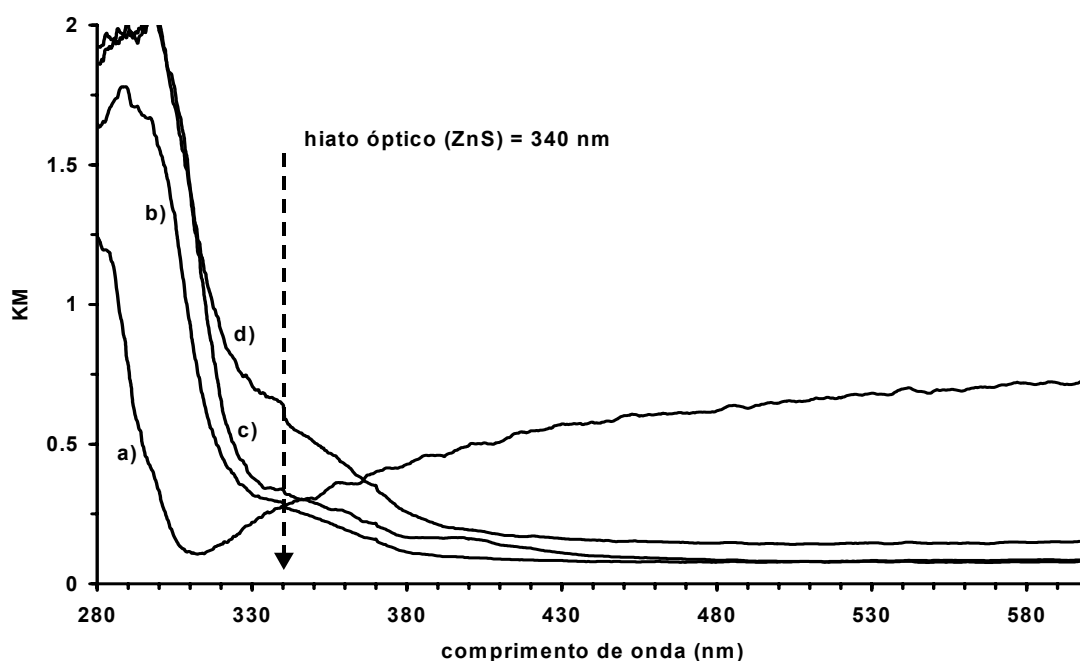


Figura 5.10 – Espectros electrónicos do SiO₂/ZnS ao fim de um tempo de reacção de: a)- 1 hora, b)- 3 horas, c)- 5 horas e d)- 24 horas.

Uma análise mais cuidada da Figura 5.10 mostra que o desvio da banda de absorção para cada amostra em relação ao valor do semiconductor macrocristalino vai diminuindo com o tempo de reacção. Este facto pode ser relacionado com um aumento da espessura do nanocompósito resultante de um crescimento das partículas de ZnS que a constituem.

5.2.2.1.2 Caracterização morfológica

Quando se retirou uma amostra do sólido ao fim de uma hora de reacção, à temperatura de refluxo, e se analisou por SEM não se verificou aparentemente qualquer alteração na morfologia das esferas de SiO₂ (Figura 5.11-b). Por EDS verificou-se contudo a presença de zinco e enxofre à superfície da sílica embora em quantidades muito pequenas. A existência de ZnS à superfície da sílica foi confirmada por espectroscopia de UV/vis. A Figura 5.10-a mostra o espectro de reflectância difusa da sílica após uma hora do início da reacção onde são visíveis alterações no efeito óptico da amostra atribuídos à presença do semiconductor.

Ao fim de aproximadamente 2 horas de reacção a superfície da sílica encontrava-se completamente recoberta, de uma forma uniforme, por uma camada fina do semiconductor (Figura 5.11-c). Para um tempo de 5 horas a superfície do nanocompósito começou a apresentar uma certa rugosidade (Figura 5.11-d). Quando o tempo de revestimento aumentou para 24 horas tornaram-se visíveis as primeiras evidências da ocorrência de um fenómeno de segregação (Figura 5.11-e) que se veio a confirmar para tempos mais longos. A ocorrência de segregação começou a ser nitidamente visível ao fim de aproximadamente 48 horas. Ao fim de 5 dias, (Figura 5.11-f), verificou-se a presença nítida de partículas hexagonais isoladas de ZnS – *wurtzite* (ficha JCPDS nº 39 1363).

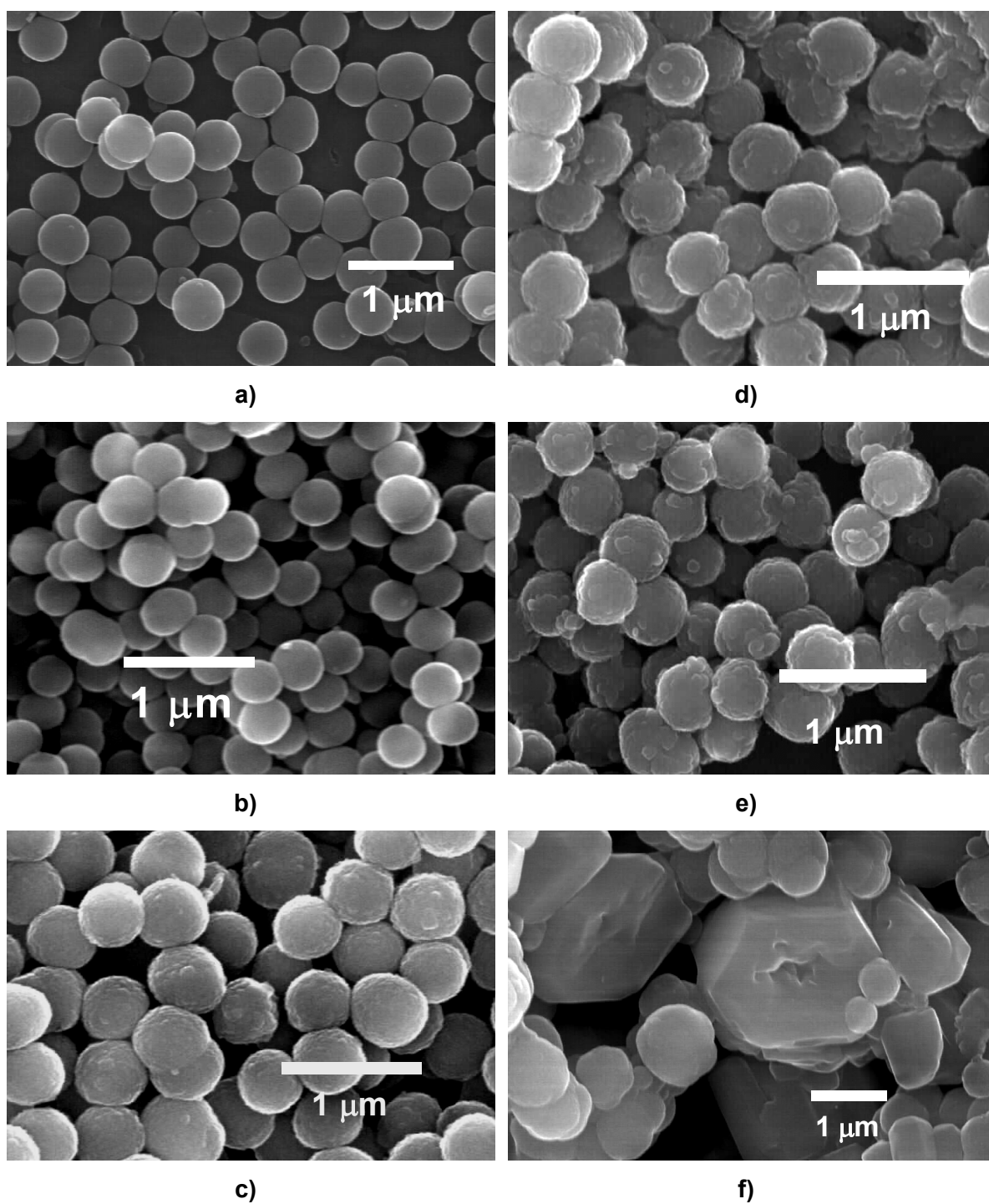


Figura 5.11 – Imagens de SEM, dos nanocompósitos SiO_2/ZnS , para um tempo de reacção de: a)- 0 horas (SiO_2), b)- 1 hora, c)- 2 horas, d)- 5 horas, e)- 24 horas e f)- 5 dias.

A morfologia da camada do semiconductor presente sobre a superfície da sílica, para um tempo de 24 horas, foi analisada por TEM (Figura 5.12-a). Usando esta técnica foi

possível verificar que a fase semicondutora que recobre a sílica parece ser constituída por pequenas nanopartículas apresentando, no geral, um aspecto mais ou menos homogêneo (Figura 5.12-b). O domínio de tamanhos das nanocristalites de ZnS, obtidas para um tempo de 24 horas, foi estimado usando os resultados de DRX para a reflexão de $2\theta=48,41^\circ$ (ver Apêndice C). O diâmetro médio das partículas, estimado usando a fórmula de Scherrer, foi de 27 Å, considerando nanopartículas esféricas.

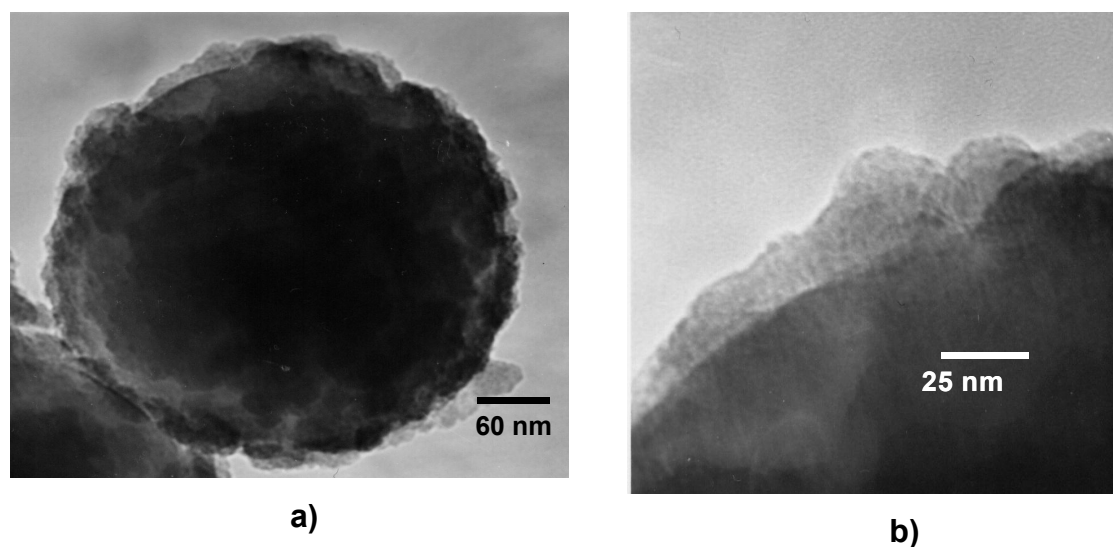


Figura 5.12 – Imagens de TEM de uma partícula de SiO₂/ZnS

A medição, directamente das imagens de SEM, do diâmetro das partículas de SiO₂/ZnS com o decorrer da reacção permitiu traçar o gráfico apresentado na Figura 5.13. Verificou-se, por análise deste gráfico, que o crescimento do revestimento de ZnS sobre as esferas de SiO₂ foi bastante rápido nas primeiras horas tendendo depois para um valor máximo de taxa de recobrimento (Figura 5.13). Este valor de espessura máxima da camada de semicondutor correspondeu a uma situação em que continuou a ocorrer formação de ZnS mas para a qual começaram a ocorrer fenómenos de segregação (Figura 5.11-f).

Analisando os resultados obtidos por SEM estimou-se um tempo aproximado de 24 horas para se atingir o valor de espessura máximo, aproximadamente 35 nm. Foi determinado, pelo método de transição directa, o valor do hiato óptico para uma amostra recolhida ao fim de 24 horas de reacção tendo sido encontrado o valor de 3,88 eV. Perante estes factos e como para o caso do ZnS se espera o aparecimento de efeitos de confinamento quântico apenas para partículas de dimensões inferiores ao raio de Bohr do excitação (2,5

nm), [30] sugere-se por isso que a camada de ZnS é constituída por pequenas nanopartículas deste semicondutor.

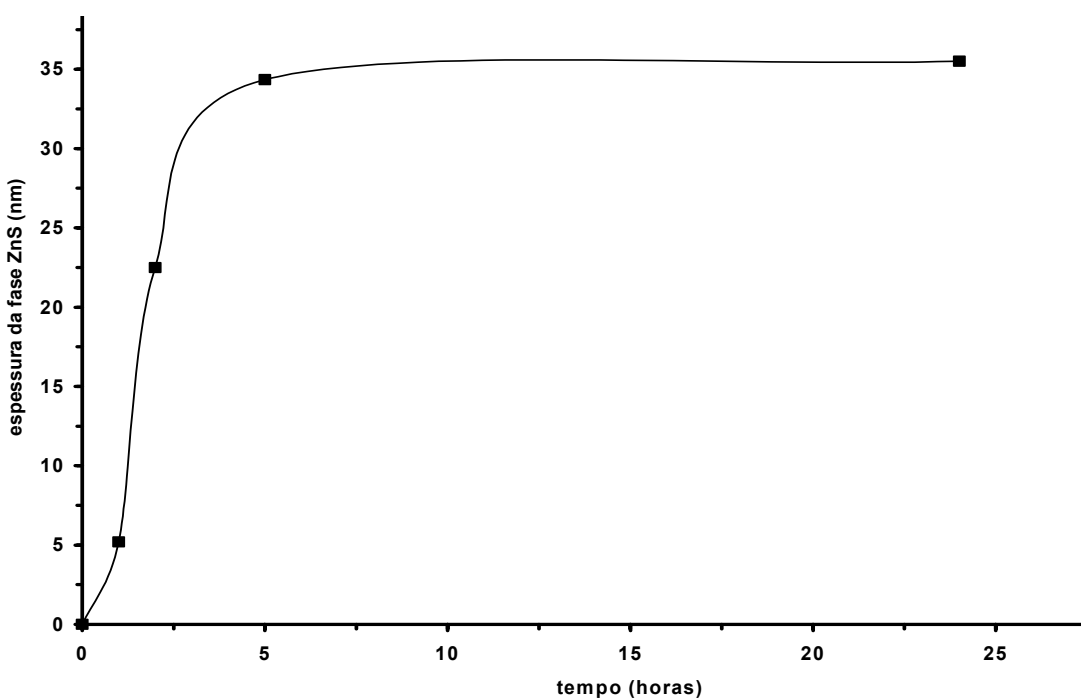


Figura 5.13 – Evolução da espessura da camada de ZnS no nanocompósito SiO₂/ZnS, em função do tempo da reação.

Uma análise cuidada do gráfico que representa a variação do hiato óptico com a espessura do nanocompósito, Figura 5.14, pode ajudar a esclarecer a dúvida sobre qual o processo que está envolvido no crescimento da fase semicondutora sobre a superfície da sílica. Se numa primeira hipótese se considerasse que o aumento da espessura do nanocompósito se devia a um simples aumento do número de nanopartículas de ZnS então o valor do hiato óptico não deveria sofrer desvios consideráveis pois estar-se-ia na presença de uma 'amostra' com uma distribuição de tamanhos relativamente estreita. Isto não se verifica pois como se pode ver na Figura 5.14 a um aumento da espessura da fase de ZnS correspondeu uma diminuição no desvio do hiato óptico do nanocompósito em relação ao valor do semicondutor macrocristalino. Assim o que variou, e que implicou uma alteração no valor da banda de absorção, teve que ser o tamanho das cristalites de ZnS. Pois só este raciocínio explica a variação tão acentuada da E_g com o aumento da taxa de recobrimento da sílica.

O mecanismo que está na base do crescimento da fase de ZnS não é no entanto evidente. Se o crescimento fosse resultado unicamente da existência de agregação de pequenas cristalites para formação de outras de maiores dimensões conseguiria explicar-se a variação no desvio do hiato óptico mas dificilmente se explicaria a variação tão acentuada do tamanho do nanocompósito especialmente nos primeiros momentos da reacção.

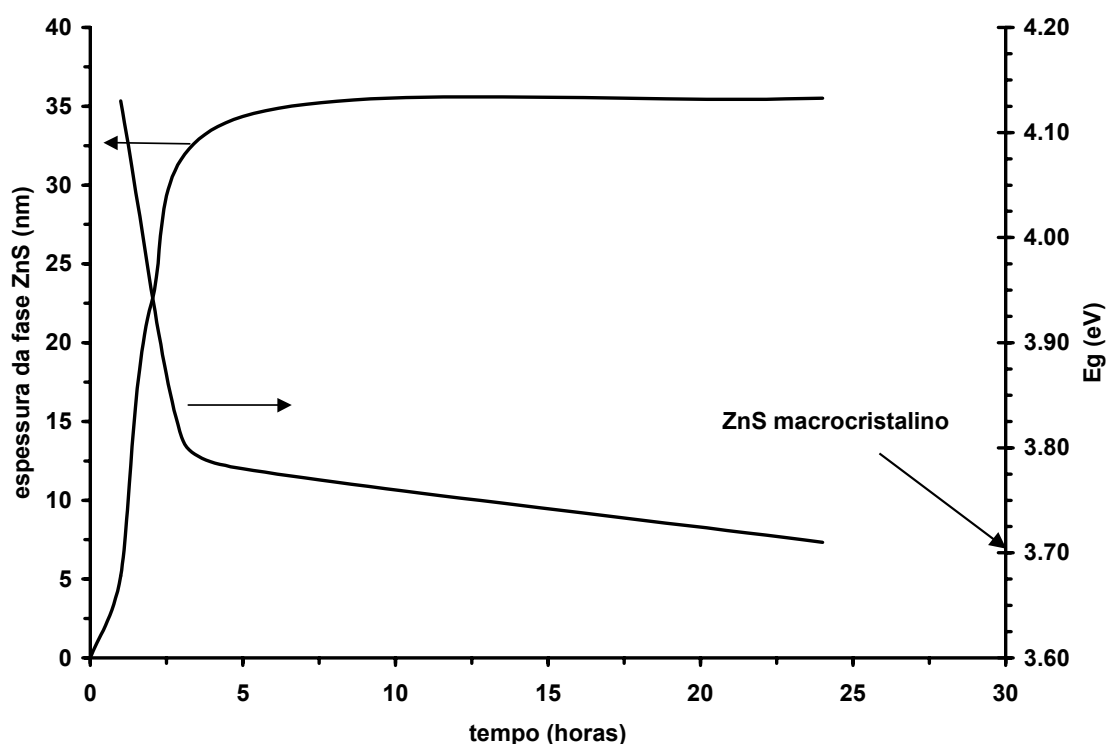


Figura 5.14 – Variação da espessura da fase ZnS e do desvio do limite da banda de absorção com o tempo de preparação do nanocompósito SiO₂/ZnS.

Perante estes resultados pode apenas sugerir-se que o crescimento da camada de ZnS deve resultar de um crescimento efectivo das nanocristalites, por introdução de semiconductor que entretanto se vai formando por decomposição do precursor. Claro que este facto não elimina completamente que uma parcela do crescimento seja atribuída a um aumento do número de pequenas cristalites que entretanto se vão formando ou ainda ao crescimento das mesmas, resultante da ocorrência de fenómenos de agregação.

Torna-se interessante referir que independentemente do modo como a fase de ZnS cresce, o desvio do hiato óptico do nanocompósito, em relação ao semiconductor

macrocristalino, é sempre positivo. Este resultado permite dizer que as partículas que constituem o revestimento da sílica embora tenham crescido com o tempo de reacção não ultrapassaram as dimensões para as quais ocorrem efeitos de confinamento quântico.

A temperatura a que se realizaram os ensaios de recobrimento (55°C) condicionaram o aparecimento de uma fase semicondutora pouco cristalina. A cristalinidade do nanocompósito foi incrementada submetendo-o a um tratamento térmico posterior à sua preparação. Verificou-se que uma temperatura de 120°C foi suficiente para aumentar significativamente o grau de cristalinidade do material sem no entanto se verificarem alterações nas suas propriedades ópticas (Figura 5.15).

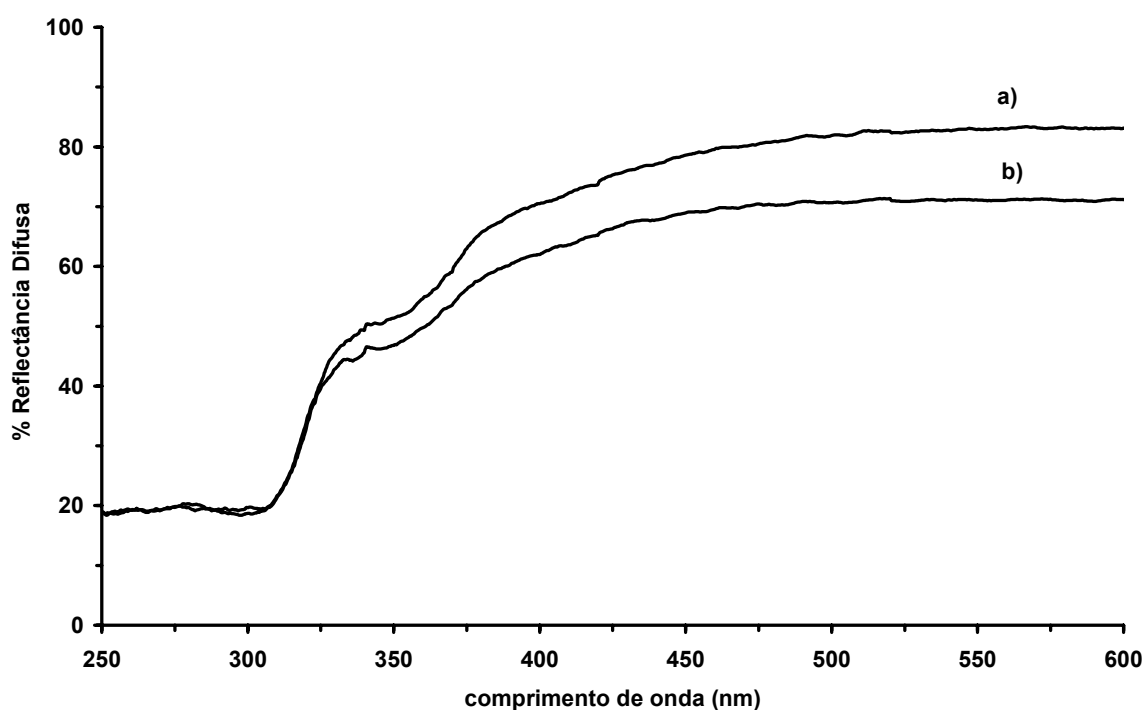
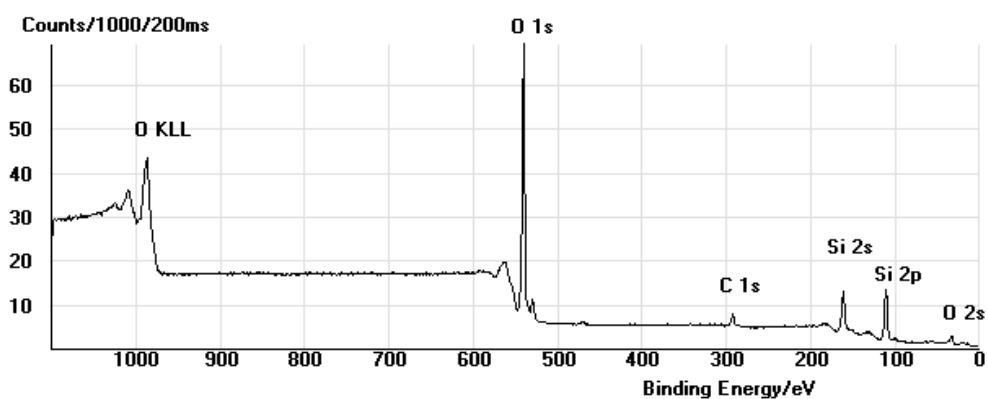


Figura 5.15 – Espectros electrónicos do nanocompósito SiO₂/ZnS após preparação (a) e após 1 hora a 120°C (b).

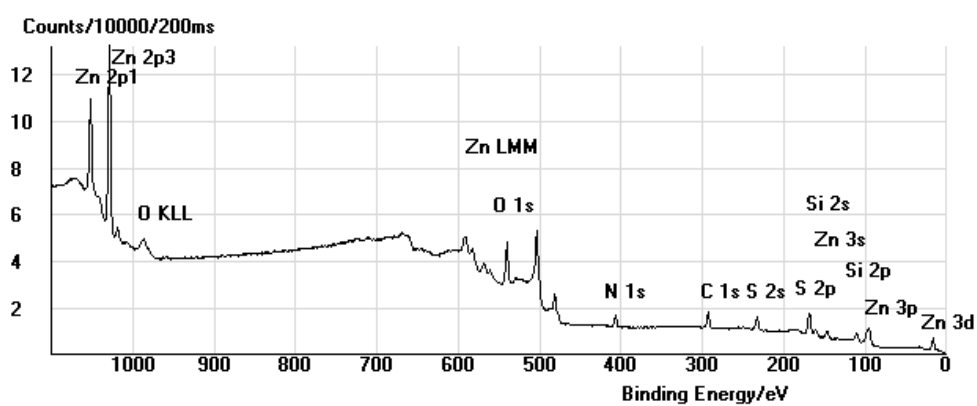
Numa fase seguinte do trabalho as partículas de SiO₂/ZnS foram, por sua vez, recobertas por uma camada de SiO₂ conseguindo-se, através deste procedimento, uma protecção da fase semicondutora contra eventuais processos químicos e mecânicos de degradação. O seguimento do processo de revestimento do nanocompósito SiO₂/ZnS foi monitorizado usando XPS (Figura 5.16). Na Figura 5.16-a pode ver-se o espectro de XPS

para as esferas de sílica. O espectro do nanocompósito SiO₂/ZnS (Figura 5.16-b) comparativamente ao da sílica, apresenta sinais de Zn e S atribuídos à existência de ZnS sobre a superfície da sílica.

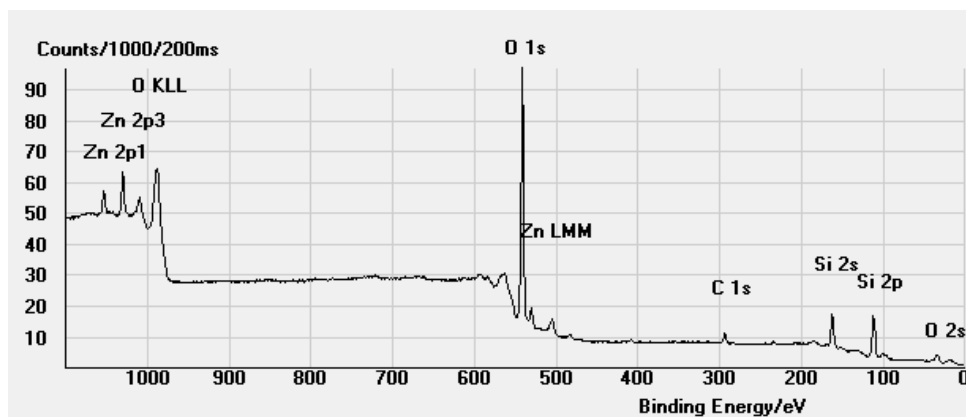
O facto de ser visível, embora numa escala muito reduzida, a presença de azoto, na amostra SiO₂/ZnS, resultou do material poder conter vestígios do precursor molecular ou de algum composto intermediário, resultante do processo de preparação, à superfície da sílica. Não foi possível confirmar esta conclusão por espectroscopia de infravermelho pois não foi identificada qualquer banda orgânica que pudesse ser atribuída a uma quantidade vestigial do precursor. Ao revestir o SiO₂/ZnS com uma nova camada de SiO₂ verificou-se, como seria previsível, a diminuição da intensidade relativa dos picos do Zn e do S comparativamente à intensidade do pico do Si, da sílica (Figura 5.16-c). O aparecimento de um sinal de carbono, em todos os casos, resultou do próprio processo de preparação das amostras para análise.



a)



b)



c)

Figura 5.16 – Espectros de XPS das partículas de: a) SiO₂; b) SiO₂/ZnS e c) SiO₂/ZnS/SiO₂.

5.2.2.1.3 Estudo da reacção

São escassos, quase mesmo inexistentes estudos realizados com o objectivo de esclarecer os mecanismos da formação de sólidos nanocristalinos partindo de precursores unimoleculares.[31] Com vista a contribuir para o esclarecimento do mecanismo do processo de decomposição do precursor e da formação dos nanocompósitos SiO₂/MS foi recolhido e analisado o sólido branco que se formou aquando da adição da etilenodiamina (En) ao precursor [Zn(S₂CNEt₂)₂].

Baseados em estudos publicados, [32] a formação de um complexo do tipo [Cd(En)₃(S₂CNRR')₂] no decorrer do processo de preparação dos nanocompósitos de SiO₂/CdS é bastante provável. Contudo e devido possivelmente à sua elevada solubilidade não foi possível, em nenhum instante, visualizar qualquer alteração da mistura reaccional que permitisse tirar conclusões quanto à sua presença/existência.

A hipótese da formação de um complexo intermediário contendo ligandos ditiocarbamato e amina, [Zn(S₂CNEt₂)₂(En)], durante o processo de preparação do SiO₂/ZnS foi sugerida após análise do espectro de infravermelho do sólido branco acima referido. Este espectro apresentou as bandas características do grupo ditiocarbamato com ligeiros deslocamentos quando comparadas com as do complexo original (Tabela 5.1), e o aparecimento de bandas atribuídas à presença da amina no complexo. Os resultados da análise elementar deste sólido (Tabela 5.2) encontram-se concordantes com uma estrutura possuindo, para cada átomo de Zn, dois ligandos do tipo ditiocarbamato e três grupos amina (En).

Tabela 5.1 – Selecção de dados de espectroscopia vibracional, frequências (cm⁻¹), do precursor [Zn(S₂CNEt₂)₂], da amina (En) e do composto [Zn(S₂CNEt₂)₂(En)].

[Zn(S ₂ CNEt ₂) ₂]	(En)	[Zn(S ₂ CNEt ₂) ₂ (En)]
1473	-----	1503
1002	----	994
----	3300	3290
----	1580	1591

Tabela 5.2 – Resultados experimentais e calculados da análise elementar do produto [Zn(S₂CNEt₂)₂(En)].

produto	análise elementar (%) ^a			
	C	H	N	S
[Zn(S ₂ CNC ₂ H ₂) ₂ (En)]	34,44 (35,44)	8,18 (8,18)	20,74 (20,66)	23,05 (23,65)

a) valores calculados dentro de parêntesis.

Os resultados de espectroscopia de ¹H RMN da En, do [Zn(S₂CNEt₂)₂] e do produto resultante da reacção destes são apresentados na Tabela 5.3. O [Zn(S₂CNEt₂)₂(En)] apresenta os sinais, embora ligeiramente desviados, atribuídos aos ligandos dietilditiocarbamato e à presença da amina, numa proporção relativa de 2:3.

Analisando em conjunto todos os dados recolhidos na tentativa de propor uma estrutura molecular para o composto [Zn(S₂CNEt₂)₂(En)], e considerando pouco provável um complexo em que um átomo de Zn se encontrasse simultaneamente coordenado a dois grupos ditiocarbamatos e a três grupos amina, tornou-se necessário avaliar a hipótese de se estar na presença de um composto iónico. Baseados em resultados publicados para outros sistemas (Ni e Cd), [32,33] e tendo em consideração a natureza química da amina, sugere-se uma substituição dos grupos ditiocarbamatos coordenados ao metal, no precursor inicial, pelos grupos amina. Desta forma obter-se-ia um composto com carga iónica positiva (+2), [{Zn(En)₃}²⁺], e que teria como contra-íões os ligandos ditiocarbamatos presentes em solução, [{Zn(En)₃}{(S₂CNEt₂)₂}].

Tabela 5.3 – Resultados de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H do [Zn(S₂CNEt₂)₂], da En e do [Zn(S₂CNEt₂)₂(En)].

Composto	δ/ppm
	[intensidade, multiplicidade ^a , atribuição]
[Zn(S ₂ CNEt ₂) ₂]	1,33 [6H, t, CH ₂ CH ₃]
	3,87 [4H, q, CH ₂ CH ₃]
(En)	1,18 [2H, s, CH ₂ NH ₂]
	2,71 [2H, s, CH ₂ NH ₂]
[Zn(S ₂ CNEt ₂) ₂ (En)]	1,27 [6H, t, CH ₂ CH ₃]
	1,89 [4H, s, CH ₂ NH ₂]
	2,89 [4H, s, CH ₂ NH ₂]
	3,95 [4H, q, CH ₂ CH ₃]

Solvente: CdCl₃;

t –tripleto; q –quarteto; s –singuleto

Na posse de todos estes dados a formação, durante o processo de preparação de nanocompósitos de ZnS, de um complexo intermediário contendo a etilenodiamina tornou-se bastante razoável. Desta forma é encontrada também uma razão para não se ter conseguido a formação do nanocompósito, possivelmente por não ocorrer a formação deste complexo intermediário, quando a preparação foi tentada na ausência da etilenodiamina.

A Figura 5.17 mostra os termogramas dos dois precursores, [Zn(S₂CNEt₂)₂] e [{Zn(En)₃}{(S₂CNEt₂)₂}]. Ao comparar o comportamento térmico do complexo [Zn(S₂CNEt₂)₂] com o do complexo [{Zn(En)₃}{(S₂CNEt₂)₂}], verifica-se que a decomposição térmica passou de uma situação de etapa única para um processo com duas etapas distintas (Figura 5.17). Este facto encontra-se de acordo com a presença simultânea, no composto [{Zn(En)₃}{(S₂CNEt₂)₂}], de dois tipos de ligandos diferentes e que possivelmente sofrem decomposição a temperaturas diferentes.

Por outro lado verificou-se que a decomposição para este composto ocorreu para temperaturas mais baixas comparativamente ao caso do [Zn(S₂CNEt₂)₂], podendo este facto ser devido a efeitos de natureza estereoquímica. Tentou-se identificar o produto intermédio, referente à primeira etapa da decomposição térmica do

$[\{Zn(En)_3\}\{(S_2CNEt_2)_2\}]$ mas o facto de não haver uma separação nítida das duas etapas conduziu sempre à obtenção de um sólido de difícil identificação. Saliente-se no entanto que este sólido apresentava o odor característico de H₂S.

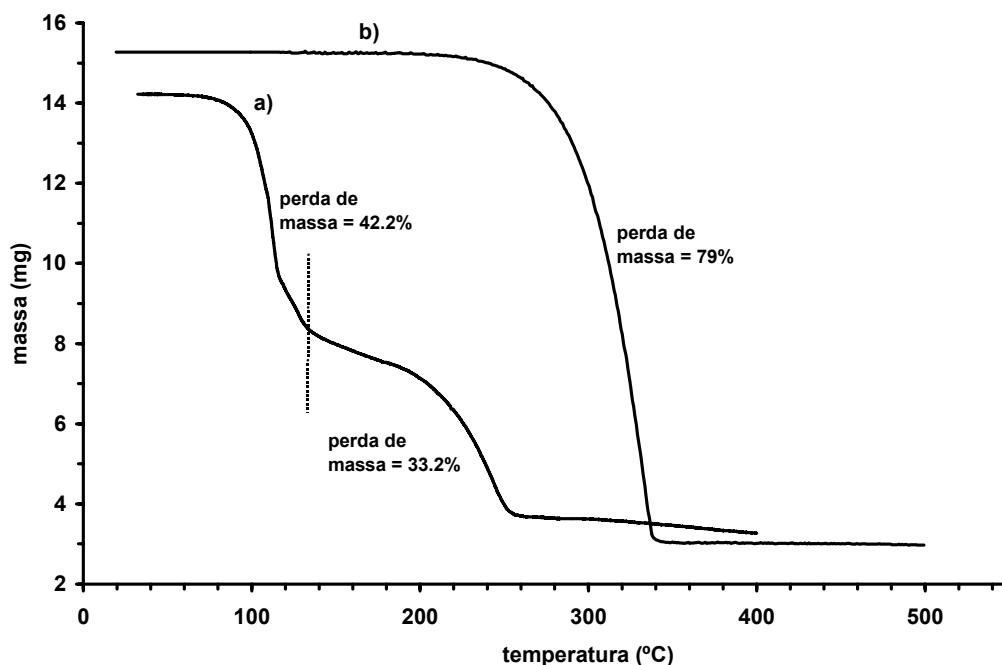


Figura 5.17 – Termograma do $[Zn(En)_3][(S_2CNEt_2)_2]$ (curva a) e do $[Zn(S_2CNEt_2)_2]$ (curva b)

A identificação, por DRX, do sólido resultante da TGA do $[\{Zn(En)_3\}\{(S_2CNEt_2)_2\}]$ mostrou tratar-se de ZnS cristalino hexagonal, *wurtzite*. Tendo em consideração este dado a perda de massa total que corresponde à passagem de $[\{Zn(En)_3\}\{(S_2CNEt_2)_2\}]$ a ZnS é de 82%. Verifica-se pelo gráfico (a) da Figura 5.17 que para o caso da decomposição do $[\{Zn(En)_3\}\{(S_2CNEt_2)_2\}]$ a perda de massa total obtida foi de 75,4 %. A diferença entre este valor e o valor previsto por cálculo, (82%) pode ser explicada pela presença de resíduos de carbono que tenham ficado na fase sólida obtida.

O facto de o sólido ao fim da primeira etapa de decomposição apresentar um cheiro a enxofre pode ser indicativo de já ter ocorrido decomposição dos ligandos ditiocarbamato. Por outro lado há que ter em conta que os grupos amina se encontram mais fortemente ligados ao Zn pelo que a sua decomposição poderá ser mais difícil do que a dos ligandos ditiocarbamato que se encontram no sistema apenas como contra-íões.

Considerando esta hipótese então a perda de massa que deveria ocorrer na primeira fase seria de 48,8%. (Neste cálculo foram tidos em consideração os átomos de S necessários à formação do ZnS). A presença de carbono, proveniente da decomposição dos grupos etilo pode explicar a diferença entre este valor e o encontrado experimentalmente, 42,2%. Quanto à segunda etapa ela iria corresponder à decomposição dos grupos amina. O valor previsto para a perda de massa nesta fase é exactamente igual ao encontrado experimentalmente, 33,2%.

Ao utilizar o complexo, $[\{Zn(En)_3\}\{(S_2CNEt_2)_2\}]$ como precursor unimolecular para a preparação do SiO₂/ZnS, pelo processo descrito, verificou-se que, embora de uma forma substancialmente mais lenta, a decomposição térmica resultou na formação do nanocompósito, SiO₂/ZnS. O processo de formação do nanocompósito foi contudo substancialmente melhorado, a nível de rapidez, quando teve lugar na presença de etilenodiamina. Perante estes factos é legítimo atribuir um duplo papel à etilenodiamina no processo de preparação deste tipo de nanocompósitos. Por um lado tudo indica que funcionou como interveniente activo na formação do complexo intermediário. Por outro lado teve também um papel no processo de decomposição propriamente dito.

5.3 Conclusões e perspectivas

Em conclusão pode dizer-se que foram preparados, pela primeira vez, nanocompósitos do tipo SiO₂/MS, usando a decomposição de precursores unimoleculares. Este método estabelece uma via alternativa para a preparação de estruturas nanocompósitas baseada na formação de uma fase semicondutora sobre a superfície de esferas micrométricas de sílica. O facto de terem sido analisados sistemas de natureza diferente (ZnS e CdS) permitiu um estudo relativamente aprofundado do processo de preparação propriamente dito. Os nanocompósitos obtidos apresentaram características diferentes das dos preparados empregando outros métodos.

Ao tentar comparar os dois sistemas obtidos pode dizer-se que o processo que levou à sua formação resultou no aparecimento de estruturas com morfologias distintas: uniforme para o caso do ZnS e do tipo ilha para o CdS. Em ambos os materiais foi possível visualizar nos espectros ópticos desvios, para a região do azul, da banda de absorção, comportamento atribuído a efeitos de confinamento quântico. Futuramente este tipo de

nanocompósitos, SiO₂/MS, pode vir a ser usado na síntese de estruturas híbridas. Um exemplo são os estudos, já iniciados, em que nanocompósitos de SiO₂/CdS estão a ser incorporados em materiais poliméricos. Desta forma conseguem-se obter materiais com propriedades ópticas e luminescentes interessantes (devidas à presença dos nanocristais de CdS) associadas a uma resistência mecânica e térmica reforçadas pela presença da SiO₂. [34]

Num ensaio exploratório verificou-se ser também possível a utilização deste método de preparação, com vista à dopagem do nanocompósito de SiO₂/ZnS com Mn²⁺. A adição de Mn²⁺, prevendo a substituição parcial de Zn²⁺ por este, não produziu efeitos significativos no espectro de absorção embora tenha resultado numa alteração significativa no espectro de fotoluminescência. Os resultados conseguidos mostraram poder estar-se na presença de um método bastante promissor para a obtenção de novos materiais, sendo por isso uma vertente a investigar futuramente.

5.4 Referências

- 1 – Mulvaney, P., Liz-Marzán, L. M., Giersig, M., Ung, T., *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1259.
- 2 – Ishida, H., Camphell, S., Blackwell, J., *Chem. Mater*, **2000**, 12, 1260.
- 3 – Beecroft, L. L., Ober, C. K., *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1302.
- 4 – Caruso, R. A., Antonietti, M., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3272.
- 5 – Spanhel, S., Haase, M., Weller, H., Henglein, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5649.
- 6 – Chang, S., Liu, L., Asher, S. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6739.
- 7 – Dhas, N. A., Zaban, A., Gedanken, A., *Chem. Mater.* **1999**, 11, 806.
- 8 – Hao, E., Sun, H., Zhou, Z., Liu, J., Yang, B., Shen, J., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3096.
- 9 – Zhou, H. S., Honma, I., Komiyama, H., Haus, J., *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 895.
- 10 – Youn, H., Baral, S., Fendler, J., *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 6320.
- 11 – Kortan, A. R., Hull, R., Opila, R. L., Bawendi, M. G., Steigerwald, M. L., Carroll, P. J., Brus, L. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1327.
- 12 – Dabbousi, B. O., Rodriguez-Viejo, J., Mikulec, F. V., Heine, J. R., Mattoussi, H., Ober, R., Jensen, K. F., Bawendi, M. G., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 9463.

- 13 – Talapin, D., Rogach, A., Kornowski, A., Haase, M., Weller, H., *Nanoletters.*, **2001**, 1, 207.
- 14 – Peng, X., Schlamp, M., Kadavanich, A., Alivisatos, A. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7019.
- 15 – Kobayashi, Y., Salgueiriño-Maceira, V., Liz-Marzán, L. M., *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1630.
- 16 – O'Brien, P., Nomura, R., *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1761.
- 17 – Bochmann, M., *Chem. Vap. Deposition*, **1996**, 2, 85.
- 18 – Trindade, T., O'Brien, P., Zhang, X., *Chem. Mater.* **1997**, 9, 523.
- 19 – Monteiro, O. C., Nogueira, H. I. S., Trindade, T., Motevalli, M., *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2103.
- 20 – Stöber, W., Fink, A., Bohn, A., *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26, 62.
- 21 – Trindade, T., O'Brien, P., Zhang, X., *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 523.
- 22 – Shirakawa, H., Komiyama, H., *J. Nanoparticle Research*, **1999**, 1, 17.
- 23 – Chestnoy, N., Harris, T. D., Hull, R., Brus, L. E., *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 3393.
- 24 – Liu, B., Xu, G. K., Gan, L. M., Chew, C. H., *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 1059.
- 25 – Buxbaum, G., *"Industrial Inorganic Pigments"*, 2ª Edição, Wiley-VCH, **1998**.
- 26 – Bruchez Jr., M., Moronne, M., Gin, P., Weiss, S., Alivisatos, A. P., *Science*, **1998**, 281, 2013.
- 27 – Yang, J., Zeng, J., Yu, S., Yang, L., Zhou, G., Qian, Y., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 3259.
- 28 – Sooklal, K., Cullum, B. S., Angel, S. M., Murphy, C. J., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 4551.
- 29 – Trindade, T., 'The Synthesis of Metal Chalcogenide Nanocrystallites Using Single Molecule Precursors', Tese de Doutorado, Universidade de Londres, **1996**.
- 30 – Rossetti, R., Hull, R., Gibson, J. M., Brus, L. E., *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 552.
- 31 – Chunggaze, M., McAleese, J., O'Brien, P., Otway, D. J., *Chem. Commun.*, **1998**, 833.
- 32 – Glinskaya, L., Zemskova, S., Klevtsova, R., Larionov, S., Gromilov, S., *Polyhedron.*, **1992**, 11, 2951.
- 33 – Ramalingam, K., Aravamudan, G., Venkatachalam, V., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1993**, 66, 1554.

34 – Esteves, A. C. C., Monteiro, O. C, Barros-Timmons, A. M. V., Boemare, C., Soares, M. J., Monteiro, T., Trindade, T., *J. Nanoscience and Nanotech.*, **2002**, 2, 177.

Capítulo 6

Preparação de nanoestruturas de MoS₂ por pirólise a seco de precursores unimoleculares

6.1 Introdução

O dissulfureto de molibdénio (IV), MoS₂, ocorre na natureza sob a forma de *molibdenite*. É um semicondutor, de cor acinzentada, diamagnético, que pode ser do tipo *n* ou *p*. [1] Este semicondutor cristaliza geralmente segundo uma estrutura lamelar hexagonal, (ou mais raramente segundo uma estrutura ortorrômbica), [2] composta por placas de átomos de Mo entre placas de átomos de S formando uma disposição S–Mo–S. [3] Estes dois tipos de camadas encontram-se ligadas por forças do tipo van der Waals. [4] Cada átomo metálico encontra-se ligado covalentemente a seis átomos de enxofre com uma coordenação prismática trigonal (Figura 6.1). [2]

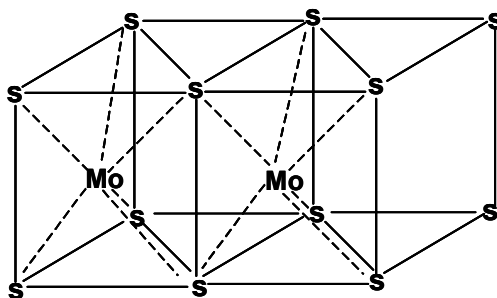


Figura 6.1 – Representação esquemática da estrutura cristalina do MoS₂. [5]

As aplicações, a nível tecnológico, do sulfureto de molibdénio compreendem o seu uso como lubrificante em processos de alto vácuo e tecnologia espacial, [6] onde são relevantes a sua resistência a altas temperaturas e o baixo coeficiente de fricção. Outra aplicação industrial deste semicondutor é a sua utilização como agente catalítico em reacções de hidro-dessulfurização do petróleo, [7] e de hidrogenação na conversão de crude em combustíveis líquidos, ou ainda como eléctrodo em células fotoelectroquímicas. [3]

Dependendo do tipo de aplicação pretendida para o MoS₂ a morfologia do semicondutor deve apresentar especificações de tamanho e orientação dos cristais de forma a cumprir alguns requisitos exigidos. Assim se se pretenderem filmes de MoS₂, para por exemplo aplicações fotovoltaicas, estes devem ser constituídos por cristais relativamente grandes, (alguns micrómetros), orientados paralelamente ao substrato. Por outro lado para

aplicações catalíticas os filmes devem ser constituídos por nanocristalites cujos planos de van der Waals se encontrem orientados perpendicularmente ao substrato.[8]

A síntese de compósitos contendo MoS₂ pode permitir o uso deste semiconductor em novas áreas ou melhorar o seu desempenho noutras onde ele é actualmente utilizado. Um caso concreto é a diminuição do coeficiente de fricção cinética, permitindo um melhor desempenho como lubrificante, quando se revestem nanopartículas de MoS₂ com uma camada de ditiofosfinatos.[9,10,11]

Uma outra aplicação bastante promissora para o MoS₂, é a sua utilização na síntese de materiais nanocompósitos constituída por camadas alternadas de MoS₂ e de, por exemplo, outros metais de transição, sob a forma de [M(OH)₂].[12,13] Estes materiais tornam-se interessantes pois após serem submetidos a tratamentos térmicos podem originar nanoestruturas em que o Mo e o M (metal) se encontram ligados em ponte via ligações de enxofre ou oxigénio.[13] O sistema nanocristalino [Ni(OH)₂/MoS₂] é disso um exemplo, parecendo a sua utilização no fabrico de catalisadores para a indústria petroquímica, ser bastante promissora.[13]

Por analogia com os nanotubos e estruturas tipo fullereno de carbono, foi sugerido que, para sulfuretos metálicos lamelares e devido à semelhança da sua estrutura cristalina (em camadas), quando em condições propícias, (por exemplo síntese em cavidades), podem originar estruturas semicondutoras com o mesmo tipo de estrutura.[14] Depois do carbono, as primeiras estruturas do tipo fullereno a serem preparadas foram de sulfuretos e selenetos de molibdénio (Figura 6.2) e tungsténio.[14,15] Estes semicondutores lamelares podem portanto vir a estar na origem de uma química estrutural muito diversificada, tal como a que actualmente se verifica para o caso dos fullerenos.

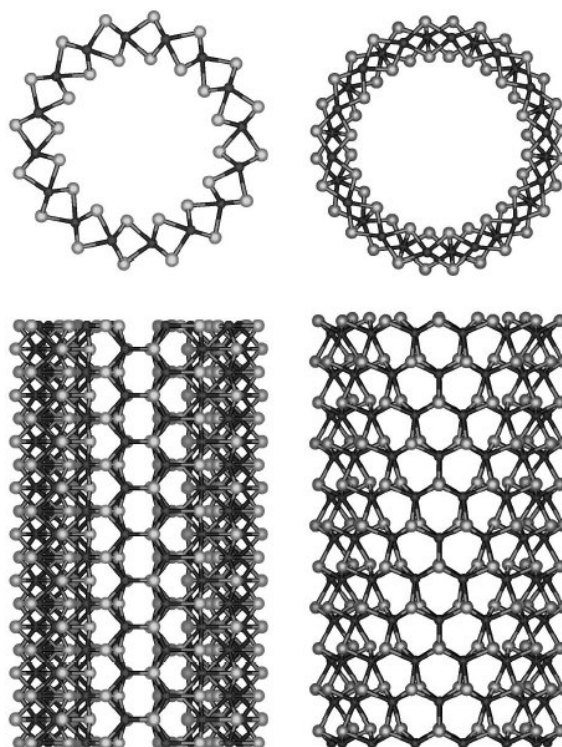


Figura 6.2 – Representação esquemática de nanotubos de MoS₂, (configuração em cadeira de braços à esquerda e em zig-zag à direita). Os pontos negros correspondem a átomos de molibdénio e os pontos claros a átomos de enxofre.[16]

Encontram-se descritos métodos preparativos que conduzem à formação de nanoestruturas de MoS₂ com diferentes características morfológicas. A síntese de fibras e nanotubos de MoS₂ pode ser conseguida, por exemplo através da decomposição térmica do tiomolibdato de amónio, usando óxido de alumínio poroso como matriz.[17] É possível obter nanotubos de MoS₂ por decomposição de (NH₄)₂Mo₃S₁₃.xH₂O em etilenodiamina, à temperatura ambiente, seguida de um tratamento térmico a 400°C. No entanto obtêm-se partículas esféricas se a decomposição térmica do precursor for realizada directamente.[18] Em alternativa à forma geométrica tubular foram preparadas pequenas plaquetas circulares cristalinas do semicondutor MoS₂ fazendo uso de um sistema hidrotérmico e usando MoO₃, enxofre e hidrazina (como agente redutor), a temperaturas moderadas.[19]

A preparação de nanoestruturas de MoS₂ (do tipo nanotubular) encontra-se também descrita, [20] por recurso a reacções do tipo sólido-gás a elevadas temperaturas e sob atmosfera redutora. Basicamente o processo consiste em reduzir parcialmente o MoO₃

numa atmosfera contendo H₂. Os sub-óxidos formados, MoO_{3-x} reagem em seguida com o H₂S que vai convertendo as camadas mais externas do óxido em sulfureto. O número de camadas de MoS₂ presentes no material final vai depender do tempo gasto neste procedimento. Verifica-se que quanto maior o tempo desta última etapa maior o número de camadas de óxido que se transformam em sulfureto. O uso desta técnica não permite no entanto controlar perfeitamente o tamanho e a geometria das nanopartículas.[20]

Todos estes métodos de preparação envolvem reacções complexas e/ou a necessidade de altas temperaturas não sendo fácil, muitas vezes, o controle da morfologia do material preparado. Torna-se por isso um desafio desenvolver um método simples, preferencialmente a uma temperatura moderada, que permita a síntese de MoS₂ nanocristalino e estruturas similares. Os métodos envolvendo a chamada 'chimie douce' mostram-se bastante promissores para a síntese de compostos inorgânicos com morfologia tubular. Um exemplo deste facto é a decomposição térmica do (NH₄)₂Mo₃S₁₃.xH₂O que origina o aparecimento de uma estrutura bastante porosa. Este tipo de fenómeno pode ser vantajoso quando se pretendem preparar sistemas catalíticos pois torna-se desnecessário recorrer ao uso de suportes para aumento da área específica do catalisador. Por outro lado podem ser ideais quando se pretendem sintetizar estruturas nanocompósitas visto ser possível a introdução posterior, de outras espécies, no interior das cavidades.[21]

Nesta fase do trabalho tendo em conta por um lado todo o trabalho publicado na área de preparação e caracterização de estruturas de MoS₂, e por outro o trabalho já realizado envolvendo o uso de precursores moleculares na preparação de nanoestruturas, decidiu-se fazer um estudo sobre a utilização deste tipo de precursores, ditiocarbamatos de molibdénio (VI), na preparação de novas estruturas semicondutoras. Na prática procurou-se investigar sequencialmente a decomposição térmica dos precursores unimoleculares com o objectivo de sintetizar novas partículas de MoS₂ com características morfológicas bem definidas.

6.2 Síntese e caracterização de estruturas de MoS₂

Com vista à sua posterior utilização como precursores do sulfureto de molibdénio foram preparados, seguindo procedimentos descritos na bibliografia, [22,23] os seguintes

complexos de molibdênio: [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂], [MoO₂(S₂CNEt₂)₂], [Mo₂O₃S(S₂CNEt₂)₂], [Mo₂S₄(S₂CNEt₂)₂], [Mo₂O₂S₂(S₂CNEt₂)₂] e [Mo₂OS₃(S₂CNEt₂)₂]. Os resultados de espectroscopia de infravermelho e de ressonância magnética nuclear destes complexos encontram-se de acordo com os publicados pelo que são apresentados, apenas como referência, no capítulo 7.

Embora não tenha sido realizado qualquer estudo sobre o tipo de estrutura apresentada por estes complexos apresenta-se na Figura 6.3 a estrutura molecular do complexo [Mo₂S₄(S₂CNEt₂)₂].[24]

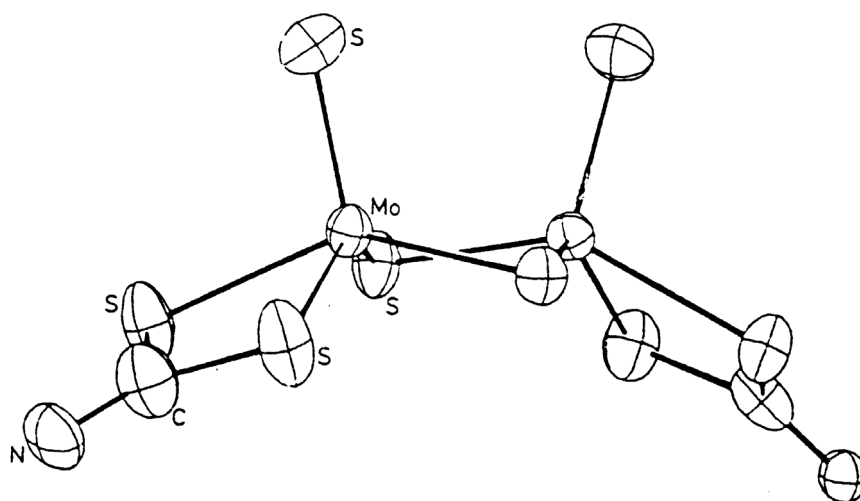


Figura 6.3 – Estrutura molecular do complexo [Mo₂S₄(S₂CNEt₂)₂], (os grupos C₂H₅ foram omitidos).[24]

6.2.1 Caracterização termogravimétrica dos complexos tipo [Mo_xO_yS_z(S₂CNEt₂)₂]

Os complexos preparados foram sujeitos a análises termogravimétricas, sob nitrogénio, com vista a estudar o processo de decomposição térmica destes produtos. Com este procedimento pretendeu-se avaliar a hipótese de ser possível obter o semicondutor MoS₂ como único produto sólido da decomposição térmica destes complexos. Por outro lado estudou-se a possibilidade de se conseguirem isolar alguns produtos intermediários, formados no decorrer do processo térmico. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 6.1.

Os produtos resultantes das decomposições térmicas foram analisados por DRX, tendo-se verificado que a identificação das fases sólidas como tratando-se de MoS₂ nem sempre foi fácil devido a problemas relacionados com a cristalinidade das amostras. Comparando os difractogramas obtidos com os publicados para sistemas idênticos pôde-se, e em conjunto com outras técnicas, provar a presença do semiconductor nas amostras.

Tabela 6.1 – Dados obtidos por termogravimetria para os complexos [Mo_xO_yS_z(S₂CNEt₂)₂]

Composto	$\Delta m_{\text{exp}}/(\%)$	$\Delta m_{\text{calc}}/(\%)$		$\Delta T/^\circ\text{C}$
		MoS ₂	MoO ₃	
[MoO ₂ (S ₂ CNEt ₂) ₂]	55,4	62,3	66,1	136-382*
[Mo ₂ O ₄ (S ₂ CNEt ₂) ₂]	40,8	42,1	47,9	200-460*
[Mo ₂ O ₃ S(S ₂ CNEt ₂) ₂]	48,0	43,7	49,4	297-338
[Mo ₂ OS ₃ (S ₂ CNEt ₂) ₂]	41,5	46,7	52,1	144-389
[Mo ₂ O ₂ S ₂ (S ₂ CNEt ₂) ₂]	46,2	45,3	50,8	162-458
[Mo ₂ S ₄ (S ₂ CNEt ₂) ₂]	36,2	48,1	53,3	241-390

* - decomposição por etapas.

Um dos complexos que sofreu decomposição térmica numa etapa única, foi por exemplo, o [Mo₂O₃S(S₂CNEt₂)₂]. O intervalo aproximado de temperaturas durante o qual ocorreu a decomposição foi de 297-338°C, correspondendo a uma perda de massa de 48,0%. Idêntico comportamento teve o complexo [Mo₂O₂S₂(S₂CNEt₂)₂] (Figura 6.4). Para este caso a gama de temperaturas encontrada, para a decomposição térmica, foi de 162-458°C associada a uma perda de massa de 46,2%.

Na realidade e ao analisar pormenorizadamente o gráfico, apresentado na Figura 6.4, verifica-se a existência de um ligeiro patamar próximo dos 286°C. Contudo quando se tentou discriminar as várias etapas por diminuição da taxa de aquecimento usada, verificou-se não ser experimentalmente possível. A perda de massa associada à fase da decomposição, até aproximadamente 300°C, foi de 33,3%. Posteriormente continuou-se a verificar uma perda de massa, embora bastante mais gradual, até praticamente o fim da análise. A perda de massa total apresentada foi de 46,2%, um valor ligeiramente superior ao esperado para formação exclusiva de MoS₂ (45,3%). Contudo há que considerar que

nesta fase e devido à temperatura que foi atingida, não estaria completamente fora de questão a ocorrência simultânea de decomposição e sublimação do semiconductor pelo que a perda de massa total verificada pode ter sido resultante destes dois fenómenos.

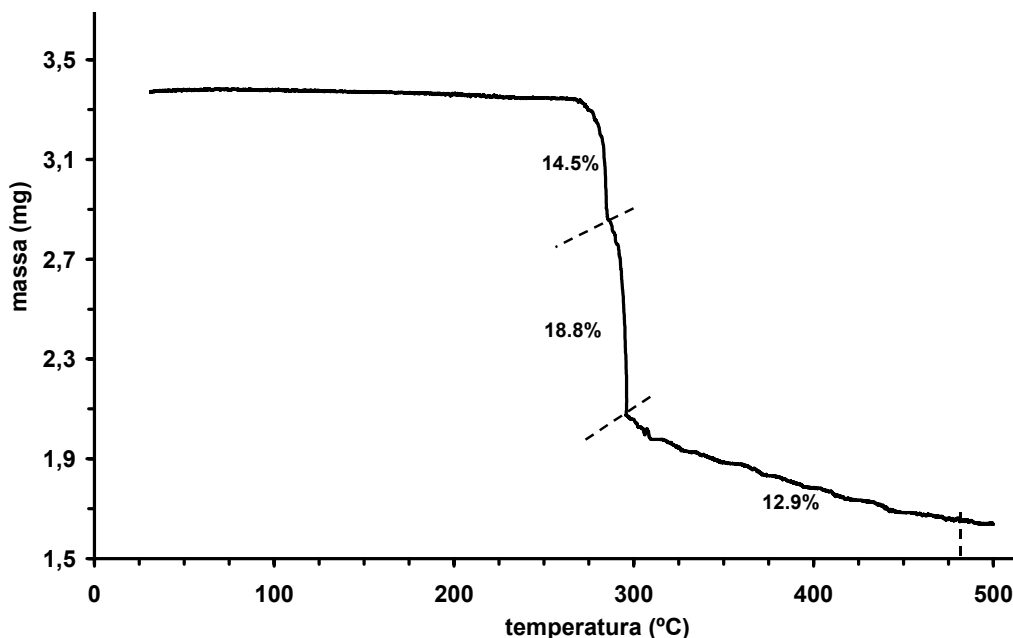
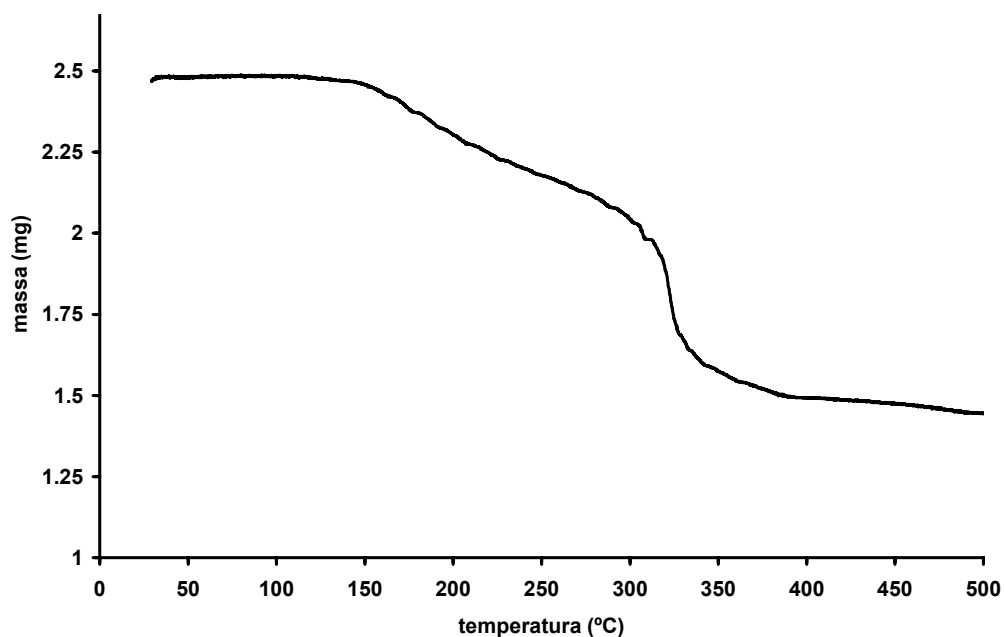
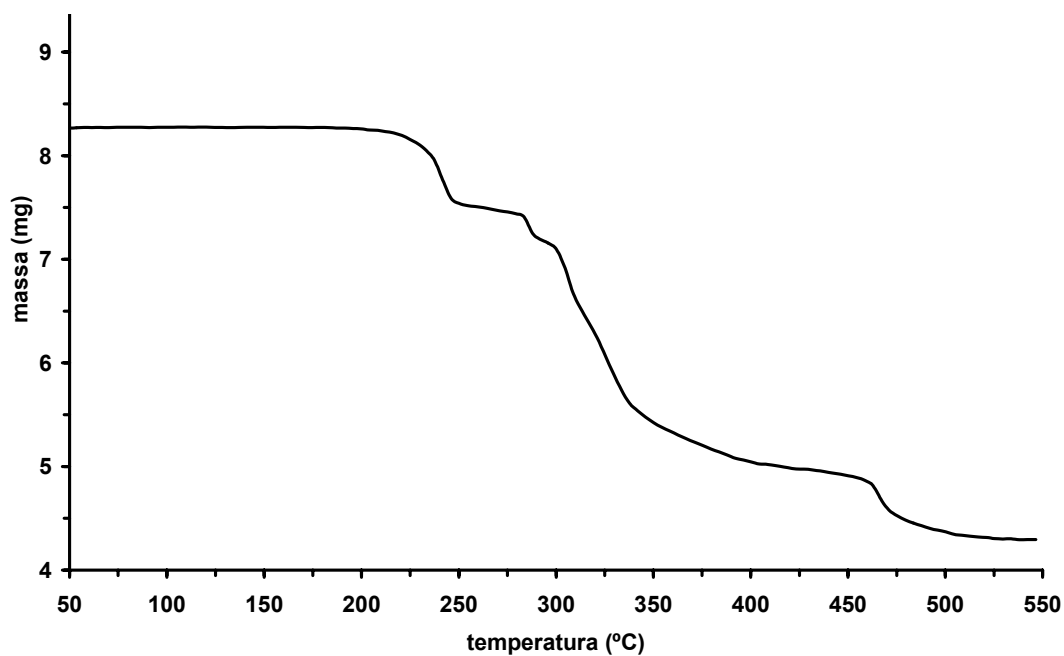


Figura 6.4 – Termograma do complexo [Mo₂O₂S₂(S₂CNEt₂)₂].

Outro caso de difícil análise, no que diz respeito à definição do número de etapas envolvidas na decomposição térmica, verificou-se para o complexo [Mo₂OS₃(S₂CNEt₂)₂] cujo termograma é apresentado na Figura 6.5. Para este complexo embora a decomposição não tenha ocorrido numa etapa única e perfeitamente definida aconteceu que também não foi possível definir a existência de um patamar a separar os dois degraus. Desta forma tornou-se difícil estudar o processo de decomposição deste complexo. A perda de massa neste caso foi de 41,5% para um intervalo de temperatura de 144 a 389°C. A diferença da perda de massa conseguida, 41,5%, relativamente ao valor esperado para formação exclusiva de MoS₂ (46,7%), pode ser explicada pela presença de carbono na amostra sólida final.

Figura 6.5 – Termograma do complexo [Mo₂OS₃(S₂CNEt₂)₂].

Completamente diferente dos casos acima mencionados, o processo de decomposição do complexo [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂] apresentou várias etapas perfeitamente definidas (Figura 6.6 e Tabela 6.5).

Figura 6.6 – Termograma do complexo [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂]

A primeira etapa aconteceu para um intervalo de temperatura de 201-252°C, verificando-se nesta fase uma perda de massa de 8,8%. Para o intervalo de temperatura de 252-291°C ocorreu uma ligeira perda de massa correspondente a 3,9% da inicial. A etapa seguinte situou-se para uma gama de temperaturas de 291-450°C com uma perda de massa de 27,8%. Por fim a última etapa ocorreu para temperaturas de 450-530°C e correspondeu a uma perda de massa de 7,4%. Para esta última etapa, e devido às temperaturas que envolveu, considerou-se que já correspondia à sublimação do semiconductor, MoS₂, pelo que não foi considerada como etapa de decomposição do precursor. A perda total atribuída à decomposição do complexo foi então de 40,5%, um valor próximo do esperado para a decomposição em MoS₂ (42%).

Tabela 6.2 – Valores experimentais, obtidos por TGA, das perdas de massa e intervalos de temperatura correspondentes para a decomposição do complexo [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂].

$\Delta m / (\%)$	$\Delta T / (^\circ\text{C})$
8,8	201-252
3,9	252-291
27,8	291-450
7,4	450-530

Para este caso concreto tornou-se possível isolar os produtos resultantes das várias etapas constituintes do processo de decomposição térmica. A análise mais pormenorizada destes resultados implicou um estudo mais cuidado do processo etapa a etapa, que é apresentado no ponto seguinte deste capítulo.

O termograma referente ao complexo [Mo₂S₄(S₂CNEt₂)₂] é apresentado na Figura 6.7. Ao analisar cuidadosamente o comportamento gravimétrico deste complexo com a variação da temperatura verificou-se, numa primeira aproximação, que poderiam considerar-se duas etapas de decomposição sendo a segunda de proporções bastante superiores à primeira. No entanto como não chegou a existir um patamar propriamente dito entre as duas etapas é razoável considerar que a decomposição ocorreu numa única etapa. Para esta decomposição foi encontrada uma gama de valores para a temperatura de 241-390°C, e um valor de 36,2% para a respectiva perda de massa. Este valor é inferior ao calculado para a formação exclusiva de MoS₂ (48%).

Perante estes factos e considerando que neste caso a separação entre as duas etapas de decomposição é muito reduzida, este precursor não seria à partida um bom candidato para se proceder ao estudo sequencial sobre o processo de decomposição térmica. Contudo o facto de, por um lado originar MoS₂ por decomposição térmica, e por outro lado se tratar de um complexo que não apresenta átomos de oxigénio na sua composição torna-o um potencial candidato a precursor unimolecular de MoS₂. Curiosamente verificou-se ainda que o processo de decomposição térmica apresentou algumas semelhanças, por exemplo nas temperaturas médias, com o do [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂] pelo que se decidiu prosseguir o seu estudo de uma forma mais detalhada. As temperaturas escolhidas para estudar o processo de decomposição foram as mesmas usadas no estudo do complexo [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂] tornando assim possível um estudo comparativo.

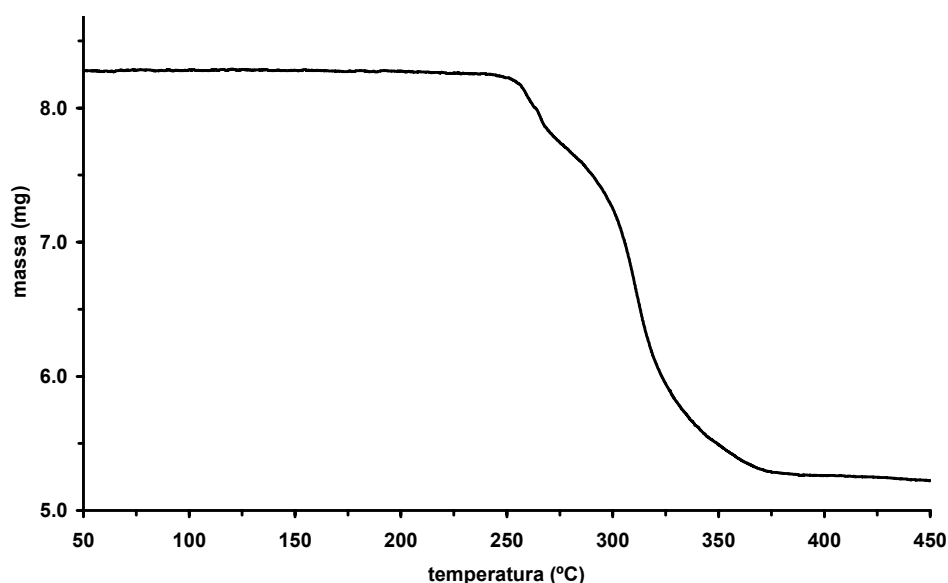


Figura 6.7 – Termograma do complexo [Mo₂S₄(S₂CNEt₂)₂].

O termograma do complexo [MoO₂(S₂CNEt₂)₂] é apresentado na Figura 6.8. A decomposição térmica deste precursor ocorreu em duas fases bem distintas com intervalos de temperatura de 136-230°C e 281-382°C respectivamente. As perdas de massa associadas a estas etapas de decomposição foram, em relação ao valor inicial, de 29,1% e de 26,3% respectivamente para a primeira e segunda etapas. O valor calculado para a perda de massa, supondo formação exclusiva de MoS₂, deste complexo foi de 62,2%. Desta forma os resultados obtidos apresentam-se, numa primeira aproximação,

como bons indicadores de se estar na presença de um potencial precursor para a síntese de nanoestruturas de MoS₂.

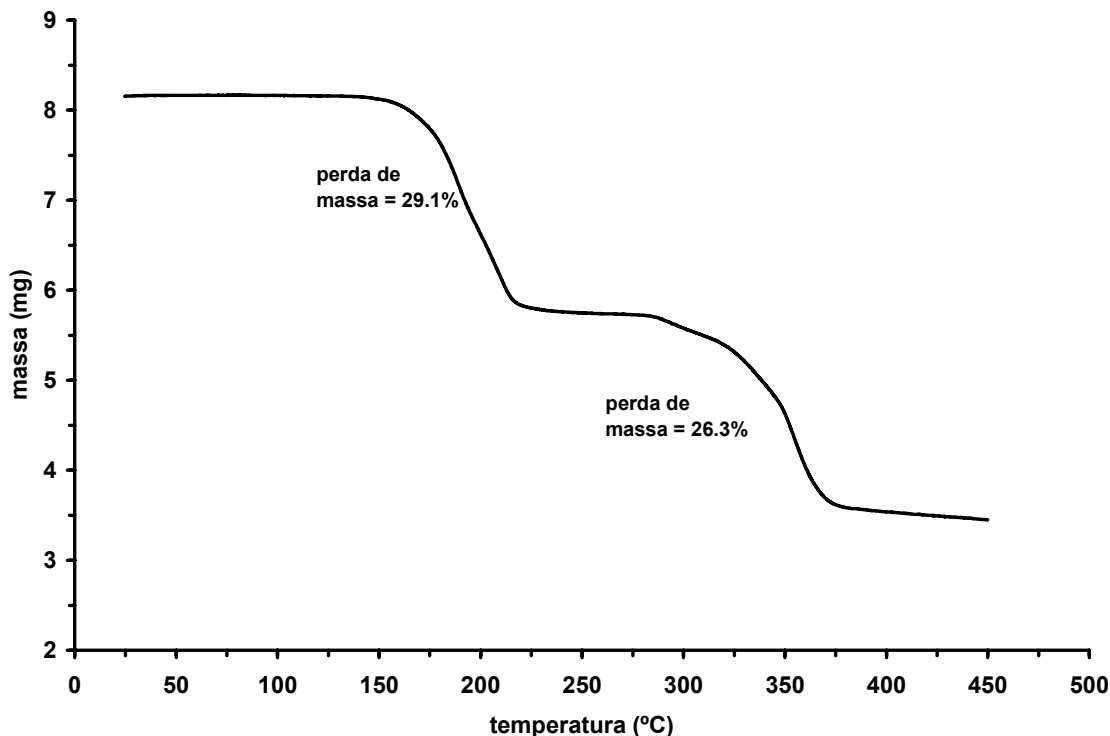


Figura 6.8 – Termograma do complexo [MoO₂(S₂CNEt₂)₂].

Após análise cuidadosa dos comportamentos térmicos de todos os complexos testados foi decidido investigar o processo de pirólise, de uma forma mais detalhada, de alguns deles. Os complexos seleccionados para este estudo foram o [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂], o [Mo₂S₄(S₂CNEt₂)₂], e o [MoO₂(S₂CNEt₂)₂].

6.2.2 Decomposição térmica dos complexos [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂], [Mo₂S₄(S₂CNEt₂)₂] e [MoO₂(S₂CNEt₂)₂]

Os ensaios de decomposição térmica, dos precursores unimoleculares, destinaram-se a estudar o processo de formação de estruturas contendo o semiconductor MoS₂. O estudo mais detalhado de cada um dos complexos compreendeu a realização de ensaios de pirólise a temperaturas controladas tendo sido feita uma recolha e posterior caracterização dos produtos obtidos. A caracterização dos materiais conseguidos

compreendeu de um modo geral a realização de DRX, EDS, registo dos espectros electrónicos e estudos de morfologia por SEM e TEM.

O estudo pormenorizado dos espectros electrónicos obtidos durante esta nova fase do trabalho torna imprescindível uma referência prévia ao comportamento electrónico deste semiconductor no estado macrocristalino. O espectro electrónico do MoS₂ macrocristalino consiste numa série de bandas de absorção, correspondendo a primeira a uma absorção fraca, situada na região do infravermelho próximo (aproximadamente 1400 nm – 0,88 eV), associado a uma transição indirecta. A segunda banda de absorção situa-se para comprimentos de onda próximos dos 700 nm (1,77 eV) e encontra-se relacionada com uma transição directa. Associada a esta transição podem encontrar-se dois ligeiros picos excitónicos com uma separação energética de 0,18 eV.[3] A aproximadamente 500 nm (2,48 eV) aparece uma terceira banda associada a uma transição directa do interior da banda de valência para a banda de condução. Esta transição tem também associados dois picos excitónicos. Uma quarta banda de absorção, associada também a uma transição directa, surge para valores de comprimento de onda de 350 nm (3,54 eV).

Quando se registam espectros de amostras finas deste semiconductor podem ser visíveis alguns picos associados a esta banda (350 nm) e que se situam na região mais energética desta banda. Verifica-se que a intensidade relativa dos picos excitónicos referenciados é dependente da espessura da amostra analisada bem como da qualidade da mesma.[3] Embora não tenha sido possível a visualização de todos as bandas nem de todos os picos excitónicos mencionados na bibliografia apresenta-se na Figura 6.9 o espectro electrónico do sulfureto de molibdénio comercial registado nos nossos laboratórios.

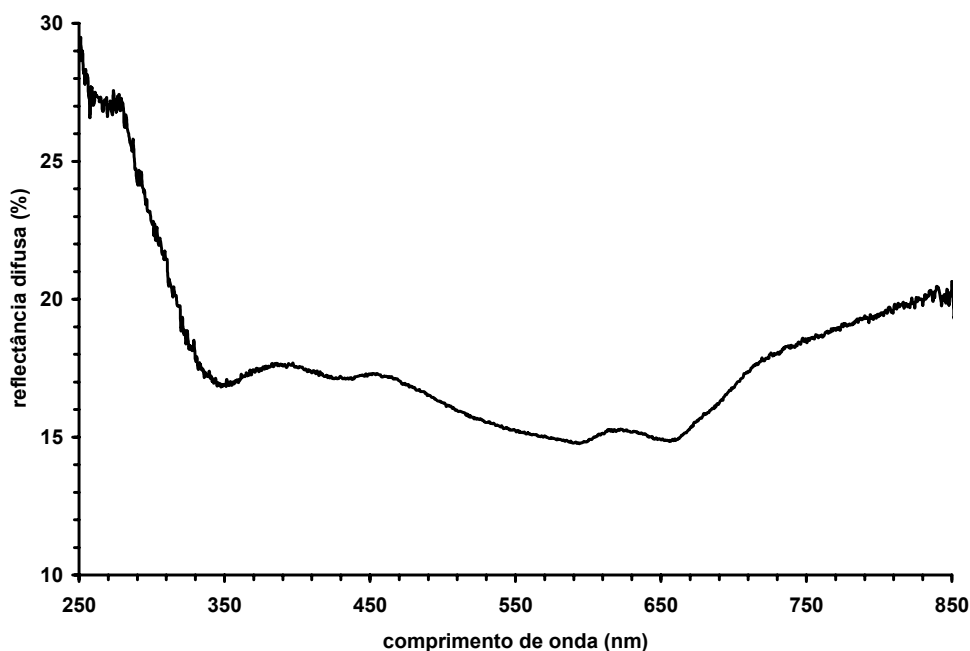


Figura 6.9 – Espectro de reflectância difusa do MoS₂ macrocristalino.

Ao passar do espectro electrónico do semiconductor macrocristalino para espectros de sistemas nanocristalinos são usualmente esperados dois tipos de comportamento dependendo de se tratar de um material com dimensões superiores ou inferiores ao raio de Bohr do excitão, (2 nm para o MoS₂).[3] Assumindo partículas esféricas e tratando-se de partículas com dimensões ligeiramente superiores a 2 nm, verifica-se que o espectro electrónico além de apresentar um desvio para a zona do azul das bandas de absorção é possível fazer uma associação, banda a banda, com o espectro do material macrocristalino. Para estes *clusters* existe aparentemente uma densidade de estados suficientemente elevada nas bandas de condução e valência que possibilita o aparecimento, no espectro electrónico, de uma estrutura de bandas idêntica ao do material macrocristalino, sendo assim preservado um carácter quasi-partícula dos excitões, correspondendo a um comportamento de confinamento excitónico fraco.[3]

Se as partículas apresentarem dimensões inferiores ao raio de Bohr do excitão então, e devido à densidade de estados ser mais reduzida, deixam de ser visíveis os picos excitónicos. Os níveis de energia permitidos sofrem uma alteração de contínuos para discretos, tal como nos sistemas moleculares, sendo esta situação reflectida nos espectros ópticos – aparecimento de níveis discretos de energia.[3]

6.2.2.1 Estudo da pirólise do complexo [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂]

Após análise do termograma obtido para este precursor, [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂], foi decidido estudar o processo de decomposição térmica realizando ensaios de pirólise a 230, 320 e 460°C. Os sólidos obtidos após 4 horas, sob N₂, à temperatura seleccionada, foram recolhidos e analisados.

Para a temperatura de 230°C obteve-se um sólido negro acastanhado. Após ter sido registado o espectro de infravermelho pôde constatar-se que este sólido apresentava um espectro idêntico ao do precursor (Tabela 6.3). Este facto poderia ter sido atribuído ao facto de a temperatura e/ou o tempo de duração da pirólise, terem sido insuficientes. Contudo quando foi aumentado o tempo de duração do ensaio obteve-se um resultado em tudo semelhante ao anteriormente conseguido. Tendo em conta este dado poder-se-ia dizer que, e como se verificou uma perda de massa, coexistiam duas espécies químicas distintas na fase sólida, sendo uma delas o complexo inicialmente utilizado e o outro um produto que não originou o aparecimento de novas bandas no espectro de infravermelho.

Tabela 6.3 – Selecção de dados obtidos por espectroscopia vibracional (infravermelho) para o [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂] e para o produto da decomposição deste a 230°C.

Produto	atribuição nº de onda /cm ⁻¹ (intensidade relativa)
Mo ₂ O ₄ [S ₂ CNEt ₂] ₂	ν[C-N] = 1534(mf) ν[Mo=O] = 971(f), 956(o) ν[MoOMo] = 730(m), 475(m)
Produto calcinação (230°C)	1536(mf) 970(f) 729(m), 475(m)
Resíduo da calcinação (230°C) após lavagem com CH ₂ Cl ₂	1536(mf) 969(f)

a) mf: muito forte; f: forte; m: média; o:ombro

Este sólido dispersou parcialmente em diclorometano pelo que este solvente foi usado para registar o espectro de ¹H RMN. Os resultados obtidos por esta técnica mostraram a presença de sinais atribuídos aos grupos CH₃ e CH₂ em proporções iguais às presentes no precursor. Surgiram no entanto novas bandas associadas à presença de outro tipo de grupos orgânicos não identificados com o precursor. Desta forma pode ser sugerido que ocorreu uma alteração de parte dos ligandos ditiocarbamato durante a pirólise incompleta deste complexo de molibdénio.

A eliminação do precursor presente no produto de calcinação foi realizada por precipitação. A adição de metanol à solução de diclorometano foi suficiente para isolar um sólido amarelo posteriormente identificado como sendo precursor (Tabela 6.3). Ao analisar, por espectroscopia de infravermelho, o sólido que não dissolveu em diclorometano verificou-se o desaparecimento das bandas associadas à presença das ligações Mo–O–Mo (Tabela 6.3).

O sólido que não sofreu dispersão em diclorometano e após várias etapas de lavagem, para eliminação do precursor presente, foi disperso em DMSO formando-se imediatamente uma solução com tonalidade esverdeada. O espectro electrónico desta solução encontra-se representado na Figura 6.10. A análise deste gráfico não permite, por si só, tirar conclusões sobre a presença do MoS₂ na forma nanocristalina. Contudo o facto de não ser possível visualizar picos excitónicos num espectro electrónico de nanoestruturas de MoS₂ pode ser indicativo, e caso seja possível confirmar de outra forma a sua presença, de se tratar de uma amostra com cristais de fraca qualidade, [3] ou de se tratar de uma amostra com uma distribuição de tamanhos bastante alargada.[19,25]

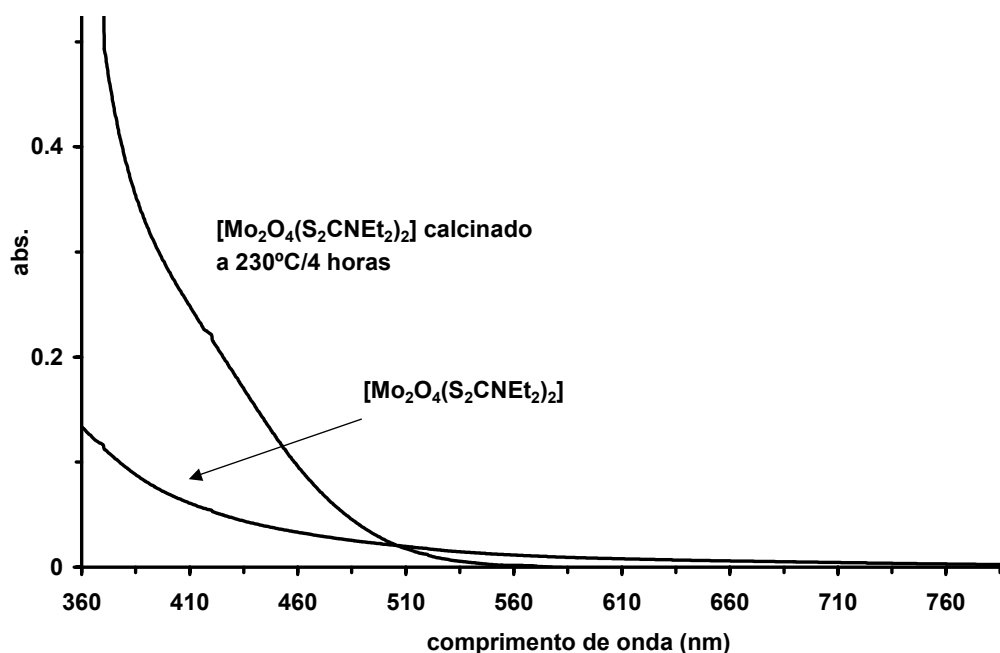


Figura 6.10 – Espectros eletrônicos do produto da calcinação, a 230°C durante 4 horas e do precursor [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂], em DMSO.

O difractograma de raio X de pós referente ao sólido calcinado (a 230°C) mostra a presença de bandas que sugerem a presença de MoS₂ embora não seja esta a única fase presente (aparecimento de outros sinais não identificados). A morfologia do sólido calcinado e após eliminação da parcela de precursor presente, foi analisada por SEM, tendo-se verificado a presença de uma estrutura com morfologia lamelar (Figura 6.11). Este tipo de morfologia mostra-se concordante com a presença de uma estrutura contendo MoS₂ de natureza lamelar. A análise por EDS deste sólido mostrou a presença exclusiva de Mo e S.

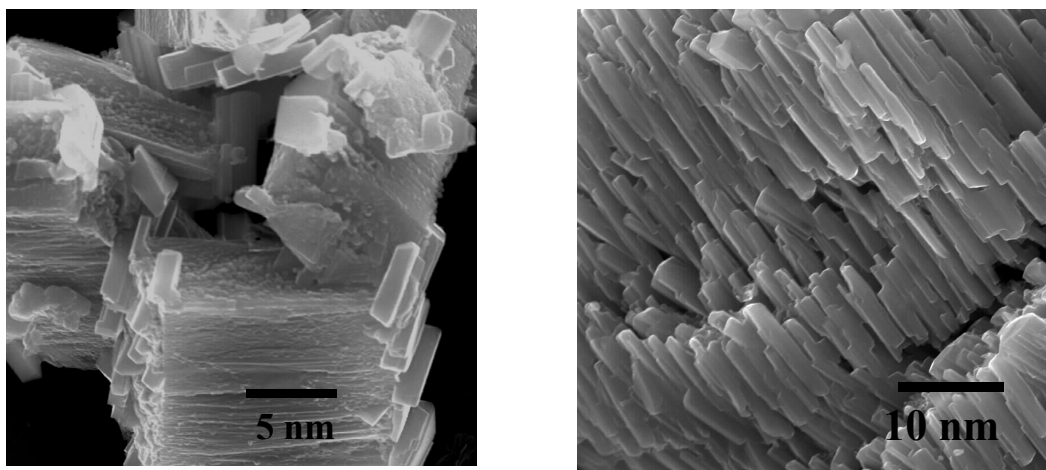


Figura 6.11 – Imagens de SEM do sólido obtido por calcinação do complexo $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$, sob N_2 durante 4 horas, a uma temperatura de 230°C.

O sólido resultante da decomposição do precursor $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ a uma temperatura de 320°C apresentou, no espectro de infravermelho, uma única banda a 382 nm. Esta banda é indicativa da presença de MoS₂. A identificação deste sólido foi confirmada por DRX. Prevendo a possibilidade de o material apresentar características próprias de sistemas nanocristalinos foi decidido tentar a sua dispersão em solventes orgânicos. O material dispersou parcialmente em DMSO, diclorometano e acetonitrilo. Contudo ao fim de algumas horas começou a visualizar-se, para o caso do diclorometano e do acetonitrilo, a deposição gradual do composto disperso. Na Figura 6.12 encontra-se o espectro electrónico do produto de calcinação a 320°C em diclorometano. O comportamento deste sólido apresentou semelhanças com o comportamento do MoS₂ macrocristalino, (Figura 6.9) embora sejam nítidos desvios energéticos nas bandas de absorção.

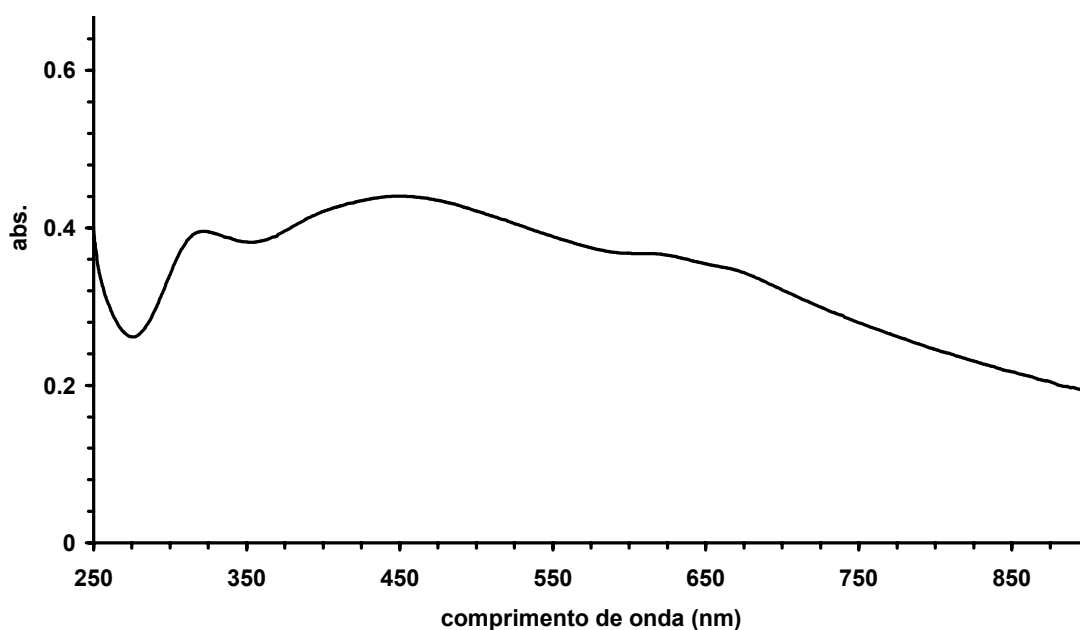


Figura 6.12 – Espectro electrónico do produto da calcinação do $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$, a 320°C durante 4 horas, disperso em diclorometano.

O estudo da morfologia do sólido obtido por pirólise a 320°C foi realizado por SEM e TEM. Verificou-se estar na presença de um sólido com uma estrutura aparentemente pouco densa (Figura 6.13-a). A microscopia electrónica de transmissão mostrou que o material que sofreu dispersão em solventes orgânicos não apresentava nenhum tipo de morfologia definida.

Curiosamente mencione-se o facto de a decomposição em idênticas condições experimentais, mas sob atmosfera normal, ter resultado na presença exclusiva, no final do ensaio, de MoO_3 . A morfologia deste sólido é apresentada, a termo de comparação, na (Figura 6.13-b). Este dado é, no mínimo, interessante pois a presença de MoO_3 deve ser atribuída à presença de oxigénio na atmosfera. Contudo a própria molécula do precursor possui na sua estrutura átomos deste elemento que poderiam levar a considerar a hipótese da formação do óxido independentemente das condições usadas durante a pirólise.

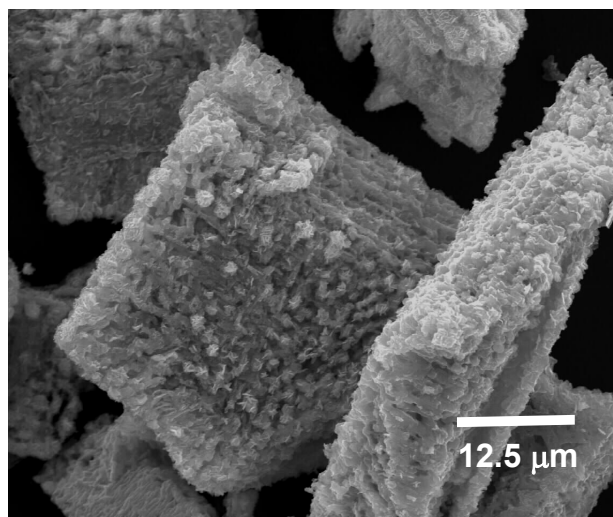
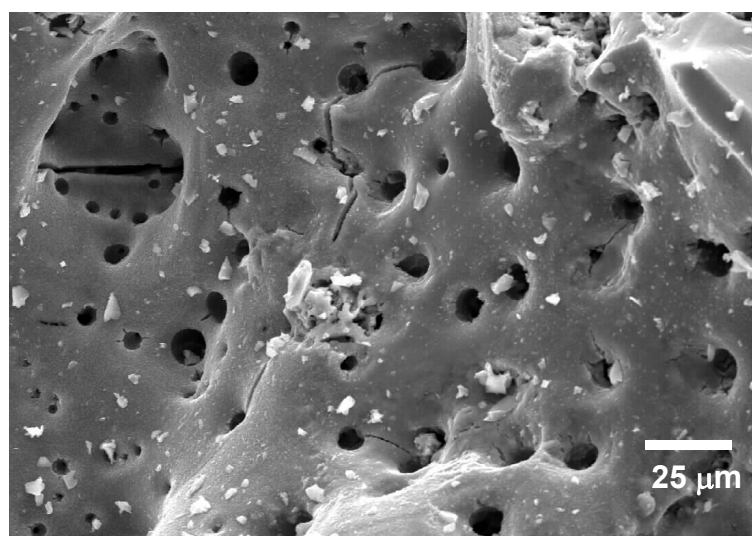
**a****b**

Figura 6.13 – Imagens de SEM dos sólidos resultantes da pirólise do [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂] a 320°C, sob atmosfera inerte, N₂ (a) e sob atmosfera normal (b), durante 4 horas.

Após ter sido dado por terminado o ensaio de calcinação do precursor [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂], a 460°C, verificou-se que para além do sólido negro formado, a barquinha de vidro onde foi realizada a pirólise se encontrava revestida por um filme macroscopicamente homogéneo de cor castanho alaranjado espelhado (tipo bronze). Sempre que a experiência foi repetida na presença de lamelas de vidro constatou-se a formação deste filme. Este resultado foi, numa primeira hipótese, associado ao facto de, para a temperatura usada, poder já ser provável a existência de fenómenos de sublimação do próprio semiconductor (o MoS₂ começa a sublimar a temperaturas próximas dos 450°C).

O difractograma de raio X juntamente com o resultado obtido por espectroscopia de infravermelho, (banda única a 382 nm), permitiram identificar o sólido como tratando-se de MoS₂. Paralelamente procedeu-se à identificação do material que constituía o filme. Recorrendo à DRX foi confirmada a presença de MoS₂ como material constituinte do filme (Figura 6.14). O facto de não ser possível um difractograma mais resolvido deveu-se a factores relacionados por um lado com as reduzidas dimensões das partículas presentes e por outro lado com o facto de o filme se encontrar depositado sobre vidro o que contribuiu para o aparecimento de uma banda larga para uma gama de 2θ de 20 a 35. Explicações baseadas em factores relacionados com a baixa cristalinidade da amostra são pouco sustentáveis, neste caso concreto, visto a temperatura de deposição ter sido ligeiramente superior à usualmente utilizada em processos que visam o aumento de cristalinidade em sistemas deste semiconductor (400°C).

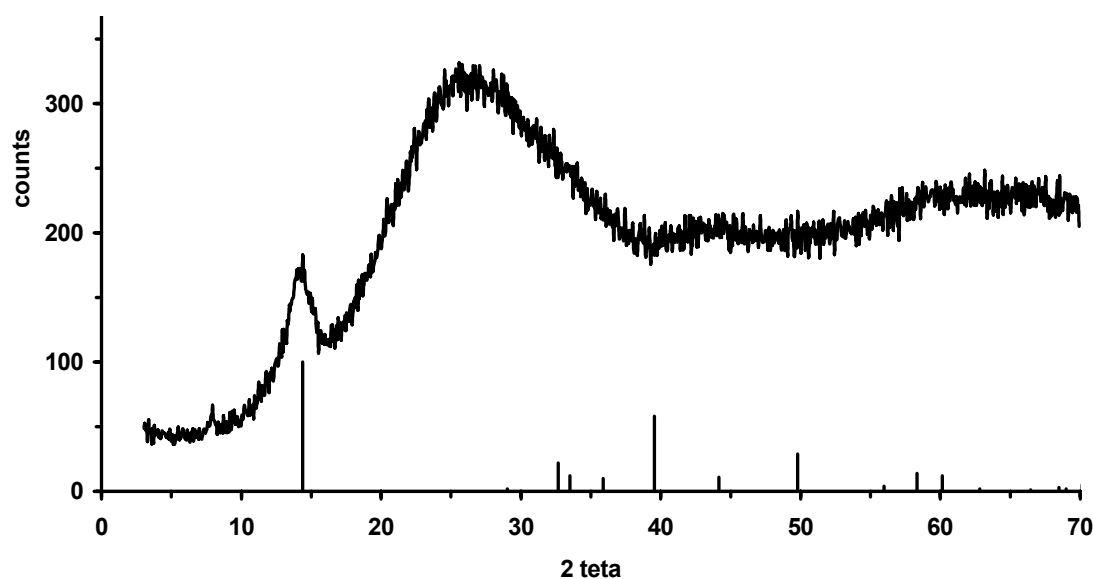


Figura 6.14 – Difractograma de raio X de pós do filme, obtido sobre vidro, resultante da pirólise do [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂] a 460°C durante 4 horas, sob nitrogénio. (Barras representativas da ficha JCPDS nº17 0744 referente ao MoS₂)

O estudo da morfologia do produto da calcinação do [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂], a 460°C, foi realizado por duas formas distintas: por um lado analisou-se o pó solto que se obteve, e por outro lado foi analisada uma amostra do filme obtido. Para o primeiro caso encontrou-se um sólido constituído por pequenas lamelas ('folhas') muito finas de MoS₂. Este facto conferiu ao referido sólido uma textura aparentemente muito leve e 'solta' (Figura 6.15).

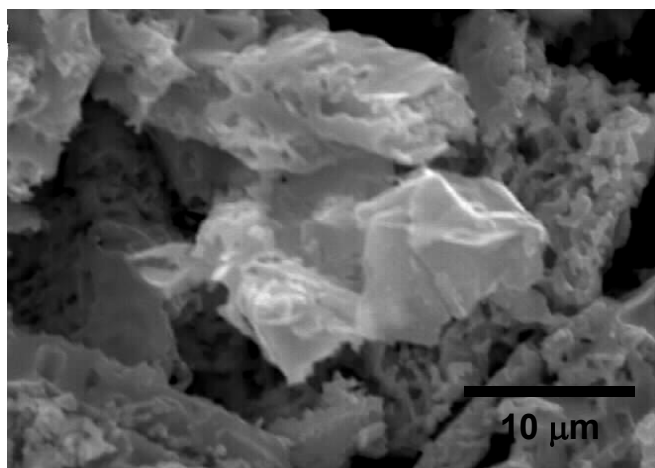


Figura 6.15 – Imagem de SEM do sólido obtido por calcinação do complexo $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$, a 460°C durante 4 horas.

A morfologia do filme foi bastante mais difícil de analisar pois verificou-se que a camada que o constituía era muito fina o que dificultou a sua visualização por SEM. Foi possível, no entanto recolher, embora longe das condições ideais, uma imagem de topo do filme (Figura 6.16). Tentativas para fotografar o filme de perfil, e assim poder estudar mais detalhadamente a morfologia do mesmo bem como determinar as suas dimensões características (espessura e tamanho das partículas), mostraram-se infrutíferas. É no entanto possível dizer que o filme é constituído por pequenas partículas de geometria esférica que se encontravam bem dispersas (Figura 6.16). Aquando da realização de SEM foi possível, por análise por EDS, confirmar a presença de Mo e S como únicos elementos constituintes do filme.

O aparecimento de partículas esféricas na imagem de SEM, encontram-se de acordo com os resultados publicados para filmes finos, constituídos por partículas de MoS₂, preparados por processos electroquímicos.[8] Todavia a natureza lamelar da estrutura cristalina deste semiconductor torna questionável a natureza esférica das partículas analisadas e torna pertinente a colocação da hipótese de se estar na presença de partículas tipo disco e que apenas apresentaram uma predisposição para a ocorrência de deposição preferencial, segundo o plano basal.

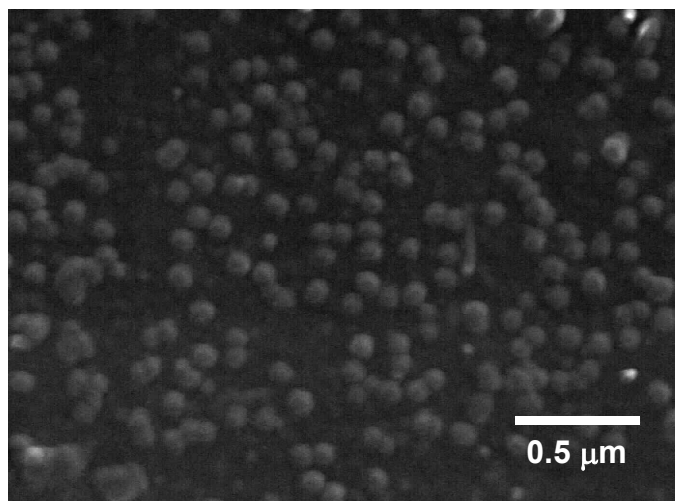


Figura 6.16 – Imagem de SEM do filme preparado por calcinação do precursor [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂] a 460°C durante 4 horas (vista de topo).

O espectro electrónico do filme preparado, Figura 6.17, apresenta uma banda larga e intensa com o máximo centrado a 420 nm. É possível visualizar duas outras bandas de absorção de intensidade bastante inferior à primeira e que se situam para comprimentos de onda de 608,5 e de 665 nm. Este resultado encontra-se de acordo com o espectro do semicondutor macrocristalino que tipicamente apresenta uma intensa absorção na região do azul e outra consideravelmente mais fraca na região do vermelho. Ao comparar o espectro do filme acima apresentado com o trabalho reportado por Feldman e colaboradores, [20] pode verificar-se a existência de ligeiras diferenças nas bandas de absorção atribuídas à presença do MoS₂ nanocristalino com dimensões inferiores a 10 nm, (para 525 nm, 616,3 e 667 nm respectivamente). Perante esta análise, e porque os desvios verificados ocorreram para a região do azul, poder-se-á dizer que o filme preparado é constituído por pequenas nanocristalites de MoS₂ que apresentam efeitos de confinamento quântico.

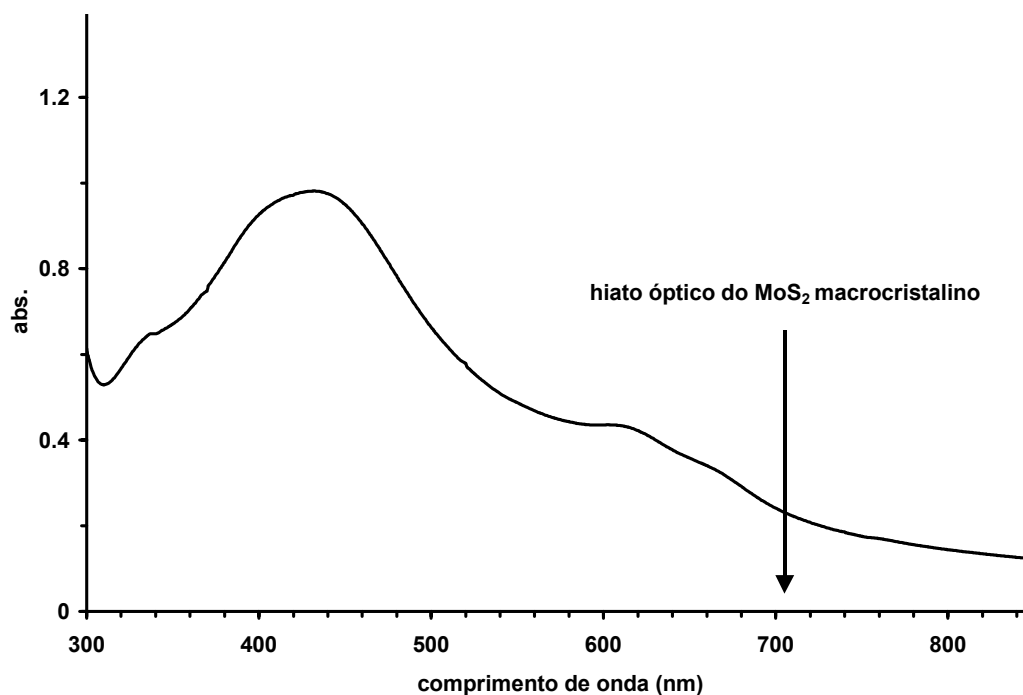


Figura 6.17 – Espectro electrónico do filme preparado sobre vidro, por decomposição do precursor [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂] a 460°C durante 4 horas.

A natureza morfológica do filme, nesta fase, pode ser analisada recorrendo por um lado à respectiva imagem de SEM, e por outro lado não esquecendo que o filme apresenta, por inspecção do espectro electrónico, efeitos de confinamento quântico. Sendo assim existem duas hipóteses para o tipo de geometria das pequenas partículas que compõem o filme: esféricas ou cilíndricas, sendo neste último caso muito finas e com uma base não plana. Este último requisito adveio do facto de as pequenas partículas, na imagem de SEM, apresentarem diferentes tonalidades do centro para a periferia o que levou a considerar que não se tratavam de entidades completamente planas.

Considerando válida a primeira hipótese então na realidade as pequenas 'esferas' teriam de ser constituídas por cristalites ainda mais pequenas, pois uma análise muito rápida permite verificar que as suas dimensões (das esferas) nunca seriam responsáveis, se consideradas como uma entidade única, pelo aparecimento dos efeitos quânticos verificados. Por outro lado o desvio do hiato óptico, correspondente à transição directa de 1,77 eV, e considerando a presença de cristalites esféricas, teria de ser inversamente proporcional ao quadrado do tamanho dessas partículas pois o efeito de confinamento quântico teria de verificar-se segundo todas as direcções. No entanto fazendo um cálculo bastante simples baseado em valores publicados, [8] e tendo em consideração que o

valor do hiato óptico para este filme foi de aproximadamente 1,70 eV então a dimensão característica seria de aproximadamente 15 nm. Contudo para partículas com estas dimensões, se esféricas, não são esperados efeitos de confinamento quântico.

Perante todos estes factos a explicação mais plausível é tratar-se de um filme composto por pequenas nanopartículas com uma geometria que permita considerar a existência de efeitos quânticos apenas numa ou em duas dimensões. Uma geometria que está de acordo com este raciocínio e visto que a imagem de SEM apresenta um plano em que são visíveis partículas 'esféricas' seria a de se tratar de um filme constituído por pequenas partículas lamelares cilíndricas com espessura muito reduzida. A outra possibilidade é o filme ser composto por agregados esféricos constituídos por cristalites com tamanhos para os quais são esperados efeitos de confinamento quântico.

6.2.2.2 Estudo da pirólise do complexo [Mo₂S₄(S₂CNEt₂)₂]

O estudo do processo de decomposição térmica do complexo [Mo₂S₄(S₂CNEt₂)₂] foi realizado aplicando a mesma metodologia usada para o caso do [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂]. Numa primeira aproximação seriam de esperar resultados substancialmente diferentes, para estes dois complexos de molibdénio. Isto porque no caso da decomposição térmica do [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂] seria de prever a formação de MoO₃ visto estar-se na presença de um complexo contendo ligações Mo–O. No entanto tal não se verificou e o produto da decomposição foi MoS₂, quando realizado sob atmosfera inerte. Assim perante este facto a probabilidade de se obter MoS₂ por decomposição do [Mo₂S₄(S₂CNEt₂)₂] seria, à partida, e em comparação com o uso do [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂], bastante superior.

As temperaturas escolhidas para a realização dos ensaios de pirólise foram 230, 320 e 460°C. A selecção das temperaturas foi baseada nos resultados da termogravimetria e nos valores escolhidos para o estudo do [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂]. Ao fim de 4 horas a 230°C, o complexo [Mo₂S₄(S₂CNEt₂)₂] que inicialmente era laranja apresentava uma tonalidade castanha escura. O espectro de infravermelho deste produto mostrou o desaparecimento das bandas atribuídas, no precursor utilizado, às ligações terminais Mo=S, permanecendo no entanto as bandas referentes aos ligandos orgânicos (Tabela 6.4).

Tabela 6.4 – Seleção de dados obtidos por espectroscopia vibracional para o [Mo₂S₄(S₂CNEt₂)₂] e para o produto da decomposição térmica deste a 230°C.

Produto	atribuição
	nº de onda/cm ⁻¹ (intensidade relativa)
[Mo ₂ S ₄ (S ₂ CNEt ₂) ₂]	ν[C-N] = 1534(mf) ν[Mo=S] = 545(f), 536 (o) ν[MoSMo] = 465(m), 335(m)
Produto calcinação (230°C)	1507(mf) 374(m)

a) mf: muito forte; f: forte; m: média; o: ombro

Ao comparar este resultado com o obtido anteriormente para a decomposição a 230°C do complexo [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂], verifica-se que, e para a mesma temperatura, ocorreu a quebra de ligações diferentes. Para o caso do complexo [Mo₂S₄(S₂CNEt₂)₂] verificou-se o desaparecimento das ligações terminais, (Mo=S) contrariamente ao que se passou para o [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂], em que apenas as ligações Mo–O–Mo sofreram ruptura. Os resultados de espectroscopia vibracional não permitiram concluir nada quanto ao que se passou em relação às ligações Mo–S–Mo, embora a sua permanência no composto não seja de excluir completamente.

O sólido, obtido por pirólise a 230°C do complexo [Mo₂S₄(S₂CNEt₂)₂] dispersou completamente em diclorometano originando uma solução acastanhada. Por adição de metanol foi possível precipitar novamente o sólido. O espectro UV/vis deste sólido, quando dispersos em diclorometano, foi registado tendo-se notado que apresentava diferenças quando comparado com o do precursor (Figura 6.18). Este facto indicou a presença de um material de natureza diferente do complexo inicial, tendo este resultado sido também confirmado pelo aparecimento de bandas orgânicas no espectro de ¹H RMN não atribuídas ao complexo inicial. Contudo este espectro apresentou também as bandas características do precursor, nas proporções apresentadas por este complexo. Este resultado foi em tudo idêntico ao presenciado para a decomposição do [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂] a esta mesma temperatura.

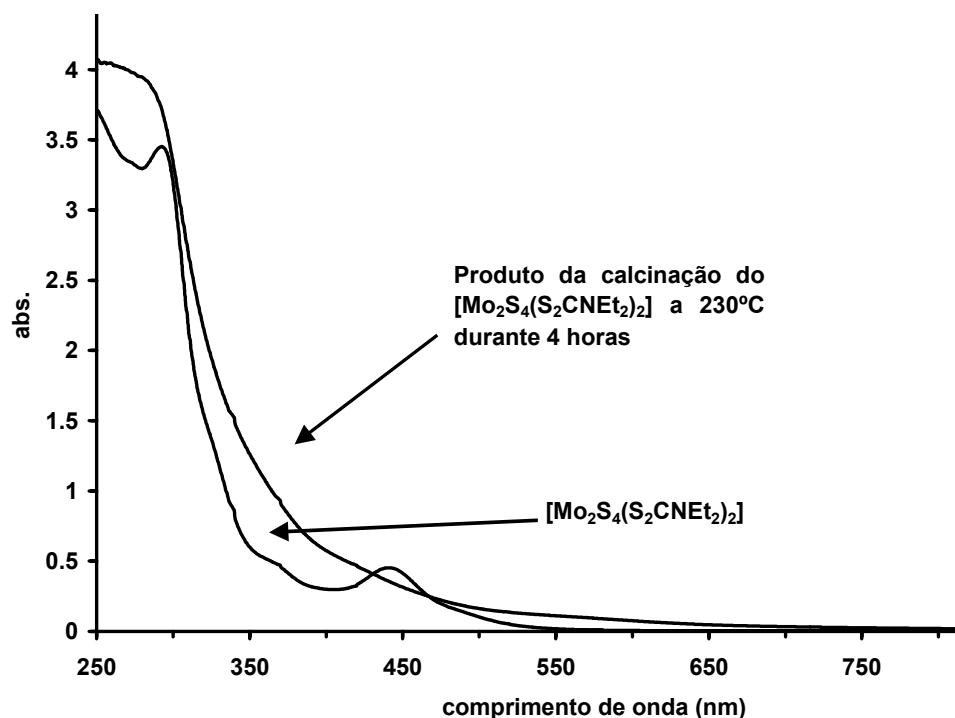


Figura 6.18 – Espectros eletrônicos do precursor $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ e do produto da sua calcinação, a 230°C durante 4 horas, ambos em diclorometano.

Quando se colocou uma lamela de vidro na solução acastanhada de diclorometano constatou-se, ao fim de alguns dias, a presença de um filme acastanhado com aspecto espelhado idêntico ao conseguido para o $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ quando usada uma temperatura para a pirólise de 460°C . A caracterização deste filme devido à reduzida espessura que apresentava, foi possível apenas recorrendo à espectroscopia de UV/vis.

A análise dos espectros apresentados na Figura 6.19 mostra a existência de um desvio, para valores de menor energia, da banda de absorção quando se passa da solução orgânica para o filme preparado. Este facto pode ser associado a um aumento do tamanho das partículas presentes que pode ser, por sua vez, atribuído a fenómenos de agregação das nanopartículas do semiconductor, quando depositadas sobre vidro.

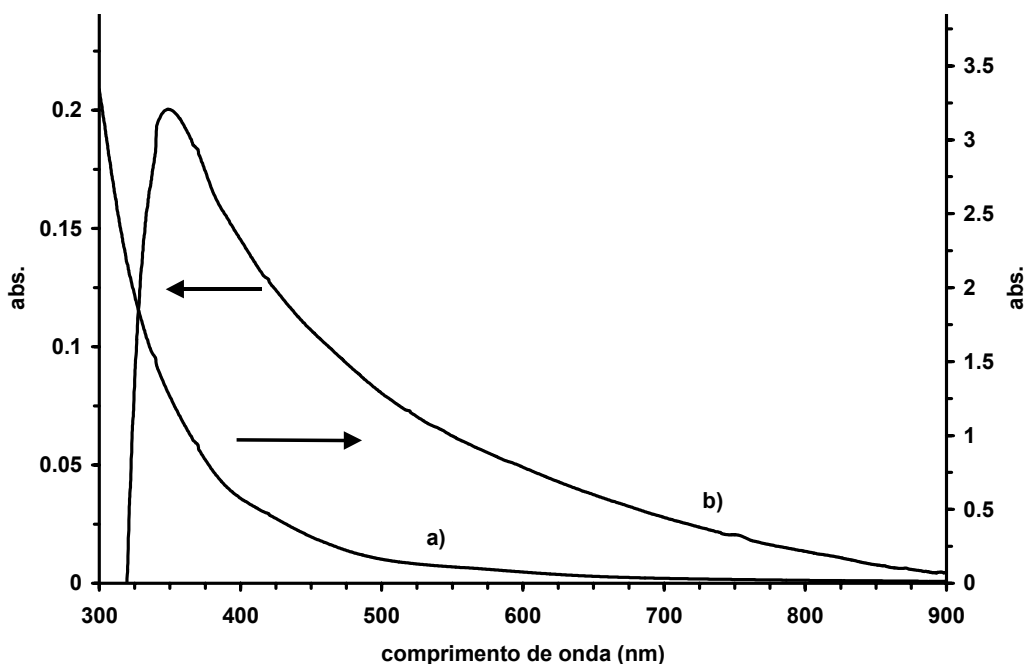


Figura 6.19 – Espectros eletrônicos da dispersão em diclorometano do produto de decomposição do precursor $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$, a 230°C durante 4 horas (a) e do filme resultante da imersão de uma lamela de vidro nesta mesma dispersão durante alguns dias (b).

Os ensaios de pirólise realizados a 320 e 460°C conduziram à formação de sólidos com aspectos macroscópicos aparentemente semelhantes. Os dois sólidos obtidos foram analisados por espectroscopia de infravermelho e verificou-se que em ambos os casos apenas era visível a banda a 382 nm atribuída à presença de MoS₂. Foram usados vários solventes orgânicos na tentativa de conseguir dispersar os sólidos mas os resultados foram sempre negativos.

A evolução da morfologia dos produtos das várias etapas de decomposição térmica encontra-se representada na Figura 6.20. Neste caso, e fazendo uma comparação com o caso da pirólise do $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$, verifica-se a presença, em todas as etapas estudadas, de partículas com geometria não definida mas sempre com uma estrutura aparentemente mais compacta.

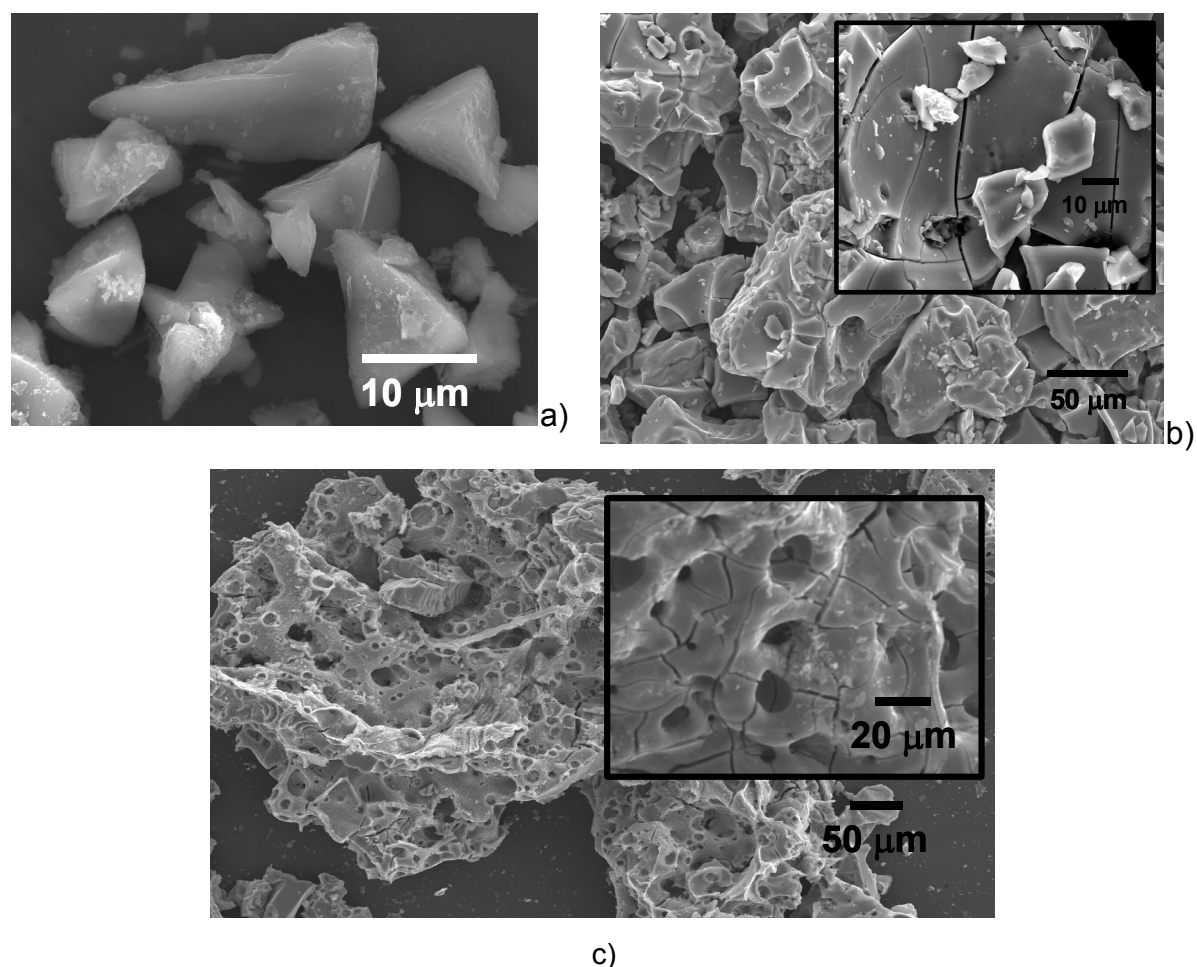


Figura 6.20 – Imagens de SEM dos produtos da calcinação, a 230 (a), 320 (b) e 480°C (c) durante 4 horas, do complexo $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$.

Quando se passou de uma temperatura de 230°C para 320°C verificou-se que o sólido começou por um lado a apresentar uma morfologia mais porosa, embora ainda numa escala reduzida, e por outro lado começaram a ser visíveis fissuras na estrutura do material. O uso de uma temperatura mais elevada (460°C) contribuiu para um aumento da porosidade e do número de fissuras no sólido.

As diferenças verificadas, na morfologia dos sólidos resultantes das pirólises dos precursores $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$, podem explicar o diferente comportamento, por exemplo a 460°C, dos dois sólidos. Como hipótese considere-se uma relação directa entre o aparecimento das cavidades (para o caso da pirólise do $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$), e a ocorrência de sublimação do semicondutor MoS₂. Contudo este processo e para este precursor deve ter ocorrido a uma escala relativamente reduzida e

por isso mesmo insuficiente para se ter verificado a formação de um filme, como no caso do [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂]. Por outro lado o facto de para o [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂], quando calcinado a 460°C, se ter constatado a formação de um sólido com morfologia lamelar pode ter sido crucial no processo de sublimação e consequente formação do filme (maior área superficial para efeitos de sublimação).

6.2.2.3 Estudo da pirólise do complexo [MoO₂(S₂CNEt₂)₂]

A decomposição térmica a 190°C do complexo [MoO₂(S₂CNEt₂)₂] originou o aparecimento de um sólido acastanhado que foi identificado por espectroscopia de infravermelho como tratando-se de [Mo₂O₃S(S₂CNEt₂)₂]. Se se considerar que todo o [MoO₂(S₂CNEt₂)₂] foi transformado em [Mo₂O₃S(S₂CNEt₂)₂] então a perda de massa associada a esta etapa de decomposição seria de 33% tendo sido obtido o valor de 29,1%. Por outro lado a segunda etapa, referente à transformação deste em MoS₂ teria associada uma perda de massa de 29% tendo sido encontrado o valor de 26,3%. As diferenças/semelhanças entre os vários produtos, obtidos aquando da decomposição do [MoO₂(S₂CNEt₂)₂] a 190°C, são visíveis quando se comparam os espectros de infravermelhos obtidos (Tabela 6.5).

Tabela 6.5 – Selecção de dados obtidos por espectroscopia vibracional para o [MoO₂(S₂CNEt₂)₂], para o [Mo₂O₃S(S₂CNEt₂)₂] e para o produto da decomposição térmica do primeiro a 190°C.

Composto	atribuição nº de onda/cm ⁻¹ (intensidade relativa)
[MoO ₂ (S ₂ CNEt ₂) ₂]	v[C-N] = 1518(mf) v[Mo=O] = 911(f), 877(f)
[Mo ₂ O ₃ S(S ₂ CNEt ₂) ₂]	v[C-N] = 1542(mf) v[Mo=O] = 967(mf), 952(f) v[MoSMo] = 462(m), 340(m) v[MoOMo] = 709(m), 512(fr)
Produto de calcinação (190°C)	1542(mf) 967(mf), 952(f) 463(m), 350(m) 710(f), 511(m)

a) mf: muito forte; f: forte; m: média; fr: fraca; o:ombro

Quando se realizou o ensaio de pirólise a uma temperatura de 350°C, durante 4 horas, verificou-se o aparecimento de um sólido escuro juntamente com um filme que revestia as paredes da barquinha usada para conter o precursor e o sólido após pirólise. Ao tentar dispersar este sólido formado verificou-se que não foi possível fazê-lo em diclorometano. Este facto confirmou a ausência de qualquer vestígio do precursor no material final, pois caso tal acontecesse ele teria sofrido solubilização neste solvente. Por outro lado usando DMSO verificou-se que após insistente uso de ultra-sons houve uma parte do sólido que sofreu dispersão originando o aparecimento de uma dispersão castanha que foi usada para registar o espectro electrónico (Figura 6.21). Com o passar do tempo verificou-se que esta dispersão começou a ficar esverdeada, indício de alterações decorrentes de uma provável interacção, do tipo redox, entre sólido-solvente.

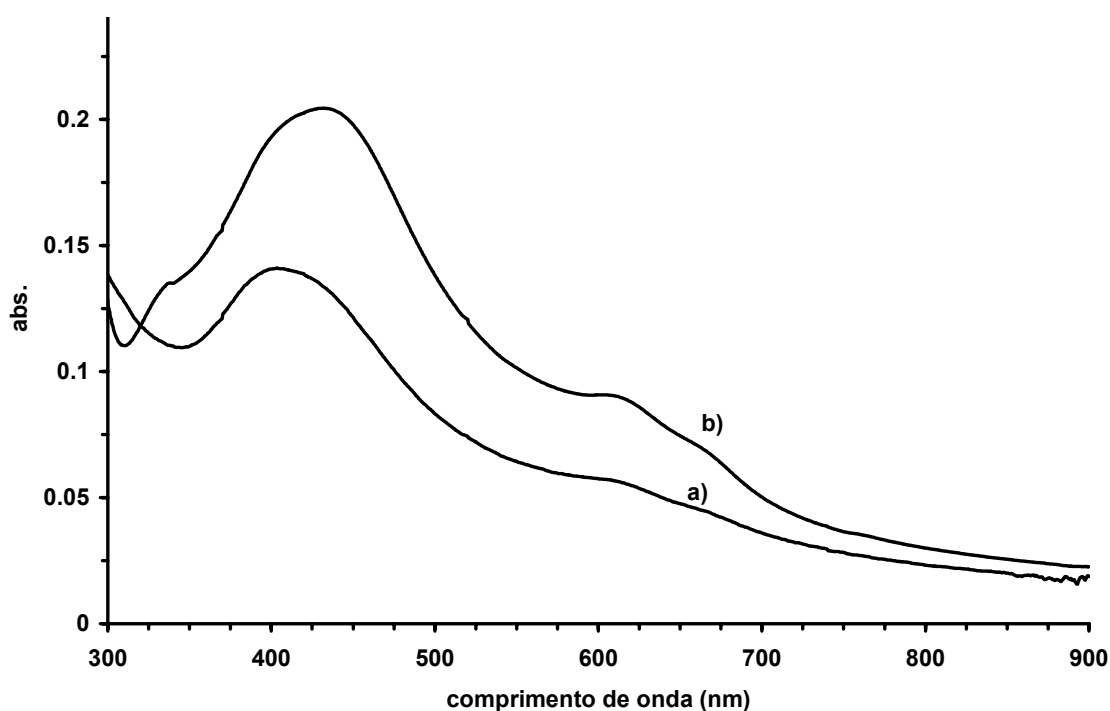


Figura 6.21 – Espectros electrónicos do produto de calcinação do complexo [MoO₂(S₂CNEt₂)₂] a 350°C durante 4 horas em DMSO (a) e do filme preparado sobre vidro, por decomposição do precursor [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂] a 460°C durante 4 horas (b).

O espectro electrónico do material em DMSO, imediatamente após dissolução, apresentou um aspecto idêntico ao conseguido para o filme obtido para o produto da pirólise do [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂] a 460°C (Figura 6.21). Contudo verificou-se para o primeiro caso um desvio ligeiro, em relação ao segundo, para o azul, nas bandas de absorção.

Este comportamento pode estar associado à presença, neste caso, de nanopartículas de MoS₂ com dimensões mais reduzidas.

6.3 Conclusões e perspectivas

Durante esta fase do trabalho foram realizados estudos, de certa forma considerados preliminares, sobre os processos de decomposição térmica de complexos que potencialmente poderão vir a ser usados como fontes precursoras de estruturas de MoS₂. Perante os resultados obtidos para as decomposições dos ditiocarbamatos de molibdénio analisados pode dizer-se que dependendo das condições experimentais usadas, em especial a temperatura e a atmosfera usada, foi possível preparar nanoestruturas de MoS₂ com características morfológicas marcadamente diferentes.

Os complexos apresentaram diferentes desempenhos, no que se refere aos produtos obtidos, nas várias etapas dos processos de decomposição térmica. Assim para o complexo [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂] foi possível preparar estruturas com morfologias distintas, tipo fibra para uma temperatura de 230°C e tipo placa para temperaturas superiores. O facto de ter sido possível preparar filmes de MoS₂ por decomposição térmica do precursor [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂], bem como do [MoO₂(S₂CNEt₂)₂], torna estes complexos fortes candidatos a serem utilizados futuramente na preparação de filmes por técnicas de CVD.

Para o complexo [Mo₂S₄(S₂CNEt₂)₂] o mecanismo de decomposição mostrou algumas diferenças em relação ao encontrado para o [Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂]. A morfologia encontrada para os produtos de decomposição térmica deste complexo, [Mo₂S₄(S₂CNEt₂)₂], foram completamente diferentes das conseguidas para os outros complexos. Aparentemente os sólidos, neste caso, apresentaram-se muito mais compactos e com uma razão área/volume bastante mais pequena quando comparada com o outro tipo de estruturas preparadas.

Não obstante serem necessários estudos de síntese adicionais na formação de MoS₂ nanocristalino, usando os precursores estudados, os resultados obtidos apontam algumas direcções óbvias. Por exemplo, as partículas de MoS₂ obtidas apresentam características morfológicas distintas que poderão permitir o fabrico de novos materiais tendo por base as nanoestruturas deste semiconductor. O MoS₂ é um importante

lubrificante sólido pelo que o estudo das suas propriedades tribológicas torna-se especialmente interessante. O recurso, por exemplo à microscopia de força atômica, (AFM), para suportar algumas das observações sugeridas no decorrer do trabalho aqui apresentado torna-se, numa primeira análise, bastante promissor.

6.4 Referências

- 1 – *Dictionary of Inorganic Compounds*, Ed. Chapman & Hall, Londres, **1995**.
- 2 – Wise, H., *Polyhedron*, **1986**, 5, 145.
- 3 – Wilcoxon, J. P., Samara, G. A., *Phys. Rev. B*, **1995**, 51, 7299.
- 4 – Liao, H., Wang, Y., Zhang, S., Qian, Y., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 6.
- 5 – Parsapour, F., Kelley, D. F., Craft, S., Wilcoxon, J. P., *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, 4978.
- 6 – Weise, G., Mattern, N., Hermann, H., Teresiak, A., Bächer, I., Bruckner, W., Bauer, H. D., Vinzelberg, H., Reiss, G., Kreissig, U., Mäder, M., Markschläger, P., *Thin solid Films*, **1997**, 298, 98.
- 7 – Okamoto, Y., Katsuyama, H., Yoshida, K., Nakai, K., Matsuo, M., Sakamoto, Y., Yu, J., Terasaki, O., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, 92, 4656.
- 8 – Ponomarev, E. A., Albu-Yaron, A., Tenne, R., Lévy-Clément, C., *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, L277.
- 9 – Golub, A. S., Shumilova, I.B., Novikov, Y. N., Mansot, J. L., Danot, M., *Solid State Ionics*, **1996**, 91, 307.
- 10 – Zhang, Z., Zhang, J., Xue, Q. J., *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 12973.
- 11 – Nakagaki, S., Mangrich, A. S., Wypych, F., *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 254, 213.
- 12 – Brenner, J., Marshall, C. L., Ellis, L., Tomczyk, N., *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1244.
- 13 – Zubarichus, Y. V., Galub, A. S., Lenenko, N. D., Slovokhotov, Y. L., Novikov, Y. N., Danot, M., *Mater. Res. Bull.*, **1999**, 34, 1601.
- 14 – Frey, G. L., Tenne, R., Matthews, M. J., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., *J. Mater. Res.*, **1998**, 13, 2412.
- 15 – Mastai, Y., Homyonfer, M., Gedanken, A., Hodes, G., *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 1010.
- 16 – Seifert, G., Terrones, H., Terrones, M., Jungnickel, G., Frauenheim, T., *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 85, 146.
- 17 – Zelanski, C. M., Dorhout, P. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 734.

- 18 – Liao, H., Wang, Y., Zhang, S., Qian, Y., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 6.
- 19 – Zhan, J. H., Zhang, Z. D., Qian, X. F., Wang, C., Xie, Y., Qian, Y. T., *J. Solid State Chem.*, **1998**, 141, 270.
- 20 – Feldman, Y., Frey, G. L., Homyonfer, M., Lyakhovitskaya, V., Margulis, L., Cohen, H., Hodes, G., Hutchison, J. L., Tenne, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 5362.
- 21 – Leist, A., Stauf, S., Loken, S., Finckh, E. W., Ludtke, S., Unger, K. K., Assenmacher, W., Mader, W., Tremel, W., *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 241.
- 22 – Schultz, F. A., Ott, V. R., Rolison, D. S., Bravard, D. C., McDonald, J. W., Newton, W. E., *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 1758.
- 23 – Young, C. G., *J. Chem. Educ.*, **1995**, 72, 751.
- 24 – Müller, A., Bhattacharyya, R. G., Mohan, N., Pfefferkorn, B., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1979**, 454, 118.
- 25 – Wilcoxon, J. P., Newcomer, P. P., Samara, G. A., *J. Appl. Phys.*, **1997**, 81, 7934.

Capítulo 7

Secção experimental

7.1 Reagentes químicos utilizados

Os produtos comerciais utilizados no decorrer do trabalho experimental foram adquiridos à Aldrich ou a Merck, com pureza p.a. Todos os reagentes e solventes foram utilizados tal como recebidos, com excepção do etanol e do metanol que foram mantidos secos com peneiros moleculares.

7.2 Procedimentos experimentais das sínteses químicas

Devido à natureza dos reagentes e/ou produtos (por exemplo, toxicidade e/ou cheiro), envolvidos nas sínteses químicas realizadas, as montagens experimentais foram sempre realizadas num nicho bem ventilado.

7.2.1 Precursores unimoleculares

Dialquilditiocarbamatos de bismuto (III)

A preparação deste tipo de complexos foi realizada seguindo uma adaptação do procedimento proposto na bibliografia.[1] A uma suspensão de Bi_2O_3 (6 mmol) em 20 ml de metanol, foram adicionadas, com agitação, 50 mmol de CS_2 e 40 mmol da amina, HNRR' (Tabela 7.1). A mistura resultante foi mantida sob agitação à temperatura ambiente durante 19-48 horas. O precipitado amarelo resultante foi recristalizado usando clorofórmio quente e metanol, na proporção 3:1. Os precursores foram isolados por filtração e lavados com metanol. Depois de secos foram guardados num exsiccador contendo sílica gel.

Tabela 7.1 – Aminas usadas, [HNRR'], na preparação dos complexos [Bi(S₂CNRR')₃]

Complexo	Amina utilizada (HNRR')	
	R	R'
[Bi(S ₂ CNMe ⁿ Bu) ₃]	Me = CH ₃	ⁿ Bu = <i>n</i> -C ₄ H ₉
[Bi(S ₂ CNMe ⁿ Hex) ₃]	Me = CH ₃	ⁿ Hex = <i>n</i> -C ₆ H ₁₃
[Bi(S ₂ CN ⁿ Bu ₂) ₃]	ⁿ Bu = <i>n</i> -C ₄ H ₉	ⁿ Bu = <i>n</i> -C ₄ H ₉
[Bi(S ₂ CNEt ₂) ₃]	Et = C ₂ H ₅	Et = C ₂ H ₅
[Bi(S ₂ CNH ⁱ Bu) ₃]	H	ⁱ Bu = <i>i</i> -C ₄ H ₉
[Bi(S ₂ CNMe ⁿ Oct) ₃]	Me = CH ₃	ⁿ Oct = <i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇

Dialquidisselenocarbamatos de bismuto (III)

A preparação destes complexos exigiu a preparação prévia de CSe₂. Este composto foi preparado no laboratório do Professor Paul O'Brien, no Imperial College em Londres. Devido à elevada toxicidade do produto em questão a sua preparação decorreu nas mais restritas condições de segurança, sob a supervisão do Dr. Lazell e utilizando uma montagem laboratorial tendo em consideração a elevada perigosidade associada a esta síntese .

CSe₂

A preparação do CSe₂ foi realizada com base num procedimento descrito na bibliografia. [2] Cerca de 20 g de Se reagiram com vapor de CH₂Cl₂ a elevada temperatura (575°C) sob um fluxo controlado de N₂, durante 3-4 horas. O produto obtido foi depois filtrado usando alumina neutra e lavado com CH₂Cl₂. O CH₂Cl₂ foi depois removido à pressão atmosférica por destilação (40°C). O óleo negro residual foi então destilado (50°C, 10⁻² Torr) originando um líquido amarelo, o CSe₂, que foi então recolhido, selado e guardado a - 20°C.

[Bi(Se₂CNRR')₃]

Devido à elevada toxicidade dos reagentes envolvidos, especialmente o CSe₂, foram tomadas precauções redobradas no manuseamento de todo o material e compostos intervenientes nesta síntese. O procedimento experimental seguido, e como não foi

encontrado na bibliografia qualquer referência à preparação deste tipo de composto, foi igual ao anteriormente usado na preparação dos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$. Os complexos preparados apresentavam, no final, uma coloração laranja brilhante. Após terem sido cristalizados em clorofórmio quente e metanol, na proporção 3:1, foram secos e guardados sob atmosfera de N_2 .

Os complexos de bismuto (III), $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ e $[\text{Bi}(\text{Se}_2\text{CNRR}')_3]$, foram caracterizados por FTIR, Raman, RMN, EM, AE, DSC e TGA.

Dialquilditiocarbamatos de cádmio (II)

Os complexos, $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNRR}')_2]$, foram preparados seguindo um procedimento publicado.[3] Tipicamente 20 mmol da amina secundária (dietil- ou *n*-hexilmetilamina) e 13,5 mmol de CS_2 foram adicionados a uma suspensão de 10 mmol de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ em etanol (50 ml). A mistura foi mantida sob agitação durante aproximadamente 2 horas. O sólido branco obtido foi isolado por filtração e lavado com etanol. Os precursores foram secos e guardados em exsiccador.

Os complexos de cádmio, antes de utilizados na preparação de nanocompósitos, foram identificados por FTIR [$\nu(\text{C-N}) = 1502 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C-S}) = 973 \text{ cm}^{-1}$].

Dialquilditiocarbamatos de zinco (II)

Os complexos, $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNRR}')_2]$, foram preparados seguindo o procedimento descrito na bibliografia.[4] A uma dispersão de 10 mmol de ZnCl_2 em água destilada (50 ml) foram adicionadas 20 mmol da amina secundária e 13,5 mmol de CS_2 . A mistura foi mantida sob agitação durante aproximadamente 2 horas. O sólido branco obtido foi isolado por filtração e lavado com água destilada e acetona e depois guardado num exsiccador.

Os complexos de zinco, antes de utilizados na preparação de nanocompósitos, foram identificados por FTIR [$\nu(\text{C-N}) = 1503 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C-S}) = 994 \text{ cm}^{-1}$] e ^1H RMN [δ 1,31 (6H, t, CH_2CH_3), 3,92 (4H, q, CH_2CH_3)].

Dialquiditiocarbamatos de Molibdénio (IV, V e VI)

[MoO₂(S₂CNEt₂)₂]

A preparação do complexo [MoO₂{S₂CN(C₂H₅)₂}]₂ foi realizada tendo por base um procedimento experimental publicado.[5] Preparou-se uma solução contendo [NaS₂CN(C₂H₅)₂] (3,3 mmol) e Na₂MoO₄ (2,6 mmol) em 40 ml de água destilada. A esta solução, mantida sob agitação, foi-lhe adicionada, gota a gota, uma solução de HCl aproximadamente 1 M até precipitação completa. O precipitado amarelo alaranjado, após filtração, foi lavado com água destilada e etanol e guardado em exsiccador. A recristalização foi conseguida dissolvendo o composto em CH₂Cl₂ (15ml/g) e adicionando em seguida éter dietílico ao filtrado (20ml/g).

[Mo₂O₄(S₂CNEt₂)₂]

A preparação do complexo [Mo₂O₄{S₂CN(C₂H₅)₂}]₂ foi realizada sob N₂ seguindo um procedimento experimental publicado.[6] Preparou-se uma solução de [NaS₂CN(C₂H₅)₂] (4,0 mmol) em 45 ml de metanol. Esta solução foi adicionada lentamente e com agitação a uma outra solução contendo MoCl₅ (4,0 mmol) dissolvidos em 15 ml de água destilada. A mistura resultante foi aquecida sob refluxo, durante 10 minutos. Após arrefecimento a solução foi filtrada e o produto amarelo obtido foi lavado com uma mistura metanol-água destilada (3:1) e éter dietílico. A recristalização foi conseguida dissolvendo o composto em CH₂Cl₂ (15ml/g) e adicionando em seguida éter dietílico (20ml/g). O produto após secagem foi mantido em exsiccador.

[Mo₂S₄(S₂CNEt₂)₂]

A preparação do complexo [Mo₂O₄{S₂CN(C₂H₅)₂}]₂ foi realizada sob N₂ seguindo um procedimento experimental publicado.[6] Preparou-se uma solução contendo [Mo₂O₄{S₂CN(C₂H₅)₂}]₂ (0,91 mmol), previamente preparado, e P₄S₁₀ (0,45 mmol) em 35 ml de xileno. Esta solução foi mantida com agitação e sob refluxo durante um período de 3 horas. Ao fim deste período e após arrefecimento a solução foi filtrada obtendo-se um produto acastanhado. A este sólido foi feita uma extracção com CH₂Cl₂ (3×25 ml) e a solução laranja resultante foi depois evaporada em rotavapor até um volume final de 20 ml. A formação do complexo sólido resultou da adição de 50 ml de éter dietílico a esta

solução. Os cristais de cor vermelho alaranjado foram filtrados, lavados com etanol e éter dietílico e posteriormente guardados em exsiccador.

[Mo₂O₃S(S₂CNEt₂)₂]

A preparação do complexo [Mo₂O₃S{S₂CN(C₂H₅)₂}₂] foi realizada, sob N₂, baseada num procedimento experimental publicado.[6] Preparou-se uma solução em etanol contendo [Mo₂O₄{S₂CN(C₂H₅)₂}₂] (0,29 mmol), previamente preparado, e P₄S₁₀ (0,05 mmol). Esta solução foi mantida durante aproximadamente uma hora sob agitação e refluxo. O produto amarelo obtido foi então filtrado e lavado com água destilada e etanol. O produto foi recristalizado em CH₂Cl₂ e éter dietílico. O produto cristalizado foi filtrado, lavado com éter dietílico e posteriormente guardado em exsiccador.

[Mo₂O₂S₂(S₂CNEt₂)₂]

A preparação do complexo [Mo₂O₃S{S₂CN(C₂H₅)₂}₂] foi realizada baseada num procedimento experimental publicado.[6] Todo o procedimento foi realizado sob atmosfera inerte de N₂. Preparou-se uma solução contendo [Mo₂O₄{S₂CN(C₂H₅)₂}₂] (0,29 mmol) e P₄S₁₀ (0,10 mmol) em CHCl₃ (30 ml). A esta solução foram adicionadas 4 gotas de HCl concentrado, tendo sido mantida sob agitação, sob refluxo durante 1 hora. O volume total da mistura foi então reduzido para metade, usando o rotavapor. Após arrefecimento o produto amarelo obtido foi filtrado, lavado com éter dietílico e guardado em exsiccador.

[Mo₂OS₃(S₂CNEt₂)₂]

A preparação do complexo [Mo₂OS₃{S₂CN(C₂H₅)₂}₂] foi realizada baseada num procedimento experimental publicado.[6] Todo o procedimento foi realizado sob atmosfera inerte de N₂. Preparou-se uma solução em etanol contendo [Mo₂O₄{S₂CN(C₂H₅)₂}₂] (0,29 mmol) e P₄S₁₀ (0,15 mmol). Esta solução foi mantida durante aproximadamente uma hora sob agitação e refluxo. O produto amarelo obtido foi então filtrado e lavado com água destilada e etanol. A recristalização foi conseguida usando CH₂Cl₂ e éter dietílico. O produto cristalizado foi filtrado, lavado com éter dietílico e posteriormente guardado em exsiccador.

Os dietilditiocarbamatos de molibdénio preparados foram identificados por FTIR e ^1H RMN (Tabela 7.2).

Tabela 7.2 – Dados obtidos por espectroscopia vibracional (infravermelho) para os dietilditiocarbamatos de molibdénio.

Composto	atribuição frequência/ cm^{-1} (intensidade relativa)	$\delta/\text{ppm}(6\text{H}, \text{t}, \text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta/\text{ppm}(4\text{H}, \text{q}, \text{CH}_2\text{CH}_3)$
$\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$	$\nu[\text{C-N}] = 1518(\text{mf})$ $\nu[\text{Mo=O}] = 911(\text{f}), 877(\text{f})$	1,32 3,80
$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$	$\nu[\text{C-N}] = 1534(\text{mf})$ $\nu[\text{Mo=O}] = 971(\text{f}), 956(\text{o})$ $\nu[\text{MoOMo}] = 730(\text{m}), 475(\text{m})$	1,39 3,96
$[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$	$\nu[\text{C-N}] = 1534(\text{mf})$ $\nu[\text{Mo=S}] = 545(\text{f}), 536(\text{o})$ $\nu[\text{MoSMo}] = 465(\text{m}), 335(\text{m})$	1,43 4,00
$[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$	$\nu[\text{C-N}] = 1542(\text{mf})$ $\nu[\text{Mo=O}] = 967(\text{mf}), 952(\text{f})$ $\nu[\text{MoSMo}] = 462(\text{m}), 340(\text{m})$ $\nu[\text{MoOMo}] = 709(\text{m}), 512(\text{fr})$	1,38 3,96
$[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$	$\nu[\text{C-N}] = 1542(\text{mf})$ $\nu[\text{Mo=O}] = 966(\text{f}), 952(\text{m})$ $\nu[\text{MoS}_2\text{Mo}] = 476(\text{m}), 340(\text{m})$	1,43 4,00
$[\text{Mo}_2\text{OS}_3(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$	$\nu[\text{C-N}] = 1538(\text{mf})$ $\nu[\text{Mo=O}] = 965(\text{mf}), 952(\text{f})$ $\nu[\text{Mo=S}] = 542(\text{m})$ $\nu[\text{MoSMo}] = 476(\text{m}), 340(\text{m})$	----- -----

a) mf: muito forte; f: forte; m: média; fr: fraca; o: ombro

7.2.2 Preparação de Bi_2S_3 nanocristalino por decomposição térmica em fase líquida dos complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$

Todas as sínteses foram realizadas num nicho com ventilação e sob corrente de N_2 . Dependendo do solvente usado durante a decomposição foram seguidos procedimentos experimentais diferentes.

– Decomposição em TOPO/TOP

A decomposição térmica dos complexos de bismuto (III) em TOPO/TOP foi realizada seguindo um procedimento que se encontra descrito na bibliografia (Figura 1, capítulo 3).[7] O precursor, $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3$ (0,2 mmol) foi dissolvido em 10 ml de TOP e mantido sob agitação durante 15 minutos. A suspensão resultante foi, de seguida, cuidadosamente injectada em 25 g de TOPO, colocado previamente sob fluxo de N_2 , a uma temperatura de 150°C . Esta mistura foi mantida aproximadamente durante 1 hora sob agitação à temperatura seleccionada. Durante este período a solução mudou de uma tonalidade amarela para verde escuro e finalmente para cinzento acastanhado. Fimdo este tempo foi retirada a fonte de aquecimento.

Quando a mistura reaccional se encontrava a aproximadamente 70°C foi-lhe adicionado metanol verificando-se a ocorrência imediata de floculação (neste método a eliminação do excesso de solvente foi conseguida por adição de metanol). A solução sobrenadante foi separada deste sólido por centrifugação. A redispersão da fase sólida foi conseguida por adição de tolueno seguida de uma centrifugação que permitiu separar o nanomaterial, que permaneceu na fase líquida, do restante resíduo sólido. As nanopartículas, quando dispersas em tolueno puderam ser novamente precipitadas, por adição de metanol, com vista a uma melhor eliminação de restos de TOPO. Em substituição do tolueno poderiam ter sido utilizados outros solventes orgânicos como por exemplo o *n*-hexano, o diclorometano ou o acetonitrilo.

A fase sólida obtida foi caracterizada por DRX, Espectroscopia de UV/vis e de FTIR, SEM e EDS. A fase nanocristalina foi caracterizada por DRX, TEM, difracção de electrões e EDS.

– Decomposição em *p*-xileno

O precursor, $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ (0,2 mmol) foi dissolvido em aproximadamente 50 ml de solvente (*p*-xileno). A solução resultante foi então colocada num banho termostaticado e com agitação. O ensaio decorreu à temperatura de ebulição da mistura, aproximadamente 144°C , durante um período de 2 horas, tempo ao fim do qual foi retirada a fonte de aquecimento. Após arrefecimento da mistura foi feita uma

centrifugação que originou uma solução sobrenadante amarela e um sólido negro. Este sólido foi isolado e lavado repetidas vezes com *n*-hexano.

A solução sobrenadante foi caracterizada por espectroscopia de UV/vis e de FTIR (após evaporação total do solvente). A fase sólida foi caracterizada por DRX, SEM e EDS.

– Decomposição em 4-etilpiridina

A termólise dos complexos de bismuto (III) foi realizada seguindo o procedimento descrito para o uso do xileno como solvente. O sólido final foi lavado várias vezes com *n*-hexano. A fase nanocristalina foi depois dispersa em diclorometano.

– Decomposição em 2-etoxi-etanol

Foi preparada uma solução de precursor, 0,20 mmol em 25 ml de etilglicol (2-etoxi-etanol) que foi refluxada durante 2 horas, com agitação. Após arrefecimento foi adicionado à mistura um excesso de *n*-hexano. O sólido presente foi isolado por centrifugação e lavado várias vezes com *n*-hexano. O nanomaterial foi disperso em solventes orgânicos, como por exemplo, diclorometano, piridina ou acetona.

– Decomposição em etilenoglicol

A termólise dos complexos de bismuto (III) foi realizada seguindo o procedimento descrito para o uso do *p*-xileno e da 4-etilpiridina. Contudo neste caso foi usado metanol para a lavagem do produto obtido. O nanomaterial foi disperso em diclorometano ou em piridina.

As fases sólidas obtidas para todos estes casos foram caracterizadas por DRX, SEM e EDS. As fases nanocristalinas, quando presentes, foram caracterizada por DRX, RMN, espectroscopia de FTIR e de UV/vis, TEM, difracção de electrões e EDS.

7.2.3 Preparação de Bi_2S_3 nanocristalino por pirólise seca do precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Oct})_3]$

A obtenção do Bi_2S_3 nanocristalino, por pirólise a seco, decorreu sob uma ligeira corrente de N_2 , à temperatura de 230°C durante 4 horas. O sólido resultante foi disperso em tolueno. Com vista a eliminar alguns traços de precursor o sólido obtido foi previamente lavado com diclorometano.

A fase sólida obtida foi caracterizada por DRX, RMN, espectroscopia de FTIR e de UV/vis, TEM, difracção de electrões e EDS.

7.2.4 Preparação de filmes finos de Bi_2S_3 usando os complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ como precursores unimoleculares

– LP-MOCVD

As preparações dos filmes de Bi_2S_3 por LP-MOCVD foram levadas a cabo num reactor de parede fria equipado com um suporte de grafite aquecido com uma lâmpada de 1kW de tungsténio–halogéneo e com um sistema de refrigeração (ver Figura 1 – capítulo 6)

Experimentalmente a preparação do filme consistiu em colocar cerca de 200 mg do precursor $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ numa câmara. Este reactor, durante o ensaio de deposição, foi mantido a uma temperatura que permitisse a sublimação dos precursores (cerca de 250°C). Após sublimação do precursor este foi transportado para a região do reactor onde se encontrava o substrato. O substrato, após lavagem prévia com ácido nítrico (3 minutos), tricloroetileno (2 minutos) e acetona, foi colocado sobre o suporte de grafite. Nessa zona a temperatura era mais elevada do que na câmara de sublimação, tendo variado entre os 350 e 550°C , (para diferentes ensaios) sendo suficiente para ocorrer a decomposição do precursor e a sua consequente deposição sobre o substrato. Antes de serem ligadas as fontes de aquecimento e o sistema de refrigeração todo o sistema foi evacuado (aproximadamente 0,05 Torr) por recurso a uma bomba rotativa.

A baixa pressão a que todo o reactor se encontrava facilitou, numa primeira etapa, a sublimação do precursor a temperaturas mais baixas. Facilitou também, juntamente com

o gradiente de temperatura, um transporte do vapor mais eficaz. A eliminação de subprodutos, na fase vapor, que se formaram durante a decomposição do precursor, evitando prováveis contaminações do filme, foi também conseguida devido às baixas condições de pressão utilizadas. O tempo de cada ensaio variou entre 0,5 e 2 horas. Após o tempo de duração do ensaio as fontes de aquecimentos foram desligadas (a do reactor foi desligada 5 minutos antes da do substrato). Após arrefecimento o vácuo e o sistema de refrigeração foram desligados e o filme recolhido.

Os filmes obtidos foram caracterizados por DRX, SEM, EDS, espectroscopia de UV/vis (reflectância difusa) e por XPS.

– DBQ

A síntese dos filmes foi realizada por imersão de uma lamela de vidro numa solução de acetona (47,5 ml), contendo 0,25 mmol do precursor de Bi_2S_3 , dialquilditiocarbamato de bismuto (III), e 2,5 ml de etilenodiamina. As lamelas de vidro utilizadas foram previamente lavadas com detergente e depois passadas por acetona. A preparação dos filmes foi realizada sem qualquer tipo de agitação (nestas condições a aderência e a uniformidade dos filmes foram melhores). Os ensaios decorreram à temperatura ambiente e durante um período de 24 horas. Após este período os filmes foram lavados com acetona, secos à temperatura ambiente e guardados em exsiccador.

Os filmes obtidos foram caracterizados por DRX, SEM, EDS, XPS e espectroscopia de UV/vis (reflectância difusa).

7.2.5 Preparação de nanocompósitos por decomposição térmica de dialquilditiocarbamatos metálicos

Para preparar os nanocompósitos foi necessário proceder previamente à síntese das partículas de SiO_2 e dos precursores unimoleculares de CdS e ZnS (ver ponto 7.2.1).

Síntese de SiO₂

As partículas de sílica foram preparadas usando o método de Stöber.[8] 0,73 g de tetraetil-ortossilicato, [Si(OC₂H₅)₄], (TEOS) foram adicionados a 5 ml etanol, contendo 0,06 g de água destilada. A mistura foi mantida em repouso durante 30 minutos. Após este período foram adicionados 3 ml de uma solução aquosa de NH₄OH (25%) deixando-se a solução em repouso mais 30 minutos. Findo este tempo as partículas de SiO₂ foram filtradas e lavadas abundantemente com água destilada e etanol. Depois de secas foram guardadas num exsiccador.

A sílica foi usada sem qualquer tratamento adicional (SiO₂ não tratada), ou alternativamente, foram tratadas termicamente a 700°C durante 4 horas (SiO₂ tratada). As partículas obtidas foram caracterizadas por espectroscopia de FTIR e de UV/vis (reflectância difusa), DRX, SEM e EDS.

Síntese de SiO₂/CdS

Foi preparada uma solução, em acetona (47,5 ml), contendo 0,25 mmol do precursor de CdS, [Cd(S₂CNRR')₂], e 0,25 g de partículas de SiO₂. A esta solução foram adicionados, sob agitação, 2,5 ml de etilenodiamina. A suspensão foi mantida sob agitação e sob corrente de N₂. Após ter terminado o ensaio e se ter deixado arrefecer a mistura, o sólido amarelo obtido foi isolado por centrifugação e lavado várias vezes com acetona. O sólido foi depois seco e guardado em exsiccador.

Síntese de SiO₂/CdS/SiO₂

O nanocompósito previamente sintetizado, SiO₂/CdS foi usado para preparar outra estrutura nanocompósita: 0,1g de SiO₂/CdS foram adicionados a uma mistura contendo etanol (5 ml), água destilada (0,02 ml) e 0,24g de TEOS. A suspensão foi mantida sob agitação lenta durante 30 minutos. Após este tempo foram adicionados 0,67 ml de uma solução aquosa de NH₄OH (25%). Após mais 30 minutos com agitação lenta o sólido amarelo foi isolado por filtração e lavado abundantemente com água destilada e etanol. O sólido foi depois seco e guardado em exsiccador.

Síntese de SiO₂/ZnS

O procedimento seguido na preparação dos nanocompósitos de SiO₂/ZnS foi em tudo idêntico ao descrito para preparação das partículas de SiO₂/CdS, Neste caso foram usados os [Zn(S₂CNRR')₂], como precursores de ZnS. No final da preparação o material nanocompósito apresentava uma coloração branca.

As partículas nanocompósitas preparadas, SiO₂/CdS, SiO₂/CdS/SiO₂ e SiO₂/ZnS foram caracterizadas por espectroscopia de FTIR e de UV/vis (reflectância difusa), DRX, SEM, TEM, difracção de electrões, EDS e XPS.

7.3 Caracterização instrumental

Espectroscopia vibracional (FTIR e Raman) – Os espectros de infravermelho foram registados num espectrofotómetro Matson 700 FTIR, usando pastilhas de CsI. Os espectros de Raman foram registados usando um espectrofotómetro FT-Raman Bruker RFS 100S.

Espectroscopia de RMN – Os espectros de RMN foram registados num espectrómetro Bruker AMX 300 usando solventes deuterados e TMS como referência.

Espectrometria de massa – As análises de espectrometria de massa foram realizadas num aparelho VG-AUTOSPEC.

Pontos de fusão – Os pontos de fusão dos complexos preparados foram medidos usando um Griffin Melting Point Apparatus.

Análise elementar – As análises elementares dos complexos metálicos preparados foram realizadas num CHMS-932 da Leco, nos laboratórios do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Análises térmicas (TGA e DSC) – As análises termogravimétricas foram realizadas num aparelho Shimadzu – TGA 50 Thermogravimetric Analyzer. As análises de calorimetria diferencial de varrimento foram realizadas num Shimadzu – DSC 50 Differential Scanning

Calorimeter. Durante os tempos de análise e arrefecimento ambos os equipamentos foram mantidos sob corrente de N₂. O grau de aquecimento utilizado, nos dois tipos de análise, foi de 5°C/minuto.

Difracção de raio X de pós (DRX) – As difracções de raio X de pós foram realizadas usando um difractómetro Philips X'Pert operando com radiação Cu-K_α ($\lambda=1.54178\text{\AA}$) a 40kV/50mA. As amostras sólidas foram depositadas num substrato de Si antes de analisadas. A análise dos filmes foi feita em substratos especiais para o efeito.

O tamanho das partículas foi estimando usando a fórmula de Scherrer (ver Apêndice C para exemplo de cálculo).

Espectroscopia de UV/vis – Os espectros de absorção de UV/vis, das amostras líquidas ou sólidas (reflectância difusa) foram registados usando um espectrofotómetro Jasco V-560 UV/VIS, usando cuvetes de quartzo e o respectivo solvente como referência. Os espectros de reflectância difusa foram recolhidos usando o mesmo equipamento e MgO como referência.

Espectroscopia de fotoluminescência – Os espectros de fotoluminescência foram obtidos à temperatura ambiente usando um a 325 nm CW He-Cd laser. A luminescência foi dispersa por um monocromador Spex 1704 (1m, 1200/mm) e detectado por um fotomultiplicador Hamamatsu R928.

Técnicas microscópicas (TEM, SEM, EDS e difracção de electrões) – A microscopia electrónica de varrimento (SEM) e a análise por EDS, dos sólidos sub-micrométricos, foram realizadas usando um microscópio FEG–SEM Hitachi S4100 operando a 25 kV. A preparação das amostras consistiu em depositar uma alíquota de uma suspensão contendo o material a analisar, num substrato de alumínio. Dependendo de se pretender ou não a análise por EDS as amostras foram previamente revestidas com carbono (usando um evaporador de carbono) ou com uma mistura de Au/Pt. Este último revestimento foi usado sempre que se pretendeu uma análise morfológica mais detalhada (uma melhor fotografia) e desde que a natureza da amostra o permitisse. Por exemplo para os nanocompósitos SiO₂/ZnS não foi possível este tipo de recobrimento pois toda a topologia praticamente desaparecia devido à sua presença.

A microscopia electrónica de transmissão (TEM), a difracção de electrões e a análise por EDS, das nanopartículas, foram realizadas num microscópio Hitachi H-9000 operando a 300 kV. A preparação das amostras consistiu em colocar uma alíquota da amostra nanodispersa sobre uma grelha de cobre revestida com filme de carbono amorfo, deixando o solvente evaporar antes da análise.

Espectroscopia fotoelectrónica de raio X (XPS) – Os espectros de XPS dos nanomateriais analisados foram registados, no Centro de Materiais de Universidade do Porto, (CEMUP) pelo Prof. Carlos Sá. Foi usado um equipamento LAS ESCALAB 200A usando a linha Al K α como fonte de raio X. As amostras foram analisadas sob a forma de dispersão sobre uma fita de carbono.

Determinação de estruturas cristalinas por difracção de raio X de cristal único – As estruturas cristalinas, determinadas por difracção de raio X de cristal único, foram resolvidas pelo Dr. Majid Motevalli (QMW College, University of London). Foram determinadas as estruturas cristalinas de três novos complexos de bismuto (III): [Bi(S₂CNMeⁿHex)₃], **(1)** [Bi(S₂CNMeⁿHex)₃(C₁₂H₈N₂)], **(2)** e [Bi(Se₂CNEt₂)₃], **(3)**. Os dados foram recolhidos usando um difractómetro Enraf Nonius CAD-4 com radiação Mo K α , (λ = 0,71069 Å) com um scan ω -2 θ a 180 K. Os parâmetros da célula unitária foram determinados usando o refinamento pelo método do mínimo quadrado, para 25 reflexões automaticamente centradas, em cada caso.[9] Os dados cristalográficos encontram-se resumidos na Tabela 7.3, Tabela 7.4 e Tabela 7.5. Todos os dados foram corrigidos, a absorção por métodos semi-empíricos (ψ scan), [10] e usando o XCAD4, [11] para os efeitos de polarização de Lorentz. As estruturas foram resolvidas pelo método de Patterson, usando o programa SHELXS-97 [12]. Estas estruturas foram refinadas anisotropicamente (sem átomos de hidrogénio) em F² pelo método dos mínimos quadrados das matrizes, usando também o programa SHELXS-97. [12] Os átomos de hidrogénio foram calculados geometricamente e refinados usando um modelo de montagem. O programa ORTEP-3, [13] foi usado para desenhar as moléculas e o programa WinGX, [14] para preparar o material para publicação.

Tabela 7.3 – Dados cristalográficos e de refinamento estrutural do complexo [Bi(S₂CNMeⁿHex)₃].

Empirical formula	C ₂₄ H ₄₈ BiN ₃ S ₆
Formula weight	779.99
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	a= 19.833(3) Å, α= 90° b= 17.423(3) Å, β= 104.57(2)° c= 10.145(2) Å, γ= 90°
Volume	3392.9(10) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.527 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.583 mm ⁻¹
F(000)	1568
Crystal size	0.2 × 0.2 × 0.1 mm ³
Theta range for data collection	1.58 to 24.98°
Index ranges	0 ≤ h ≤ 23, 0 ≤ k ≤ 20 -
Reflections collected	-12 ≤ l ≤ 11
Independent reflections	6119
Completeness to theta = 24.98°	5940 [R(int) = 0.0527]
Refinement method	99.8 %
Data / restraints / parameters	Full-matrix least-squares on F ²
Goodness-of-fit on F ²	5940 / 90 / 313
Final R indices [I > 2σ(I)]	1.007
R indices (all data)	R1= 0.0591, wR2= 0.1720 R1= 0.1414, wR2= 0.2364
Largest diff. peak and hole	1.197 and -1.419 e.Å ⁻³

Tabela 7.4 – Dados cristalográficos e de refinamento estrutural do complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$.

Empirical formula	$\text{C}_{36} \text{H}_{56} \text{Bi} \text{N}_5 \text{S}_6$
Formula weight	960.20
Temperature	180(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P1
Unit cell dimensions	$a = 10.401(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 105.36(5)^\circ$ $b = 14.598(9) \text{ \AA}$, $\beta = 80.64(6)^\circ$ $c = 15.341(9) \text{ \AA}$, $\gamma = 108.19(5)^\circ$
Volume	$2126(2) \text{ \AA}^3$
Z	2
Density (calculated)	1.500 Mg/m^3
Absorption coefficient	4.473 mm^{-1}
F(000)	972
Crystal size	$0.4 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	1.51 to 25.10°
Index ranges	$1 \leq h \leq 12$, $-17 \leq k \leq 16$ $-17 \leq l \leq 18$
Reflections collected	8198
Independent reflections	7500 [R(int) = 0.0372]
Completeness to theta = 24.98°	98.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	7500 / 9 / 439
Goodness-of-fit on F^2	1.001
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0395, wR2 = 0.1015
R indices (all data)	R1 = 0.0518, wR2 = 0.1053
Largest diff. peak and hole	1.306

Tabela 7.5 – Dados cristalográficos e de refinamento estrutural do complexo [Bi(Se₂CNEt₂)₃].

Empirical formula	C ₁₅ H ₃₀ Bi N ₃ Se ₆
Formula weight	935.16
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/n
Unit cell dimensions	a = 18.956(2) Å α = 90°. b = 12.773(2) Å β = 90.38(2)°. c = 10.555(2) Å γ = 90°.
Volume	2555.6(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.431 Mg/m ³
Absorption coefficient	15.450 mm ⁻¹
F(000)	1712
Crystal size	0.3x 0.15 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	2.15 to 24.97°.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 22, -1 ≤ k ≤ 15, -12 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	4730
Independent reflections	4477 [R(int) = 0.0139]
Completeness to theta = 24.98°	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4477 / 84 / 231
Goodness-of-fit on F ²	1.012
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1220, wR2 = 0.2820
R indices (all data)	R1 = 0.3127, wR2 = 0.3616
Largest diff. peak and hole	1.197 and -1.419 e.Å ⁻³

7.4 Referências

- 1 – R. Nomura, K. Kanaya, H. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, 62, 939.
- 2 – Pan, W-P., Fackler, J. P., *Inorg. Synth.*, **1982**, 21, 6.

- 3 – Trindade, T., O'Brien, P., Zhang, X., *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 523.
- 4 – Trindade, T., 'The Synthesis of Metal Chalcogenide Nanocrystallites Using Single Molecule Precursors', Tese de Doutoramento, Universidade de Londres, **1996**.
- 5 – Young, C. G., *J. Chem. Educ.*, **1995**, 72, 751.
- 6 – Schultz, F. A., Ott, V. R., Rolison, D. S., Bravard, D. C., McDonald, J. W., Newton, W. E., *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 1758.
- 7 – Trindade, T., O'Brien, P., *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 161.
- 8 – Stöber, W., Fink, A., Bohn, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26, 62.
- 9 – Enraf-Nonius *CAD-4/PC* Software. Version 1.5c, **1992**, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- 10 – North, A. C. T.; Phillips, D. C.; Mathews, F.S. *Acta Crystallogr.*, Sect. A, **1968**, 42, 351-359.
- 11 – Harms, K. *XCAD4. Program for data reduction*, **1996**, Philipps-Universität, Marburg, Germany.
- 12 – Sheldrick, G. M., *SHELX-97 Program for solution and refinement of crystal structures*, **1997**, Univ. Gottingen, Germany.
- 13 – Farrugia, L. J., *ORTEP-3 for Windows*, *J. Appl. Cryst.*, **1997**, 30, 565.
- 14 – Farrugia, L. J., *WinGX - A Windows Program for Crystal Structure Analysis.*, **1998**, University of Glasgow, Glasgow.

Apêndices

Apêndice A

Determinação do hiato óptico pelo método das transições directas

A função que relaciona energia com o coeficiente de absorção $\alpha(h\nu)$ pode ser expressa da seguinte forma:[¹]

$$\alpha = \frac{\alpha_0(\hbar\nu - E_g)^n}{\hbar\nu}$$

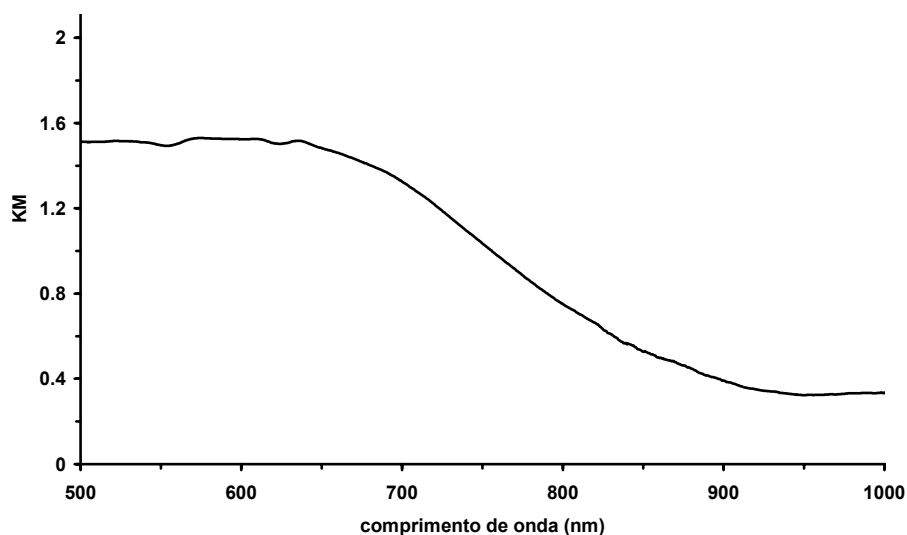
para as transições directas e indirectas não proibidas. Para transições directas $n=1/2$ e para transições indirectas $n=2$. Para o Bi_2S_3 e para valores elevados de α , próximo do hiato óptico, é esperada a ocorrência de uma transição directa ($n=1/2$):

$$(\alpha\hbar\nu)^2 = \alpha_0(\hbar\nu) - \alpha_0 E_g$$

Ao traçar o gráfico $(\alpha \cdot h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ é possível a determinação do hiato óptico.[1]

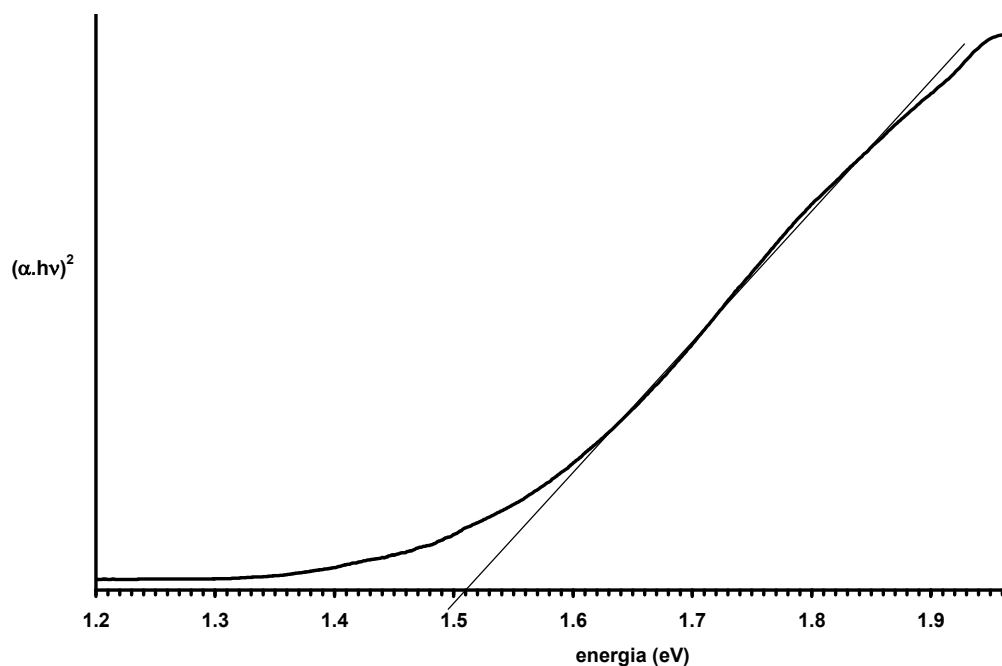
Exemplo de cálculo

1. Considere-se o espectro óptico seguinte, referente a um filme de Bi_2S_3 preparado por LP-MOCVD:



¹ – Killedar, V. V., Katore, S. N., Bhosale, C. H., *Mater. Chem. Phys.*, 2000, 64, 166.

2. tendo em conta que a 1 nm correspondem 1239,84 eV converte-se λ em $(h\nu)$;
3. como a absorvância de uma amostra é directamente proporcional ao coeficiente de absorção (considerando que o caminho óptico não sofre alteração) então $(\alpha \cdot h\nu)^2$ corresponde a $k \cdot (\text{abs} \cdot h\nu)^2$ sendo k uma constante;
4. faz-se o traçado de $(\text{abs} \cdot h\nu)^2$ em função de $(h\nu)$;



5. na região próxima da banda de absorção o gráfico corresponde a uma recta cuja intercepção com o eixo dos xx corresponde ao valor do hiato óptico procurado (1,51 eV, neste caso).

Apêndice B

Determinação do tamanho de nanopartículas lamelares

Para determinar as dimensões de nanocristais de estrutura lamelar foi usado um modelo para o confinamento quântico dos transportadores de carga que tem em conta a anisotropia da estrutura (ver Introdução):

$$\Delta E \equiv \frac{\hbar^2}{2\mu_{xy}} \left[\frac{n_x^2 \pi^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2 \pi^2}{L_y^2} \right] + \frac{\hbar^2}{2\mu_z^2} \left[\frac{n_z^2 \pi^2}{L_z^2} \right]$$

Para o cálculo da dimensão L_x das nanofibras de Bi_2S_3 preparadas foi desprezada a contribuição do L_z (comprimento das nanopartículas) pois o termo que lhe é correspondente na expressão acima mencionada, não teria uma contribuição significativa para o resultado final. Por outro lado a dimensão obtida directamente por medição das imagens de TEM foi o L_y .

Exemplo de cálculo

Dados retirados da bibliografia para este sistema, (Bi_2S_3):

$$\mu_{xy} = 0,43$$

$$n_y = n_x = 1$$

$$E_g(\text{Bi}_2\text{S}_3) = 1,3 \text{ eV}$$

Para as nanocristalites preparadas em 2-etoxi-etanol foi encontrado o valor de $L_y = 60 \text{ \AA}$, e o espectro óptico correspondente permitiu o cálculo de hiato óptico: $E_g = 2,44 \text{ eV}$

Substituindo na expressão acima apresentada obtém-se:

$$L_x = 8,85 \text{ \AA}$$

Apêndice C

Estimativa do tamanho das nanocristalites usando DRX

A estimativa do tamanho das cristalites foi realizada tendo por base o método descrito na bibliografia,^[2] embora recorrendo ao software existente para o efeito. É possível contudo descrever, de uma forma bastante sumária, as várias etapas do processo:

1. registar o difractograma da amostra e de uma referência nas mesmas condições, para a mesma gama de 2θ e com um elevado número de contagens. A amostra padrão usada para determinação da largura instrumental foi LaB_6 –NIST 660a (cedida pelo fornecedor);
2. fazer a subtracção do *background* nos difractogramas, usando o método de Rachinger;
3. subtrair $K\alpha_2$ (corresponde a 50% da intensidade de $K\alpha_1$);
4. ajustar os picos com uma função Pseudo-Voigt (quadrática);
$$\beta^2 = \beta^2 (\text{amostra}) + \beta^2 (\text{padrão})$$
onde β é a largura do pico a meia altura
5. para um valor de θ , determinar a dimensão característica usando a fórmula de Scherrer:

$$L = 0,9 \lambda / (\beta \cdot \cos\theta) \quad \text{com } \lambda = 1,54056 \text{ \AA}$$

² Klug, H., Alexander, L., 'X-Ray Diffraction Procedures for Crystalline and Amorphous Materials', J. W. & Sons, Nova York, 1974.