

Marcos Flávio de Oliveira Silva

Decoração de Nanotubos de Carbono de Paredes
Múltiplas com Nanocristais Semicondutores
Visando Aplicações Optoeletrônicas

Belo Horizonte

2011

Marcos Flávio de Oliveira Silva

Decoração de Nanotubos de Carbono de Paredes
Múltiplas com Nanocristais Semicondutores
Visando Aplicações Optoeletrônicas

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação do Departamento de Física
do Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas Gerais como
requisito parcial à obtenção do grau de
Mestre em Física

Orientador: Wagner Nunes Rodrigues

Área de Concentração: Nanomateriais

Belo Horizonte

2011

À minha avó Irene que faleceu dia 29 de Janeiro de 2011, mesmo dia do término deste trabalho.

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar, como não poderia ser diferente, aos meus pais Marcos e Rosália pela educação e pelo carinho, pelas palavras de conforto e sabedoria e, como não podia faltar, pelos sermões. Hoje tenho certeza que não existem outras pessoas que se importam tanto com o meu bem estar quanto meus pais.

Aos meus irmãos João e Ana Flávia que dispensam apresentação. Igualmente indispensáveis, devo a vocês incalculáveis horas de descontração, risadas exageradas e, por que não, brigas inúteis. Afinal, tudo isso faz parte do amor de irmão.

À minha namorada Lígia Parreira pelo amor, dedicação, companheirismo e inumeráveis outras qualidades e atitudes que marcaram estes quase três anos de minha vida. Você influenciou permanentemente o meu modo de ser e de ver a vida. Agradeço você, ainda, pela infinita paciência e enorme ajuda na elaboração do trabalho, principalmente pelo conforto nas horas em que nada dava certo!

Aos meus amigos mais antigos, é impossível descrever todos os momentos que passamos e que não cansamos de nos recordar e a importância de vocês em minha vida. Sim, parte deste documento também pertence a vocês.

Ao restante da minha família, avós, tios, primos, em especial ao Breno e Sarah.

Aos amigos da Física por todas as “rodinhas” recheadas de conversas completamente sem sentido e piadas sem graça, pelas viagens, enfim, pelas novas amizades. Em especial, agradeço ao Smurf. Companheiro de trabalho e, com certeza, a grande amizade que fiz nestes quase seis anos de Física, e, ainda, por ser o co-criador da teoria do 7 Verde. Ao Rapaiz ainda agradeço pela amizade e também pela “acolhida”. A realização deste trabalho foi definitivamente mais agradável sem perder horas dentro do 2004.

Aos professores, técnicos e demais funcionários do Departamento de Física da UFMG pelo apoio profissional. Em especial, agradeço ao Alexandre do Laboratório de Cristalografia por todas as medidas de raios-X (e foram muitas!), aos técnicos do Laboratório de Nanomateriais Érick e Sérgio, ao professor André Ferlauto pela sua imensa contribuição no trabalho e ao Douglas Miquita do Centro

de Microscopia Eletrônica pelas imagens e discussões dos resultados, incluindo a análise acerca da difração de elétrons.

Last but not least, agradeço ao meu orientador Wagner Nunes Rodrigues. Já trabalhamos juntos a mais de quatro anos de forma que eu posso, com certa segurança, afirmar que você não é mais apenas um orientador, mas um amigo. Não o agradeço apenas pelo norteamento nas minhas pesquisas, pelas inúmeras discussões em sua sala, seu carro, ou no corredor enquanto você corria para outra reunião. Não, lhe devo muito mais. Hoje não conheço apenas o doutor e professor Wagner, mas a extraordinária pessoa que ele representa. A tudo isso e tudo o que ainda vier, obrigado.

“Experiment
Make it your motto day and night
Experiment
And it will lead you to the light
The apple on the top of the tree
Is never too high to achieve
So take an example from Eve
Experiment
Be curious
Though interfering friends may frown,
Get furious
At each attempt to hold you down
If this advice you'll only employ
The future can offer you infinite joy
And merriment
Experiment
And you'll see” (Cole Porter)

Resumo

Neste trabalho nós decoramos Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNT) com nanopartículas de Sulfeto de Cádmiio (CdS) e Sulfeto de Cobre (Cu_xS_y) via rota química simples. As amostras de CdS-MWCNT foram produzidas variando diversos parâmetros como temperatura e tempo da reação. As amostras foram caracterizadas com Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Difração de Área Seleccionada (SAD) e Difração de Raios-X (XRD). As imagens de TEM evidenciam a decoração e os espectros de EDS revelam a composição química do material. O padrão de SAD das amostras CdS-MWCNT revelam que os cristais são de fato CdS e os difratogramas das mesmas indicam que os cristais de CdS que decoram os MWCNT possuem estrutura do tipo Blenda de Zinco. Nas amostras de Cu_xS_y -MWCNT identificamos apenas uma fase do material – CuS. As imagens de TEM e o difratograma dessa amostra, porém, indicam a existência de pelo menos mais uma fase. Filmes finos foram produzidos pelo método de filtração, mas não foi possível estimar o *gap* do material através da curva de absorção do material produzido devido à alta reflexão e espalhamento. Produzimos um dispositivo de teste baseado na junção dos materiais produzidos: MWCNT-CdS e MWCNT- Cu_xS_y e, testes preliminares indicam que suas propriedades elétricas variam com a luz.

Abstract

Cadmium Sulfide (CdS) and Copper Sulfide (Cu_xS_y) nanoparticles were successfully grown on Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT) via a simple chemical reaction. The CdS-MWCNT samples were produced with different parameters such as temperature and time of the reaction. The samples were characterized with Transmission Electron Microscopy (TEM), Energy-Dispersive Spectroscopy (EDS), Selected Area Diffraction (SAD) and X-ray Diffraction (XRD). The obtained images show that the decoration did happen and EDS spectrums reveals the chemical composition of the samples. The SAD patterns of the CdS-MWCNT samples show that the crystals attached to the MWCNT walls are actually CdS. XRD measurements indicate these samples' structure as Zinc Blend type. We identified in the Cu_xS_y sample only one phase of these semiconductor – CuS. The XRD pattern and the TEM images indicate the presence of at least one more phase. Thin films were produced by filtration but we couldn't estimate the band gap of the CdS-MWCNT using UV-Vis absorption due to high reflection and scattering. We produced a device based on the junction of both MWCNT-CdS and MWCNT- Cu_xS_y , and preliminary test showed that its electrical properties are light variable.

Lista de Figuras

| | |
|--|--------|
| 1- Crescimento da demanda de energia | pg.13 |
| 2- Uso percentual das diferentes fontes de energia | pg.14 |
| 3- Gráfico estimando o pico da produção de combustíveis fósseis | pg.14 |
| 4- Gráfico mostrando o déficit entre a produção e o consumo de combustíveis fósseis | pg.15 |
| 5- <i>Quantum dot</i> do tipo Core-Shell de CdSe/ZnS muda de cor com o tamanho. A luminescência azul ocorre para os <i>dots</i> menores e a vermelha para os <i>dots</i> vermelhos | pg.16 |
| 6- Variação da curva de absorvância com o tamanho de nanocristais de CdSe | pg.17 |
| 7- Exemplo de decoração de nanotubos de carbono com nanocristais | pg.18 |
| 8- Plano do grafeno mostrando os vetores importantes de um NTC e uma célula unitária do nanotubo | pg.21 |
| 9- Os três tipos de NTC | pg.22 |
| 10- Comparação da resposta espectral do CdS com a visão humana | pg.24 |
| 11- As duas estruturas cristalinas que o CdS pode apresentar | pg.24 |
| 12- Diagrama de Fases do Sulfeto de Cádmio | pg.25 |
| 13- Diagrama de Fases do Sulfeto de Cobre | pg.26 |
| 14- Zoom na região mais crítica do diagrama de fases do Sulfeto de Cobre | pg.26 |
| 15- Curva de absorção de diferentes fases do Cu_xS_y | pg.27 |
| 16- Esquema ilustrando o processo de funcionalização por refluxo | pg.31 |
| 17- Esquema de Refluxo usando microondas | pg.31 |
| 18- Esquema representando as etapas da rota de produção S | pg.32 |
| 19- Esquema representando as etapas envolvidas na rota A | pg. 34 |
| 20- Tubo de Teflon e autoclave usados no trabalho | pg.35 |
| 21- Foto de amostras de MWCNT, CdS (amostra de controle) e amostra A.B.F_18/1_10ml | pg.37 |
| 22- Esquema utilizado para a produção de filmes finos | pg.38 |
| 23- Equipamento usado no processo de produção de filmes finos por filtração . | pg.38 |
| 24- Material depositado na membrana em forma de filme | pg.39 |
| 25- Filme depositado em um substrato de vidro | pg.39 |

| | |
|--|-------|
| 26- Esquema mostrando as camadas internas de um elemento genérico, evidenciando as transições possíveis | pg.41 |
| 27- Espectro de emissão de um tubo de raios-X | pg.41 |
| 28- Esquema representando dois feixes espalhados em camadas atômicas | pg.42 |
| 29- Esquema representando um experimento de difração de um monocristal ... | pg.43 |
| 30- Esquema representando uma amostra policristalina espalhando o feixe incidente em todas as direções possíveis simultaneamente | pg.43 |
| 31- Exemplo de um difratograma de uma amostra policristalina de CdS | pg.44 |
| 32- Esquema da interação do feixe com a amostra | pg.46 |
| 33- Componentes básicos e diagrama de raios de um microscópio eletrônico de transmissão | pg.47 |
| 34- Esquema representando os raios incidentes, difratados e transmitidos formando o padrão de difração e a imagem | pg.48 |
| 35- Exemplo de espectro por energia dispersiva (EDS) de uma amostra que contém Zn e O | pg.50 |
| 36- Imagens anteriores nossas de TEM de NTC decorados com CdS | pg.53 |
| 37- Imagens de TEM de NTC decorados com CdS com detalhe dos planos atômicos do CdS e das paredes do NTC | pg.54 |
| 38- Imagens de TEM das amostras S.B.S, S.N.S e S.N.S_2 | pg.55 |
| 39- Imagem de TEM da amostra A.B.F | pg.56 |
| 40- Imagens de TEM de A.B.F_180/18 | pg.57 |
| 41- Difratogramas de pó da amostra A.B.F_180/18 e CdS com estrutura blenda de zinco (ZB) | pg.58 |
| 42- Ajustes de dois picos de difração da amostra A.B.F_180/18 usando perfis gaussiano e lorentziano | pg.59 |
| 43- Imagens de TEM da amostra A.B.F_180/1 | pg.60 |
| 44- Imagens de TEM da amostra A.B.F_180/2 | pg.61 |
| 45- Imagens de TEM da amostra A.B.F_180/6 | pg.62 |
| 46- Imagem de TEM da amostra A.B.F_180/1 mostrando como o crescimento dos aglomerados tende a encapar os NTC | pg.63 |
| 47- XRD das amostras produzidas a 180 °C variando o tempo | pg.64 |
| 48- Padrão de difração da amostra A.B.F_180/1 comparado com o padrão da estrutura Wurtzita (WU) do CdS | pg.65 |
| 49- Imagem de TEM da amostra A.B.F_100/1 e respectivo espectro EDS | pg.67 |

| | |
|---|-------|
| 50- Imagem de TEM da amostra A.B.F_120/1 e respectivo espectro EDS | pg.68 |
| 51- Padrão de XRD das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas | pg.69 |
| 52- Imagens de TEM da amostra A.B.B_180/1 | pg.70 |
| 53- Imagens de TEM das amostras produzidas sem adição de hidróxido de amônia usando NTC funcionalizados e <i>as grown</i> | pg.71 |
| 54- Imagens de TEM da amostra A.B.F_180/1_10ml | pg.72 |
| 55- Imagem de TEM com o padrão de difração da região, SAD, e o respectivo espectro EDS | pg.74 |
| 56- Padrão de difração com os planos do CdS ZB e as distâncias correspondentes indexados | pg.75 |
| 57- Imagem de TEM onde as paredes dos nanotubos e o arranjo atômico dos cristais estão bem evidentes e sua Transforma de <i>Fourier</i> | pg.76 |
| 58- Diferentes partes da imagem de TEM da Figura 57 com suas respectivas Transformadas de <i>Fourier</i> | pg.77 |
| 59- Imagem de TEM de outra região da amostra A.B.F_180/1_10ml e o respectivo padrão de difração | pg.79 |
| 60- Difratoograma da amostra de MWCNT decorados com Sulfeto de Cobre comparado com a fase CuS | pg.80 |
| 61- Imagem de TEM da amostra produzida de MWCNT decorados com Cu_xS_y . | pg.81 |
| 62- Imagem de TEM da amostra com Cu_xS_y mostrando em mais detalhes as estruturas cilíndrica e esférica presentes | pg.82 |
| 63- Imagem de TEM da amostra com Cu_xS_y e seu respectivo espectro EDS | pg.83 |
| 64- Imagens de TEM estudadas e os respectivos padrões de SAD | pg.84 |
| 65- Imagem de TEM de alta resolução detalhando a interação das paredes do NTC com a partícula semicondutora | pg.85 |
| 66- Curva de absorção do filme de CdS-MWCNT e do filme de MWCNT | pg.87 |
| 67- Curva de $(\alpha hv)^2 \times (hv - E_g)$ do filme de CdS-MWCNT obtida a partir das equações 3.11 e 3.12 | pg.88 |

Sumário

| | |
|--|-------|
| 1 Introdução | pg.13 |
| 1.1 Energia | pg.13 |
| 1.2 Nanotecnologia | pg.14 |
| 1.3 Nanotubos de Carbono e Nanocristais Semicondutores | pg.15 |
| 2 Materiais | pg.18 |
| 2.1 Nanotubos de Carbono | pg.18 |
| 2.2 Semicondutores | pg.23 |
| 2.2.1 Sulfeto de Cádmio | pg.23 |
| 2.2.2 Sulfeto de Cobre | pg.25 |
| 2.3 Célula Solar Cu_xS_y/CdS | pg.28 |
| 3 Experimental | pg.30 |
| 3.1 Funcionalização de Nanotubos de Carbono | pg.30 |
| 3.2 Rota S | pg.32 |
| 3.3 Rota A | pg.33 |
| 3.4 Sulfeto de Cobre | pg.37 |
| 3.5 Produção de Filmes Finos | pg.38 |
| 3.6 Técnicas de Caracterização | pg.40 |
| 3.6.1 Difração de Raios-X (XRD) | pg.40 |
| 3.6.1.1 Produção de Raios-X | pg.40 |
| 3.6.1.2 Espalhamento e Lei de <i>Bragg</i> | pg.42 |
| 3.6.1.3 Largura do Pico e Equação de <i>Scherrer</i> | pg.44 |
| 3.6.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão | pg.45 |
| 3.6.2.1 Interação do Feixe de Elétrons com a Matéria | pg.46 |
| 3.6.2.2 Componentes, Formação de Imagens e SAD | pg.47 |
| 3.6.2.3 EDS | pg.49 |
| 3.6.3 Absorção Óptica (UV-Vis) | pg.50 |

| | |
|--|-------|
| 4 Resultados | pg.53 |
| 4.1 Amostras Rota S | pg.53 |
| 4.1.1 Resultados Anteriores x Resultados Novos | pg.53 |
| 4.2 Amostras Rota A | pg.55 |
| 4.2.1 A.B.F_180/18 | pg.55 |
| 4.2.2 Tempo | pg.60 |
| 4.2.3 Temperatura | pg.66 |
| 4.2.4 Funcionalização e Hidróxido de Amônia | pg.70 |
| 4.2.5 SAD | pg.72 |
| 4.3 Sulfeto de Cobre | pg.79 |
| 4.4 Filmes Finos e UV-Vis | pg.86 |
| 4.5 Dispositivos | pg.88 |
| 5 Conclusão e Perspectivas | pg.91 |
| Referências | pg.94 |

Capítulo 1

Introdução

Neste capítulo apresentaremos as etapas da elaboração do trabalho. Falaremos primeiro do problema da geração de energia que será a motivação do trabalho. Depois introduziremos o conceito de nanotecnologia e o porquê de esta ser uma solução possível para o problema apresentado e em seguida descreveremos o sistema estudado, justificando a escolha do mesmo dentro do cenário das pesquisas atuais. No final informaremos a estrutura do trabalho.

1.1 Energia

Um dos maiores desafios da sociedade atualmente, é o de suprir sua demanda de energia e, ao mesmo tempo, diminuir o uso de combustíveis fósseis. Isto porque a demanda mundial de energia, que atualmente já representa cerca de 15 terawatts, ainda cresce a taxas muito elevadas como mostra a Figura 1.

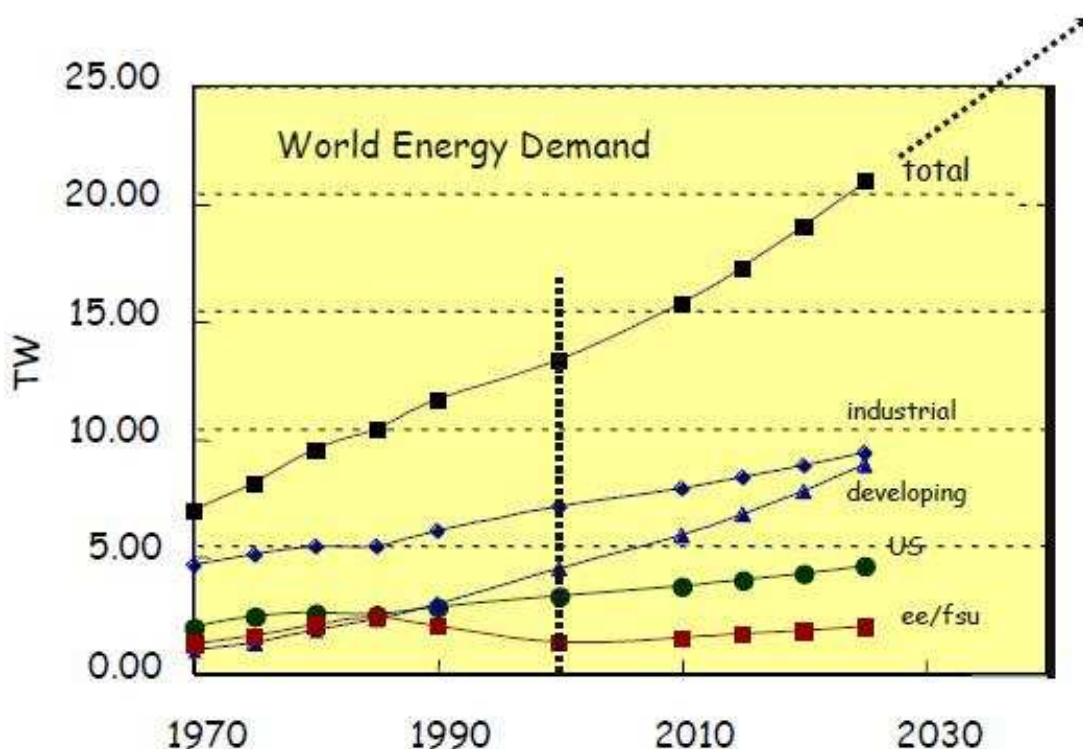


Figura 1: Crescimento da demanda de energia ¹.

Associado a este aumento na demanda, dois fenômenos agravam o problema: **1)** o fato da maior fonte de energia não ser renovável (Figura 2) e, segundo pesquisas indicam, sua produção está perto de atingir o auge – Figura 3; **2)** atualmente já existir um déficit entre a produção e o consumo deste recurso – Figura 4.

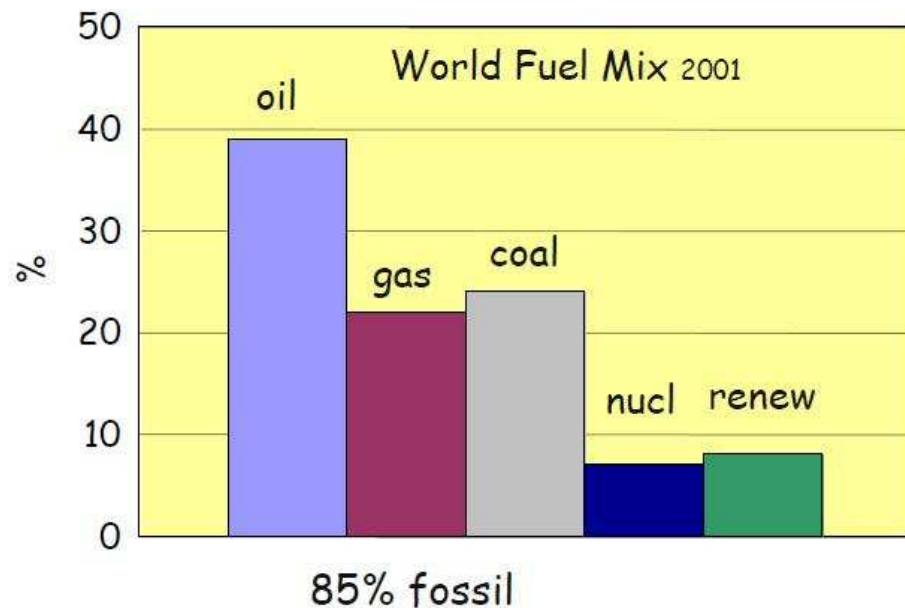


Figura 2: Uso percentual das diferentes fontes de energia. Vemos que cerca de 85% deste consumo se baseia em combustíveis fósseis não renováveis ¹.

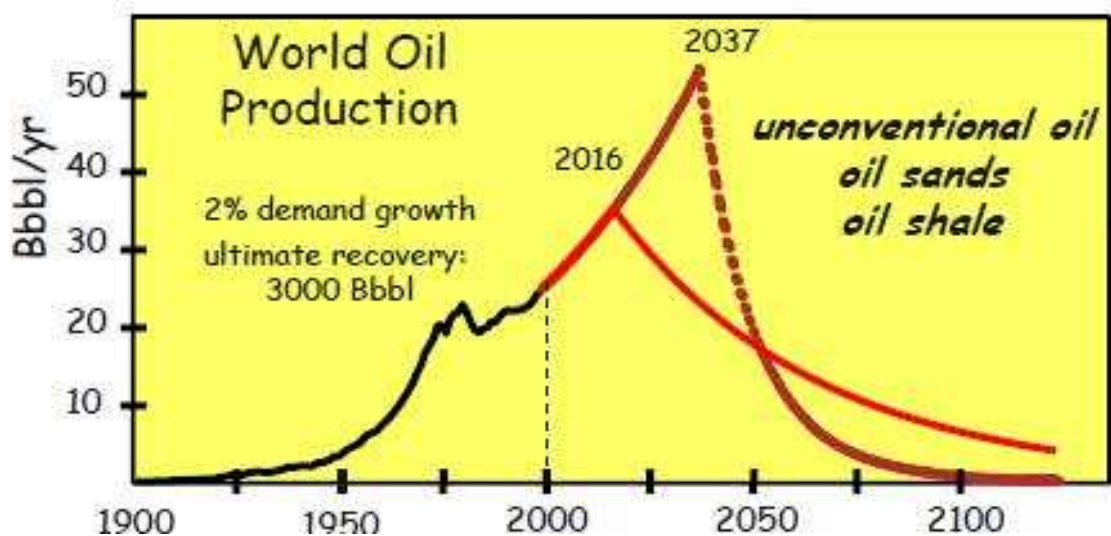


Figura 3: Gráfico estimando o pico da produção de combustíveis fósseis ¹.

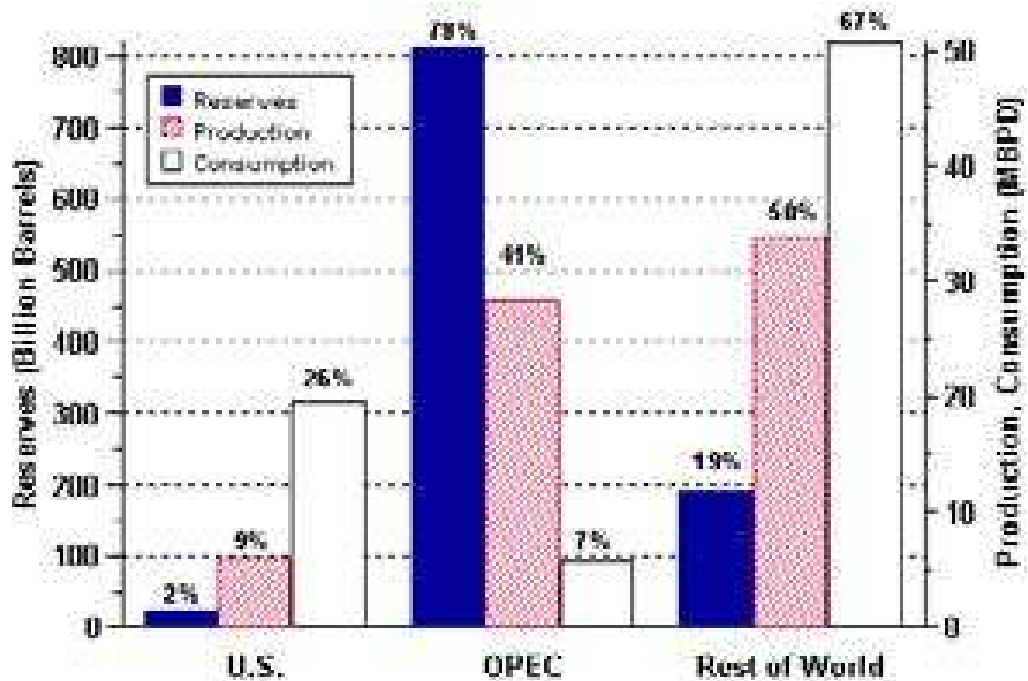


Figura 4: Gráfico mostrando o déficit entre a produção e o consumo de combustíveis fósseis ¹.

Outro problema deste cenário é o desgaste ambiental causado por esses combustíveis. Desta forma, a busca por novas fontes de energia que sejam limpas e renováveis e que possam, a curto prazo, balancear o déficit energético mostrado é o tema de diversas pesquisas ao redor do mundo. Porém, as alternativas existentes já disponíveis em escala industrial ainda são insuficientes e ineficientes para a geração de energia e eventual substituição do petróleo e derivados como fonte primária de energia para consumo.

Das alternativas existentes, possivelmente a mais importante seja a energia solar, não só devido à disponibilidade inigualável desta fonte de energia, como também, a quantidade de energia que pode ser gerada a partir da mesma. Infelizmente, a tecnologia disponível atualmente é muito cara e, logo, não pode ser difundida em larga escala. Desta forma, é absolutamente necessário buscar uma maneira de baratear a tecnologia.

Uma alternativa que surgiu nos últimos anos é o uso de materiais nanoestruturados nesse tipo de tecnologia que possibilita o uso de materiais e processamentos mais baratos.

1.2 Nanotecnologia

Nanotecnologia é muito mais do que descer mais um degrau na escala de miniaturização (de micrômetro para nanômetro), mas consiste em conhecer e explorar determinadas propriedades dos materiais quando esses se encontram em escala nanométrica visando alguma aplicação. Hoje sabemos que nesta escala de tamanho, fenômenos importantes e únicos acontecem, tais como efeitos quânticos e aumento da relação área-volume, o que torna os estados eletrônicos de superfície críticos nesse tipo de estrutura. Esses fenômenos podem atribuir propriedades completamente diferentes aos materiais do que quando esses possuem tamanhos maiores. Um exemplo está ilustrado na Figura 5 que mostra como a cor e, logo, o *gap*, de um mesmo material pode variar apenas mudando o tamanho do mesmo.



Figura 5: *Quantum dot* do tipo Core-Shell de CdSe/ZnS muda de cor com o tamanho. A luminescência azul ocorre para os *dots* menores e a vermelha para os *dots* vermelhos ².

Outro exemplo da mudança de propriedades físicas de materiais em escalas nanométricas está ilustrado na Figura 6. Como podemos ver, a curva de absorvância do CdSe é extremamente sensível ao tamanho do cristal.

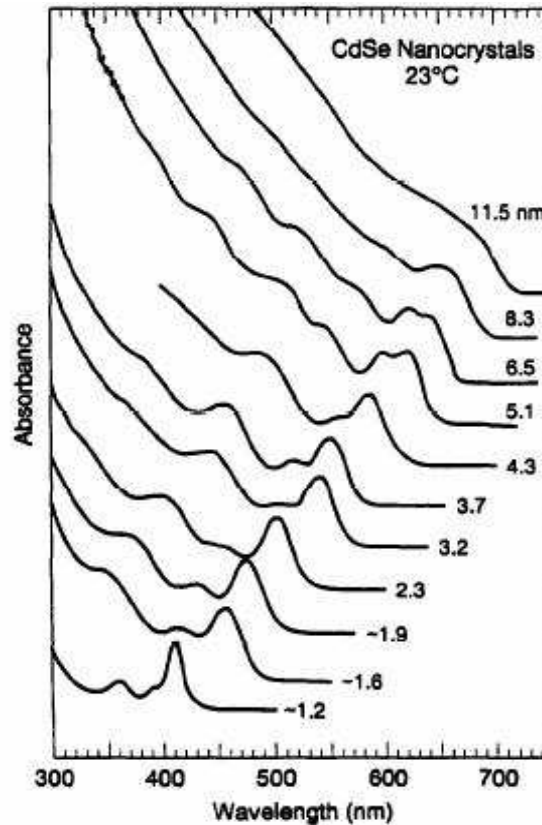


Figura 6: Variação da curva de absorvância com o tamanho de nanocristais de CdSe ³.

O fato de ser possível obter um mesmo material com *gaps* diferentes apenas mudando o seu tamanho é extremamente interessante do ponto de vista de dispositivos fotossensores e fotovoltaicos, já que assim, um mesmo material se torna sensível a diferentes comprimentos de onda do espectro visível de radiação. Outro exemplo baseia-se nas propriedades de transporte dos Nanotubos de Carbono (NTC) que surgem do fato de este material ser uma estrutura unidimensional – possui confinamento quântico em duas direções.

1.3 Nanotubos de Carbono e Nanocristais Semicondutores

Dentro do contexto da nanotecnologia, os NTC são provavelmente um dos materiais mais estudados. Em particular, um ramo crescente e que alcança resultados cada vez mais promissores, procura combinar as propriedades únicas deste material, com os efeitos discutidos na seção anterior em semicondutores. A maneira proposta para realizar tal combinação baseia-se no conceito de decoração de NTC com nanocristais semicondutores. Decoração é um termo usado atualmente

para se referir à ligação destes cristais com as paredes dos tubos como mostra a Figura 7.

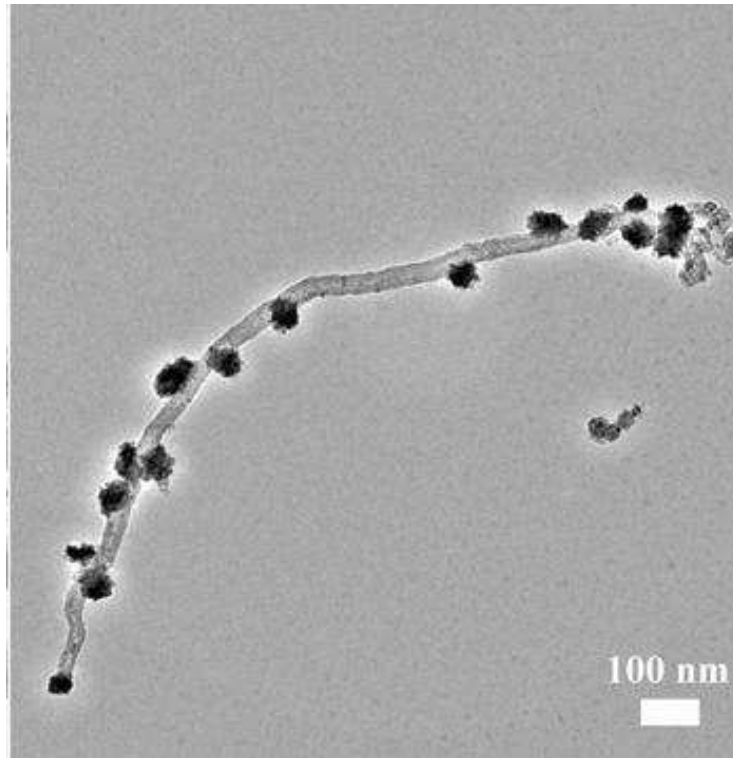


Figura 7: Exemplo de decoração de nanotubos de carbono com nanocristais ⁴.

Muitas propostas existem usando esse tipo de material, e muitas também são as suas aplicações, podendo ser usados em sensores químicos, biológicos, células combustíveis, células solares de corante, células solares policristalinas, etc. No trabalho presente, propomos a decoração de nanotubos de carbono com nanocristais de sulfeto de cádmio (CdS) e sulfeto de cobre (Cu_xS_y) visando aplicações fotovoltaicas.

O trabalho será dividido da seguinte maneira. No capítulo 2 apresentaremos os materiais estudados e faremos uma breve revisão na literatura sobre o que se tem feito com os mesmos. No capítulo 3 apresentaremos as rotas de sínteses propostas, assim como as técnicas de produção de filmes finos (a serem usados em dispositivos) e de caracterização do material. Nesse capítulo discutiremos ainda a respeito de conceitos e fundamentos relevantes para o entendimento das interpretações dos resultados. No capítulo 4 apresentaremos os resultados alcançados via as técnicas apresentadas juntamente com as discussões pertinentes aos mesmos. No capítulo 5 resumiremos o progresso do trabalho contextualizando-o no objetivo maior do trabalho, que é a possível aplicação do mesmo em dispositivos

fotovoltaicos, e traçaremos nossos próximos passos, ou seja, quais as nossas perspectivas, para a continuação do estudo.

Capítulo 2

Materiais

Neste capítulo apresentaremos algumas propriedades dos materiais estudados e mostraremos como elas são relevantes no contexto do objetivo final do trabalho – produzir dispositivos fotovoltaicos. Primeiramente falaremos da importância crescente dos nanotubos de carbono (NTC) em aplicações em nanotecnologia e destacaremos as suas excelentes propriedades eletrônicas. Depois apresentaremos rapidamente os semicondutores Sulfeto de Cádmio (CdS) e Sulfeto de Cobre (Cu_xS_y) separadamente e, no fim, discutiremos a respeito da junção dos dois materiais no contexto já mencionado, principalmente na aplicação em células solares.

2.1. Nanotubos de Carbono

Os NTC foram descobertos em 1991 por Iijima⁵ e desde então chamam muito a atenção de cientistas das mais diversas áreas devido às suas propriedades mecânicas, químicas, elétricas, entre outras, excepcionais. Com o advento da nanotecnologia esses materiais ganharam ainda maior notoriedade devido à imensa gama de aplicações possíveis como sensores, dispositivos optoeletrônicos e outros. Mas o que são NTC?

NTC podem ser representados como uma folha de grafite – ou grafeno – enrolada em forma de tubo e, a maneira como ela se apresenta enrolada determina suas propriedades fundamentais. Os tubos possuem alguns nanômetros de diâmetro e comprimentos que podem chegar a alguns poucos milímetros.

A Figura 8 mostra um plano de grafeno. A estrutura do NTC é definida a partir do vetor quiral \vec{C}_n , que é o vetor que determina a direção na qual o grafeno foi enrolado. Já o vetor \vec{T} está na direção do comprimento do tubo e liga o primeiro ao último átomo de carbono. O retângulo em destaque na Figura 8 representa uma célula unitária de um NTC.

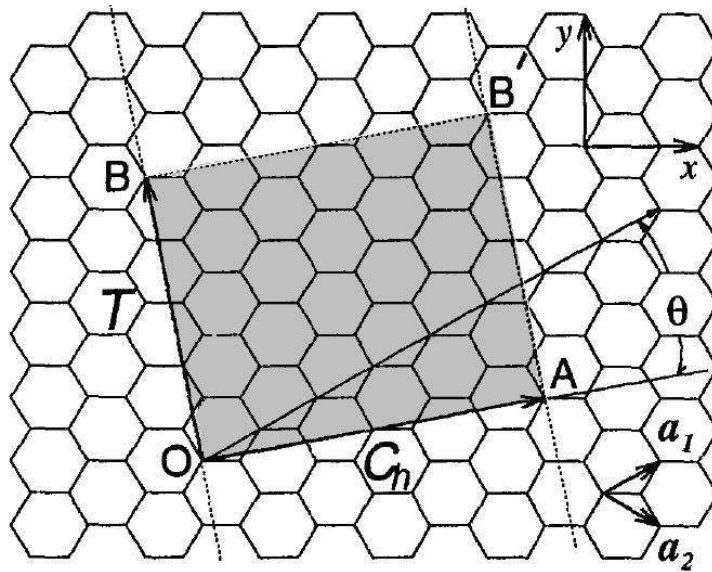


Figura 8: Plano do grafeno mostrando os vetores importantes de um NTC e o retângulo em destaque mostra uma célula unitária do nanotubo.

O vetor \vec{C}_h pode ser escrito em termos dos vetores base da célula unitária do grafeno \hat{a}_1 e \hat{a}_2 :

$$\vec{C}_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2 \quad [1.1]$$

Assim, os valores de m e n determinam o diâmetro do tubo e a direção em que o plano é enrolado. Definimos três tipos de nanotubos de carbono diferentes dependendo destes valores. Quando $m = n$, dizemos que o nanotubo é do tipo *armchair* e quando $m = 0$, dizemos que ele é do tipo *zig-zag*. Para as demais variações de m e n , o nanotubo é dito do tipo quiral e não possui imagem especular idêntica à original. Todas as variedades de NTC estão ilustradas na Figura 9.

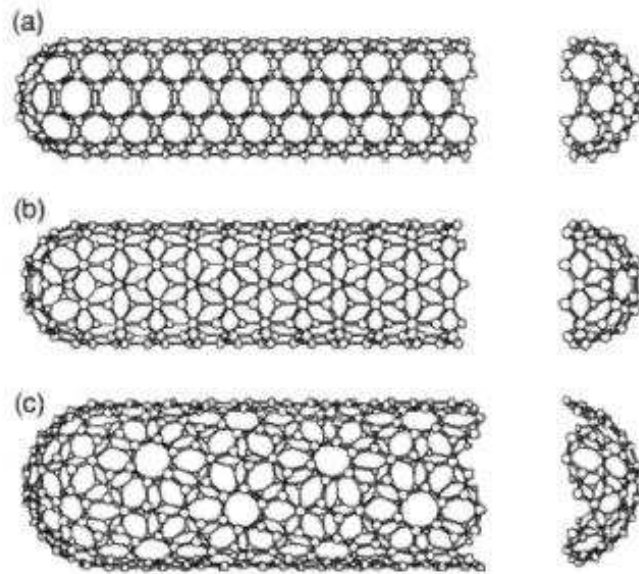


Figura 9: Os três tipos de NTC: a) *armchair*, b) *zig-zag*, c) quiral ⁶.

Além de definir o tipo de nanotubo, a maneira como a folha de grafite – ou grafeno – é enrolada para formar o tubo define também se o mesmo será semicondutor ou metálico. Esta é mais uma peculiaridade dos NTC que os tornam tão interessantes do ponto de vista tecnológico, pois não dependem de dopagem ou outros artifícios normalmente empregados, para mudarem este caráter em um material – metálico ou semicondutor. Cálculos da estrutura eletrônica ⁷ mostram que a condição para um nanotubo ser metálico é dada por:

$$2n + m = 3q \quad [1.2]$$

onde q é um número inteiro ou zero. Assim, todos os nanotubos do tipo *armchair* são metálicos. Já os tubos *zig-zag* e quirais podem ser tanto metálicos quanto semicondutores dependendo dos valores de m e n .

Outra maneira de classificar os NTC é de acordo com o número de paredes que os constituem. Usualmente eles podem ser do tipo *Single-Walled* (SWCNT) – parede única – ou do tipo *Multi-Walled* (MWCNT) – paredes múltiplas. Ainda existem referências a MWCNT com apenas duas paredes classificados como *Double-Walled* (DWCNT). Tipicamente, MWCNT são mais fáceis de produzir e possuem exclusivamente caráter metálico por possuírem diâmetros maiores que os de parede única.

Muitos autores já mediram propriedades de transporte de dispositivos produzidos com NTC, como, por exemplo, *Trans et al*, que mediram as propriedades de transporte elétrico de NTC em um MOSFET – Transistor de Efeito de Campo de Semicondutor de Óxido Metálico⁸ – e em um FET – Transistor de Efeito de Campo.⁹ Porém, apesar das excelentes qualidades do material isolado, os resultados obtidos em dispositivos ainda são modestos. A principal razão para a baixa eficiência destes dispositivos tem sido atribuída aos contatos usados que estão gerando uma resistência muito alta e comprometendo a funcionalidade dos dispositivos. Esta resistência alta, por sua vez, se deve à má qualidade dos contatos e à formação de uma grande *Barreira Schotky* na junção metal-nanotubo^{10,11,12}. Por isto, o desenvolvimento de dispositivos eficientes usando nanotubos de carbono continua sendo visado em diversos trabalhos como o aqui apresentado.

No presente trabalho, devido à reformas no laboratório de Nanomateriais da UFMG que interrompeu a produção de nanotubos de carbono feitas pelo mesmo, usamos MWCNT fornecidos pela *Nanocyl* com diâmetros de aproximadamente 10 nm.

2.2 Semicondutores

2.2.1 Sulfeto de Cádmio

O sulfeto de Cádmio – CdS – é um semicondutor do tipo **n** de *gap* direto na região visível do espectro de radiação (~2,4 eV) e que possui uma resposta espectral muito semelhante à da visão humana – Figura 10.¹³ Por esta razão, e devido à facilidade de produção do mesmo, ele é objeto de muita pesquisa visando aplicações fotovoltaicas como fotossensores e células solares.¹⁴ O CdS pode apresentar tanto a estrutura cristalina do tipo *Wurtzita* (WU) quanto a estrutura do tipo Blenda de Zinco – *Zinc Blend* (ZB). Estas duas estruturas cristalinas estão ilustradas na Figura 11.

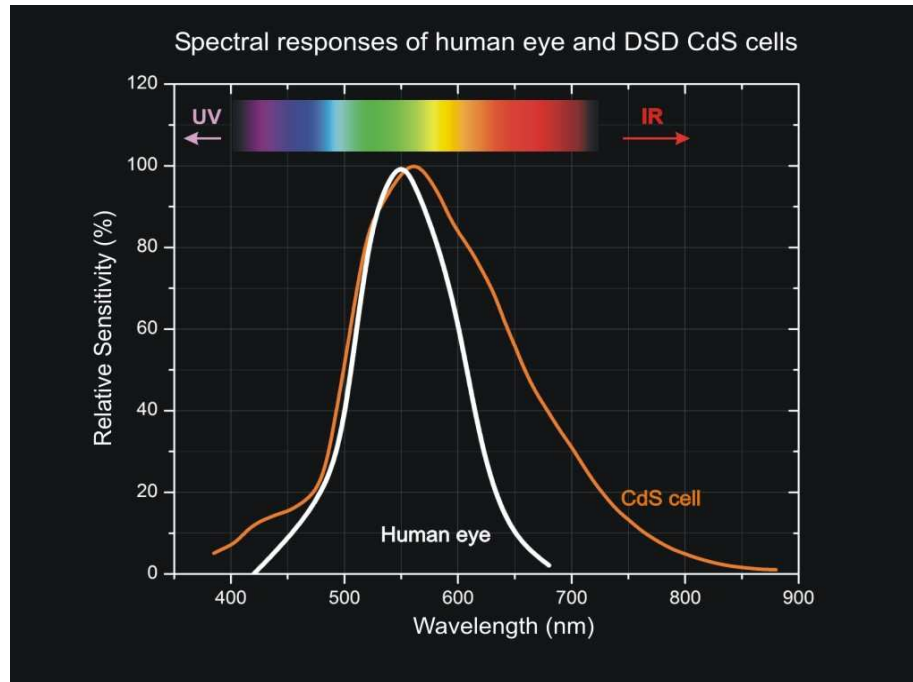


Figura 10: Comparação da resposta espectral do CdS com a visão humana ¹⁵.

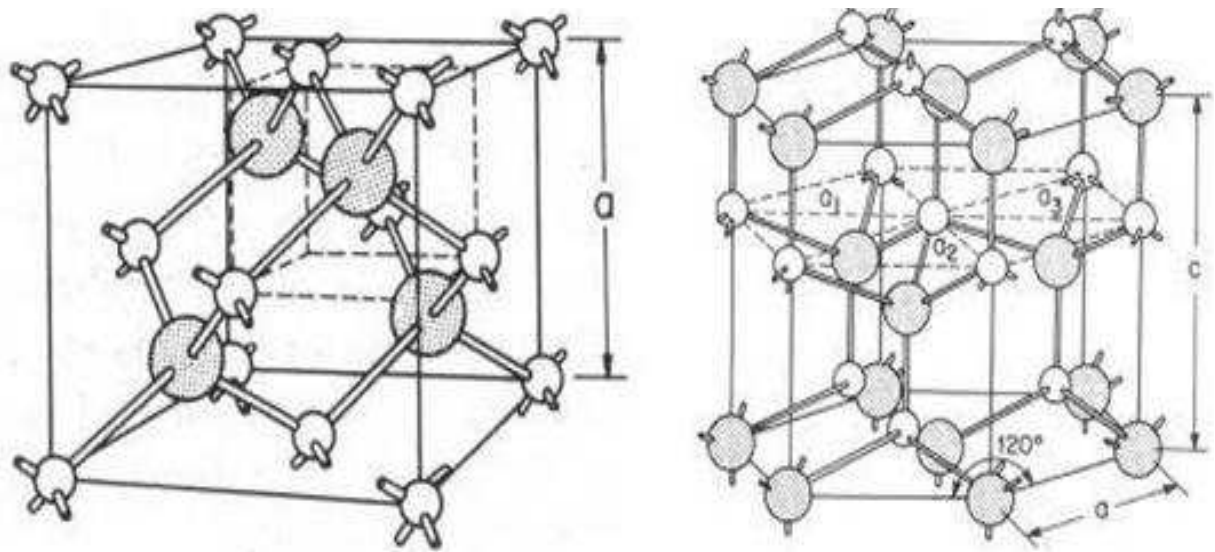


Figura 11: As duas estruturas cristalinas que o CdS pode apresentar: **a)** Blenda de Zinco e **b)** Wurtzita ¹⁶.

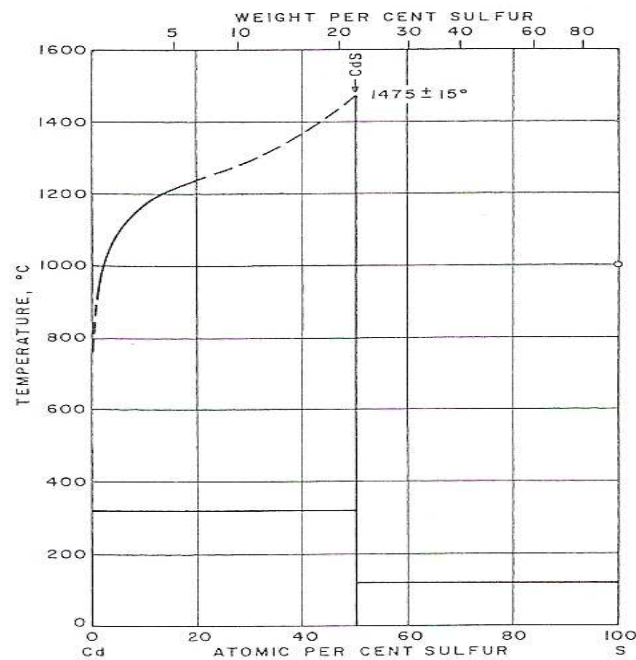


Figura 12: Diagrama de fases do CdS ¹⁷.

No contexto de pesquisa com MWCNT, CdS tem sido amplamente estudado e muitos resultados importantes já foram alcançados por diversos grupos e de diversas maneiras ^{18,19,20,21}. Alguns grupos já alcançaram resultados preliminares em estudos visando diferentes aplicações como dispositivos fotoeletroquímicos ²² e optoeletrônicos ²³. Este último trabalho relatou eficiências na geração de fotocorrentes extremamente altas, nunca antes observadas usando este tipo de estrutura. Outros dispositivos, como um biossensor ²⁴, já foram idealizados por outros grupos baseados nas propriedades desta estrutura – MWCNT-CdS. Já Baker e Kamat estudaram a resposta optoeletrônica de estruturas de CdS e Dióxido de Titânio – TiO₂ – e obtiveram também resultados bem promissores ²⁵.

Logo, vimos que o CdS é um material muito versátil com um potencial enorme em diversas aplicações, principalmente em dispositivos fotovoltaicos.

2.2.2 Sulfeto de Cobre

O sulfeto de cobre, assim como o CdS, é um semicondutor muito estudado para aplicações fotovoltaicas. Este material normalmente é referido como Cu_xS_y por possuir diversas formas como: Cu₂S – calcocita, Cu_{1,8}S – digenita, CuS – covelita entre outras. Cada uma destas formas possui propriedades únicas, como diferentes estruturas cristalinas, diferentes valores de *gap* e até mesmo, podem possuir *gaps*

diretos ou indiretos. A Figura 13 mostra o diagrama de fases do Sulfeto de Cobre. Note que em baixas temperaturas, várias composições são possíveis de coexistir.

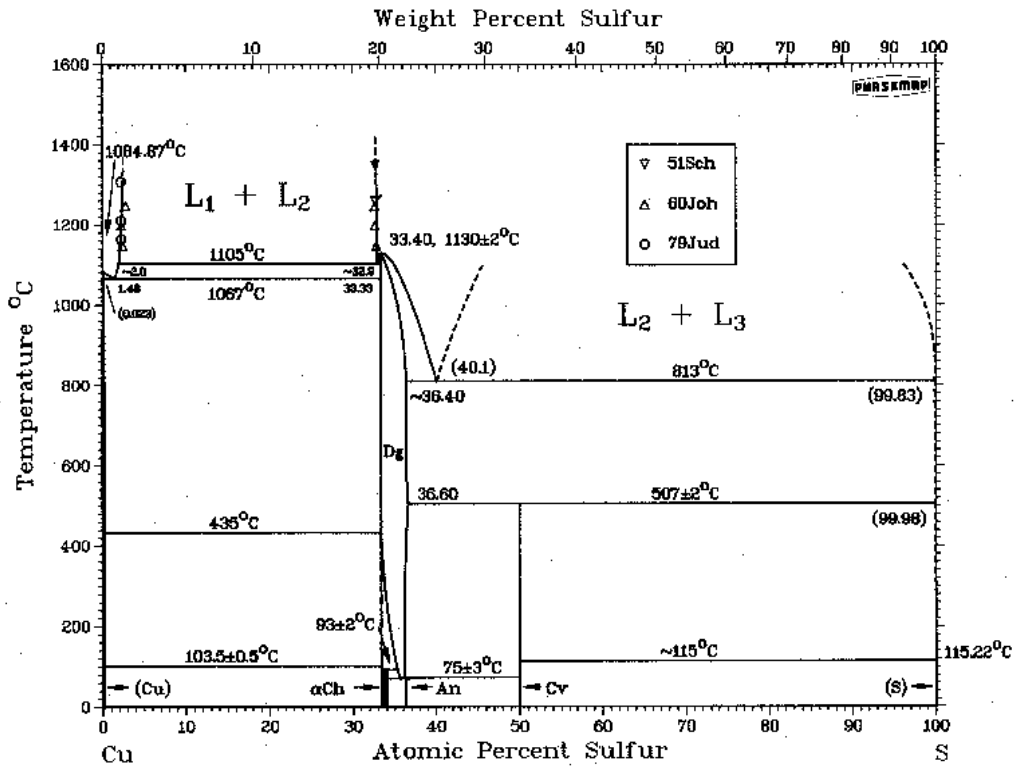


Figura 13: Diagrama de Fases do Sulfeto de Cobre ²⁶.

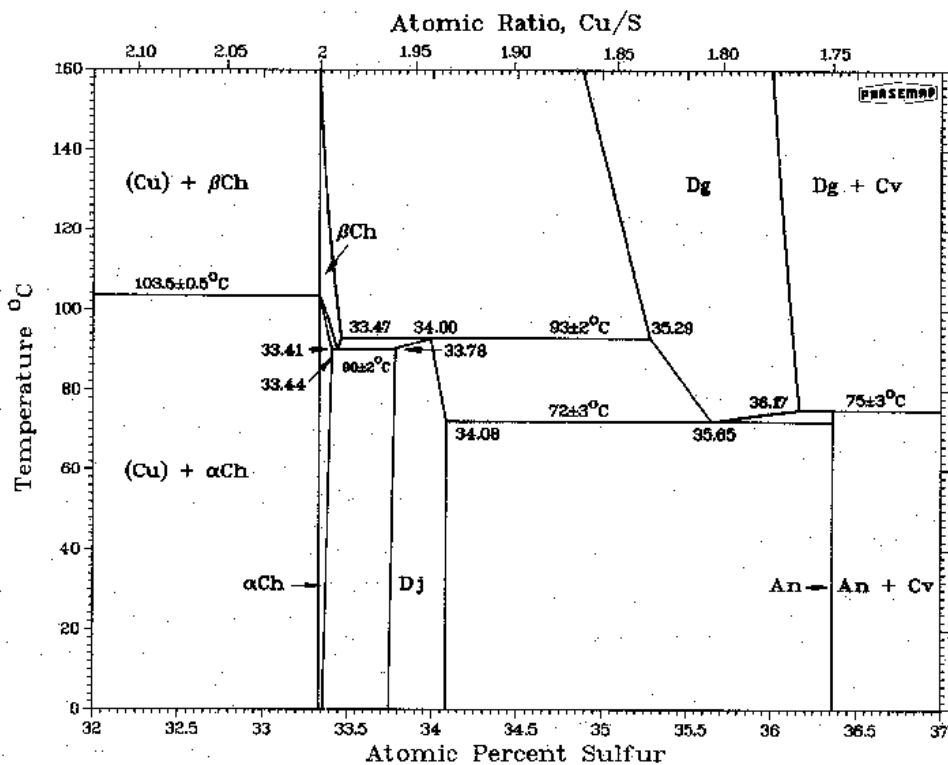


Figura 14: Zoom na região mais crítica do diagrama de fases do Sulfeto de Cobre ²⁶.

A Figura 15 ilustra mostra a variação nas propriedades ópticas de diferentes fases do Cu_xS_y .

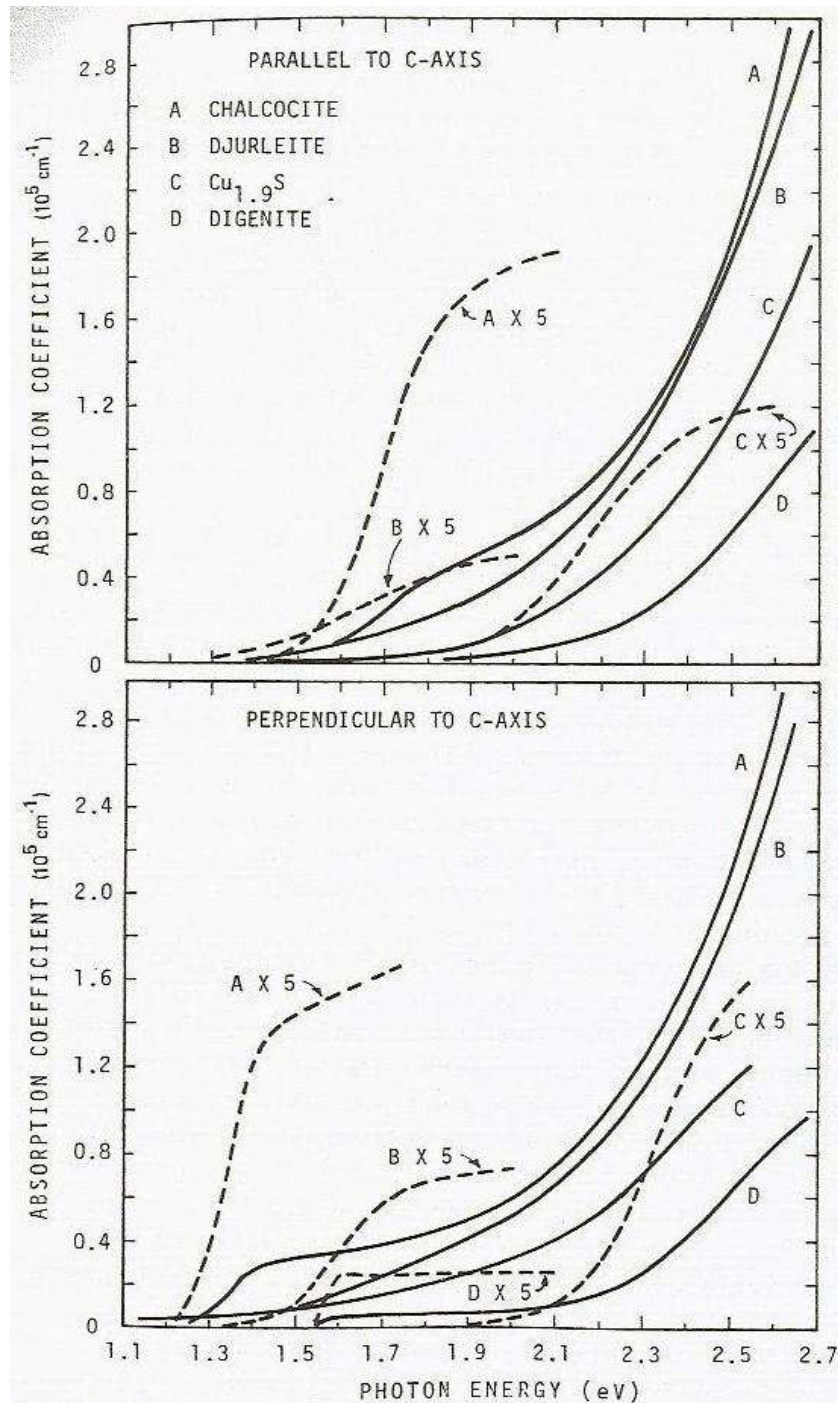


Figura 15: Curva de absorção de diferentes fases do Cu_xS_y . Note que, dependendo da fase, o *gap* do material pode ser indireto ou direto²⁷.

Assim, a sua produção não é tão simples como no caso do CdS, pois não é tão trivial produzir uma amostra monofásica com determinados parâmetros controlados, como o tamanho e a forma. Devido a esta dificuldade, não encontramos muitos relatos na literatura a respeito de rotas de síntese deste material

nanoestruturado ²⁸. Uma vantagem deste material em relação a outros semicondutores estudados visando aplicações em nanotecnologia como CdSe, CdTe, PbS, PbSe e o próprio CdS, é a ausência de metais pesados tóxicos no sulfeto de cobre, ao contrário do que ocorre nestes outros casos citados. A presença de metais pesados tóxicos nesses materiais limita as aplicações dos mesmos em alguns dispositivos. Por isto, o sulfeto de cobre é um forte candidato a substituí-los ²⁹.

Alguns relatos recentes mostram rotas relativamente simples de se obter apenas uma fase do material ^{28,29}, mas o único relato que encontramos a respeito do uso deste material em interação com nanotubos de carbono visa o uso do mesmo em biotecnologia ³⁰ de forma que o estudo de decoração de nanotubos de carbono com sulfeto de cobre permanece inédito.

2.3 Célula Solar Cu_xS_y/CdS

Durante 20 anos, entre as décadas de 50 e 70, a única célula solar exclusivamente de filme fino disponível era a heterojunção entre o Cu_xS_y tipo **p** e CdS tipo **n**. Mesmo com toda a complexidade de tal estrutura, ela era a mais promissora para a viabilização terrestre de conversão fotovoltaica de energia solar. Algumas das principais razões pelas quais esta é um estrutura complexa são: **1)** consiste na junção de dois materiais com afinidades eletrônicas, *gaps*, e estruturas eletrônicas bem diferentes; **2)** como já discutimos na seção anterior, o sulfeto de cobre – Cu_xS_y – apresenta diversas formas possíveis que podem coexistir na célula, podendo comprometer a eficiência total do dispositivo; **3)** Cu difunde facilmente na interface do dois materiais, criando níveis de dopante no CdS, e, novamente, pode comprometer a funcionalidade e duração do aparato ²⁷.

Mesmo assim, devido à simplicidade do método de produção, esta heterojunção se torna muito atrativa do ponto de vista industrial. O procedimento consiste, basicamente, na imersão de um filme fino de CdS (depositado por algum método) em uma solução aquosa aquecida contendo íons de cobre. Forma-se assim, por reação de substituição (íons de Cu substituem íons de Cd), uma camada topoaxial de Cu_xS_y no filme de CdS . Eficiências solares de 9,1 % foram relatadas para uma célula solar deste tipo ³¹ e para a variação $Cu_xS_y/Zn_y/Cd_{1-y}S$ foi relatada uma eficiência de 10,2 % ³².

Com o tempo, esta heterojunção foi abandonada pelos pesquisadores devido aos problemas já mencionados – principalmente a difusão de Cu em direção ao CdS, que impediram a produção de dispositivos efetivamente duradouros. Porém, com o advento da nanotecnologia, esta voltou a ser uma estrutura de interesse já que em escala nanométrica estes problemas interferem de maneira diferente do que em um cristal *bulk*²⁸. Logo, decidimos investigá-la usando, ainda, NTC.

Capítulo 3

Experimental

Neste capítulo descreveremos os métodos de preparação das amostras assim como as técnicas usadas para caracterizá-las. Discutiremos primeiramente a técnica de funcionalização de nanotubos de carbono usada no trabalho. Apresentaremos as duas rotas de síntese do material estudado – nanotubos de carbono decorados com nanopartículas semicondutoras – evidenciando os parâmetros pertinentes e quais foram estudados de forma sistemática. As rotas foram denominadas “**S**”, de *stirrer* (agitador magnético) e “**A**”, de autoclave. Discutiremos o recente estudo feito com Sulfeto de Cobre (Cu_xS_y), que tem o mesmo intuito (decorar os NTC com partículas semicondutoras), já visando um possível dispositivo utilizando os dois materiais sintetizados. Descreveremos também a técnica utilizada para a produção de filmes finos que serão utilizados no desenvolvimento de dispositivos de teste. Por fim, apresentaremos as técnicas usadas para caracterizar as amostras, introduzindo conceitos relevantes para o entendimento dos resultados e discussões acerca dos mesmos.

3.1 Funcionalização de Nanotubos de Carbono

As paredes dos nanotubos de carbono são quimicamente inativas e por isto, para que seja possível crescer alguma estrutura nas mesmas, é necessário funcionalizá-las. A funcionalização de nanotubos de carbono consiste, portanto, em criar sítios de nucleação heterogênea e é usada com o intuito de modificar a superfície dos NTC e possibilitar a aplicação dos mesmos em nanodispositivos eletromecânicos e sensores, entre outros. Existem diferentes tipos de funcionalização: deformações mecânicas e adsorção de átomos ou moléculas³³. Um exemplo especial deste último são os chamados grupos funcionais, sendo a carboxila (COOH) a mais utilizada. Discutiremos apenas este último tipo, usado no trabalho.

A funcionalização por adsorção de grupos funcionais visa principalmente tornar as paredes dos NTC quimicamente ativas, pois elas são inertes devido às ligações covalentes. O método mais usual e que foi também utilizado por nós, é o refluxo em meio ácido ilustrado na Figura 16 (o tipo de solvente irá determinar qual grupo funcional será adsorvido).

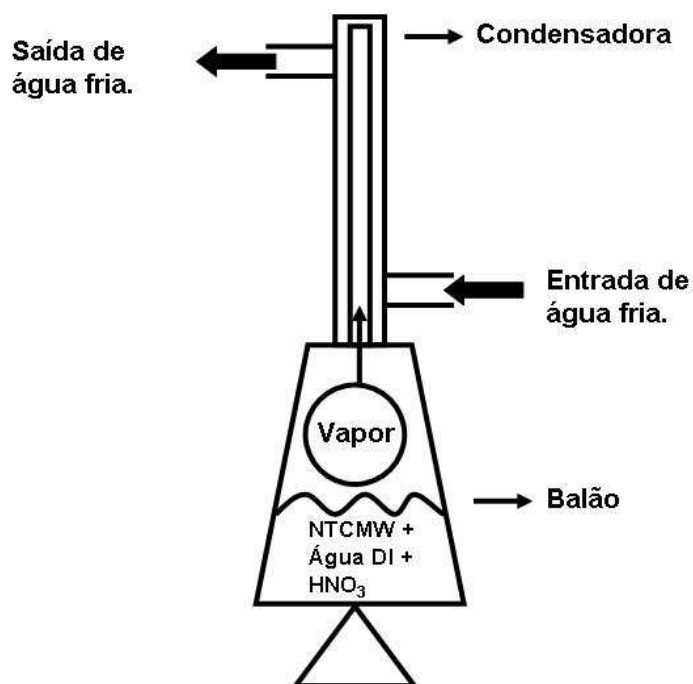


Figura 16: Esquema ilustrando o processo de funcionalização por refluxo.

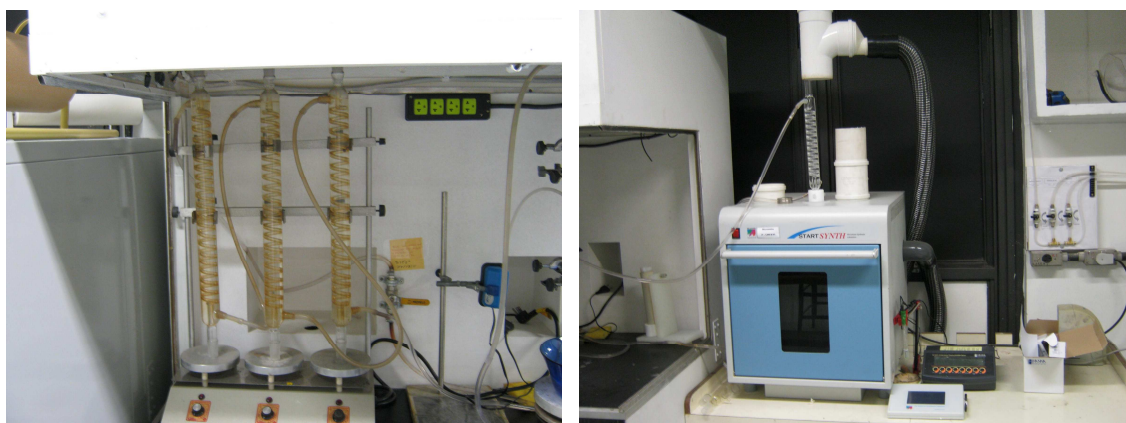


Figura 17: Esquema de Refluxo usando microondas. À esquerda, o sistema de resfriamento e à direita, o microondas com o condensador.

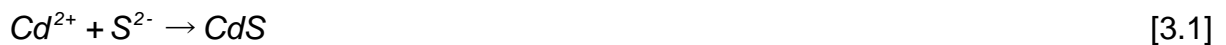
A solução é aquecida no balão em um forno de microondas e o vapor condensa-se no condensador que está conectado a uma fonte de água fria. A água

sai do condensador e passa pelo esquema de resfriamento mostrado à esquerda na Figura 17.

Nós utilizamos 1,0 g de NTC de parede múltipla (MWCNT) – ou do tipo *multi-walled* – Nanocyl® em solução de 50 ml de água deionizada com 70 ml de ácido nítrico (HNO₃). Realizamos três rampas de temperatura com uma potência de 700 W e duração de 5 minutos com um intervalo de 1 minuto após cada rampa. Depois, a solução foi neutralizada por filtração. O produto final foi secado em uma estufa a 90 °C.

3.2 Rota S

Esta rota, baseada na literatura ^{20,34,35} consiste no preparo de três soluções em água deionizada: **1)** MWCNT; **2)** Sulfato de Cádmiio 8/3 hidratado e **3)** Fonte de Enxofre; e da mistura sucessiva das soluções **2)** e **3)** em **1)**, sob agitação. O processo de formação do CdS segue o mecanismo de íon-por-íon e está demonstrado a seguir.



O método está ilustrado na Figura 18. A solução final é depois secada a 50 °C.

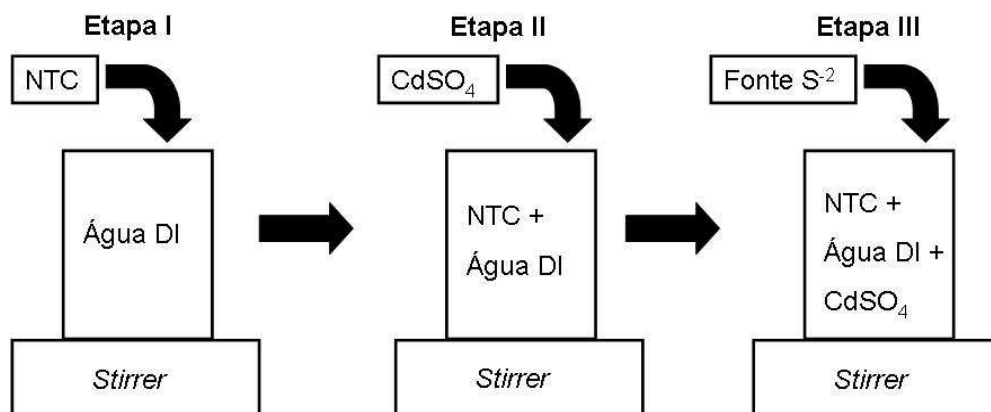


Figura 18: Esquema representando as etapas da rota de produção S. Na etapa I, o NTC é adicionado a um volume de água deionizada (DI); na etapa II, sulfato de cádmio 8/3 hidratado é adicionado à solução; e finalmente na etapa III, adicionamos uma fonte de íons S²⁻.

Nós produzimos ainda uma amostra de CdS de controle, ou seja, uma amostra sem a presença dos MWCNT.

Nesta rota variamos o pH da reação – neutro e básico; a fonte de enxofre – Sulfeto de Sódio (Na_2S) e Tiouréia (CSN_2H_4); e a concentração de NTC na solução **1)**. Usando NTC funcionalizados e não funcionalizados, verificamos a importância da funcionalização no processo. As diferentes fontes de enxofre foram escolhidas por possuírem reatividades diferentes. Enquanto o sulfeto de sódio reage quase que instantaneamente, ou seja, dissocia liberando íons S^{2-} em um tempo muito pequeno, a tiouréia libera os íons lentamente apenas após ser aquecida ³⁶. Nós variamos a concentração de MWCNT em solução aquosa após perceber que a mesma resultou em uma baixa dispersão dos nanotubos o que prejudica uma decoração eficiente.

Outras variáveis que surgem do processo de síntese, mas que não foram investigados são o pH e a temperatura. A temperatura influencia na cinética das reações químicas como, por exemplo, na dissociação da tiouréia ³⁶, e o pH pode ter importantes influências também, já que algumas reações só ocorrem em determinados valores de pH. ³⁶

3.3 Rota A (Método Solvotérmico)

Esta rota, baseada na literatura ¹⁹ também consiste na preparação de três soluções com água deionizada, mas desta vez, utilizamos apenas Tiouréia como fonte de enxofre, e a mesma concentração de NTC em todas as amostras. As soluções consistem, portanto, em: **1)** MWCNT; **2)** Sulfato de Cádmio 8/3 hidratado e **3)** Tiouréia. A solução **1)** é colocada em agitação em um *stirrer* e as demais são adicionadas sucessivamente entre pequenos intervalos de cerca de 5 minutos. Por fim, ajustamos o pH da solução adicionando Hidróxido de Amônia (NH_4OH pH=12). O pH final estabilizou em 10. O Hidróxido de Amônia, além de ajustar o pH da solução, tem o papel de agente complexante.³⁶ Um agente complexante controla a concentração de um determinado reagente na solução, no caso, íons de cádmio. As reações que ocorrem durante a síntese são: formação de hidróxido de cádmio que deposita na parede do MWCNT (3.2); interação dos íons S^{2-} com o hidróxido de cádmio e substituição do hidróxido – $(\text{OH})_2$ – pelo sulfeto – S (3.3); formação do

complexo cádmio-amina que regula a concentração de Cd^{2+} na solução (3.4).



A solução final é transferida a um tubo de teflon que é inserido em uma autoclave. A autoclave, por sua vez, é levada ao forno por um determinado tempo a uma determinada temperatura. Após resfriamento da autoclave, a solução é lavada por centrifugação em água e etanol até estabilizar o pH em aproximadamente 5 e depois secada a 50 °C. Logo, o esquema ilustrativo desta rota é igual ao da rota antiga com o acréscimo da etapa referente ao tratamento térmico dentro da autoclave como mostrado na Figura 19.

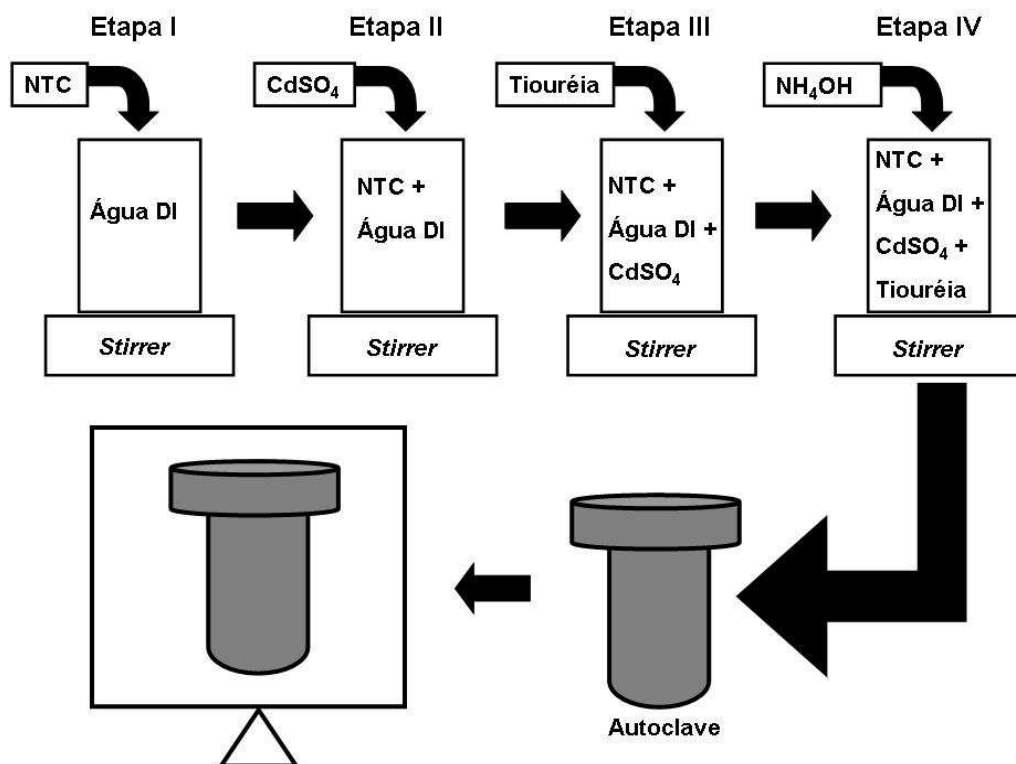


Figura 19: Esquema representando as etapas envolvidas na rota A.



Figura 20: Tubo de Teflon e autoclave usados no trabalho.

Nesta rota variamos os seguintes parâmetros: temperatura, tempo, volume de hidróxido de amônia e tipo de nanotubo (funcionalizado ou não). Estas variações tiveram o intuito de otimizar o processo e, novamente, verificar a importância da funcionalização dos NTC no processo de decoração dos mesmos.

Nas tabelas 1 e 2 apresentamos um resumo das amostras produzidas pelas rotas **S** e **A**, nesta ordem. No nome das amostras a primeira letra da sigla indica o método de produção, e as demais letras ilustram os parâmetros estudados. No método **S** indicam o pH do meio utilizado (neutro ou básico) e a fonte de enxofre. No método **A**, o pH do meio utilizado (novamente neutro ou básico) e o tipo de nanotubo (funcionalizado ou *as grown* – não funcionalizado). Os números das amostras **A** representam a temperatura e o tempo respectivamente. Assim, a amostra A.B.F_180/1 foi produzida pela rota A, em meio básico, com nanotubo funcionalizado a 180 °C por uma hora.

Tabela 1: Amostras produzidas pela rota S

| Amostra | pH | Fonte S | Volume Amônia | Concentração NT |
|----------------|-----------|------------------|--------------------------|----------------------------|
| S.N.S | 5 | Sulfeto Sódio | 0 | 25mg/10ml |
| S.B.S | 12 | Sulfeto Sódio | 5 ml | 25mg/10ml |
| S.N.T | 5 | Tiourea | 0 | 25mg/10ml |
| S.B.T | 12 | Tiourea | 5 ml | 25mg/10ml |
| S.N.S_2 | 5 | Sulfeto Sódio | 0 | 25mg/30ml |

Tabela 2: Amostras produzidas pela rota A

| Amostra | pH | Tipo NT | Temperatura | Tempo | Volume Amônia |
|------------------|-----------|----------------|--------------------|--------------|--------------------------|
| A.B.F_180/18 | 12 | Func | 180° | 18 h | 5 ml |
| A.B.F_180/1 | 12 | Func | 180° | 1 h | 5 ml |
| A.B.F_180/2 | 12 | Func | 180° | 2 h | 5 ml |
| A.B.F_180/6 | 12 | Func | 180° | 6 h | 5 ml |
| A.B.F_100/1 | 12 | Func | 100° | 1 h | 5 ml |
| A.B.F_120/1 | 12 | Func | 120° | 1 h | 5 ml |
| A.B.F_150/1 | 12 | Func | 150° | 1 h | 5 ml |
| A.B.F_180/1/10ml | 12 | Func | 180° | 1 h | 10 ml |
| A.N.F_180/1 | 5 | Func | 180° | 1 h | 0 |
| A.N.B_180/18 | 5 | As Grown | 180° | 18 h | 0 |
| A.B.B_180/18 | 12 | As Grown | 180° | 18 h | 5 ml |



Figura 21: Na ordem: **MWCNT**, **CdS** – amostra de controle, amostra **A.B.F_180/1_10 ml**.

3.4 Sulfeto de Cobre

Visando uma possível aplicação do material, resolvemos estudar NTC decorados com partículas de Sulfeto de Cobre. Não existem relatos ainda na literatura a respeito de uma possível rota para sintetizar tal material, talvez devido à dificuldade de se produzir uma amostra monofásica. Isto porque o sulfeto de cobre, ao contrário do sulfeto de cádmio, não possui uma estequiometria possível apenas, ou, pelo menos, uma mais provável que as outras. Ou seja, enquanto o sulfeto de cádmio se apresenta sempre na forma CdS , o sulfeto de cobre possui diversas formas possíveis e, por isto, o material é normalmente referido como Cu_xS_y .

O teste que propusemos foi bem simples. Na verdade, repetimos todo o processo feito pelo CdS seguindo a rota A (Figura 19), trocando apenas o sulfato de cádmio 8/3 hidratado por sulfato de cobre pentahidratado. Assim, na **etapa II** do esquema ilustrado na Figura 19 adicionamos, no lugar de CdSO_4 , o CuSO_4 . Fizemos apenas uma amostra de teste nas seguintes condições: temperatura de 180 °C, tempo da reação de 3 horas, 5 ml de hidróxido de amônia e usamos MWCNT funcionalizados pelo mesmo processo ilustrado na Figura 16.

3.5 Produção de Filmes Finos

A partir do pó produzido pelas rotas A e S, começamos a produzir filmes finos com o material, visando a aplicação do mesmo em diversos dispositivos optoeletrônicos, objetivo final do trabalho. A técnica utilizada para a produção de filmes é chamada de filtração, pois consiste em filtrar uma solução do material em uma membrana de celulose. Portanto, primeiramente dispersamos uma quantidade bem pequena ($\leq 1,0$ mg) do pó em 50 ml de água deionizada com 0.5 ml (1%) de um surfactante – no caso foi utilizado *Triton 100X* – em um ultrassom de ponta por 15 minutos. A solução é despejada em um sistema de filtração a vácuo usando uma membrana de celulose, conforme o esquema da Figura 22.

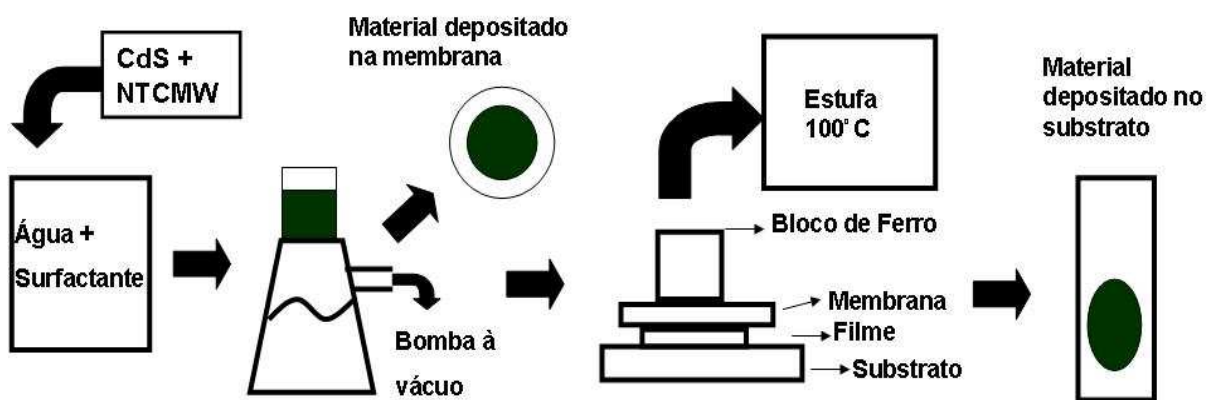


Figura 22: Esquema utilizado para a produção de filmes finos.



Figura 23: Equipamento usado no processo de produção de filmes finos por filtração.

Após a filtração, observamos o material depositado na membrana já em forma de filme – Figura 24. O próximo passo consiste em transferir o material depositado

no filtro para o substrato de interesse (vidro, silício – intrínseco ou dopado, *Indium Tin Oxide* – ITO, etc.). A transferência é feita umedecendo a membrana com água, pressionando o material úmido contra o substrato e secando o conjunto substrato + membrana sob pressão (utilizamos a pressão de um objeto de metal de cerca de 1,0 kg colocado sobre o conjunto). Após a secagem, dissolvemos a membrana com acetona e obtemos, finalmente, um filme fino do material depositado no substrato – Figura 25.

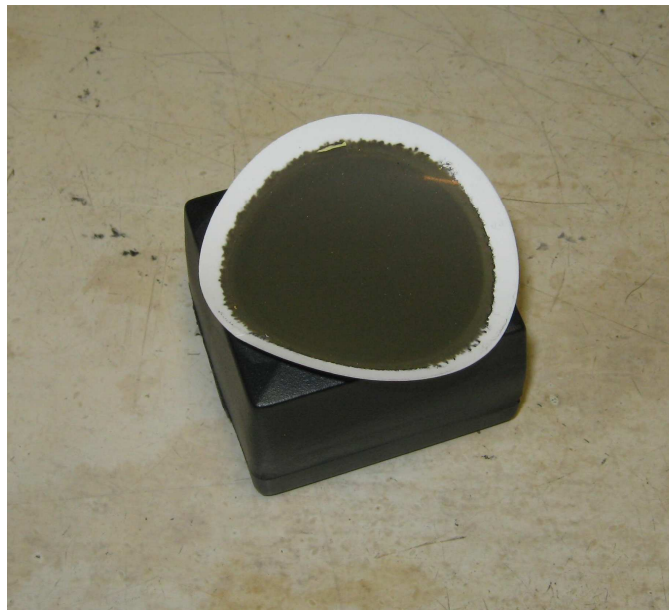


Figura 24: Material depositado na membrana em forma de filme.

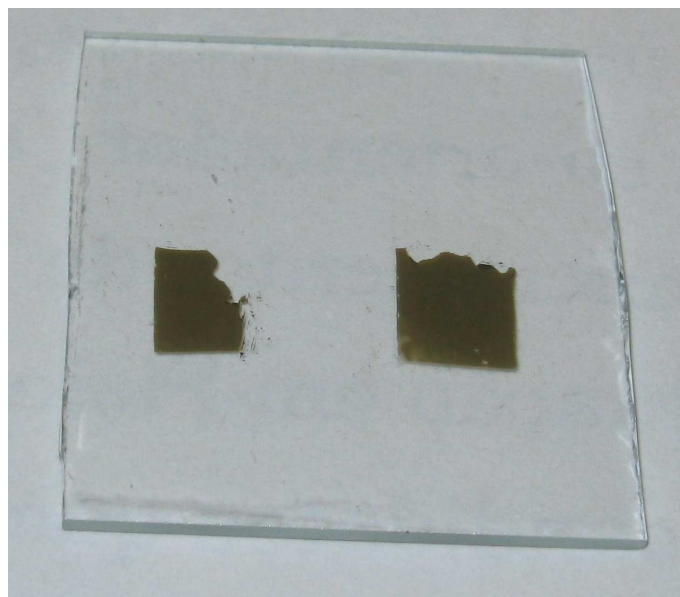


Figura 25: Filme depositado em um substrato de vidro.

Nós usamos tanto vidro quanto silício como substrato e estudamos as propriedades ópticas do material através do espectro de absorção no feixe de Ultravioleta-Visível (UV-Vis).

3.6 Técnicas de Caracterização

3.6.1 Difração de Raios-X (XRD)

A técnica de difração de raios-X é muito importante no estudo de materiais cristalinos. Com ela é possível determinar a estrutura cristalina do material, parâmetros de rede, distâncias interplanares, tamanho médio dos cristais (no caso de difração de policristais), entre outras propriedades. A técnica consiste em fazer incidir um feixe de raios-X monocromático em uma amostra cristalina e medir a intensidade do feixe espalhado pela mesma em função do ângulo entre a amostra e o feixe incidente.

3.6.1.1 Produção de raios-X

Existem, tipicamente, duas maneiras de se produzir raios-X: usando um tubo de raios-X e a radiação síncrotron. Entraremos em maiores detalhes apenas acerca da primeira maneira, usada no trabalho.

Este procedimento consiste em incidir elétrons de alta energia (acelerados no chamado tubo catódico) sobre um alvo metálico (denominado anodo). Ao colidirem, ocorrem dois fenômenos: os elétrons desaceleram rapidamente e de maneira imprevisível (uns o fazem instantaneamente, outros gradualmente) gerando uma radiação contínua chamada radiação branca ou *Bremsstrahlung*; os elétrons acelerados removem elétrons de níveis de caroço do material alvo, deixando-o ionizado. O preenchimento desta vacância por elétrons mais energéticos do material gera a emissão da chamada radiação característica. Esta radiação está diretamente ligada à estrutura eletrônica dos níveis de caroço do material alvo e, por isto, o comprimento de onda desta, depende do elemento do alvo, como mostra a Figura 26.

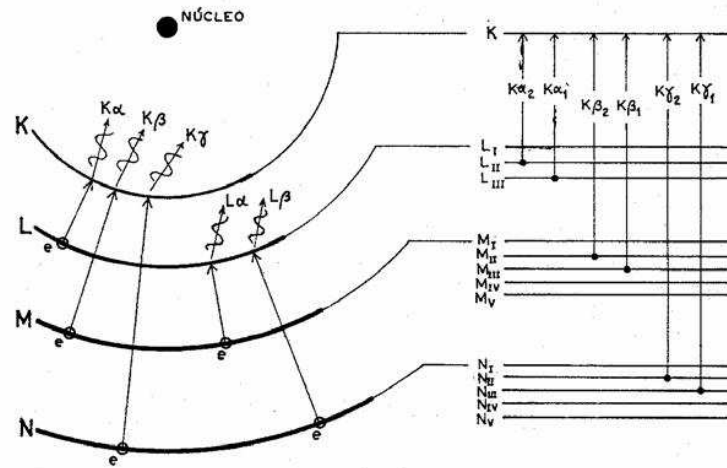


Figura 26: Esquema mostrando as camadas internas de um elemento genérico, evidenciando as transições possíveis ³⁷.

Uma emissão típica de um tubo de raios-X está ilustrada na Figura 27.

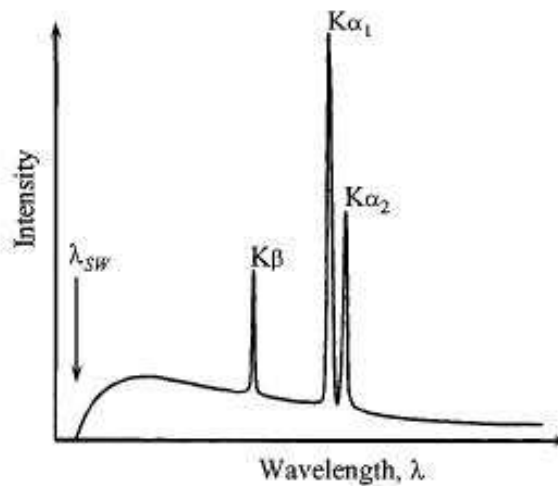


Figura 27: Espectro de emissão de um tubo de raios-X mostrando a radiação branca (background contínuo), as linhas de emissão característica e o menor comprimento de onda possível, λ_{sw} ³⁷.

No gráfico de emissão do tubo de raios-X ilustrado (Figura 27), o comprimento de onda λ_{sw} corresponde ao menor comprimento de onda excitado – logo, maior energia – que ocorre quando toda a energia cinética do elétron, $\frac{mv^2}{2} = eV$, se converte em energia de radiação $E = \frac{hc}{\lambda}$.

3.6.1.2 Espalhamento e Lei de Bragg

O fenômeno da difração de raios-X em cristais ocorre devido à diferença de caminhos percorridos por feixes espalhados em diferentes camadas de átomos no cristal como mostra a Figura 28. Através da figura vemos também que esta diferença de caminhos é $2d\sin\theta$, sendo “ d ” a distância entre as camadas atômicas, e assim, associando esta quantidade às condições de interferência construtiva, (que nos dão o padrão de difração) deduzimos geometricamente a Lei de Bragg:

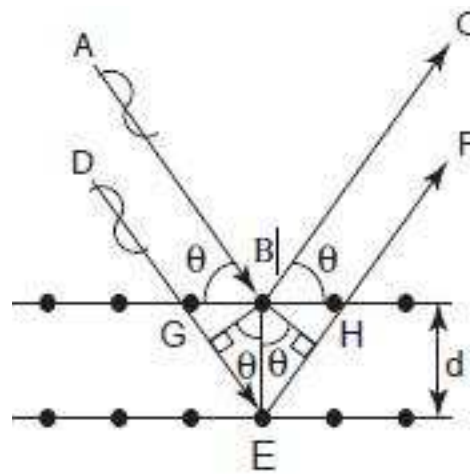


Figura 28: Esquema representando dois feixes espalhados em camadas atômicas. Note que a diferença de caminhos é $2d\sin\theta$ ³⁸.

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad [3.5]$$

O “ d ” da equação representa, portanto, uma distância entre planos de átomos (que estão ligados à estrutura do cristal) e o número inteiro “ n ” está associado a múltiplos espalhamentos da mesma “família de planos”. A aplicação da Lei de Bragg em um experimento de difração de raios-X é capaz de, uma vez sabendo a composição química do material, determinar qual a estrutura do mesmo. Podemos fazer tal afirmação, pois a estrutura do material (simetria) define um conjunto de famílias de planos – ou orientações cristalográficas – e sua composição química define as distâncias entre as mesmas. Existem dois tipos de amostra possíveis de serem estudados com esta técnica: Monocristalina e Policristalina.

No caso de uma amostra monocristalina, a Lei de Bragg será satisfeita por uma única família de planos para cada orientação da amostra em relação ao feixe de raios-X. Como podemos ver na Figura 29 a), apenas os átomos espaçados pela

distância d_1 espalham o feixe, enquanto na segunda situação - Figura 29 **b)** – apenas os átomos separados por d_2 o fazem.

No caso de uma amostra policristalina, a amostra possui simultaneamente todas as orientações possíveis espalhando o feixe nas diversas direções angulares pertinentes com sua distância “ d ” que satisfazem a Lei de *Bragg*, como ilustrado na Figura 30.

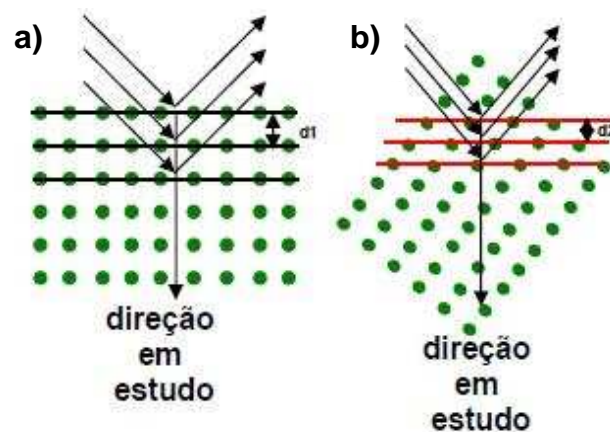


Figura 29: Esquema representando um experimento de difração de um monocristal. Note que o detector permanece fixo enquanto a amostra é rodada ³⁹.

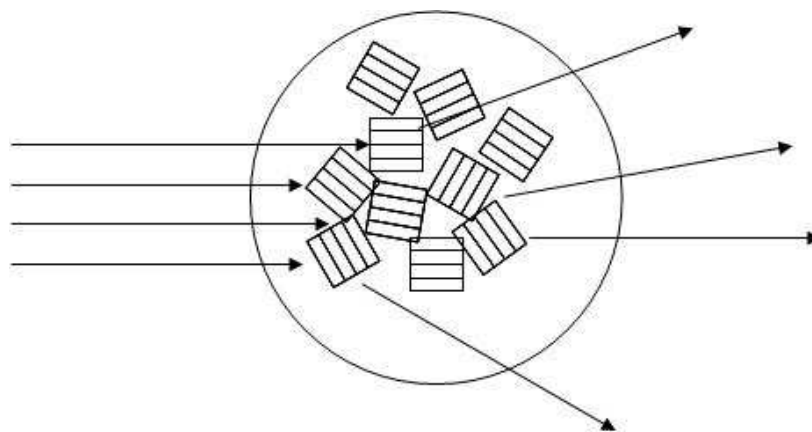


Figura 30: Esquema representando uma amostra policristalina espalhando o feixe incidente em todas as direções possíveis simultaneamente.

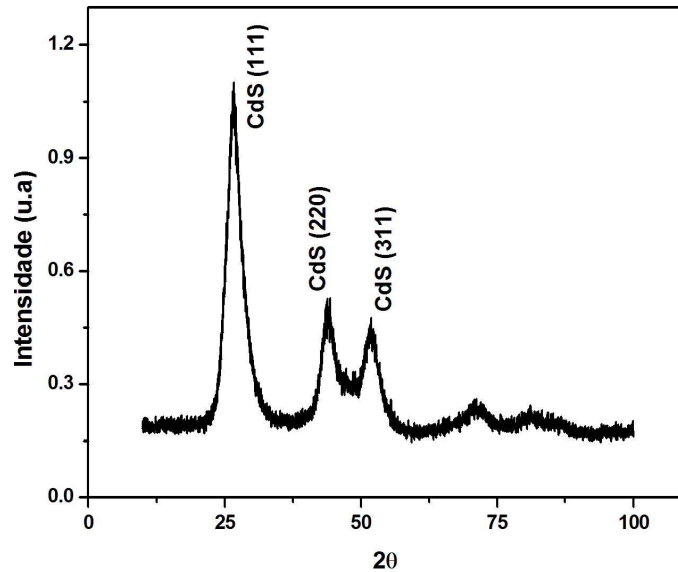


Figura 31: Exemplo de um difratograma de uma amostra policristalina de CdS.

As nossas amostras correspondem ao segundo caso.

3.6.1.3 Largura do pico e Equação de *Scherrer*

De acordo com a lei de *Bragg*, para cada distância interplanar d temos um ângulo de espalhamento θ . Porém, isso ocorre apenas se considerarmos que todos os raios incidem na amostra paralelos e, além disso, que se trata de uma radiação monocromática. Como sabemos que nenhum dos casos é verdadeiro, ou seja, raios incidem em direções levemente diferentes e a radiação possui uma faixa de valores de comprimentos de onda possíveis, que varia de acordo com a fonte dos raios-X¹³ os picos de difração sofrem um alargamento. Em um caso ideal, em que não houvessem erros instrumentais intrínsecos e, estas considerações fossem garantidas, o pico seria uma função do tipo delta de Dirac. Outro fator que acarreta no alargamento dos picos é o tamanho dos cristais, isto porque a equação da intensidade de um feixe difratado possui uma forte dependência com o número de células unitárias presentes⁴⁰. Ou seja, ela está ligada com o tamanho do cristal que espalhou o feixe. Este fenômeno pode ser usado para estimar o tamanho médio dos cristais presentes na amostra. A partir da equação de intensidade do feixe espalhado, podemos associar a largura à meia altura do pico (*Full Width at Half Maximum* – FWHM) com o tamanho da partícula que o espalhou. Esta relação é conhecida como equação de *Scherrer*.

$$\beta = \frac{c\lambda}{\varepsilon \cos \theta} \quad [3.6]$$

Onde β é a FWHM em radianos do pico em questão, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, ε é o tamanho médio do cristal na direção correspondente ao dado pico de *Bragg* e c é uma constante adimensional que depende do material estudado e das condições de medida. No nosso caso, usamos $c = 0,9$ ^{41, 42}. Convertendo β em graus, podemos reescrever a equação de *Scherrer* em termos já do tamanho médio:

$$\varepsilon = \frac{7,94 \times 10^{-9} \text{ m}}{\beta' \cos \theta} \quad [3.7]$$

onde usamos que $\lambda = 1,54 \times 10^{-10}$ m e β' é a FWHM em graus.

3.6.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica é uma técnica de suma importância para a observação de materiais com tamanhos da ordem ou menores que o comprimento de onda da luz visível (aproximadamente entre 380 nm e 780 nm). Isto se deve pelo fato de ser inviável o uso de microscópio óptico devido ao fenômeno de difração que se torna crítico nesta faixa de tamanhos. O funcionamento básico de um microscópio eletrônico consiste em incidir na amostra um feixe de elétrons de alta energia e na coleta do feixe espalhado. Como veremos a seguir o feixe de elétrons incidentes interage de diversas maneiras com a amostra e, dependendo da sua energia e da espessura da amostra, ele pode até mesmo atravessar o material. A microscopia eletrônica de varredura – *Scanning Electron Microscopy* (SEM) – trabalha em faixas de energia em torno de 1 keV a 50 keV e detecta os elétrons espalhados pela amostra. Já a microscopia eletrônica de transmissão – *Transmission Electron Microscopy* (TEM) – trabalha com os elétrons que atravessam o material e, por isto, necessita de energias bem maiores que no caso da SEM (tipicamente maiores que 100 keV), e também se deve trabalhar com amostras bem finas para conseguir um sinal apreciável. Antes de detalhar melhor o funcionamento da TEM, de descrever como as imagens são formadas e apresentar os principais componentes do

aparelho, precisamos entender melhor como, de fato, o feixe de elétrons interage com o material.

3.6.2.1 Interação do feixe de elétrons com a matéria

Os elétrons de alta energia atingem a amostra e interagem com a mesma através de diversos processos. Em um destes processos, os elétrons são espalhados elasticamente, ou seja, sem perda de energia. Estes elétrons, portanto, possuem energias bem altas (da ordem do feixe incidente) e são chamados elétrons retroespalhados. Em outro processo, eles espalham diversas vezes no material inelasticamente, ou seja, perdendo energia, antes de saírem do chamado “volume de interação”. O volume de interação, como vemos na Figura 32, apresenta o formato de uma gota e determina aproximadamente a região de interação total do feixe com a amostra, levando em conta todos os processos. Outro fenômeno que ocorre é a ionização de camadas internas do material devido ao choque de elétrons de altas energias. Esta ionização gera elétrons emitidos inelasticamente, chamados elétrons secundários, e emissão de raios-X característicos de forma semelhante ao que ocorre em um tubo de raios-X, discutido anteriormente. Como já foi dito, dependendo da sua energia e da espessura da amostra, alguns elétrons ainda conseguem atravessar a amostra.

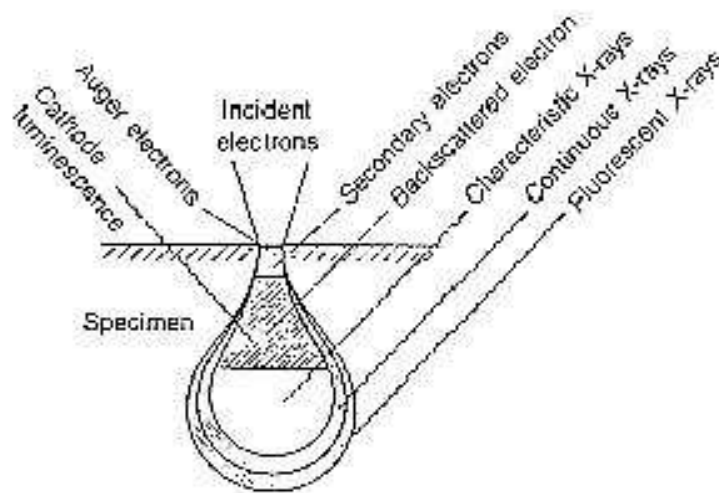


Figura 32: Esquema da interação do feixe com a amostra. O desenho mostra a origem espacial do tipo de espalhamento gerado ⁴³.

3.6.2.2 Componentes, formação de imagens e SAD

Na TEM, trabalhamos com este último caso, mas, podemos fazer também, análises químicas através da detecção dos raios-X característicos (Espectroscopia por energia dispersiva – EDS ou EDX) e do padrão de difração de área selecionada (SAD). Um esquema resumido das principais componentes de um microscópio de transmissão está ilustrado na Figura 33.

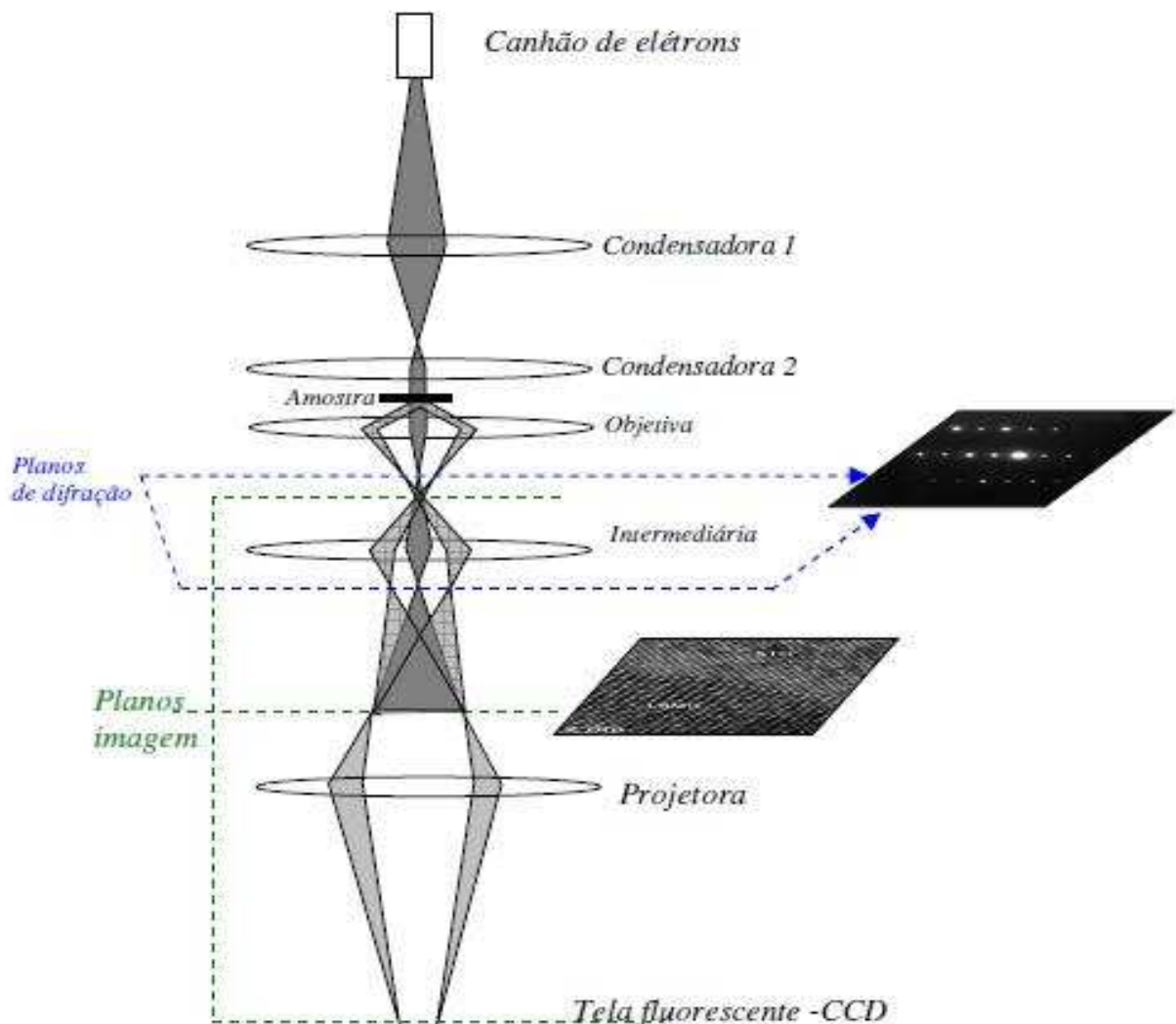


Figura 33: Componentes básicos e diagrama de raios de um microscópio eletrônico de transmissão.

Primeiramente os elétrons são acelerados no canhão (que pode ser termoiônico ou de emissão de campo) por tensões tipicamente maiores que 100 keV e direcionados à amostra. O feixe passa então pelo sistema, ou conjunto, condensador que consiste em duas lentes eletromagnéticas, C_1 e C_2 , que têm como

objetivo final, tornar o feixe paralelo. A primeira lente controla o tamanho da sonda, ou *spot size*, enquanto a segunda controla a intensidade da mesma. O feixe enfim atinge a amostra e após ser espalhado e transmitido, chega à objetiva. A objetiva é uma parte crucial do microscópio, que tem a função de reorganizar os raios difratados e transmitidos pela amostra para formar o padrão de difração e a imagem (que serão também acelerados pelas bobinas projetoras) em seus respectivos planos de formação. Como já foi mencionado, as projetoras (compostas pelas lentes intermediárias e da projetora propriamente dita) serão responsáveis por projetar a imagem na CCD ou na tela fluorescente.

A seguir, na Figura 34, mostramos como a imagem e o padrão de difração são formados. Os raios chegam paralelos uns aos outros, incidem na amostra e são transmitidos e difratados pela rede cristalina da amostra, obedecendo à mesma Lei de *Bragg* para difração de raios-X (equação 3.5). Para elétrons acelerados por uma tensão de 100 keV, este comprimento de onda vale 0,037 Å. Na figura, os raios difratados e transmitidos estão representados pelas linhas tracejada e sólida respectivamente.

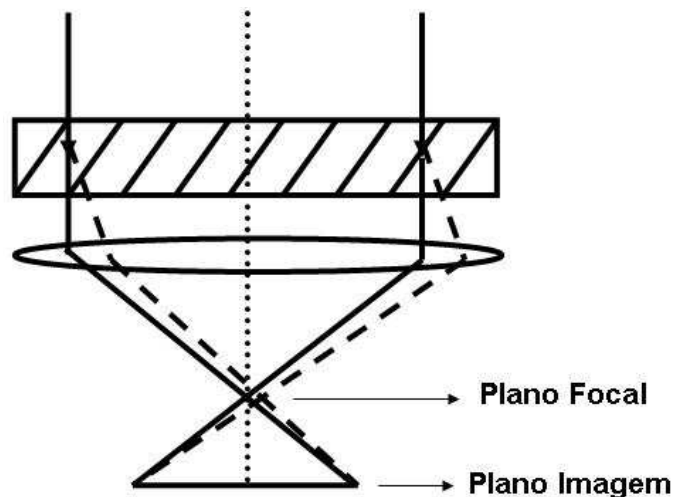


Figura 34: Esquema representando os raios incidentes, difratados (tracejado) e transmitidos (sólido), formando o padrão de difração e a imagem.

Vemos, portanto, que os raios transmitidos seguem sua rota inicial (paralela) após incidir na amostra e, assim, depois de convergidos pela objetiva, passam pelo foco da lente e finalmente atingem o plano imagem. Na figura vemos que os dois raios difratados são espalhados com mesmo ângulo e se cruzam no mesmo plano onde os raios transmitidos se cruzaram, porém, em um ponto diferente do foco. Este

plano é chamado plano focal ou *back focal plane*, e nele os raios difratados pelos mesmos ângulos de *Bragg*, e, logo, correspondendo às mesmas distâncias interplanares de uma determinada família de planos, se encontrarão em um mesmo ponto. Logo, no plano focal se forma um padrão de difração. Como vemos, todos os raios originados do mesmo ponto da amostra seguem suas trajetórias e coincidem no plano imagem. Assim, podemos explorar tanto a imagem formada no plano imagem quanto o padrão de difração formado no plano focal.

3.6.2.3 EDS

Como já vimos, ao interagirem, os elétrons acelerados podem ionizar camadas internas dos átomos da amostra e levar ao preenchimento da mesma por elétrons de uma camada mais externa, levando à emissão de um fóton de raios-X. Assim, posicionando apropriadamente um detector de raios-X é possível identificar quais elementos químicos compõem a amostra identificando as energias características dos fótons detectados. Esta identificação é feita por um software que contém uma base de dados que apresenta quais elementos podem gerar aquele espectro. Um exemplo deste tipo de espectro, onde já foram indexados quais elementos o geraram, segue na Figura 35. Além de identificar a composição química da amostra, com o espectro de EDS é possível, também, determinar a estequiometria da amostra. A base para cálculos quantitativos destas medidas foram dadas por Castaing⁴⁴ em sua tese de doutorado em 1951. Castaing propôs um cálculo bem simples que comparava a intensidade de raios-X medida devido a uma quantidade x de um determinado elemento com a intensidade de raios-X de uma quantidade bem definida do mesmo elemento. Segundo ele, a razão das duas composições seria diretamente proporcional à razão das intensidades medidas, e a constante de proporcionalidade estaria ligada a três fatores: número atômico do elemento, absorção e fluorescência de raios-X dentro da amostra. Mais tarde, em 1975, Cliff e Lorimer⁴⁵ mostraram uma outra maneira de quantificar os espectros de EDS usando uma simplificação do método de Castaing. Primeiro devemos assumir que a amostra – que deve ser fina – é na verdade fina o suficiente para que possamos ignorar a interferência dos fenômenos de absorção de fluorescência de raios-X. A técnica consiste em comparar as razões das intensidades dos diversos elementos presentes na amostra – no caso da Figura 35 Zn e O – com as razões

das concentrações, em peso (.wt%), dos elementos na amostra. Segundo Cliff e Lorimer, estas razões também são diretamente proporcionais, porém, agora, a constante de proporcionalidade varia de acordo com fatores instrumentais e depende unicamente do número atômico dos elementos estudados.

Esta análise, porém, não foi realizada no nosso trabalho. A técnica de EDS foi usada apenas para identificar os elementos químicos presentes nos cristais que decoram os MWCNT. A estequiometria foi obtida usando SAD. Vale ressaltar que qualquer análise quantitativa da amostra produzida com sulfeto de cobre teria um problema adicional que advém da presença do elemento cobre no porta amostra utilizado que interfere no espectro de uma maneira não trivial.

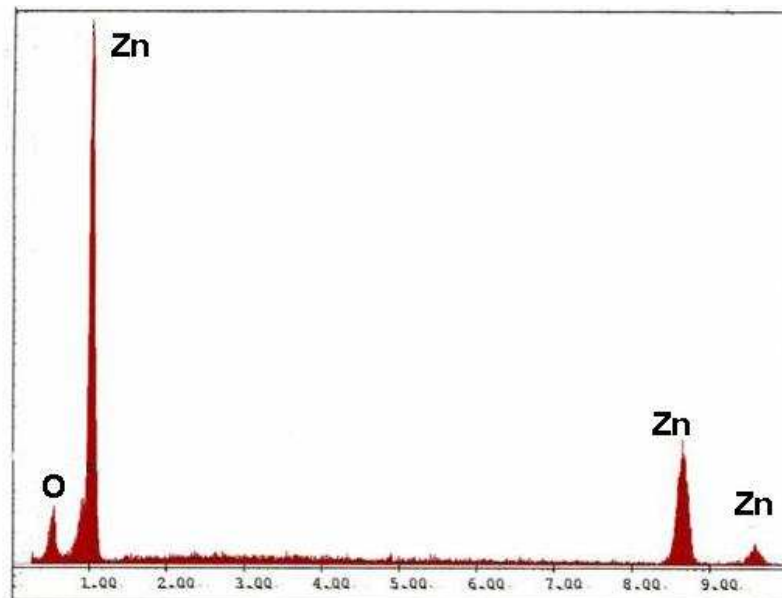


Figura 35: Exemplo de espectro por energia dispersiva (EDS) de uma amostra que contém Zn e O. Seria necessário realizar um cálculo quantitativo como descrito para determinar se a amostra é, por exemplo, ZnO.⁴⁶

3.6.3 Absorção Óptica (UV-Vis)

O espectro de absorção óptica é muito usado para se ter informações a respeito do *band gap* do material. No caso de filmes nanocristalinos como neste trabalho, esta informação se torna mais importante devido a possíveis mudanças no valor desta energia devido a efeitos de quantização de tamanho.³⁶ Um espectrômetro, porém, não é capaz de medir a luz absorvida pelo material. Ele mede a radiação transmitida ou refletida. Assim, quando dizemos “medir o espectro de absorção”, na verdade estamos nos referindo a uma manipulação matemática que

transforma o espectro de transmissão, por exemplo, em espectro de absorção, com o auxílio da chamada absorbância, A , que é definida em termos da radiação incidente e transmitida através da relação:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad [3.8]$$

onde I_0 representa a intensidade do feixe incidente, e I , a intensidade do feixe transmitido. Podemos definir a transmissão, T , como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad [3.9]$$

Assim, em uma medida de transmissão, podemos obter a absorbância através das equações 3.8 e 3.9. Estas relações funcionam muito bem quando não há nenhum tipo de reflexão, seja especular ou difusa. No caso de filmes, porém, normalmente a reflexão é bem elevada, principalmente para materiais com constante dielétrica alta, e, por isto, se quisermos uma informação quantitativa mais precisa, precisamos corrigir o valor da transmissão e, para tal, realizar uma medida de reflexão também. O valor da transmissão corrigida pela medida de reflexão, T_{cor} , normalmente usada é:

$$T_{cor} = \frac{T}{1-R} \quad [3.10]$$

onde T e R são a transmissão e a reflexão medidas, respectivamente. Podemos usar outras correções para levar em conta, por exemplo, a quantidade de luz espalhada pelo filme caso ele não seja muito transparente. No nosso trabalho, porém, realizamos apenas a medida de transmissão e realizamos a partir da medida, um estudo preliminar das propriedades ópticas dos filmes produzidos segundo o método descrito na seção 5 deste capítulo.

Já vimos como obter a absorbância através da transmissão, mas e o coeficiente de absorção? O coeficiente de absorção pode ser calculado através da lei de *Beer-Lambert*:

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad [3.11]$$

onde t é a espessura do filme. De posse do coeficiente de absorção, podemos, enfim, calcular o valor do *gap* do material, E_g , através da relação:

$$(\alpha hv)^n = C(hv - E_g) \quad [3.12]$$

onde $n = 2$ para uma transmissão direta e 0,5 para uma indireta, C é uma constante, e hv é a energia de um fóton. A fórmula 3.12 é derivada baseada na densidade de estados na banda de valência e na banda de condução.³⁶ Um gráfico de $(\alpha hv)^n \times hv$ deve, portanto, nos dar uma linha reta que, se extrapolada para o valor zero de $(\alpha hv)^n$, nos fornece o valor E_g .

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo, apresentaremos os resultados obtidos a partir das duas rotas de síntese do material decorado com CdS e da única amostra decorada com sulfeto de cobre. Ainda, mostraremos resultados preliminares usando os filmes produzidos pelo processo de filtração já descrito. Mostraremos que os resultados obtidos com a rota S não foram reprodutíveis nem satisfatórios, e os compararemos a dados antecessores a este trabalho. Assim, estudamos mais detalhadamente o método de produção A, com o qual atingimos um alto nível de reprodutividade e pudemos otimizar o processo dentro dos parâmetros variados. Discutiremos todas as informações obtidas direta ou indiretamente através das técnicas de caracterização mencionadas no capítulo anterior.

4.1 Amostras Rota S

4.1.1 Resultados Anteriores x Resultados Novos

Em um estudo anterior, já estudávamos esta metodologia para obter NTC decorados com CdS e obtivemos resultados muito promissores com algumas amostras, como mostrada na Figura 36 e na Figura 37, e por isto resolvemos insistir neste processo ao fazer este trabalho.

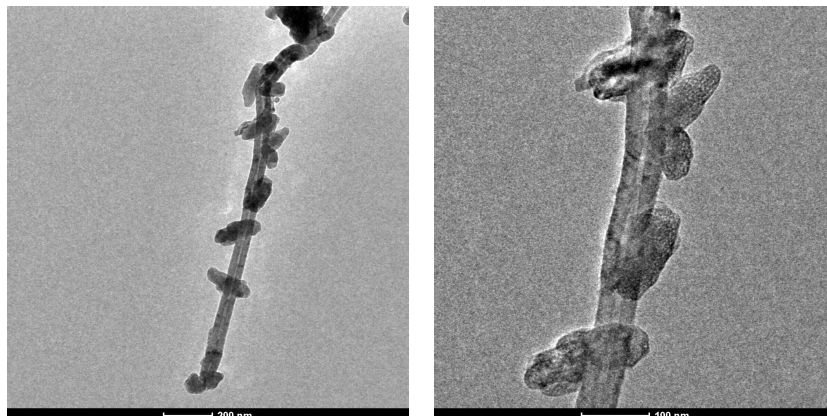


Figura 36: Imagens anteriores nossas de TEM de NTC decorados com CdS.

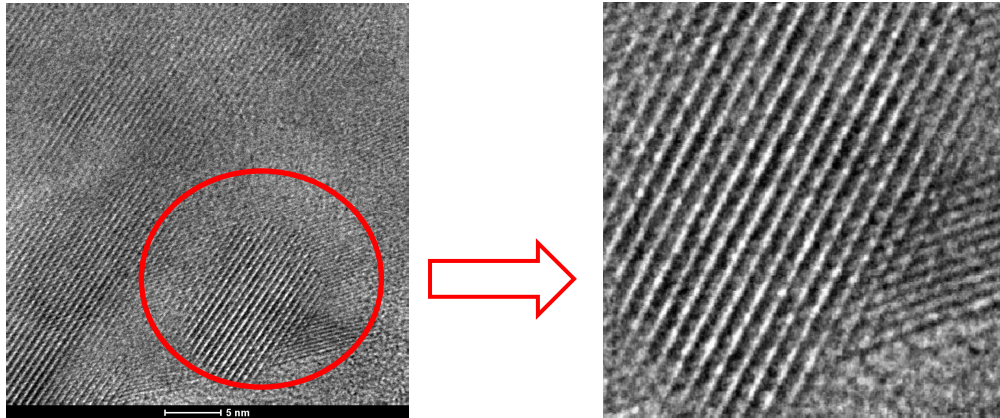


Figura 37: Imagens de TEM de NTC decorados com CdS com detalhe dos planos atômicos do CdS e das paredes do NTC ⁴⁷.

Como pode ser observado pelas imagens, este parecia um bom processo. Os NTC usados nestas amostras são também do tipo *multi-walled*, e foram fornecidos pelo laboratório de Nanomateriais da UFMG. Neste trabalho, entretanto, como já foi mencionado no capítulo 2, trabalhamos com NTC *multi-walled* fornecidos pela *Nanocyl*.

Ao repetirmos o processo com os novos NTC (fornecidos pela *Nanocyl*), porém, nós enfrentamos diversos problemas, desde a sua funcionalização, dispersão e, finalmente, decoração. Na verdade, não conseguimos, com nenhuma das amostras citadas na Tabela 1, decorar os NTC. O que observamos foram grandes novelos feitos pelos tubos o que indica baixa dispersão em água e, conseqüentemente, que o processo de funcionalização não fora muito eficiente. Observamos ainda, alguns cristais de CdS formados aleatoriamente no volume de água, e outros poucos que parecem estarem ligados nas paredes dos tubos, mas nada muito conclusivo, de forma que, efetivamente, não ocorreu a decoração.

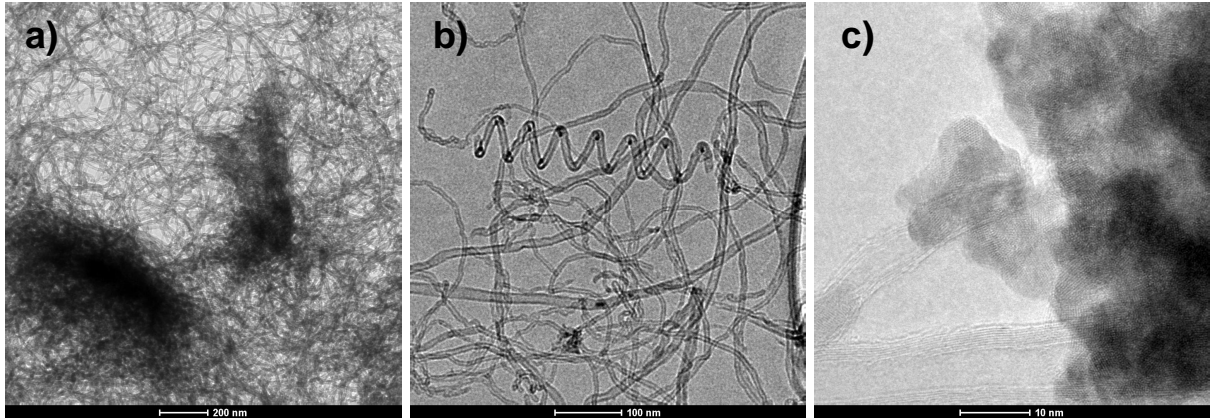


Figura 38: Imagens de TEM das amostras **a)** S.B.S mostrando os novelos de NTC; **b)** S.N.S mostrando que nenhum cristal de CdS decorou as paredes dos NTC mesmo quando estes estão mais dispersos; e **c)** S.N.S_2 mostrando um aglomerado de partículas de CdS que podem estar ligados às paredes dos NTC.

Como os resultados não renderam o esperado, não fizemos outro estudo fora as imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Todas as imagens de TEM desta e das demais amostras que ainda serão apresentadas neste capítulo foram feitas em um microscópio Quanta 200 – FEG-FEI do Centro de Microscopia Eletrônica da UFMG. Já os difratogramas foram realizados em um difratômetro de pó Rigaku do Laboratório de Cristalografia da UFMG.

4.2 Amostras Rota A

4.2.1 A.B.F_180/18

A primeira amostra feita através deste processo foi a A.B.F_180/18 e foi idealizada baseada na literatura.¹⁹ Todo o estudo posterior teve esta primeira amostra como referência, e, ao pesquisar a influência de uma determinada variável no processo, variamo-la mantendo todas as outras, referentes, portanto, a esta primeira amostra, constantes. A Figura 39 mostra o perfil da amostra em geral e nos dá uma primeira noção de como as partículas de CdS estão interagindo com os NTC.

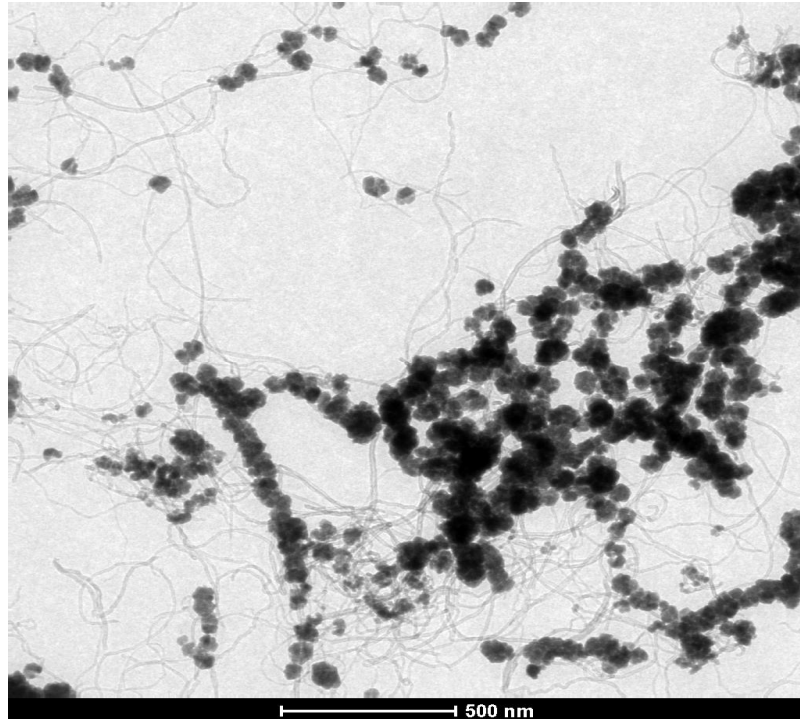


Figura 39: Imagem de TEM da amostra A.B.F. Note que ela não é homogênea e muitos tubos não foram decorados.

A decoração parece ocorrer, mas não de forma homogênea, uma vez que alguns tubos não interagem com nenhuma partícula de CdS. Outra observação pertinente é que os cristais semicondutores parecem formar aglomerados, indicando que, provavelmente, apenas alguns mais próximos das paredes dos NTC interagem diretamente com os mesmos. Assim, parece que alguns primeiros cristais se formam nas paredes e, posteriormente, dois fenômenos poderiam ocorrer: cristais formados no volume se ligam através de forças de *Van der Waals* aos cristais que se encontram ligados as NTC, formando aglomerados; cristais se formam já ligados, também por forças de *Van der Waals*, aos cristais que decoram as paredes dos tubos. A Figura 40 deixa mais claro este processo de aglomeração dos cristais de CdS em torno e ao longo do tubo.

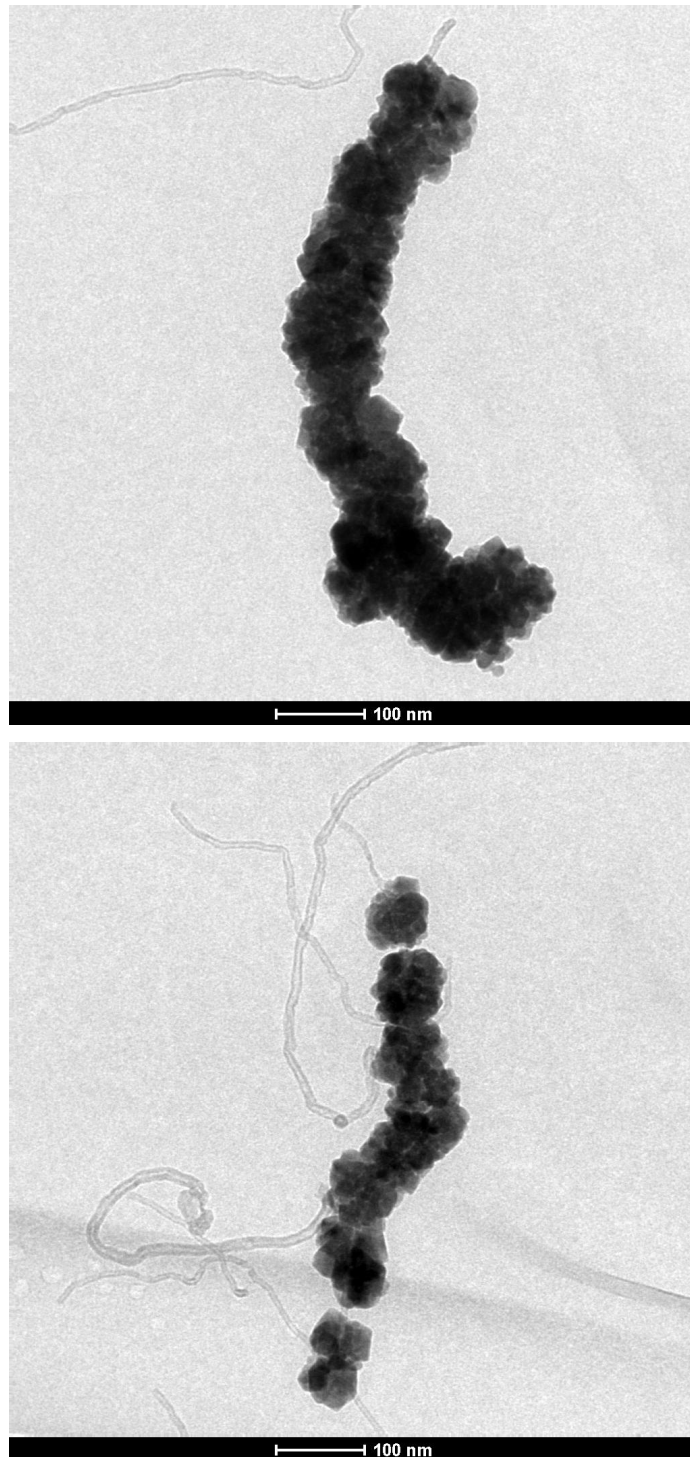


Figura 40: Imagens de TEM de A.B.F_180/18, evidenciando os aglomerados de CdS ao longo e em torno do tubo.

O difratograma de pó da amostra foi comparado com o difratograma de CdS na sua fase blenda de zinco e wurtzita, retirados da base de dados *Inorganic Crystal Structure Database*, de forma a determinar em qual fase nosso material se encontra e, até mesmo, se havia uma mistura destas fases. Os difratogramas ilustrados na Figura 41 indicam que nosso material possui, *a priori*, apenas a estrutura de blenda

de zinco e, usando a equação de *Scherrer* (equação 3.6) calculamos, também, o tamanho médio dos cristais.

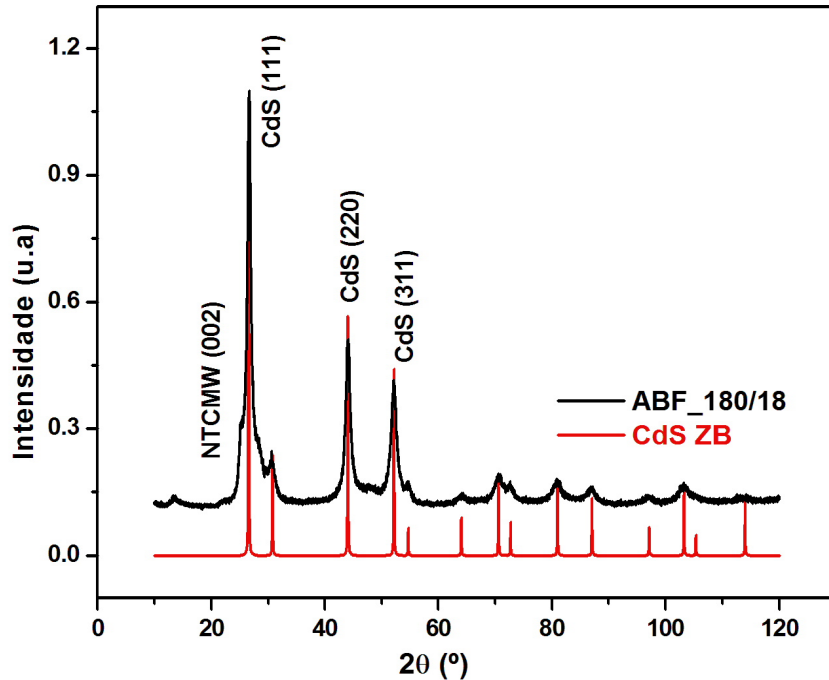


Figura 41: Difractogramas de pó da amostra A.B.F._180/18 e CdS com estrutura blenda de zinco (ZB), identificando as orientações correspondentes aos três picos mais intensos do CdS e o pico devido à separação das paredes do MWCNT. Note que o primeiro pico do CdS, correspondente ao plano (111), está superposto ao pico do MWCNT (002).

Para calcular o tamanho médio dos cristais, usamos o software Origin 6.0 e ajustamos a curva de difração de duas maneiras, baseadas na discussão a respeito do alargamento de um pico de difração e o uso da equação de *Scherrer* feitas no capítulo anterior. Escolhemos o segundo e terceiro picos mais intensos do difratograma para realizar o ajuste uma vez que o primeiro mais intenso está superposto ao pico do NTC (que ocorre devido à distância entre suas paredes).

O ajuste propriamente dito consiste em ajustar a curva usando um perfil Gaussiano e depois, usando um Lorentziano e, por fim, tirando a média. Não é a maneira mais criteriosa, pois não leva em conta os efeitos de alargamento de caráter instrumental e devido a outros fatores como foi discutido no capítulo anterior. Logo, este tratamento não determina verdadeiramente o tamanho médio dos cristais, mas fornece uma primeira estimativa que pode ser comparada com as imagens de TEM. A Figura 42 mostra este ajuste e os parâmetros finais do ajuste.

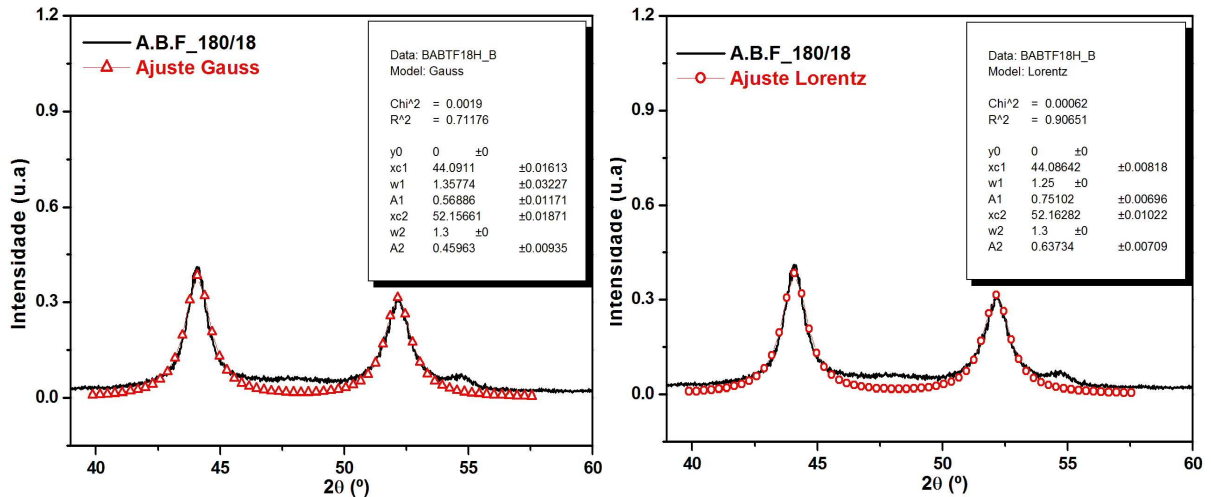


Figura 42: Ajustes de dois picos de difração da amostra A.B.F_180/18 feitos usando perfis gaussiano (esquerda) e lorentziano (direita).

Com os parâmetros finais dos ajustes montamos a Tabela 3 usando a equação 3.7 Tirando a média dos valores encontrados, obtemos $\varepsilon = (6,6 \pm 0,5)$ nm.

Tabela 3: Valores obtidos para os ajustes gaussiano e lorentziano

| | Centro (°) | Largura (°) | Tamanho ε (nm) |
|----------------|------------|-------------|----------------------------|
| Gauss | | | |
| Pico 1 | 22,05 | 1,36 | 6,3 |
| Pico 2 | 26,08 | 1,30 | 6,7 |
| Lorentz | | | |
| Pico 1 | 22,04 | 1,25 | 6,8 |
| Pico 2 | 26,08 | 1,30 | 6,7 |

A partir desta primeira amostra, resolvemos investigar o papel do tempo e da temperatura no tratamento térmico, do hidróxido de amônia e do processo de funcionalização na formação dos aglomerados e da decoração dos tubos. Os ajustes feitos por meio da equação de *Scherrer* para as demais amostras seguirão os mesmos passos da A.B.F_180/18.

4.2.2 Tempo

O primeiro parâmetro investigado foi o tempo de síntese. Fixamos a temperatura em 180°C, o volume de hidróxido de amônia em 5 ml e usamos NTC funcionalizados. Preparamos, portanto, as amostras A.B.F_180/1, A.B.F_180/2 e A.B.F_180/6. As imagens de TEM destas amostras estão ilustradas a seguir e, como podemos notar, não se diferem, *a priori*, da primeira amostra.

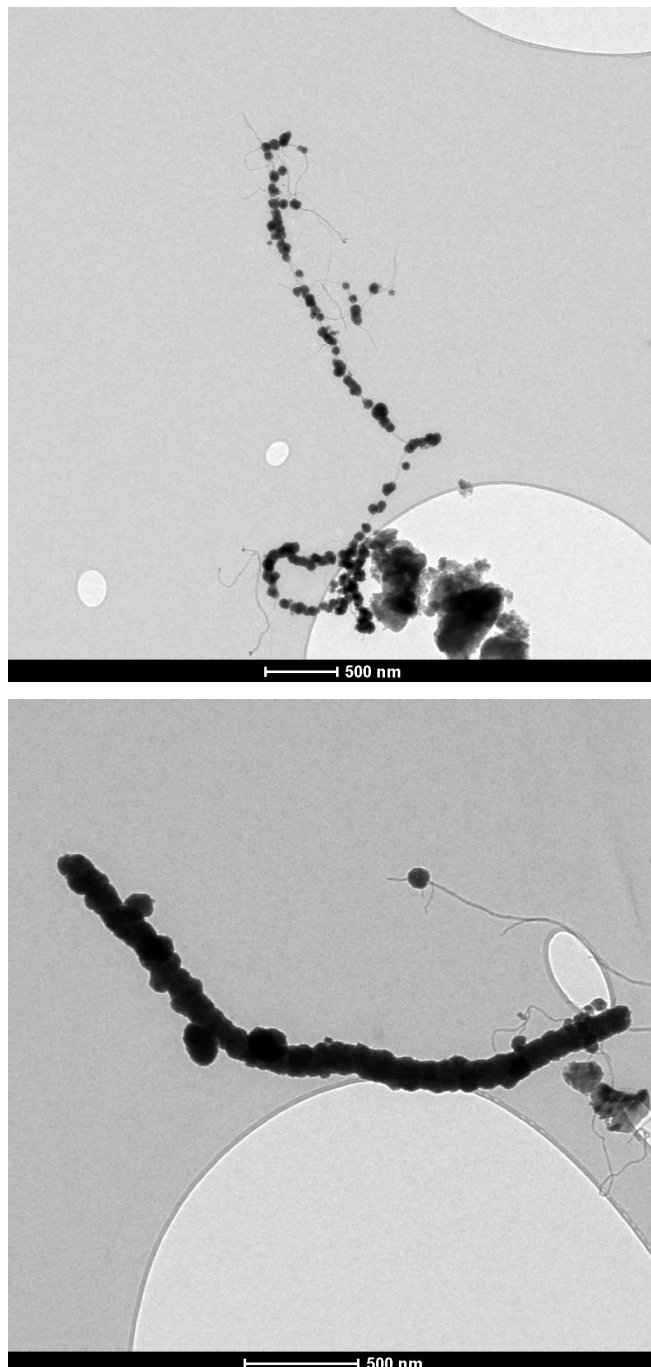


Figura 43: Imagens de TEM da amostra A.B.F_180/1.

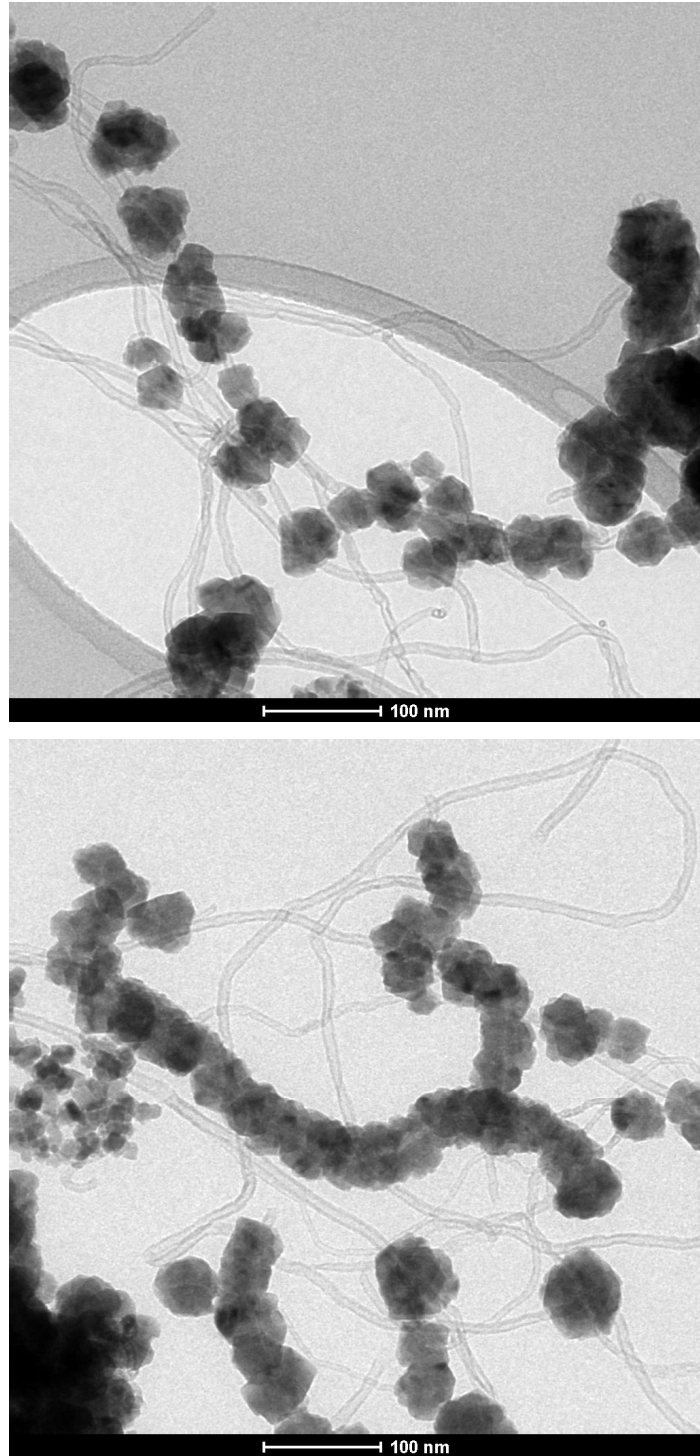


Figura 44: Imagens de TEM da amostra A.B.F_180/2.

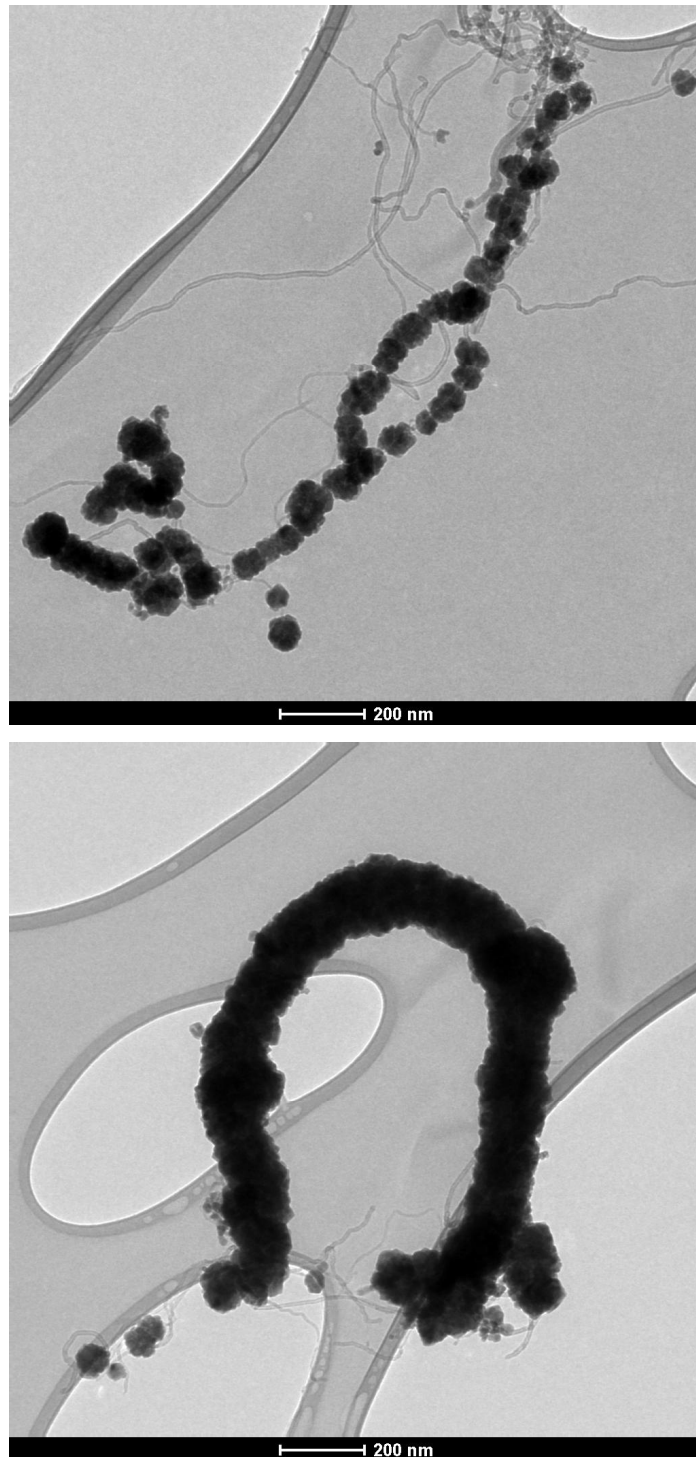


Figura 45: Imagens de TEM da amostra A.B.F_180/6.

Como podemos notar nas imagens de TEM, o perfil geral discutido na seção anterior se manteve em todas as amostras. Assim, em todas elas observamos que os cristais de CdS tendem a se aglomerar em grandes blocos que encapam os tubos (o que está bem nítido em todas as imagens acima) e que alguns NTC não interagiram com nenhuma partícula semicondutora.

A Figura 46 mostra com mais detalhe este processo de encapar os tubos por parte dos cristais de CdS.

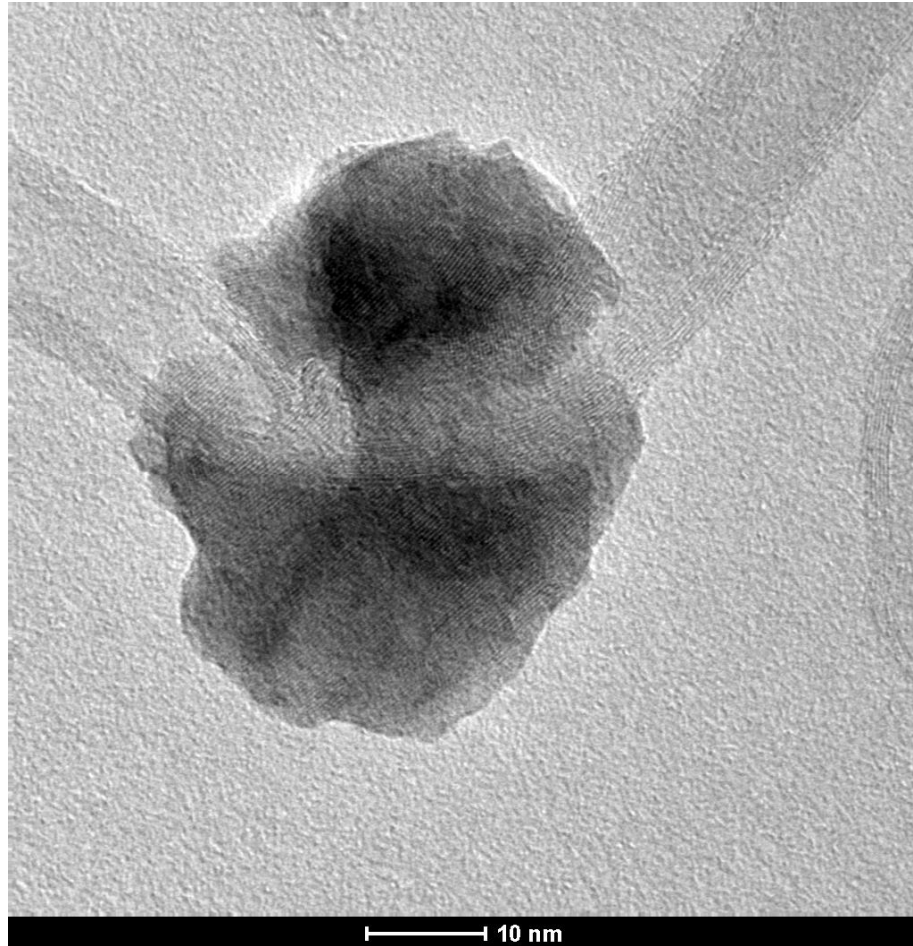


Figura 46: Imagem de TEM da amostra A.B.F_180/1 mostrando como o crescimento dos aglomerados tende a encapar os NTC.

Os cristais parecem circular, ou “abraçar” o tubo. Extrapolando este comportamento ao longo de todo o comprimento do tubo, obteríamos justamente as imagens já mostradas ao longo do capítulo, ou pelo menos, imagens bem parecidas. De fato, este crescimento aglomerado já havia sido observado por Bin Liu e Jim Yang Lee no artigo no qual a rota A foi proposta.

Em princípio, os difratogramas também não demonstram muita mudança, como mostra a Figura 47.

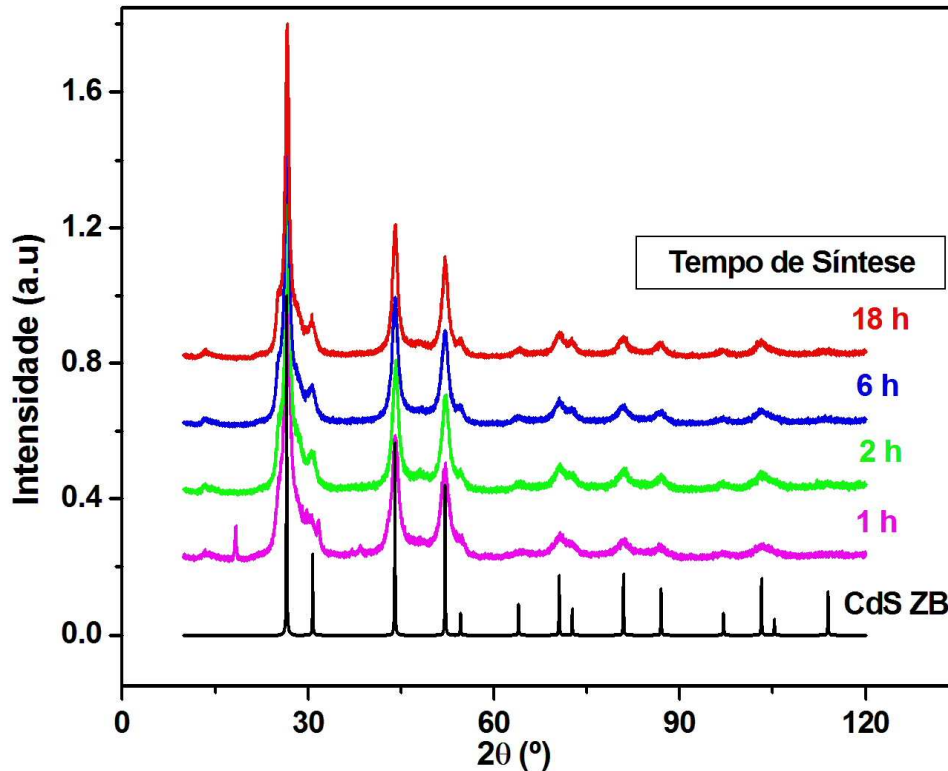


Figura 47: XRD das amostras produzidas a 180°C variando o tempo.

Novamente observamos três picos bem intensos correspondentes, como mostrado na Figura 41, aos planos (111), (220) e (311) do CdS ZB. Novamente observamos uma superposição dos picos (111) do CdS ZB e (002) do MWCNT. Vemos, porém, que aparece um pico um pouco abaixo de $2\theta = 20^\circ$, apenas no difratograma da amostra sintetizada em uma hora. Este pico nem mesmo aparece no difratograma do CdS ZB retirado da base de dados. O pico também não está associado à estrutura Wurtzita do CdS como mostra a Figura 48.

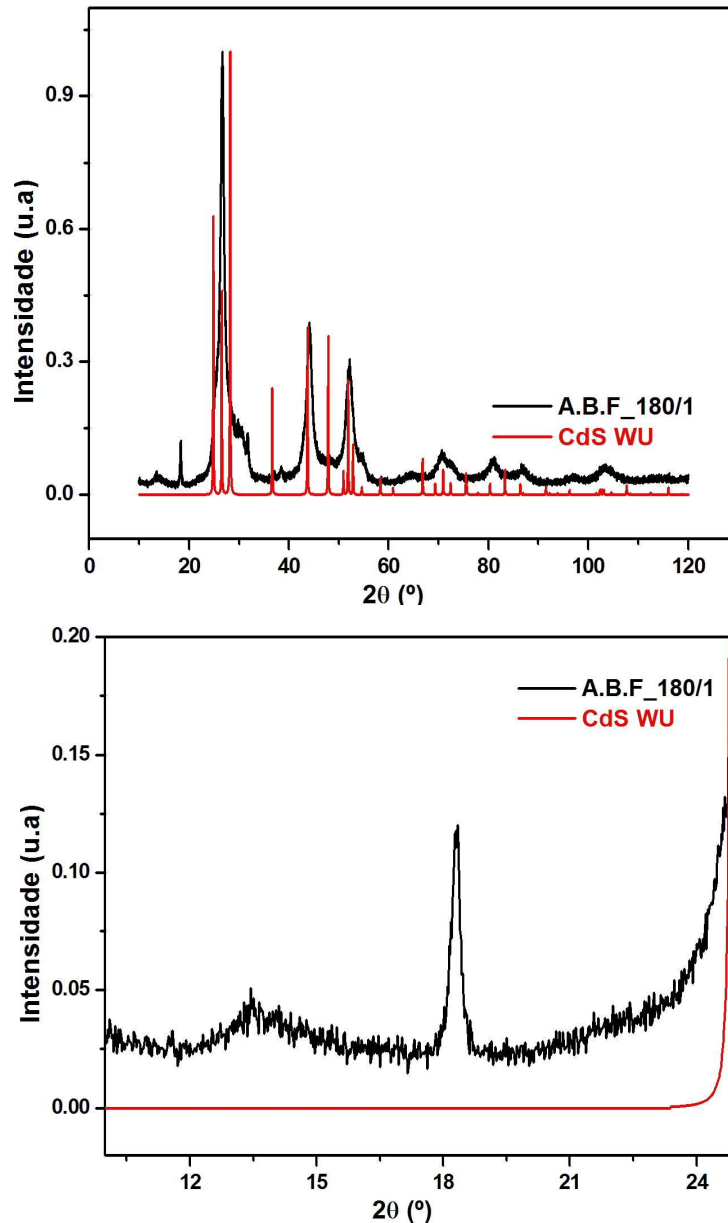


Figura 48: Padrão de difração da amostra A.B.F._180/1 comparado com o padrão da estrutura Wurtzita (WU) do CdS. Abaixo, a região onde ocorre o pico não identificado em destaque mostra que ele não está relacionado, também, a nenhum pico do CdS WU.

Concluimos que este pico, de fato, deve ser devido a outra estrutura que não o CdS. Ele pode estar, portanto, relacionado a alguma impureza que contaminou a amostra em alguma etapa do processo e que não foi removida no processo de limpeza. Porém, como ele só ocorre para a amostra com menor tempo de síntese, outra explicação seria a que a reação não se completou. Ou seja, não houve tempo suficiente para que todo o CdS se formasse, ou todo o enxofre fosse liberado pela tiouréia, ou alguma outra etapa da reação se completasse. Um subproduto pode, também, ter sido formado com os elementos que não reagiram. Se isto de fato

ocorreu, as amostras produzidas a temperaturas mais baixas devem, em princípio, apresentar este mesmo pico, já que foram todas sintetizadas em 1 hora.

Reproduzimos a estimativa do tamanho médio dos cristais feita para a primeira amostra, citada na seção anterior. A Tabela 4 mostra os valores médios finais para cada amostra.

Tabela 4: Valores do tamanho médio dos cristais para as amostras produzidas em diferentes tempos.

| Amostra | Lorentz | Lorentz | Gauss | Gauss | ε Médio (±0,5nm) |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------------|
| | 1º Pico (nm) | 2º Pico (nm) | 1º Pico (nm) | 2º Pico (nm) | |
| 18 horas | 6,8 | 6,7 | 6,3 | 6,7 | 6,6 |
| 6 horas | 7,8 | 7,6 | 8,2 | 8,2 | 7,9 |
| 2 horas | 8,3 | 8,0 | 8,2 | 8,2 | 8,2 |
| 1 hora | 7,9 | 8,1 | 8,6 | 8,0 | 8,2 |

De acordo com nossa estimativa, o tamanho médio dos cristais pouco muda nas primeiras horas da reação, mas, quando usamos tempos longos, este valor tende a diminuir. Isto pode significar que a reação é consideravelmente rápida, ou seja, a formação dos cristais, a essa temperatura (180 °C), acontece rapidamente e, por isto, tende a se estabilizar. Porém, quando muito tempo se passa, podemos estar favorecendo a formação e ligação de novos pequenos cristais às paredes dos NTC que seriam perdidos durante a lavagem, o que diminui o tamanho médio fornecido pela equação de *Scherrer*.

4.2.3 Temperatura

O segundo parâmetro estudado foi a temperatura de síntese. No nosso estudo do tempo da reação, como discutido, não houve grandes mudanças no perfil das amostras e no tamanho das partículas, logo, resolvemos, para esse novo estudo, usar o menor tempo de reação, ou seja, fixamos o tempo de todas as amostras em 1 hora e novamente usamos 5ml de hidróxido de amônia e NTC funcionalizados. Produzimos então, as amostras: A.B.F_100/1, A.B.F_120/1 e A.B.F_150/1. Novamente as imagens TEM nos revelou que as amostras diferem muito pouco em relação às outras. Desta vez, porém, pudemos medir o espectro de

energia dispersiva de uma determinada região, o que não havia sido possível antes por problemas técnicos.

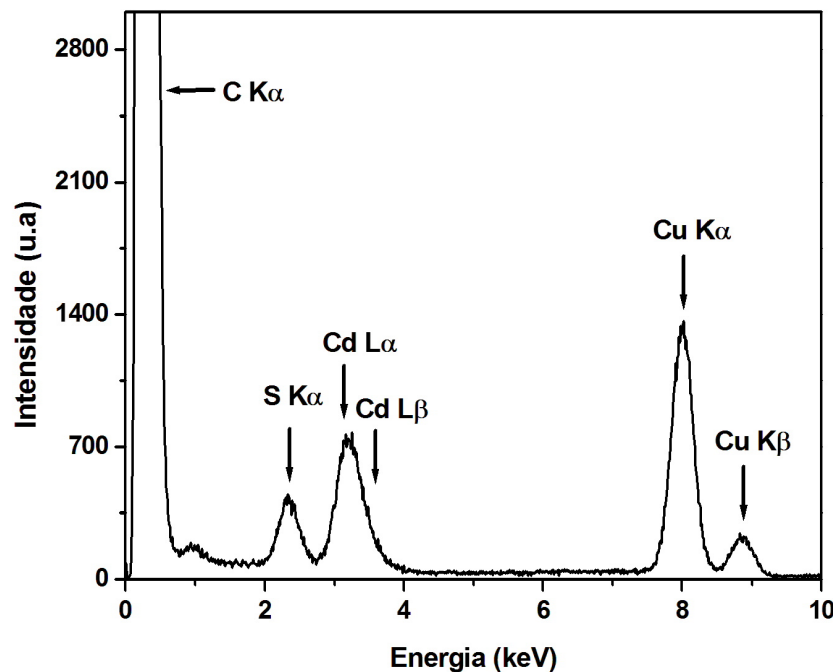
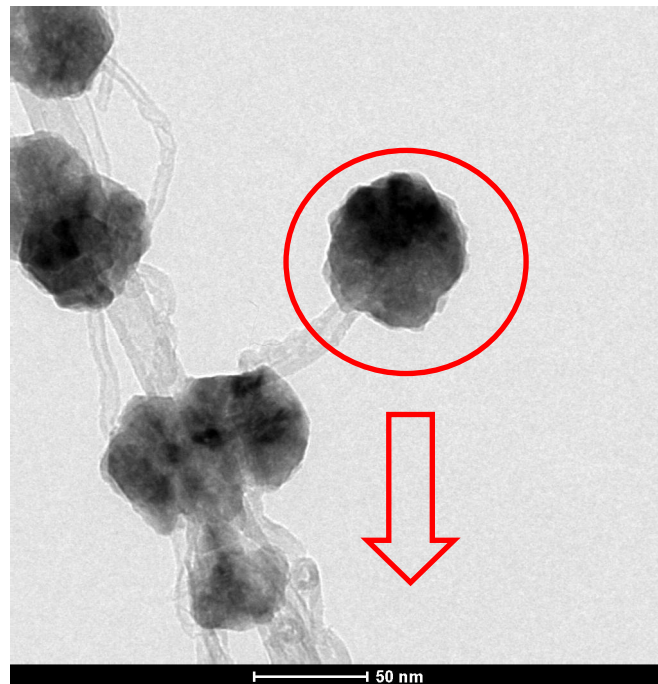


Figura 49: Imagem de TEM da amostra A.B.F_100/1 mostrando a região de onde o espectro EDS (abaixo) foi medido.

Como podemos ver, o aglomerado de partículas em evidência na imagem é composto unicamente de Cádmio (Cd) e Enxofre (S). Os demais elementos (Cobre e Carbono) que aparecem no espectro EDS são devidos aos NTC e ao porta amostra do microscópio. Como discutido anteriormente, ainda não podemos afirmar que as

partículas são de fato cristais de CdS pois não fizemos a análise pertinente no espectro mostrado. Ou seja, não extraímos nenhuma informação quantitativa referentes à proporção dos elementos. A seguir na Figura 50 vemos também uma imagem de TEM da amostra produzida a 120°C e o respectivo espectro EDS da região em destaque.

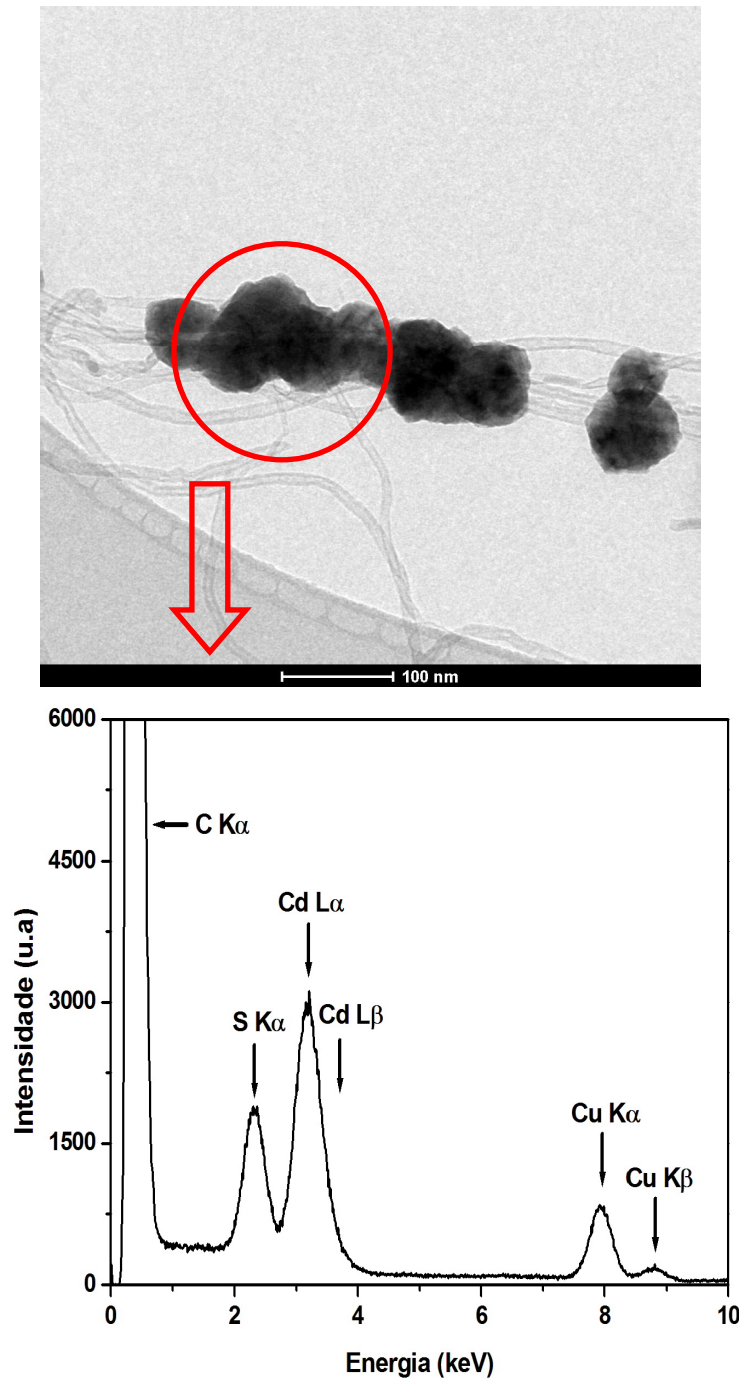


Figura 50: Imagem de TEM da amostra A.B.F_120/1 mostrando a região de onde o espectro EDS (abaixo) foi medido.

Os difratogramas destas amostras seguem ilustrados na Figura 51, e observamos que, como esperávamos, o pico um pouco abaixo de $2\theta = 20^\circ$ está presente em todas as amostras. Isto é um indício de que nossa análise, discutida na seção anterior, quanto a sua provável origem estava correta.

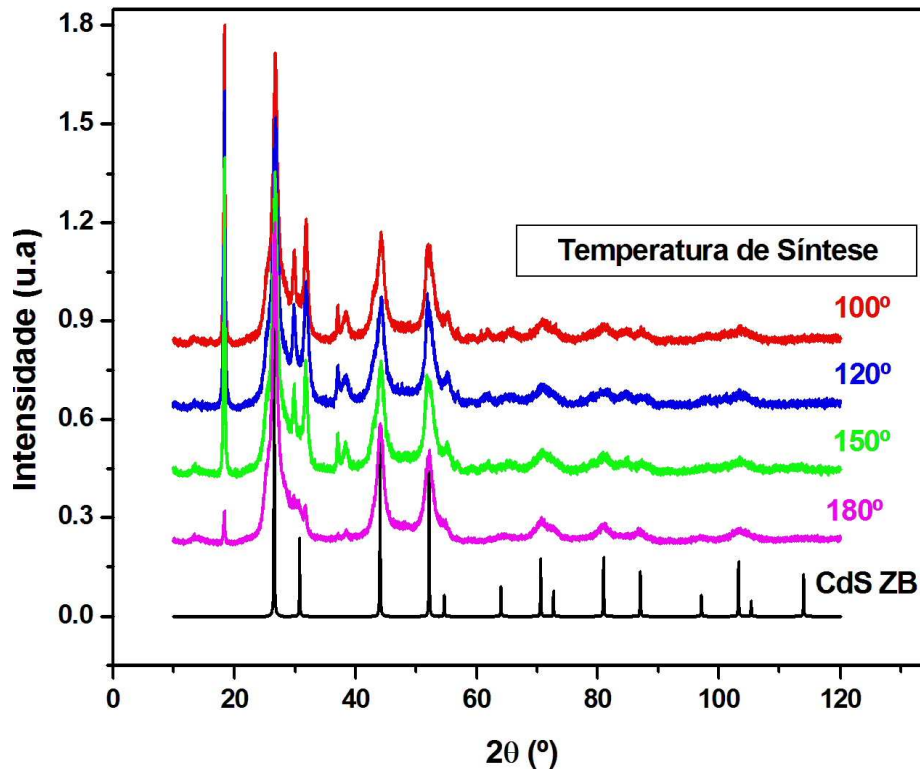


Figura 51: Padrão de XRD das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas.

Algumas possibilidades foram comparadas como o sulfato de cádmio usado na reação, hidróxido de cádmio, óxido de cádmio entre outros, mas o difratograma de nenhum destes materiais apresenta tal pico.

A partir dos difratogramas, novamente calculamos ϵ a partir da equação 3.7 e utilizando o método já descrito de ajuste de curva. Porém, além do pico um pouco abaixo de $2\theta = 20^\circ$, outros picos não identificados aparecem no difratograma e, alguns deles, aparecem superpostos aos picos usados na estimativa do tamanho médio dos cristais o que provocou alargamento dos mesmos. Como o modelo que usamos, baseado na equação de *Scherrer*, não prevê o alargamento de picos devido à superposição de outros, é necessário uma análise e cálculos muito mais criteriosos para estimar o tamanho médio dos cristais, como o método de *Rietveld*, que não foi feita no presente trabalho.

Como não realizamos nenhum experimento de análise química quantitativa que pudesse determinar qual outro material está presente na amostra, não conseguimos determinar a causa dos picos não identificados.

4.2.4 Funcionalização e Hidróxido de Amônia

Testamos, por fim, o papel da funcionalização e do hidróxido de amônia na formação dos cristais de CdS nas paredes dos NTC. Assim, fizemos as seguintes amostras, usando a A.B.F_180/1 e a A.B.F_180/18 como referências: A.B.B_180/18, A.N.B_180/18, A.N.F_180/1 e A.B.F_180/1_10ml. Esta última foi produzida exatamente nas mesmas condições da primeira amostra de referência porém, usamos o dobro de hidróxido de amônia – 10ml. Curiosamente, a primeira amostra nesta nova série, feita com nanotubo não funcionalizado, apresentou resultados bem semelhantes aos primeiros, quando usamos nanotubos funcionalizados. Porém, apesar de semelhantes, as imagens de TEM revelam uma diferença muito importante que é a presença de aglomerados de cristais de CdS que não estão ligados a nenhum NTC (Figura 52), algo inédito nas amostras produzidas pela rota A.

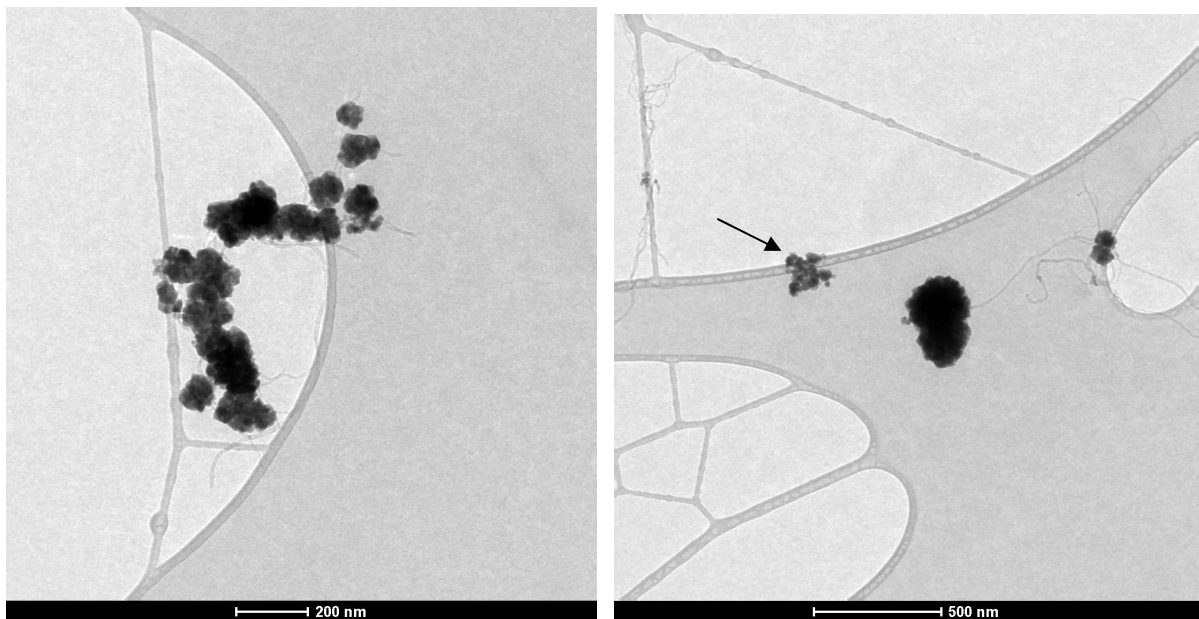


Figura 52: Imagens de TEM da amostra A.B.B_180/1. À esquerda vemos que ainda existe um tendência de encapar os tubos porém, os aglomerados estão maiores e, alguns, não estão ligados aos NTC como os indicados pela seta (direita).

O processo de funcionalização, como já foi discutido, não foi muito bem sucedido como discutido anteriormente, indicado pelo baixo grau de dispersão dos NTC em água, após o referido tratamento. Assim, usando NTC melhores funcionalizados, esperamos obter resultados melhores.

As amostras produzidas sem adição de hidróxido de amônia, usando NTC funcionalizados ou não, não deram certo, ou seja, não houve decoração em nenhum dos dois casos. Como podemos ver na Figura 53, os cristais formaram blocos com formas mais bem definidas, mas que não interagem com os tubos.

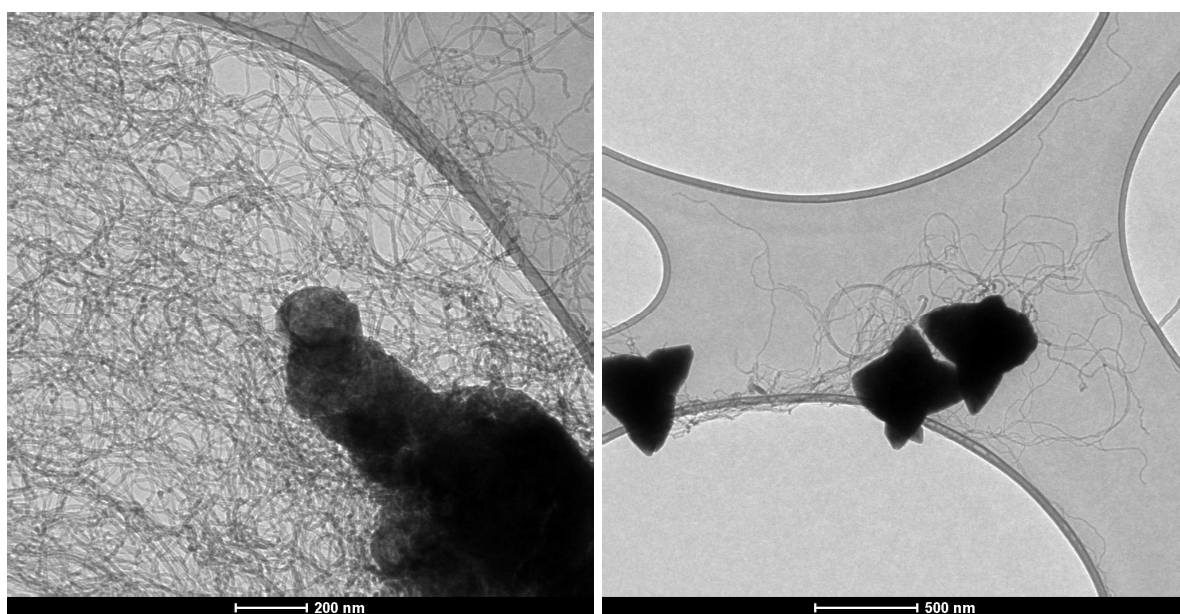


Figura 53: Imagens de TEM das amostras produzidas sem adição de hidróxido de amônia usando NTC funcionalizados (esquerda) e as *grown* (direita).

Assim, concluímos que o hidróxido de amônia de fato desempenha um papel essencial para o processo de decoração dos tubos. Resolvemos então testar se um maior volume deste reagente poderia gerar resultados melhores, e assim, produzimos a amostra A.B.F_180/1_10ml. Esta amostra foi produzida nas mesmas condições da amostra A.B.F_180/1, porém usamos o dobro do volume do agente complexante. As imagens de TEM indicam que não houve mudança significativa na decoração, mas, desta vez, além de medirmos o espectro EDS de uma determinada região, também medimos o padrão de difração da mesma de forma a comprovar de vez de que os aglomerados se tratam de fato de CdS. A discussão detalhada da análise feita do padrão gerado por SAD (difração de área selecionada) será feita na próxima seção.

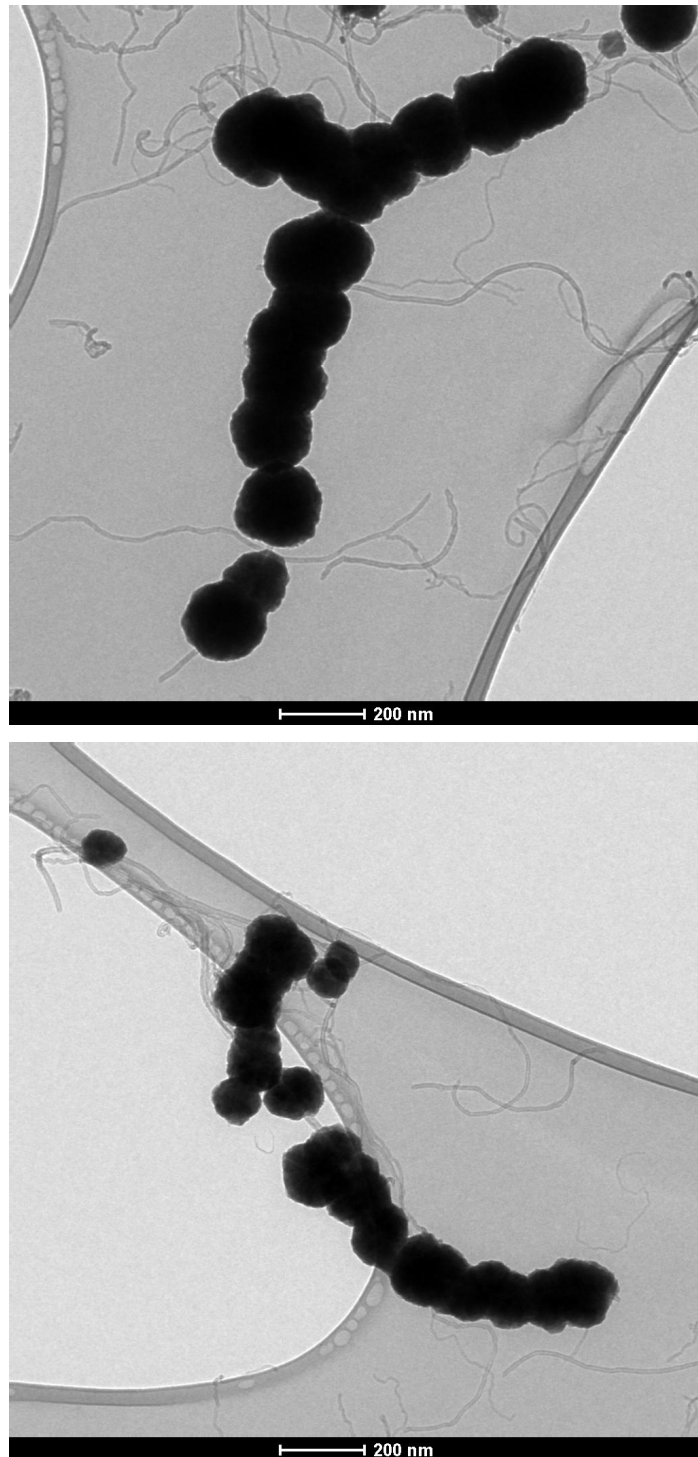


Figura 54: Imagens de TEM da amostra A.B.F_180/1_10ml.

4.2.5 SAD

Descreveremos a seguir toda a análise feita acerca do padrão de difração medido para a amostra A.B.F_180/1_10ml e que comprova que os cristais não só

são formados de cádmio e enxofre como os espectros de EDS até então já nos informaram, mas se tratam de sulfeto de cádmio – CdS.

Nós procuramos uma região da amostra livre do filme de carbono que dá sustentação mecânica aos nanotubos de forma a obtermos um padrão de difração limpo, ou seja, sem a influência amorfa deste filme e, ainda, a região deveria nos fornecer uma contagem apreciável para a contagem do espectro de EDS. A região estudada, assim como o padrão de difração e espectro EDS estão ilustrados na Figura 55.

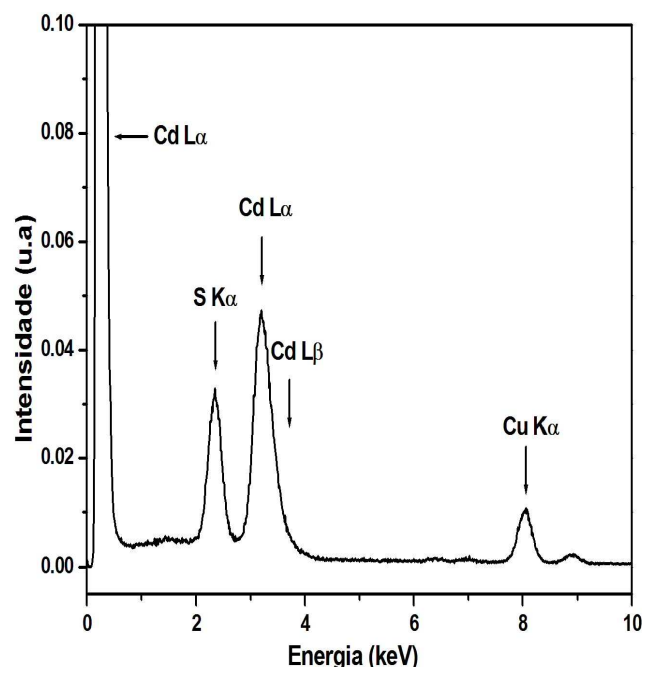
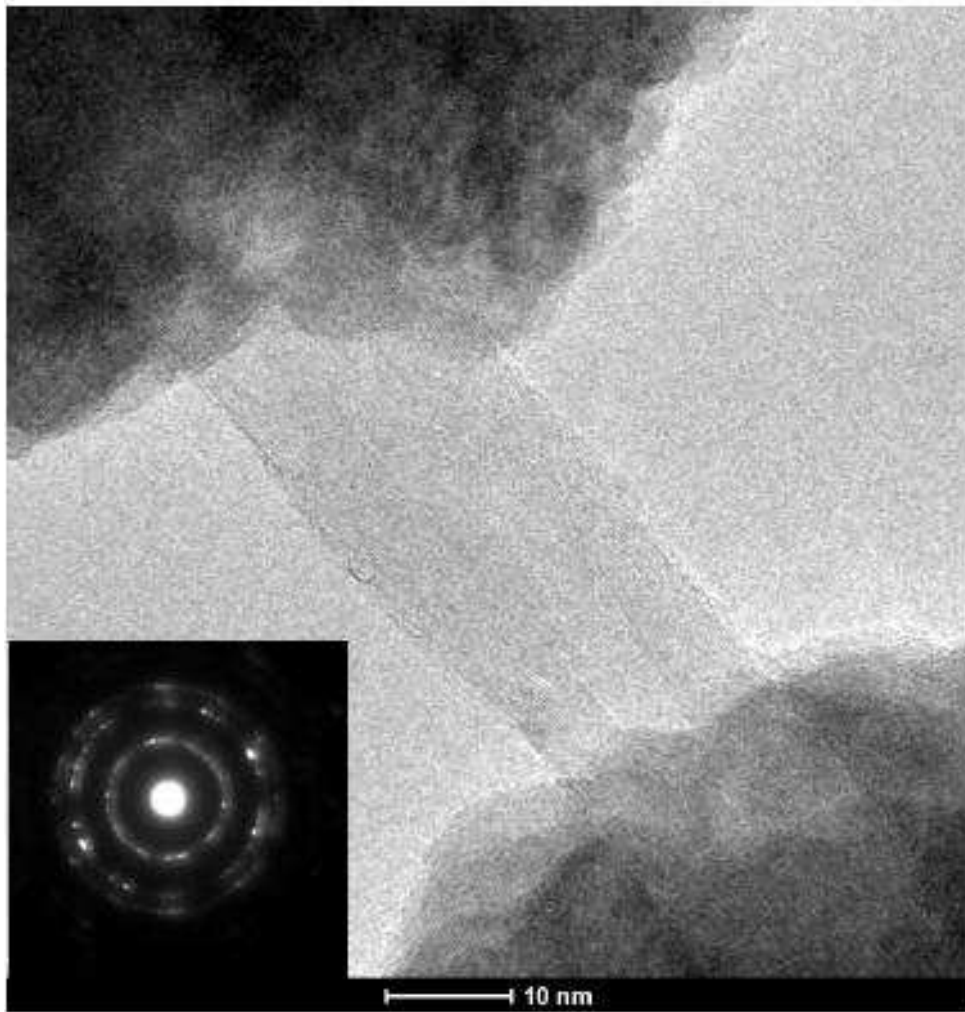


Figura 55: Imagem de TEM (acima) com o padrão de difração da região, SAD (canto inferior esquerdo, acima), e o respectivo espectro EDS (abaixo).

No padrão de difração que aparece no canto inferior esquerdo da parte de cima da Figura 55, observamos claramente anéis concêntricos formados por pontos, alguns mais intensos que outros. Esta formação é típica de um material policristalino, sendo que cada ponto corresponde a um plano atômico que satisfaz a condição de *Bragg* – já mencionada no capítulo anterior – e, como não há uma orientação preferencial, estes pontos formam anéis. Os anéis de mesmo raio correspondem assim, a uma única família de planos. Percebemos também que no anel mais interno aparece uma mancha circular, uma espécie de sombra. As distâncias dos planos cristalinos do CdS ZB foram calculadas com auxílio do programa computacional *JEMS* e do software *Mercury*. Já as medidas das distâncias nas imagens foram medidas usando o software *Image J*, sendo que a escala foi calibrada usando padrões de difração obtidos para ouro policristalino e grafite. Os resultados estão mostrados a seguir na Figura 56. Na parte superior da figura mostramos as distâncias medidas e na parte inferior mostramos os planos cristalinos correspondentes, referentes aos dados existentes para o CdS ZB.

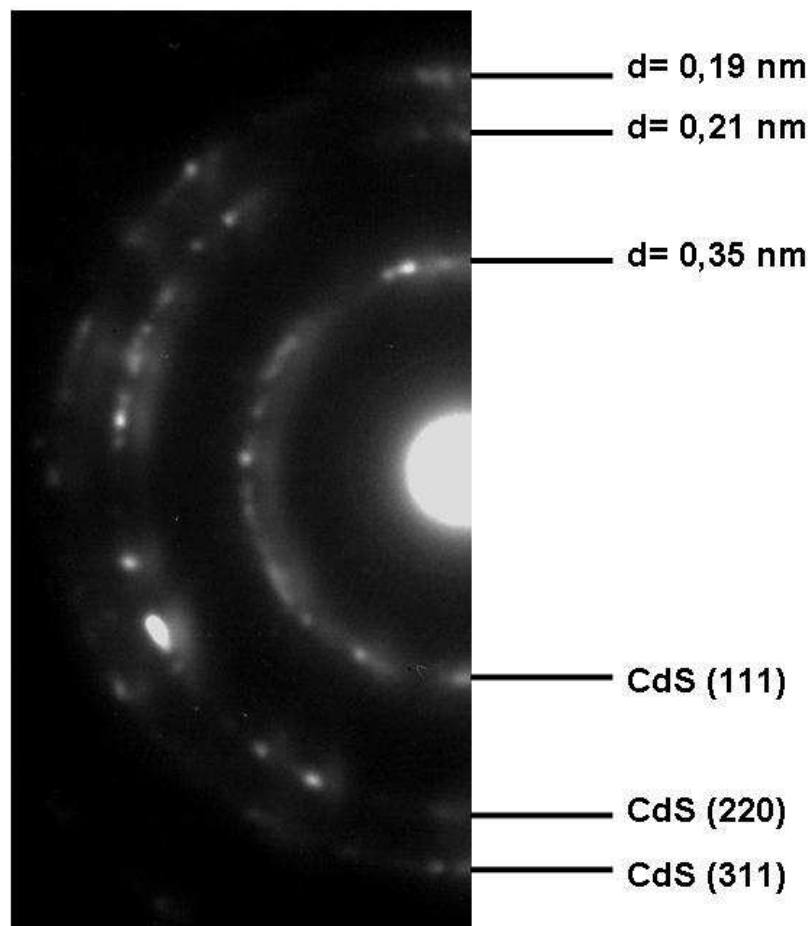


Figura 56: Padrão de difração com os planos do CdS ZB e as distâncias correspondentes indexados.

Como podemos ver então, o anel mais externo possui um espaçamento de $(0,19 \pm 0,01)$ nm o que corresponde ao plano cristalino (311). Já para o anel intermediário, medimos um espaçamento de $(0,21 \pm 0,01)$ nm que é compatível com o plano (220) do CdS ZB, cuja distância interatômica é de 0,206 nm. O anel mais interno tem espaçamento de $(0,35 \pm 0,01)$ nm que corresponde ao plano (111) do CdS ZB. Como as paredes dos nanotubos estão espaçadas de 0,34 nm, e, levando em conta o erro da medida, alguns pontos do anel poderiam ser, portanto, relativos às paredes dos MWCNT. Porém, devido à forma ondulada das paredes do tubo, é mais provável que a contribuição do nanotubo para o padrão de difração seja a mancha sobre o anel mais interno.

Para resolver esta questão, analisamos outra imagem, que apresenta as paredes dos nanotubos e o arranjo atômico dos cristais bem evidentes e tiramos a Transformada de *Fourier* (TF) da mesma (Figura 57).

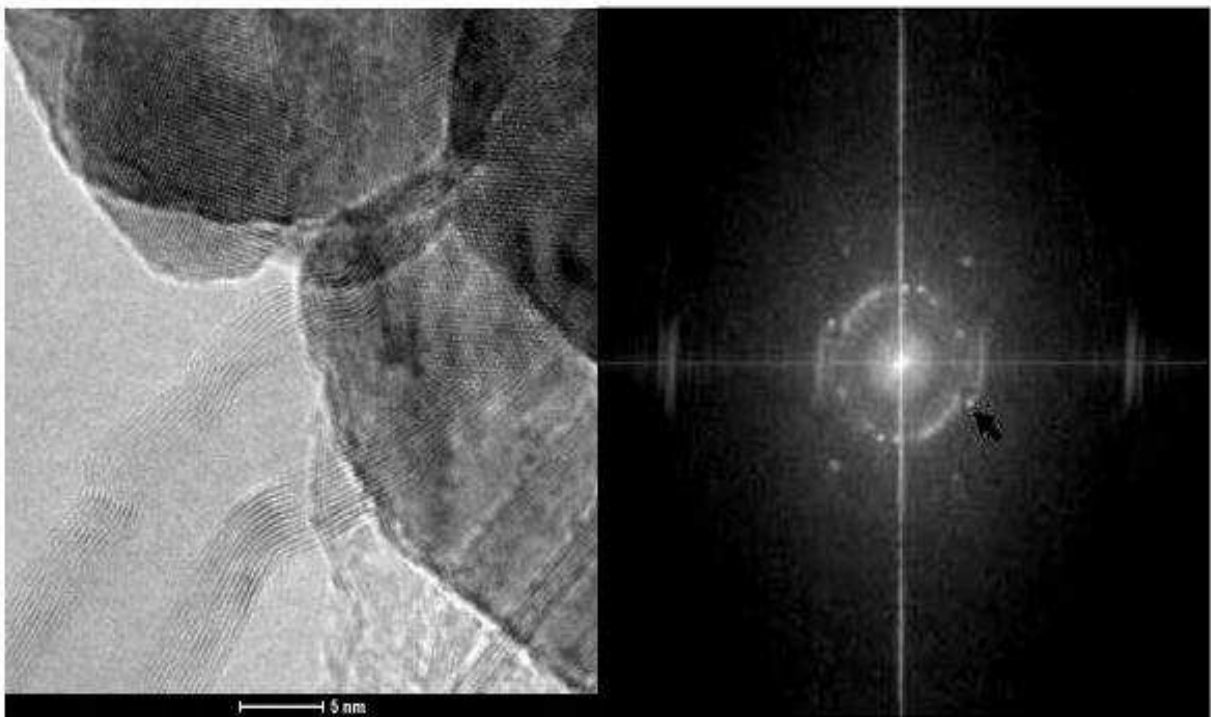


Figura 57: Imagem de TEM onde as paredes dos nanotubos e o arranjo atômico dos cristais estão bem evidentes (esquerda) e sua TF (direita). A seta indica um dos pontos mais externos ao círculo central do anel interior.

Como podemos ver, a TF da imagem apresenta pontos que se distribuem circularmente formando anéis e, assim como no padrão de difração da Figura 56, o anel interior apresenta uma mancha. Além dessa mancha, podemos ver também, dois pontos diametralmente opostos, levemente mais externos ao círculo

central – indicamos um dos pontos com uma seta. O que procuramos fazer foi descobrir qual elemento da imagem de TEM corresponde a qual ponto da TF e, para isto, extraímos a TF de diferentes partes da imagem separadamente. A Figura 58 mostra uma sequência de imagens com suas respectivas transformadas de *Fourier*.

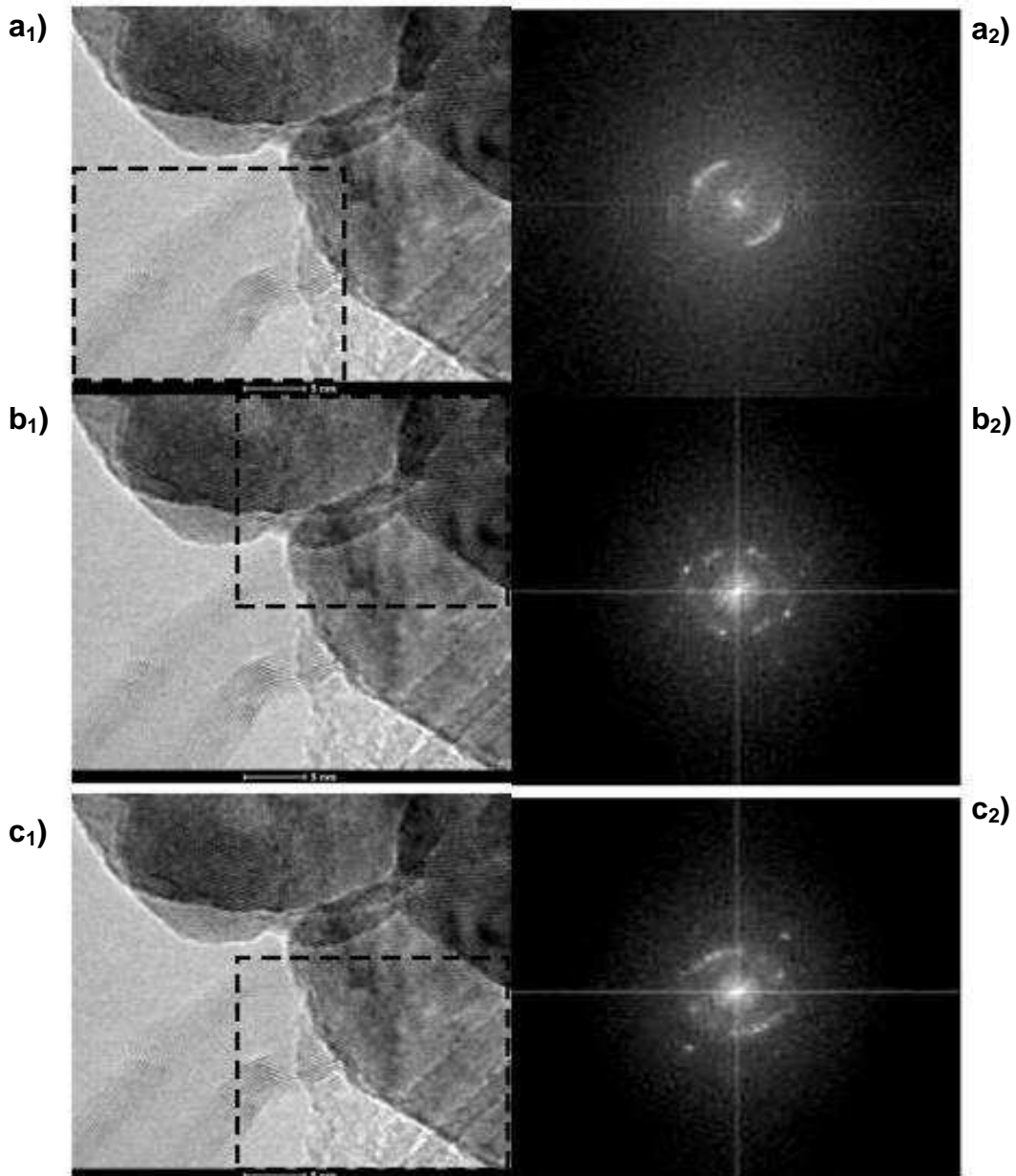


Figura 58: Diferentes partes da imagem de TEM da Figura 57 (indicadas pelo quadrado tracejado) com suas respectivas Transformadas de *Fourier*.

Na parte superior da figura (imagens **a₁** e **a₂**) mostramos uma região onde se observa essencialmente as paredes dos MWCNT, logo, a TF ao seu lado, corresponde, essencialmente, à transformada devido o espaçamento das paredes dos tubos. Percebemos claramente que este espaçamento é o responsável pela

mancha, já mencionada, no anel interior e, como sabemos o valor desta distância – $(0,34 \pm 0,01)$ nm – podemos calibrar as transformadas da Figura 58 e extrair os valores das estruturas apresentadas na imagem de TEM.

Como podemos ver nas imagens **b₁** e **b₂** da Figura 58, o conjunto de pontos que forma um círculo na TF são correspondentes a estruturas do CdS, e, usando a calibração mencionada anteriormente, achamos que os pontos estão separados por $(0,33 \pm 0,01)$ nm. Eles são referentes, portanto, ao plano (111) do CdS ZB que possui espaçamento de 0,337 nm. Ainda nestas imagens, medimos a distância dos pontos levemente mais externos e achamos $(0,27 \pm 0,02)$ nm que corresponde ao espaçamento do plano (200) do CdS ZB – 0,292 nm. Por fim, os pontos mais externos presentes na TF da última imagem da Figura 58 (**c₂**) forneceram $(0,206 \pm 0,005)$ nm que corresponde ao plano (220) do CdS ZB.

Assim, a nossa análise indica que, no padrão de difração mostrado na Figura 56, a mancha sobre o anel mais interno corresponde ao espaçamento das paredes dos MWCNT, e os demais pontos são provenientes de determinados planos da estrutura Blenda de Zinco do CdS. Observamos ainda que os planos identificados aqui no padrão de difração de elétrons são os mesmos identificados usando difração de raios-X – (111), (220) e (311).

Exploramos ainda, o padrão de difração de elétrons em uma outra região da amostra A.B.F_180/1_10 e chegamos aos resultados mostrados na Figura 59. Novamente, colocamos o padrão de difração sem índices no canto da imagem de TEM da região estudada e, na direita, apresentamos o padrão de difração ampliado e com os planos referentes ao CdS ZB – cujas distâncias foram novamente medidas com o programa JEMS e o software *Mercury* – indexados. Repetimos o procedimento de calibração já descrito anteriormente e novamente medimos as distâncias dos pontos da imagem com o software *Image J*. Medimos assim, para os pontos mais externos, um espaçamento de $(0,185 \pm 0,005)$ nm que, novamente, se referem ao plano (311). Para os pontos que compõem o anel intermediário, medimos $(0,21 \pm 0,01)$ nm que corresponde ao plano (220). Os pontos do anel mais interno se referem ao plano (111) cujo espaçamento é 0,337 nm. Notamos que alguns pontos do anel inferior estão levemente mais distantes. Como não existe outro plano com um espaçamento próximo ao (111), entendemos estes pontos como devido a *stress* na amostra.

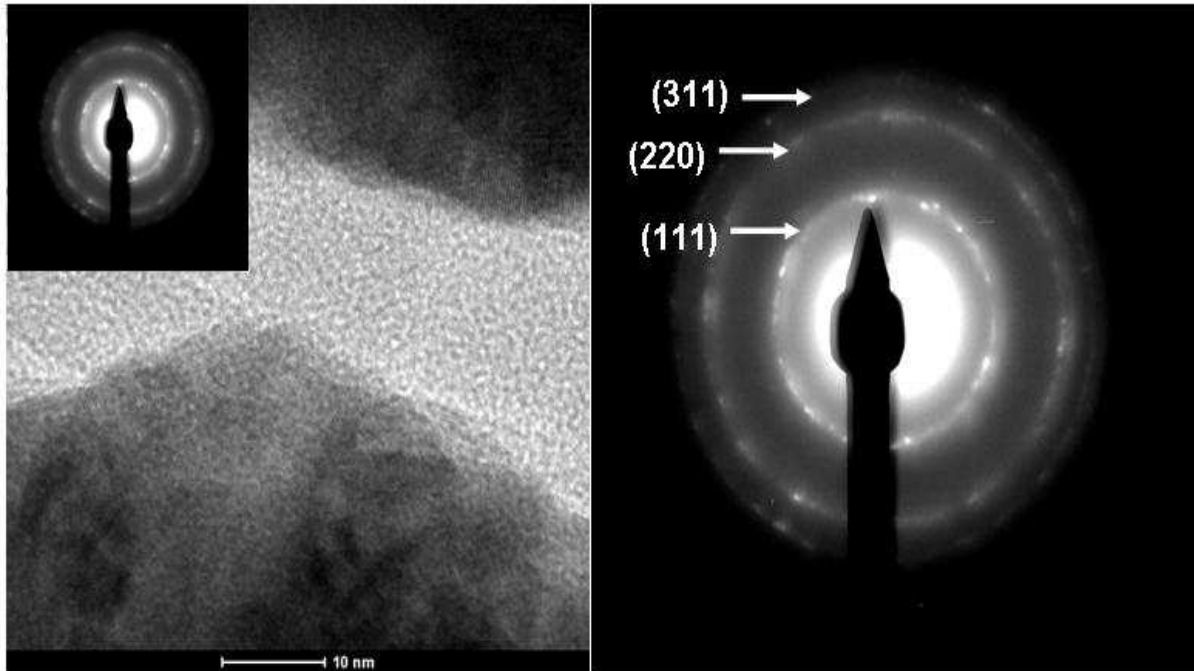


Figura 59: Imagem de TEM (esquerda) de outra região da amostra A.B.F_180/1_10 e o respectivo padrão de difração.

Assim, nossa análise usando SAD complementou as informações da TEM – que mostra que houve decoração dos MWCNT por nanocristais – e do espectro EDS – que mostrou que os nanocristais são formados de Cádmiu (Cd) e Enxofre (S) – mostrando que estes nanocristais são de fato CdS. Os resultados, como mostrado, são compatíveis com os planos (111), (220), (311) e (200) do CdS ZB e com a distância típica das paredes de um MWCNT.

Assim concluímos que as condições ótimas para a decoração dos MWCNT com CdS usando o método solvotérmico (rota **A**) são:

- Temperatura: 180°
- Tempo: 2 horas,
- Nanotubos Funcionalizados,

e vimos que o Hidróxido de Amônia é essencial para o processo.

4.3 Sulfeto de Cobre

Agora, apresentaremos os resultados que obtivemos no recente estudo de decoração de MWCNT com cristais de sulfeto de cobre, Cu_xS_y . A amostra foi feita seguindo a rota A. Logo, a metodologia segue o mesmo esquema já ilustrado na Figura 19 do capítulo 3. Produzimos a amostra usando novamente 25mg de

MWCNT da *Nanocyl* funcionalizados pelo processo ilustrado na Figura 16, 1,0 mM de tiouréia e sulfato de cobre pentahidratado, e 5 ml de hidróxido de amônia que terá, novamente, o papel de agente complexante e de regulador do pH. O tratamento térmico foi realizado a 180 °C por 3 horas.

O difratograma da amostra foi comparado com diversas fases do material, mas notamos que apenas a fase CuS teve os picos bem representados no difratograma como mostra a Figura 60. Testamos as fases Cu₂S, CuS₂, Cu_{1.8}S, Cu_{1.75}S e Cu_{1.95}S mas nenhuma foi capaz de representar efetivamente os picos não identificados na Figura 60.

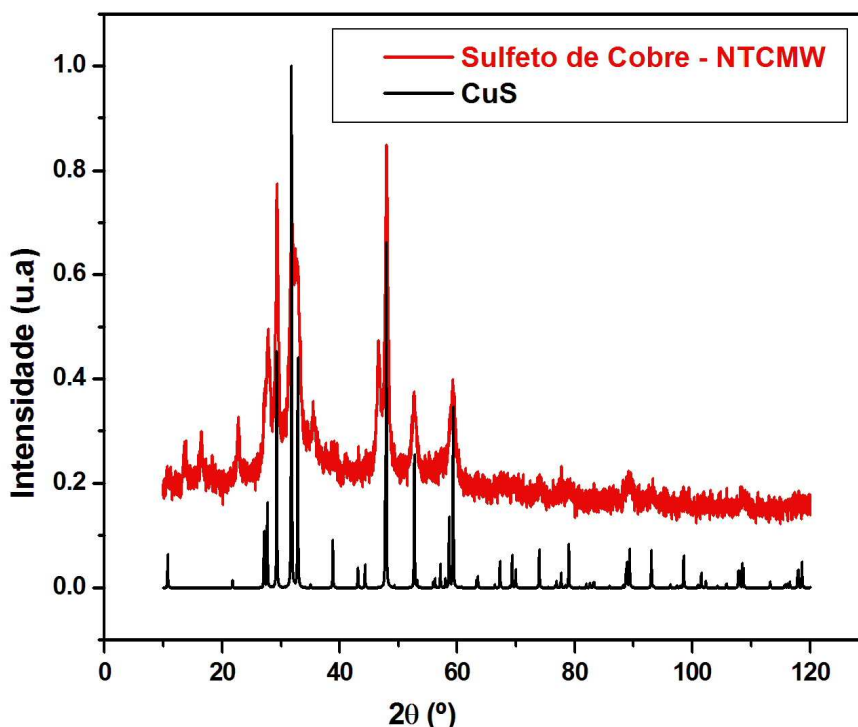


Figura 60: Difratograma da amostra de MWCNT decorados com Sulfeto de Cobre comparado com a fase CuS. Note que apesar de todos os picos do CuS estarem representados no padrão da amostra que nós produzimos, alguns picos não foram identificados, de forma que outras fases podem estar presentes.

Desta forma, existem três hipóteses plausíveis: **1)** houve contaminação da amostra em alguma etapa de síntese; **2)** a amostra é formada por, além de CuS, outra fase do sulfeto de cobre fora as já testadas por nós e listadas acima; **3)** outro produto, que não sulfeto de cobre, se formou. Seguindo esta última idéia, nós investigamos a possibilidade de ter sido formado óxido cúprico (CuO) e óxido cuproso (Cu₂O) que são os dois estados de oxidação mais comuns do cobre, porém, constatamos, pelos difratogramas, que nenhum está presente na nossa amostra.

Sem saber o que mais poderia ser formado na reação, este método de análise química comparando os difratogramas é muito pouco eficiente e nada criterioso. Assim, semelhantemente ao que ocorreu com o CdS, permanecemos sem saber a causa dos picos não identificados. Porém, poderíamos realizar um cálculo quantitativo da composição química do material e do seu padrão de difração de forma a resolvermos esta questão.

As imagens de TEM ilustradas na Figura 61 nos mostram que houve decoração, mas, percebemos algumas diferenças em relação às amostras produzidas com CdS. Parece que duas partículas diferentes decoram os tubos, uma com um formato cilíndrico (indicado pela seta sólida) e outra de formato esférico (indicado pela seta tracejada).



Figura 61: Imagem de TEM da amostra produzida de MWCNT decorados com Cu_xS_y . As setas tracejada e sólida indicam estruturas esféricas e cilíndricas respectivamente.

Estas duas estruturas estão mais evidentes na Figura 62 a seguir. Tiramos o espectro EDS ainda da amostra e comprovamos que a amostra consiste em, fora o Carbono (C), apenas Cobre (Cu) e Enxofre (S), como esperado (Figura 63).

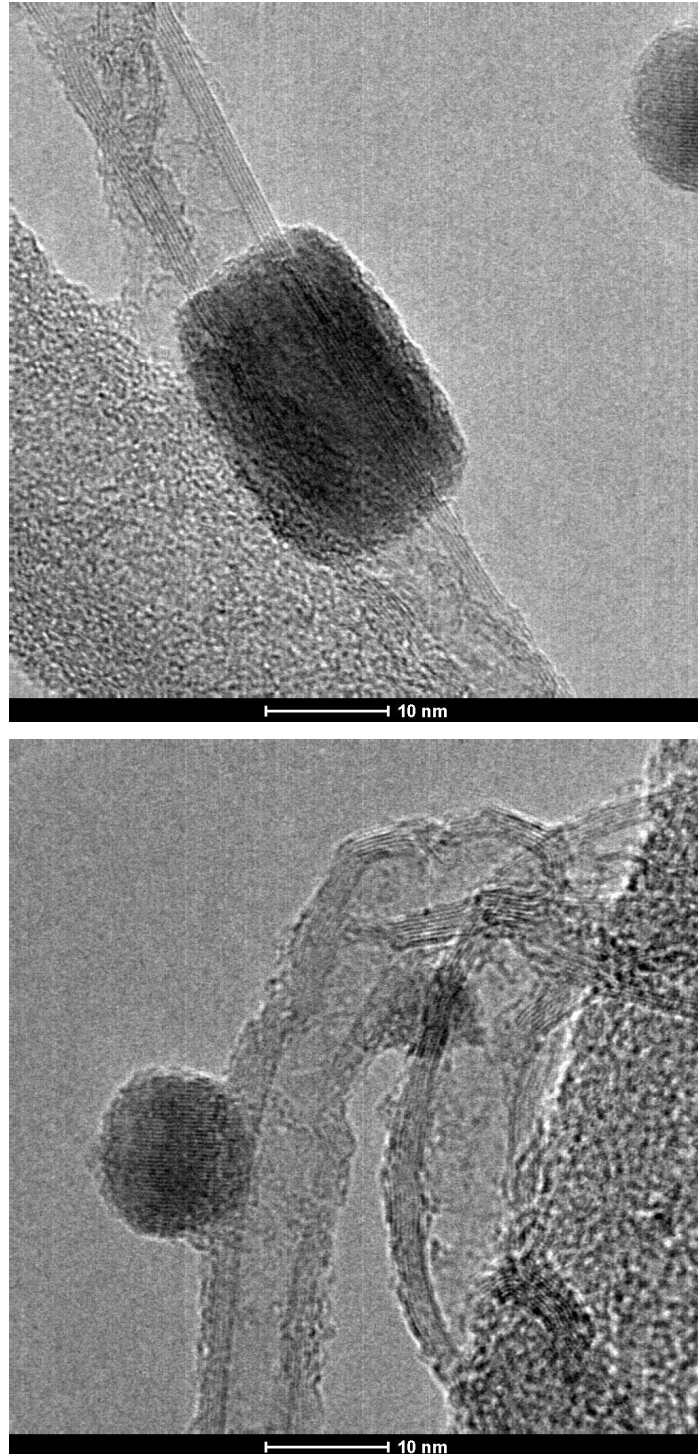


Figura 62: Imagem de TEM da amostra com Cu_xS_y mostrando, separadamente e em mais detalhes, as estruturas cilíndrica (acima) e esférica (abaixo) presentes na amostra.

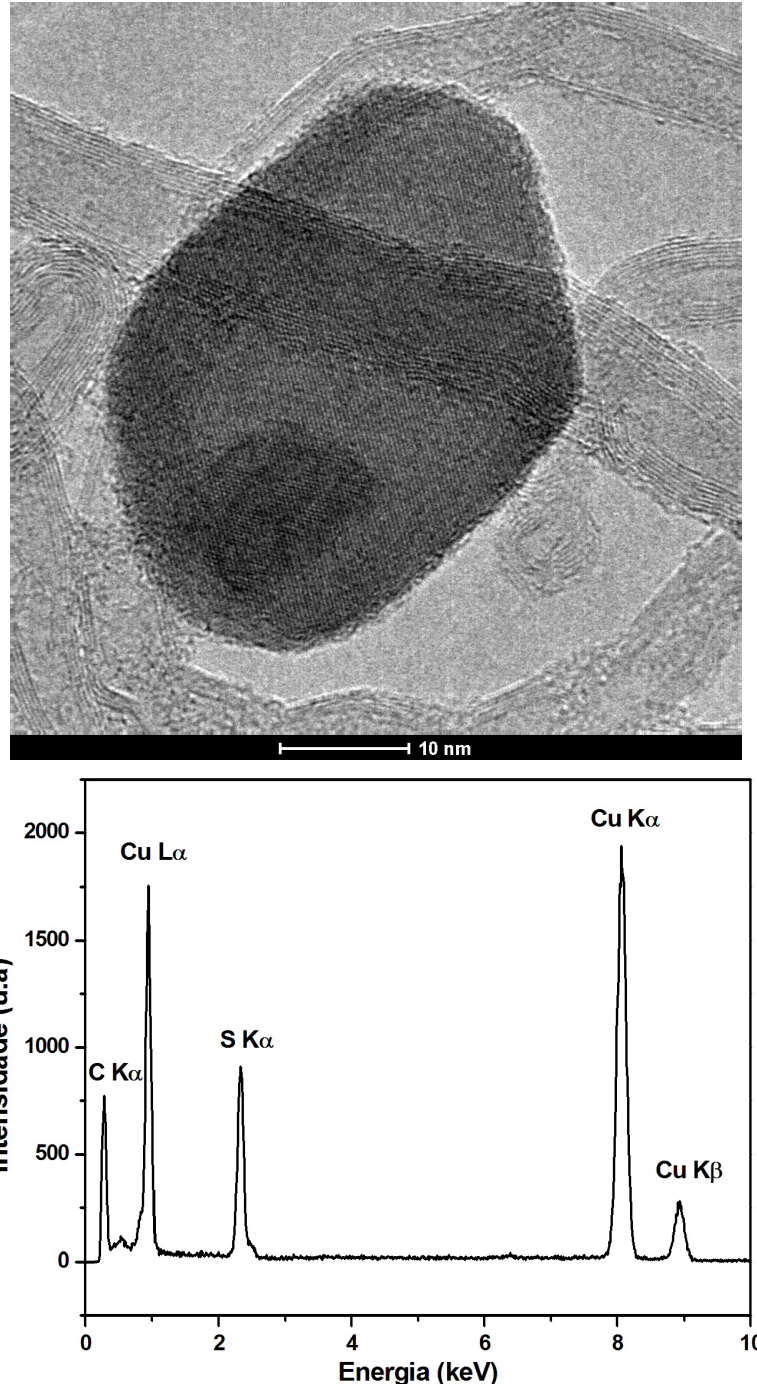


Figura 63: Imagem de TEM da amostra com Cu_xS_y e seu respectivo espectro EDS, mostrando que a partícula da imagem é composta de fato por Cu e S.

Notamos ainda outra importante particularidade deste material. Ao contrário do que ocorre com CdS, não há formação de aglomerados policristalinos, mas a formação de nanomonocristais, como o ilustrado na imagem superior da Figura 63.

As diferentes estruturas que observamos nas diversas imagens de TEM podem ser fases diferentes do material Cu_xS_y , o que comprovaria a segunda hipótese levantada na discussão sobre o padrão de XRD da amostra. Assim, uma

maneira de averiguar qual estrutura corresponde a qual fase é estudar o padrão de difração de uma região, ou o SAD, assim como fizemos com o CdS. Registramos, portanto, o padrão de uma região com estruturas esféricas e outro de uma região com estruturas cilíndricas. Depois, analisamos estes padrões separadamente da mesma maneira apresentada na seção 2.5 deste capítulo e, por fim, comparamos as informações obtidas da análise com as orientações cristalográficas e distâncias interplanares correspondentes com os dados das diferentes fases do Cu_xS_y . A Figura 64 ilustra as regiões estudadas. Abaixo, a imagem da direita da Figura 64 com maior aumento mostrando que se trata de uma estrutura isolada, que está bem aderida à superfície do nanotubo (Figura 65).

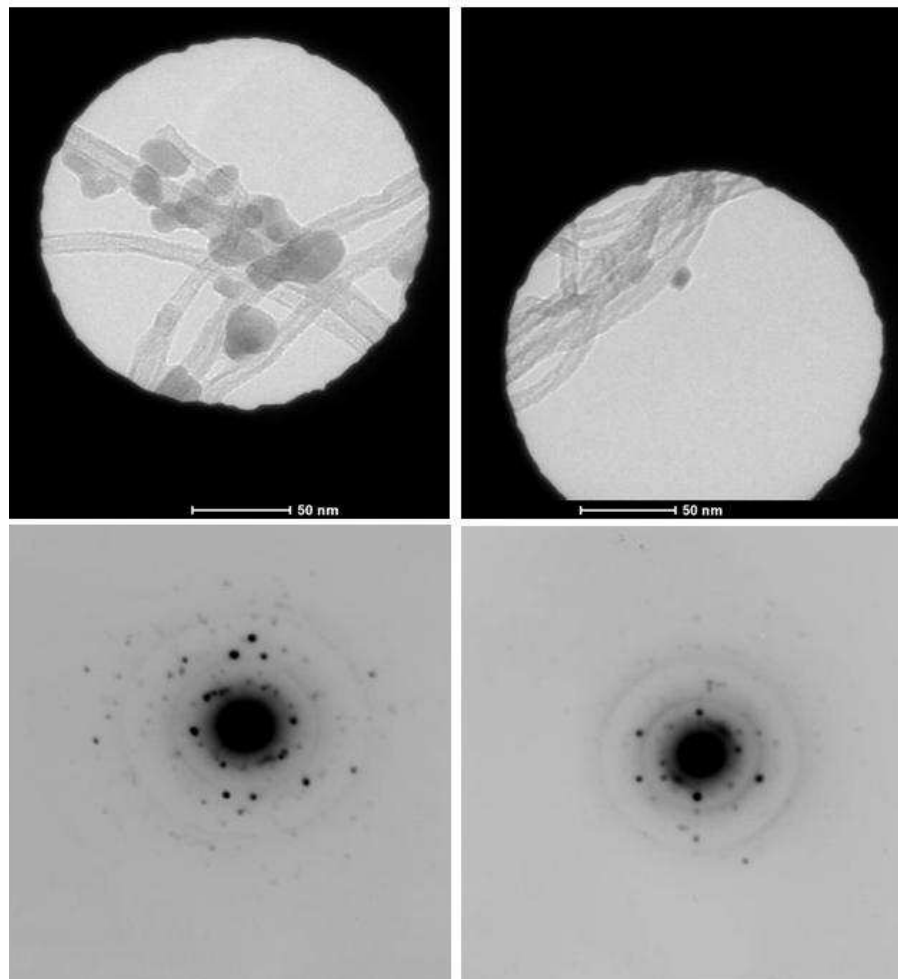


Figura 64: Imagens de TEM estudadas e os respectivos padrões de SAD abaixo. Note que a imagem da esquerda possui apenas estruturas esféricas e na imagem da direita observamos uma estrutura cilíndrica isolada.

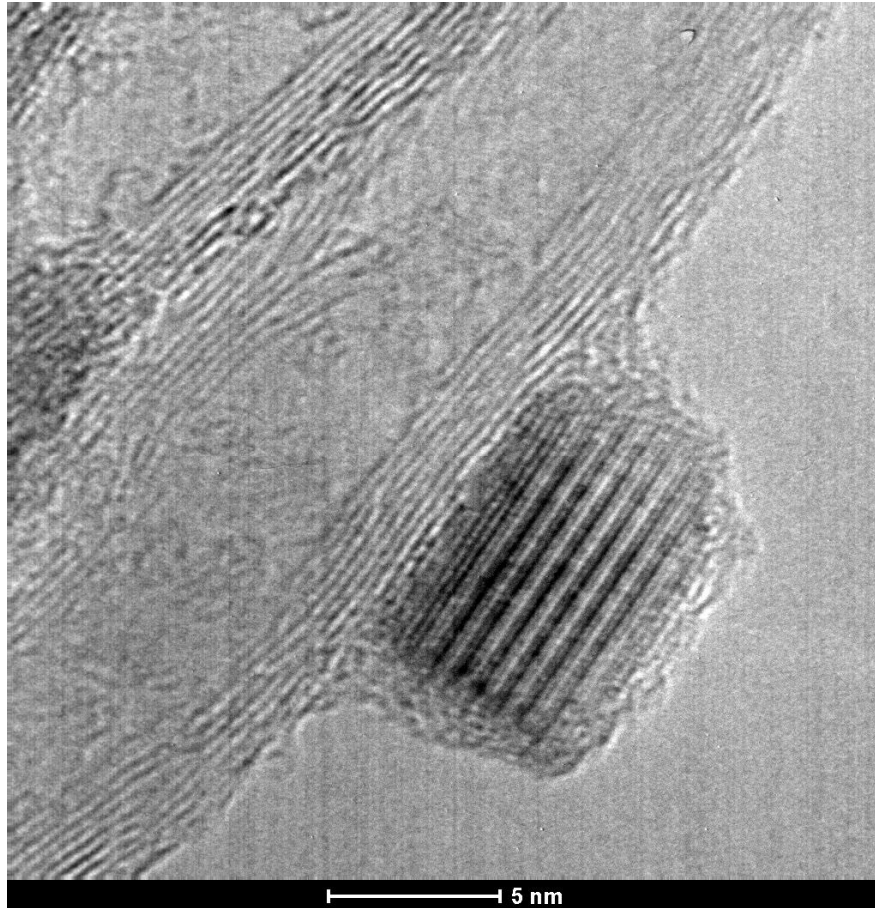


Figura 65: Imagem de TEM de alta resolução detalhando a interação das paredes do NTC com a partícula semicondutora.

Desta maneira, esperávamos poder determinar qual estrutura corresponde à fase CuS que foi identificada pela XRD. Sabendo isto, esperávamos ainda, poder identificar a qual outra fase do sulfeto de cobre a estrutura restante estaria relacionada, o que não fora possível usando XRD. Porém, a diferença entre as distâncias interplanares dos planos das diversas fases do Cu_xS_y são da ordem de centésimo de angstrom e, como nossas medidas tem precisão da ordem de décimo de angstrom, não fomos capazes de associar as medidas a uma única determinada fase. Ou seja, quando medimos, por exemplo, $(0,33 \pm 0,01)$ nm, podemos associar este espaçamento a planos de várias fases do Cu_xS_y , sendo impossível discriminar entre uma e outra. Logo, tanto as estruturas cilíndricas quando as esféricas geraram pontos que podem ser associados a planos do CuS, sendo impossível afirmar qual dessas estruturas de fato representa a fase em questão. Devido à simetria Hexagonal dessa fase e do fato de ela estar mais presente – segundo as imagens de TEM, é mais provável que ela esteja associada à estrutura esférica. Mas, mesmo assumindo que essa hipótese seja verdadeira, não conseguimos dizer a qual fase a

estrutura cilíndrica corresponde. Uma medida de SAD com maior resolução e, logo, mais precisão, ou uma nova medida de EDS usando outra porta amostra que não contenha o elemento Cobre e análise quantitativa do mesmo, podem revelar as diferentes fases do sulfeto de cobre presentes na amostra e, eventualmente, associá-las às estruturas observadas nas imagens de TEM.

4.4 Filmes Finos e Ultravioleta-Visível

Utilizando o método de produção de filmes descrito no capítulo 3 e esquematizado na Figura 22, produzimos diversos filmes finos com o propósito de testar o método e nos familiarizarmos com o mesmo. Durante o processo encontramos alguns problemas inerentes à técnica como, por exemplo, qual o peso adequado a se usar durante a etapa de secagem, que ocorre sob pressão. Percebemos que quando usamos um peso pequeno, inferior ao citado no capítulo 3, o filme não aderiu ao substrato. Outro problema que enfrentamos ocorreu na etapa de remoção da membrana de celulose com acetona, de forma que, em alguns casos, parte do filme foi removida juntamente com a membrana. Após contornar estes problemas, com alguma prática, conseguimos produzir filmes bastante homogêneos, como o mostrado na Figura 25 e, com eles, passamos a estudar a absorção óptica do material decorado. Para isto, usamos um elipsômetro no modo transmissão e medimos o espectro de transmissão. A partir deste espectro, usamos a equação 3.11 para calcular a curva de absorção e repetimos o procedimento com um filme de MWCNT produzido novamente por filtração e comparamos as duas curvas. A influência do CdS na curva do MWCNT está destacada por um círculo na Figura 66. Como não sabemos a espessura t dos filmes, ela aparece multiplicando o coeficiente de absorção nas curvas.

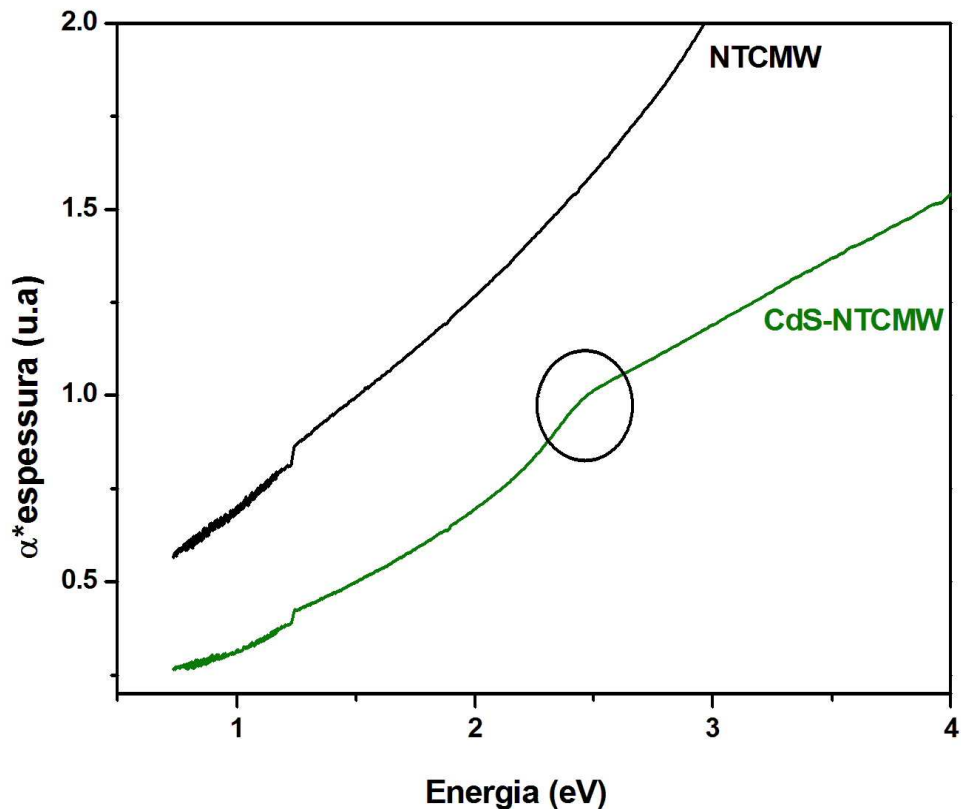


Figura 66: Curva da (absorção×espessura) do filme de CdS-MWCNT e do filme de MWCNT. Em destaque vemos a influência do CdS na curva referente ao material CdS-MWCNT.

Observamos uma estrutura no material de MWCNT-CdS na região de energia $(2,4 \pm 0,1)$ eV, que corresponde ao valor do *band gap* do CdS. A seguir usamos a equação 3.12 para linearizar a curva de absorção e estimar o *gap* do material. Usamos $n = 2$, uma vez que o *gap* do CdS é direto, e a constante $C = 1$. Porém, como mostra a Figura 67, não obtivemos comportamento linear em nenhuma região da curva. O zoom da curva no canto superior esquerdo detalha este perfil de curva. Assim, não pudemos estimar o *gap* do material como proposto no capítulo 3. Acreditamos que a não linearização da curva tenha ocorrido devido à intensa reflexão do filme, que, como vemos na Figura 25, não é transparente, mas verde. Outro fenômeno desconsiderado neste ajuste foi o espalhamento devido a irregularidades do filme. Corrigindo a curva de absorção com essas informações adicionais, antes desconsideradas, devemos obter melhores resultados na tentativa de linearização de obtenção do *gap* do material.

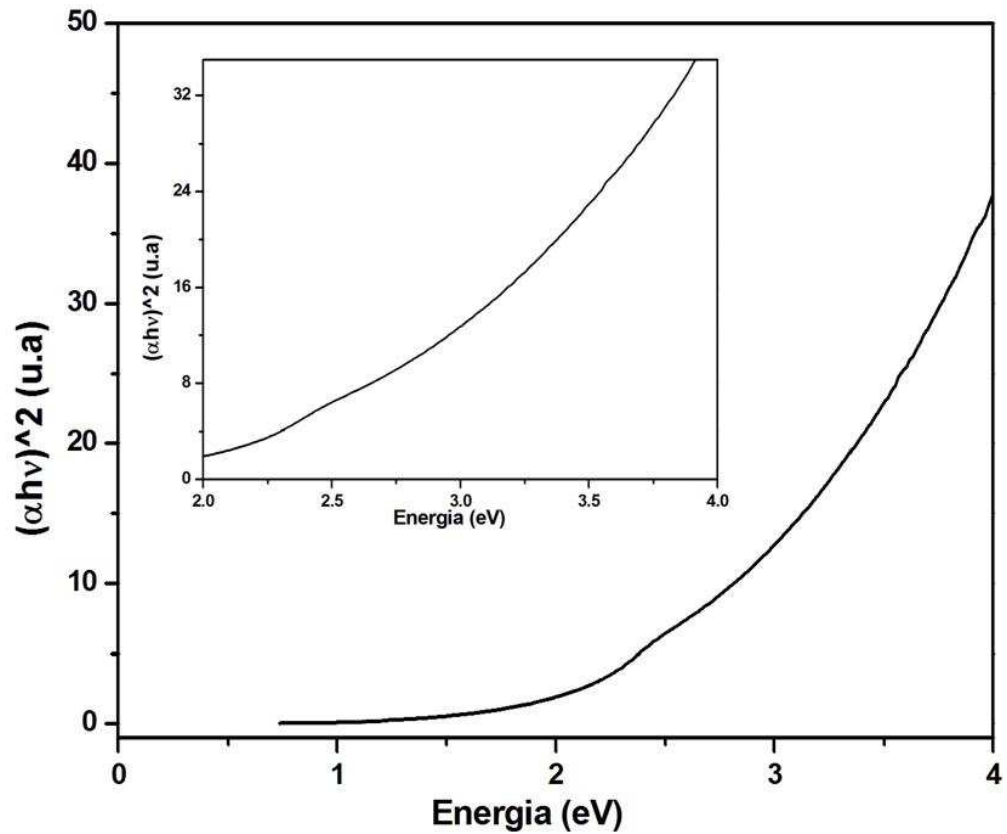


Figura 67: Curva de $(\alpha hv)^2 \times (hv - E_g)$ do filme de CdS-MWCNT obtida a partir das equações 3.11 e 3.12. No canto superior esquerdo um zoom mostrando que não houve linearização, o que impossibilitou a estimativa do *gap* do material.

4.5 Dispositivos

**Conteúdo Protegido por
Propriedade Intelectual**

**Conteúdo Protegido por
Propriedade Intelectual**

**Conteúdo Protegido por
Propriedade Intelectual**

Capítulo 5

Conclusão e Perspectivas

Neste trabalho produzimos a decoração de nanotubos de carbono de paredes múltiplas com nanocristais semicondutores de sulfeto de cádmio e sulfeto de cobre. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão evidenciam e detalham a decoração dos nanotubos e as técnicas acopladas de espectroscopia por energia dispersiva e difração de elétrons de área selecionada comprovam a composição química e estrutura cristalina, respectivamente, dos cristais de CdS ligados. Na amostra produzida com Cu_xS_y não obtivemos sucesso na análise devido à falta de precisão necessária nas medidas. Com os difratogramas de raios-X das amostras identificamos as estruturas cristalinas dos materiais e calculamos o tamanho médio dos cristais, quando possível, usando a equação de *Scherrer*. Filmes finos foram produzidos com as amostras de CdS através do método de filtração e com eles medimos e calculamos as curvas de transmissão e absorção desses materiais.

As amostras de CdS foram sintetizadas seguindo duas rotas denominadas **S** e **A** (Método Solvotérmico), porém, as amostras produzidas pelo primeiro método não geraram resultados satisfatórios e por isto a abordagem foi abandonada. Já usando o segundo método, produzimos várias amostras variando os seguintes parâmetros: temperatura e tempo de síntese, tipo de nanotubo (funcionalizado ou não) e volume do agente complexante – hidróxido de amônia. As imagens de TEM nos mostraram que o hidróxido de amônia é essencial para que a decoração ocorra e que o processo de funcionalização auxilia no processo. Com a técnica de XRD observamos a formação de subprodutos nas amostras produzidas a temperaturas de síntese abaixo de 180 °C e com tempos de síntese de 1 hora. Com o estudo desses parâmetros (temperatura e tempo) definimos que os valores ótimos para se trabalhar usando o Método Solvotérmico são: temperatura = 180 °C e tempo = 2 horas. Com esses valores, a decoração ocorre e evitamos a formação de subprodutos.

Todos os difratogramas indicam que o CdS possui estrutura blenda de zinco e as análises feitas usando a equação de *Scherrer* indicam pouca mudança no tamanho médio dos cristais produzidos em tempos e temperaturas diferentes. As imagens de TEM mostram que os cristais de CdS tendem a formar aglomerados que

encapam os nanotubos. No padrão de SAD identificamos os planos (111), (220), (200) e (311) do CdS ZB. Identificamos também, auxiliados pela transformada de *Fourier* de outra imagem de TEM, que o espaçamento entre as paredes dos MWCNT produziu “manchas” no anel mais interno desse padrão de difração.

Produzimos apenas uma amostra de MWCNT decorados com Sulfeto de Cobre e observamos, nas imagens de TEM, que o material apresenta pelo menos duas fases distintas. Conseguimos identificar uma dessas fases do Cu_xS_y , usando XRD, como sendo CuS. Não conseguimos identificar outras fases com esta técnica. Apesar do difratograma de raios-X e as imagens de TEM indicarem a presença de outra(s) fase(s) na amostra fora a CuS, não conseguimos identificá-las usando SAD devido ao alto grau de precisão necessário para tal. Devido à presença do elemento Cobre no porta amostra do microscópio eletrônico, não foi possível extrair informações quantitativas do espectro de EDS da amostra. Esperamos repetir a medida do espectro EDS do material preparado em um porta amostra que não contenha cobre de forma a extrair a estequiometria correta de cada estrutura presente observada nas imagens de TEM, para assim determinar todas as fases presentes na amostra produzida.

Produzimos diversos filmes finos a partir das amostras em pó de MWCNT decorados com CdS usando o método de filtração ilustrado na Figura 22. Medimos a curva de transmissão de um desses filmes de CdS-MWCNT e de um filme de MWCNT e calculamos as respectivas curvas de absorção multiplicadas pelas espessuras dos filmes – já que não conhecemos as mesmas – usando a metodologia da seção 3.6.3. Não foi possível linearizar a curva de absorção para estimar o *gap* do material como consequência dos fenômenos de reflexão e espalhamento desconsiderados na nossa primeira análise, mas estimamos esse valor diretamente da curva de absorção como sendo $(2,4 \pm 0,1)$ eV.

Produzimos, também com o método de filtração, uma junção **p-n** com os materiais produzidos: MWCNT-CdS e MWCNT- Cu_xS_y . Produzimos, a partir dessa junção, um dispositivo, usando tinta prata como contatos. Realizamos testes preliminares com este dispositivo produzido e observamos que a sua resposta elétrica se altera, porém, muito pouco na presença e ausência de luz. Esses testes consistiram em verificar a mudança ou não da corrente do filme no escuro e sob iluminação, em função do tempo e da tensão aplicada. Aperfeiçoaremos agora o processo de decoração de nanotubos com o Cu_xS_y , visando encapar os nanotubos

com o semicondutor da mesma maneira que fizemos com o CdS. Aperfeiçoaremos também, o processo com o CdS, variando solventes e usando nanotubos que passaram por um processo de funcionalização melhor. Produziremos novos dispositivos de forma a nos aproximarmos mais da estrutura idealizada por nós.

Referências

- 1: <http://www.energy.upenn.edu/docs/EWGP-Crabtree-slides.pdf>.
- 2: www.evidenttech.com.
- 3: Brus, L., *J.Phys.Chem.Solids*, 1998, 59, 459-465.
- 4: Huang, Q., Gao, L., *Nanotechnology*, 2004, 15, 1855-1860.
- 5: Iijima, S. *Nature*, 1991, 354, 56-58.
- 6: Cristiano Fantini, *Investigação Micro-Raman de Nanotubos de Carbono Alinhados*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2001.
- 7: Saito, R., Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, Londres (1998)
- 8: Tans, S.J., Devoret, M.H., Daí, H.J., Thess, A., Smalley, R.E., Geerligs, L.J., Dekker, C., *Nature*, 1997, 386, 474-477.
- 9: Tans, S.J., Verschueren, A.R.M., Dekker, C., *Nature*, 1998, 393, 49-52.
- 10: Indhira Oliveira Maciel, *Fabricação de dispositivos nanoeletrônicos baseados em nanotubos de carbono*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.
- 11: Sérgio M. Rezende, *Materiais e dispositivos eletrônicos*, Editora Livraria da Física, 2004.
- 12: Charles M. Wolfe, Nick Holonyak Jr., Gregory E. Stillman, *Physical Properties of semiconductors*, Pernticce Hall International Editions, 1989.
- 13: Déborah Reis Alvarenga, *Semicondutores cerâmicos: um estudo estrutural de filmes espessos de CdS*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
- 14: Patil, L.A., Wani, P.A., Sainkar, S.R., Mitra, A., Phatak, G.J., Amalnerkar, D.P., *Materials Chemistry and Physics*, 1998, 55, 79-83.
- 15 : www.dsd.com.br
- 16: <http://kottan-labs.bgsu.edu/teaching/workshop2001/chapter5.htm>.
- 17: Francis A. Shunk, *Constitution of Binary Alloys, Second Complement*, McGraw-Hill, Inc., 1969
- 18: Valentini, L., Bavastrello, V., Armentano, I., D'Angelo, F., Pennelli, G., Nicolini, C., Kenny, J.M., *Chemical Physics Letters*, 2004, 392, 214-219.
- 19: Liu, B., Lee, J.Y., *J.Phys.Chem.Lett.B*, 2005, 109, 23783-23786.
- 20: Li, C.S., Tang, Y.P., Yao, K.F., Zhou, F., Ma, Q., Lin, H., Táo, M.S., Liang, J., *Carbon*, 2006, 44, 2021-2026.
- 21: Camacho, R. E., Morgan, A. R., Flores, M. C., McLeod, T. A., Kumsomboone, V. S., Mordecai, B. J., Bhattacharjea, R., Tong, W., Wagner, B. K., Flicker, J. D., Turano, S. P., Ready, W. J., *JOM*, 2007, 59, 39-42
- 22: Robel, I., Bunker, B.A., Kamat, P.V., *Advanced Materials*, 2005, 17, 2458-2463.
- 23: Sheeney-Haj-Khia, L., Basnar, B., Willner, I., *Angewandte Chemie-International Edition*, 2005, 44, 78-83.
- 24: Wang, X.F., Zhou, Y., Xu, J.J., Chen, H.Y., *Advanced Functional Materials*, 2009, 19, 1444-1450.
- 25: Baker, D.R., Kamat, P.V., *Advanced Functional Materials*, 2009, 19, 805-811.
- 26: Chakrabarti, D.J., Laughlin, D.E., *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1983, 4, 254-271.
- 27: Alan L. Fahrenbruch, Richard Bube, *Fundamentals of Solar Cells - Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Academic Press, Inc. Nova York, 1983.
- 28 : Wu, Y., Wadia, C., Ma, W., Sadtler, B., Alivisatos, A.P., *Nanoletters*, 2008, 8, 2551-2555.
- 29: Tang, A., Qu, S., Li, K., Hou, Y., Teng, F., Cao, J., Wang, Y., Wang, Z., *Nanotechnology*, 2010, 21, 285602-285610.
- 30: Myung, Y., Jang, D.M., Cho, Y.J., Kim, H.S., Park, J., Kim, J.U., Choi, Y., Lee, C.J., *J. Physical Chemistry C*, 2009, 113, 1251-1259.
- 31: Bragagnolo, J.A., Barnett, A.M., Phillips, J.E., Hall, R.B., Rothwarf, A., Meakin, J., *IEEE Trans. Electron Devices*, 1980, ED-27, 645.
- 32: Hall, R.B., Birkmire, R.W., Phillips, J.E., Meakin, J.D., *Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, 1981, p. 777.
- 33: Antônio Gomes de Souza Filho, Solange Binotto Fagan, *Quim.Nova*, 2007, 30, 1695-1703.
- 34: Shi, J., Qin, Y., Wu, W., Li, X., Guo, Z.X., Zhu, D., *Carbon*, 2004, 42, 423-460.

-
- 35: Liu, Y., Gao, L., *Mat.Chem.Phys.*, 2005, 91, 365-369.
- 36: Gary Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, Marcel Dekker, Inc., Nova York (2002).
- 37: Peter Y. Zavalij e Vitalij K. Pecharsky, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer Science+Business Media, Inc., Nova York, 2003.
- 38: Carlos Basílio Pinheiro, *Cristalografia Estrutural*, 2007.
- 39: Leonardo Cristiano Campos, *Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase de vapor*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
- 40: Warren, B. E., *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, (1969).
- 41: Fernandes, D.M., Silva, R., Winkler Hechenleitner, A.A., Radovanovic, E., Custódio Melo, M.A., Gómez Pineda, E.A., *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 115, 110-115.
- 42: Seoudi, R., Shabaka, A., Eisa, W.H., Anies, B., Farage, N.M., *Physica B*, 2010, 405, 919-924.
- 43: www.jeol.com.
- 44: Castaing, R., Tese de Doutorado, Universidade de Paris, 1951.
- 45: Cliff, G., Lorimer, G.W., *J.Microsc.*, 1975, 103, 203.
- 46: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11098>.
- 47: Silva, M.F.O.; Rodrigues, W.N.; Ladeira, L.O.; Pinheiro, C.B.; Miquita, D.R., *Proceedings of SBMicro 2009 - ECS*. Pennington - New Jersey - EUA: *The Electrochemical Society Transactions*, 2009, 23, 121-126.