



Universidade de Brasília
Pós-Graduação em Física
Doutorado em Física

Síntese e caracterização de nanocompósitos vítreos contendo
nanopartículas semicondutoras e metálicas

Lucélia Celes de Souza

Brasília, DF

Maio de 2018

Síntese e caracterização de nanocompósitos vítreos contendo
nanopartículas semicondutoras e metálicas

Lucélia Celes de Souza

Tese de doutorado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física da Universidade de
Brasília, como requisito parcial para obtenção
do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião William da Silva

Brasília, DF

Maio de 2018

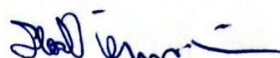
**“Síntese e caracterização de nanocompósitos vítreos
contendo nanopartículas semicondutoras e
metálicas.”**

Por


Lucélia Celes de Souza.

Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutora em Física.

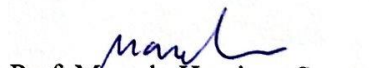
Aprovada por:



Prof. Sebastião William da Silva
IF/UnB



Prof. João Paulo Martins de Castro Chaib
UCB



Prof. Marcelo Henrique Sousa
FCE/UnB



Prof. José Antonio Huamani Coaquira
IF/UnB

Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

“Veni, Vidi, Vici”

(Júlio César)

Dedico este trabalho a toda minha família. Em especial aos meus pais Lucia e Elio, e ao meu marido Daniel. Por me apoiarem em todo os momentos de minha vida.

Agradecimentos

- ❖ Agradeço a Deus pela dádiva de viver, por ter sempre me abençoado e nunca ter me faltado ou me desamparado ao longo da minha vida, inclusive em minha trajetória acadêmica.
- ❖ Aos meus pais Elio Sebastião de Souza e Maria Lucia de Sá Souza, pelo apoio, incentivo, amor, dedicação, paciência e por sempre estarem ao meu lado nas horas mais difíceis e turbulentas.
- ❖ Ao meu marido Daniel Souza, por me amar, me ajudar, me inspirar e sempre acreditar em meu potencial. Mesmo quando eu já não acreditava mais.
- ❖ A todos os meus familiares, principalmente a minha prima Silvana, minha vó Helena, minha sogra Ondina e o meu tio Valdomiro que sempre acreditaram em mim e torceram pelo meu sucesso.
- ❖ Ao meu orientador Prof. Dr. Sebastião W. da Silva, minha eterna gratidão, por ter me aceitado em seu grupo, pela credibilidade a mim depositada, pelo seu apoio, pela sua dedicação, pela sua amizade ao longo destes quatro anos, por sua paciência em nossas discussões e por seus ensinamentos que proporcionaram em novos conhecimentos e a realização desta tese.
- ❖ A minha orientadora da iniciação científica e do mestrado Prof. Dra. Zélia Maria da Costa Ludwig, pela sua amizade, pelo seu apoio e pelos seus ensinamentos
- ❖ Ao Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas do laboratório LNMIS da Universidade Federal de Uberlândia, pela sugestão de tema deste projeto, pelo apoio, por ter disponibilizado os pontos quânticos semicondutores utilizados nesta pesquisa, pelo suporte nas medidas de DTA e por sua contribuição científica neste trabalho.
- ❖ A Prof^a. Dr^a. Anielle Christine Almeida Silva do laboratório LNMIS da Universidade Federal de Uberlândia, pela síntese dos pontos quânticos semicondutores utilizados nesta pesquisa, pela sua ajuda e contribuição científica neste trabalho.

- ❖ Ao Prof. Dr. José Antonio Huamaní Coaquira do Laboratório de Nanoestruturas Magnéticas da UnB, por ter me disponibilizado a utilização da mufla e do forno de alta temperatura.
- ❖ Ao Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa, pela ajuda e por ter me disponibilizado o laboratório de química para a síntese de minhas amostras.
- ❖ A todos os professores que passaram pela minha trajetória estudantil, desde a alfabetização até o final do meu doutorado. Obrigada por seus ensinamentos.
- ❖ A todos os professores do Instituto de Física da UnB pelo aprendizado durante esses anos.
- ❖ Ao técnico do laboratório de química da UnB, Marcelão, pela ajuda e ensinamentos.
- ❖ Ao técnico do laboratório Cnano da UnB, Hermano, pela ajuda
- ❖ Aos meus “irmãos” e “irmãs” do laboratório: Queila, Graziela, Ísis, Deize, Antônia, Camila Letti, Luiz, Paulo, Thiago, Aline, Luana e Valdeir. Obrigada por nossas conversas, por sempre me ajudarem, pelos lanches, pelos momentos divertidos, por me ouvirem, pelos conselhos, pelas caronas e por compartilharem suas vidas comigo.
- ❖ As amigas da sala rosa: Mônica, Andrieli e Tatiane pela ajuda, amizade, carinho, alegria, almoços, comemorações, passeios e apoios que nunca deixaram faltar na nossa caminhada;
- ❖ Aos queridos amigos e amigas da UnB: Ana Cláudia, Thiago, Sara, José, Neto, John, Mário, Cyntia, Marcus e Lizbet. Obrigada por boas conversas e pelos bons momentos.
- ❖ A secretária da pós-graduação em física da UnB, Sandra, pela ajuda e disponibilidade.
- ❖ As agências de apoio à pesquisa. Em especial a CAPES pela bolsa a mim concedida.
- ❖ E a todos que de uma forma direta ou indiretamente contribuíram para o aprimoramento e execução deste trabalho.

Resumo

Nesse trabalho nanocompósitos vítreos (NCV) — contendo nanopartículas semicondutoras (CdSe ou CdS), metálicas (Ag) e híbridas (Ag/CdSe ou Ag/Cds) — foram sintetizados pelos métodos via sol-gel e fusão/resfriamento e caracterizados quanto as suas propriedades morfológicas, estruturais e ópticas. Os NCV - sol-gel foram obtidos, pela primeira vez, por meio da incorporação de nanopartículas (NPs) de Ag e NPs do tipo caroço/casca de CdSe/CdS (CS-CdSe/CdS), as quais foram previamente sintetizadas e suspensas em colóides e posteriormente adicionadas ao meio da reação sol-gel. Os NCV - fusão/resfriamento, foram produzidos por meio do crescimento *in situ* de NPs de Ag e CdS por meio da introdução do CdS *bulk* e AgNO₃ e por posterior tratamentos térmicos. Todos os NCV foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Transmissão, Absorção Óptica e Espectroscopia Raman. Os NCV - sol-gel também foram caracterizados por Análise Térmica Diferencial e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, enquanto NCV - fusão/resfriamento foram também caracterizadas por Espectroscopia de Fotoluminescência. As análises morfológicas dos NCV revelaram que para ambos os sistemas (sol-gel e fusão/resfriamento) os diâmetros médios das NPs semicondutoras (CdSe/CdS e CdS) são da ordem de 5 nm. Contudo, os diâmetros médios encontrados para as NPs de Ag foram de ordem de 50 nm e 5 nm para os sistemas sol-gel e fusão/resfriamento, respectivamente. Em complemento, foi verificado que para baixos teores de NPs, as amostras apresentaram distribuições relativamente homogêneas para ambas as NPs, em toda a extensão das matrizes vítreas. Por outro lado, quando elevados teores de NPs foram empregados, grandes aglomerados de NPs foram encontrados. Em complemento, os dados experimentais evidenciaram que a presença das NPs em ambas as matrizes vítreas contribuiu para a formação de estruturas cristalinas de curto alcance mais abertas, privilegiando os arranjos tetraédricos com configurações mais simples. Foi também verificado que devido a condição da síntese dos NCV - sol-gel uma fração (20-60%) das NPs de CS-CdSe/CdS foram transformadas em liga de CdS_xSe_{1-x} (0,20 < x < 0,35) sem, contudo, passar por mudanças morfológicas. Por último, foi constatado que todos os NCV produzidos nesta tese demonstraram possuir interações entre a ressonância *plasmônica* e as emissões *excitônicas* provenientes das diferentes NPs.

Palavras chaves: nanocompósitos, vidro sol-gel, vidros por fusão, nanopartículas semicondutoras, nanopartículas metálicas.

Abstract

Vitreous nanocomposites (NCV), containing semiconductor (CdSe e CdS), metallic (Ag) and hybrid nanoparticles (Ag/CdSe or Ag/Cds) — were synthesized by sol-gel and melting/cooling methods and were synthesized by sol-gel and melting/cooling methods and characterized as their morphological, structural and optical properties. The NCV/sol-gel samples were obtained, for the first time, by the incorporation of core/shell CdSe/CdS (CS-CdSe/CdS) and Ag nanoparticles (NPs), which were pre-synthesized, suspended in colloids and added to the sol-gel reaction medium. The NCV-melting/cooling samples were produced by *in situ* growth of Ag and CdS NPs through the introduction of CdS *bulk* and AgNO₃ and subsequent thermal treatment. All NCV were characterized by Transmission Electron, Microscopy, Optical Absorption and Raman Spectroscopy. The NCV/sol-gel samples were also characterized by Differential Thermal Analysis and Fourier Transform Infrared Spectroscopy, while NCV-melting/cooling samples were also characterized by Photoluminescence Spectroscopy. Morphological analyzes of the NCV samples revealed that for both systems (NCV/sol-gel and melting/cooling samples) the average diameters of the semiconductor NPs (CdSe / CdS and CdS) are of the order of 5 nm. However, the average diameters found for the Ag NPs were of the order of 50 nm and 5 nm for the sol-gel and melting/cooling systems, respectively. In addition, it was observed that, for low contents, the semiconductor and metallic NPs were homogeneously found. On the other hand, when high levels of NPs were used, large clusters of NPs were found. The experimental data also showed that the NPs presence in both vitreous matrices contributed to the formation of more open short-range crystal structures, favoring tetrahedral arrangements with simpler configurations. It was found that during the synthesis of NCV/sol-gel samples a fraction (20–60%) of core-shell CdSe/CdS NPs was alloyed into CdS_xSe_{1-x} (0.20<x<0.35) NPs without changing morphology. Finally, it was verified that all the nanocomposites produced in this thesis demonstrated to have interactions between the plasmon resonance and the excitonic emissions from the different NPs.

Keywords: nanocomposites, sol-gel glass, melt glass, semiconductor nanoparticles, metallic nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1** - Poliedros de coordenação de acordo com a razão R_c/R_o [Zarzycki, 1991]. 29
- Figura 3.2** - Representação esquemática bidimensional da estrutura de um mesmo composto na forma: (a) cristalina (simétrica e periódica); (b) vítrea (com simetria e periodicidade de curto alcance) [ZACHARIASEN, 1932]. 30
- Figura 3.3** - Comportamento do volume específico em função da temperatura de um dado material a partir da fase líquida passando para a fase sólida [AKERMAN, 2000; ZARZYCKI, 1991]. 31
- Figura 3.4** - Representação esquemática mostrando a diferença entre (a) sol, (b) gel e (c) precipitado [VARSHNEYA, 1994]. 34
- Figura 3.5** - Representação da oscilação plasmônica de uma esfera metálica, mostrando o deslocamento da nuvem eletrônica dos elétrons de condução em relação ao núcleo. A parte vermelha representa as nanopartículas de prata e a parte amarela representa os elétrons [CONDOMITTI, 2017]. 38
- Figura 3.6** - (a) Discretização dos níveis de energia com a diminuição física da partícula; (b) Descrição esquemática da densidade de estados em função da energia em sistemas com distintas dimensões: 3D (material bulk), 2D (poço quântico), 1D (fio quântico) e 0D (ponto quântico) [GAPONENKO, 1998; JACAK, 2000]. 44
- Figura 3.7** - Representação da variação da energia do éxciton em função do tamanho para nanocristais dos tipos: pontos quânticos e bulk [Adaptado de LAN et al., 2014]. 46
- Figura 3.8** - Representação de uma estrutura *core-shell* de nanocristais semicondutores [GUPTA, 2016]. 48
- Figura 3.9** - Representação das diferenças de energia entre as BV e BC. E a posição dos elétrons e buracos nas diferentes estruturas caroço/casca do tipo I (a) e tipo II (b) [Adaptado de SMITH, 2009]. 49
- Figura 3.10** - Estrutura geral do ponto quântico núcleo/casaca de CdSe/CdS [Adaptado de ANSCOMBE, 2005; GUPTA, 2016; LABAHN, 2017]. 50
- Figura 3.11** - Células unitárias para o semicondutor CdS, valendo a mesma estrutura para o de CdSe [SANTOS, 2002]. 50
- Figura 3.12** - Representação das nanoestruturas semicondutoras (apresentadas através dos círculos vermelhos e azuis) inseridas em uma matriz vítrea [REYNOSO, 1996]. 52

Figura 4.1 – Fluxograma descritivo da síntese do coloide de NPs de CS-CdSe/CdS.....	55
Figura 4.2 – Fluxograma descritivo da síntese do coloide de NPs de Ag.....	60
Figura 4.3 – Fluxograma descritivo da síntese dos nanocompósitos via sol-gel, à base de vidro, contendo nanopartículas metálicas, semicondutoras e híbridas.....	60
Figura 4.4 - Representação esquemática do processo de síntese das matrizes vítreas via fusão/resfriamento.	60
Figura 4.5 – Fluxograma descritivo da síntese dos nanocompósitos via fusão/resfriamento, à base de vidro, contendo AgNO ₃ e CdS <i>bulk</i>	61
Figura 4.6 – Fluxograma descritivo da síntese dos nanocompósitos via fusão/resfriamento, à base de vidro, contendo NPs de Ag/CdS.....	62
Figura 5.2.1 - Micrografias de MET das (a) NPs de Ag e (b) NPs do CS-CdSe/CdS obtidas a partir das amostras coloidais. Distribuição do diâmetro das partículas (barras verticais) de (c) NPs de Ag e (d) NPs do CS-CdSe/CdS extraídas das imagens MET. Linhas sólidas em (c) e (d) representam a melhor curva de ajuste dos dados usando uma função de distribuição lognormal.....	67
Figura 5.2.2 - (a) micrografias de MET da amostra SGGM3 contendo NPs de Ag e CS-CdSe/CdS (b) imagem MET ampliada da amostra SGGM3 mostrando NPs CS-CdSe/CdS dentro da matriz vítrea (c) imagem HRTEM da amostra SGGM3 mostrando NPs de Ag dentro da matriz vítrea; e (d) imagem HRTEM de NPs de CS-CdSe/CdS isoladas dentro da matriz vítrea.	68
Figura 5.2.3 - Espectros de AO da matriz vítrea sol-gel pura (SGG0) e da matriz vítrea sol gel dopada contendo diferentes tores de (a) NPs de Ag (SGGAg2 e SGGAg4); (b) NPs de CS-CdSe/CdS (SGGCS2 e SGGCS4) e (c) NPs de Ag+CS-CdS /CdS (SGGM2 e SGGM4). (d) espectros de AO das amostras dopadas contendo o mesmo volume adicionado da suspensão coloidal (2,5 mL) mas para diferentes NPs (Ag, CS-CdSe/CdS e Ag + CS-CdSe/CdS). Além disso, para título de comparação, o espectro AO do coloide de Ag e do coloide do CS-CdSe/CdS são mostrados na Figs 5.2.3 (a) - (c).....	69
Figura 5.2.4 - Termogramas de DTA da matriz vítrea (i) e das amostras de nanocompósitos com (ii) NPs de Ag (amostra SGGAg4), (iii) NPs de CS-CdSe/CdS (amostra SGGCS4) e (iv) NPs de Ag + CS-CdSe/CdS (amostra SGGM4). As curvas foram obtidas sob atmosfera de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	72
Figura 5.2.5 - Espectros de FTIR da matriz vítrea (amostra SGG0), dos nanocompósitos contendo NPs de Ag (amostras SGGAg2 e SGGAg4) e de CS-CdSe/CdS (amostras SGGCS2 e SGGCS4).....	75

Figura 5.2.6 - Ampliação dos espectros de FTIR das amostras SGG0, SGGAg2 e SGGAg4. O gráfico mostra a relação entre as áreas das bandas em ~ 950 (Si-OH) e $\sim 1185 \text{ cm}^{-1}$ (TO_2 Si-O-Si). A inserção mostra a relação entre as áreas sob as bandas em ~ 950 (Si-OH) e $\sim 1185 \text{ cm}^{-1}$ de diferentes amostras, com respeito as áreas sob as mesmas bandas da amostra SGG0 ($A_{(\text{Ag})} (A_{(\text{Ag})}) / A_{(0)}$) como uma função do volume adicionado do coloide de Ag. Para comparação, as linhas contínuas com inclinação $m = 0.2$ e 1.0 são mostradas..... 76

Figura 5.2.7 - Espectros Raman das (a) amostras vítreas SGG0 ((i) SGG0) e de vidro sol gel contendo diferentes teores de: (a) NPs de Ag (SGGAg1 (ii), SGGAg2 (iii), SGGAg3 (iv) e SGGAg4 (v)); (b) NPs de CS-CdSe/CdS (SGGCS1 (ii), SGGCS2 (iii) SGGCS3, (iv) e SGGCS4 (v)); e (c) NPs de Ag^+ CS-CdSe/CdS (SGGM1 (ii), SGGM2 (iii), SGGM3, (iv) e SGGM4 (v))..... 78

Figura 5.2.8 - Espectro Raman do ácido láctico (i), da amostra SGG0 (ii), da amostra SGGCS2 (iii) e da amostra SGGAg2 (iv).. 79

Figura 5.2.9 – Ampliações dos espectros Raman na região entre 150 a 350 cm^{-1} das (a) amostras vítreas SGG0 ((i) SGG0) e de vidro sol gel contendo diferentes teores de: (a) NPs de Ag (SGGAg1 (ii), SGGAg2 (iii), SGGAg3 (iv) e SGGAg4 (v)); (b) NPs de CS-CdSe/CdS (SGGCS1 (ii), SGGCS2 (iii) SGGCS3, (iv) e SGGCS4 (v)); e (c) NPs de Ag^+ CS-CdSe/CdS (SGGM1 (ii), SGGM2 (iii), SGGM3, (iv) e SGGM4 (v)). Os espectros Raman dos coloides de Ag e de CS-CdSe/CdS são mostrados na parte inferior dos espectros..... 81

Figura 5.2.10 - Frequência dos fônons ópticos de CdS e CdSe-like (LO e TO-like) em função do teor de enxofre contido em $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ bulk (linhas tracejadas) e nas NPs de CdS e CdSe devido ao efeito de confinamento quântico (linhas contínuas). Os símbolos são dados experimentais de diferentes amostras. 82

Figura 5.3.1 - Imagens de MET da amostra SB010CdS tratada termicamente a 560°C por 2 (a) e 12 hs (b), (c) e (d). Distribuição dos diâmetros das NPs de CdS extraídos das imagens de MET das respectivas amostras. As linhas sólidas representam o melhor ajuste dos dados usando uma função de distribuição lognormal. 83

Figura 5.3.2 - Micrografias de MET das amostras SB45CdS (a); SB200Ag (b) e SB45CdS200Ag (c), todas tratadas termicamente a 560°C por 12 h. Os histogramas mostrando a distribuição do diâmetro e a polidispersão das respectivas amostras são apresentadas, respectivamente, em (d), (e) e (f). As linhas solidas representam o melhor ajuste dos dados usando uma função de distribuição lognormal. 85

Figura 5.3.3 - Micrografia HRTEM em duas regiões da amostra SB45CdS200Ag. Em (a) e (b) são mostrados NPs de CdS e Ag respectivamente. Espectros de Difração de Elétrons (EDS) mostrando as composições das NPs nas regiões 1 e 2 são mostrados nas (c) e (d). 86

Figura 5.3.4 - Espectros de AO referente a matriz vítrea SNAB tratada termicamente à 560°C em tempos $t = 0, 2, 4, 8$ e 12 h..... 87

Figura 5.3.5 - Espectros de AO da matriz vítrea SNAB pura (SB0 – linha pontilhada) e da matriz vítrea SNAB contendo diferentes concentrações de CdS (*bulk*): (a) SB10CdS, (b) SB25CdS, (c) SB35CdS e (d) SB45CdS. Para título de comparação, o espectro de AO do CdS *bulk* é apresentado nas figuras. 88

Figura 5.3.6 - Espectros de AO da matriz vítrea SNAB pura (SB0) e da matriz vítrea SNAB contendo diferentes teores de AgNO₃: (a) SB50Ag, (b) SB100Ag, (c) SB150Ag e (d) SB200Ag, tratadas termicamente à 560 °C, por 2, 4, 8 e 12 hs. Para comparação, o espectro de AO do AgNO₃ é também apresentado em todos os painéis..... 92

Figura 5.3.7 - Espectros de AO da matriz vítrea SNAB pura (SB0) e da matriz vítrea SNAB contendo diferentes teores de NPs de Ag/CdS são mostradas em (a) SB10CdS050Ag, (b) SB25CdS015Ag, (c) SB35CdS100Ag e (d) SB45CdS200Ag. Os espectros de AO das respectivas amostras precursoras são mostradas nos painéis correspondentes. 96

Figura 5.3.8 - Espectros Raman matriz vítrea SNAB pura (SB0 (i)) e das amostras SBxCdS: (a) NPs de CdS (SB10CdS (ii), SB25CdS (iii), SB35CdS (iv) e SB45CdS (v)), (b) SByAg (SB050Ag (ii), SB100Ag (iii), SB150Ag (iv) e SB200Ag (v)), tratadas termicamente à 560 °C, por 12 h. No painel (c) são mostrados os espectros Raman dos nanocompósitos híbridos contendo NPs de Ag e CdS (SB10CdS050Ag (ii), SB35CdS100Ag (iii) SB25CdS150Ag (iv) e SB45CdS200Ag (v))...... 97

Figura 5.3.9 - Espectros Raman, nas regiões compreendidas entre (a) 550 – 800 cm⁻¹ e (b) 850 – 1250 cm⁻¹ da matriz vítrea SNAB pura (SB0 (i)), das amostras SB100Ag (ii), SB35CdS (iii) e do nanocompósito híbrido SB35CdS100Ag (iv). 98

Figura 5.3.10 - Espectros Raman, na região compreendidas entre 200 – 350 cm⁻¹ e obtidos com a linha 532 nm da matriz vítrea SNAB pura (t = 0 h) e das amostras (a) SB25CdS e (b) SB200Ag, submetidas a tratamentos térmicos à temperatura de 560 °C por 0, 2, 4, 8 e 12 h. Para comparação os espectros Raman foram normalizados segunda a intensidade do sinal da matriz vítrea. 100

Figura 5.3.11 - Espectros Raman, obtidos com a linha 405 nm, das amostras SBxCdS (SB10CdS (i), SB25CdS (ii), SB35CdS (iv) e SB45CdS (v)) tratadas termicamente à 560 °C, por 12 h (a) e da amostra SB10CdS tratada termicamente à 560 °C por t = 0, 2, 4, 8 e 12h (b). 101

Figura 5.3.12 - Espectros Raman do CdS *bulk* obtidos com a linhas 405 e 532 nm..... 103

Figura 5.3.13 – Ajustes do modo LO, usando o modelo de confinamento de fônons (área sombreada), das amostras SBxCdS (SB10CdS (i), SB25CdS (ii), SB35CdS (iii) e SB45CdS (iv)) (a) e da amostra SB10CdS tratadas termicamente à 560 °C, por 0, 2, 4, 8 e 12 hs (b). 105

Figura 5.3.14 - Espectros de PL obtidos com a linha 405 nm, das amostras SBxCdS (SB10CdS (i), SB25CdS (ii), SB35CdS (iv) e SB45CdS (v)) tratadas termicamente à 560 °C, por 12 h (a) e da amostra SB10CdS tratada termicamente à 560 °C, por t = 0, 2, 4, 8 e 12h (b).....106

Figura 5.3.15 - Diagrama esquemático dos níveis de energia do CdS *bulk* e do sistema SBxCdSyAg, ilustrando a acoplamento entre as NPs de CdS e Ag.....109

Figura 5.3.16 - Espectros Fotoluminescência (PL) obtidos com a linha 405 nm, das amostras SBxCdSyAg ((i) SB10CdS050Ag, (ii) SB25CdS015Ag, (iii) SB35CdS100Ag e (iv) SB45CdS200Ag). Os espectros de PL das respectivas amostras precursoras (SBxCdS – 12 hs com valores de x crescentes de (i) – (iv)) são mostradas logo abaixo do espectro de PL da amostra correspondente.....111

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 – Composição nominal (mL) das amostras de vidro Sol-gel.....58

Tabela 4.2 - Cálculo da massa resultante referente à composição química da matriz vítrea SNAB e ponto de fusão de cada composto químico.59

Tabela 4.3 – Composição nominal das amostras de vidro SNAB contendo diferentes teores (g) de NPs de Ag, CdS e Ag/CdS..... 63

Tabela 5.3.1 - Valores da energia de confinamento (E_{conf}) e dos diâmetros médios ($D_{cal} = 2R_{cal}$) calculados a partir dos dados de AO e da Eq. 5.1. Valores dos diâmetros médios estimados a partir do modelo de confinamento de fônons (D_{cf}). Para comparação, a última coluna mostra alguns valores dos diâmetros médio obtidos por MET (D_{MET}). Os valores assinalados com o símbolo * foram obtidos a partir das amostras contendo NPs de Ag/CdS.90

Tabela 5.3.2 - Valores calculados dos diâmetros médios ($D_{cal} = 2R_{cal}$) das NPs de Ag presentes nas amostras SNAB contendo diferentes teores de $AgNO_3$ e submetidas a tratamentos térmicos a temperatura de 560 °C em intervalos de tempo variando de 0 – 12h. Para comparação, na última coluna é mostrado alguns valores de D obtidos por MET. Os valores assinalados com o símbolo * foram obtidos a partir das amostras contendo NPs de Ag/CdS.94

Lista de Abreviaturas e Siglas

GHNCs	<i>Glass-based hybrid nanocomposites</i>
NPs	Nanopartículas
SPR	Ressonância dos <i>plasmon</i> de superfície
CdS	Sulfeto de cádmio
CS	<i>Core-shell</i>
CdSe	Seleneto de cádmio
Ag	Prata
NPs de Ag	Nanopartículas de Ag
NPs CS-CdSe/CdS	Nanopartículas <i>core/shell</i> de CdSe/CdS
AgNO ₃	Nitrato de prata
SNAB	Nome fantasia para sistema vítreo SiO ₂ -Na ₂ CO ₃ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ , formado pelas letras iniciais de cada óxido
AO	Absorção óptica
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
DTA	Análise térmica diferencial
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
PL	Fotoluminescência
SiO ₂	Dióxido de silício
B ₂ O ₃	Óxido de boro
P ₂ O ₅	Pentóxido de fósforo
Li ₂ O	Óxido de lítio
CaO	Óxido de cálcio
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sódio
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
ZnO	Óxido de zinco
PbO	Óxido de chumbo
nm	Nanômetros
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução

Au	Ouro
PQ	Pontos quânticos
QD	<i>Quantum Dots</i>
nm	Nanômetros
0D	Zero-dimensionais: pontos quânticos
1D	Unidimensional: fio quântico
2D	Bidimensional: poço quântico
3D	Tridimensional: material bulk
PQ	Ponto quântico
NC	Núcleo/casca
SiC	Carbeto de silício
AlP	Fosfeto de alumínio
AlAs	Arsenieto de alumínio
AlSb	Antimonide de alumínio
GaAs	Arsenieto de gálio
GaN	Nitreto de gálio
InAs	Arsenieto de índio
InP	Fosfeto de índio
InSb	Antimoneto de índio
CdTe	Telureto de cádmio
HgTe	Telureto de mercúrio
HgS	Sulfeto de mercúrio
ZnS	Sulfeto de zinco
ZnSe	Seleneto de zinco
ZnTe	Telureto de zinco
PbS	Sulfeto de chumbo
PbSe	Seleneto de chumbo
PbTe	Telureto de chumbo
LNMIS	Laboratório de Novos Materiais e Semicondutores
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
NaBH ₄	Borohidreto de sódio
CdCl ₂ H ₂ O ₉	Perclorato de cádmio
NaOH	Hidróxido de sódio

TEOS	Tetraethyl orthosilicate
C_2H_5OH	Etanol
$C_3H_6O_3$	Ácido láctico
LabMic	Laboratório multiusuário de microscopia de alta resolução
IF/UFG	Instituto de física da Universidade de Goiás
IF/UnB	Instituto de física da Universidade de Brasília
EDS	Espectro de difração de elétrons
D1	Vibrações dos defeitos
LA	Ácido láctico
LO	Modo de fônon óptico longitudinal
NCs	Nanocristais
LA	Modo de fônon óptico acústico
FWHM	Largura da meia altura da banda
FI	Fônon óptico de interface

Lista de Símbolos

R_c	Raio iônico do cátion
R_o	Raio de ânions dos íons de oxigênio
T_f	Temperatura de fusão ou solidificação
T_g	Temperatura de transição vítrea
R	Raio da partícula
σ_{ext}	Seção de choque de extinção
λ	Comprimento de onda
V_0	Volume da nanopartícula
ω	Frequência da radiação incidente
ϵ_m	Função dielétrica
ϵ_1	Parte real da função dielétrica
ϵ_2	Parte imaginária da função dielétrica
σ_{abs}	Seção de choque dipolar da absorção
σ_{esp}	Seção de choque de espalhamento
ϵ_1	Frequência de ressonância
$\epsilon(\omega)$	Função dielétrica do metal
ϵ_{int}	Contribuição das transições interbandas
ϵ_{intra}	Contribuição das transições intrabandas
ω_p	Frequência dos elétrons livres de <i>plasmon</i> do metal (bulk)
N	Densidade dos elétrons livres
M	Massa efetiva do elétron
q_e	Carga do elétron
Γ	Parâmetro associado a relaxação do sistema
γ_0	Contribuições de relaxamento para a frequência de vibração dos elétrons
V_F	Velocidade de Fermi dos elétrons
R	Raio da nanopartícula
$A_{tamanho}$	Fatores de amortecimento dependente do tamanho
$A_{interface}$	Fatores de amortecimento dependente da interface
λ_B	Comprimento de onda de <i>De Broglie</i>

$\rho(E)$	Densidade de estados de energia permitidos
ϵ_m	Constante dielétrica do material semiconductor
a_B	Raio de Bohr
E	Carga elétrica elementar
μ^*_{eb}	Massa efetiva reduzida do elétron-buraco
m^*_e	Massa efetiva do elétron
m^*_b	Massa efetiva do buraco
E_{conf}	Energia de confinamento
E_g	<i>Gap</i> de energia do semiconductor
M	Massa efetiva reduzida do par elétron-buraco
D	Diâmetro das nanopartículas
R_{cal}	Raio médio das NPs
Z	Dispersão de tamanhos
W	Largura a meia altura
a_{Bb}	Raio de Bohr do buraco
$h\nu_{em}$	Energia emitida
$h\nu_{abs}$	Energia do fóton absorvido
Δ_{Stokes}	Deslocamento Stokes
Σ	Índice de polidispersão
D_{cal}	Diâmetros médios calculados
D_{MET}	Diâmetros médios obtidos por meio das medidas de MET
D_{cf}	Diâmetros médios estimados a partir do modelo de confinamento de fônons
$\Delta\lambda$	Largura da meia altura (FWHM)
λ_p	Comprimento de onda característicos em que ocorre a RPS
C	Velocidade da luz
L	Comprimento de correlação espacial do fônon
I_0	Intensidade inicial
$\omega(q)$	Curva de dispersão do fônon
Γ_0	Largura total à meia altura da banda Raman
$C(q)$	Componente Fourier da função de confinamento dos fônons
A	Parâmetro de rede do CdS

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	22
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS.....	26
CAPÍTULO 3- REVISÃO LITERÁRIA.....	27
3.1 Materiais Vítreos	26
3.1.1 Definição	27
3.1.2 Vidros Tradicionais	28
3.1.2.1 Teoria Estrutural	28
3.1.2.2 Teoria de Transição Vítreas	31
3.1.3 Vidros Sol-Gel.....	33
3.1.3.1 Formação da Estrutura via Sol-Gel	34
3.2 Nanocompósitos Vítreos.....	36
3.2.1 Nanocompósitos Vítreos Metálicos	37
3.2.1.1 Processo de Nucleação das Nanopartículas de Ag	42
3.2.2 Nanocompósitos Vítreos Semicondutores.....	43
3.3 Nanocristais Semicondutores com Estrutura Núcleo/Casca (NC).....	48
3.4 Nanocristais Semicondutores de CdS e CdSe	50
3.5 Nanocristais Semicondutores em Matrizes Vítreas.....	52
CAPÍTULO 4 - METODOLOGIA	54
4.1 Considerações Iniciais	54
4.2 Rotas de Sínteses para a Matriz Vítreas Via Sol-Gel	54
4.3 Rotas de Sínteses da Matriz Vítreas Via Fusão/Resfriamento.....	59
4.4 Técnicas de Caracterização das Amostras	64
4.4.1 Medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA)	64
4.4.2 Medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	64
4.4.3 Medidas de Absorção Óptica (AO)	64
4.4.4 Medidas de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	65

4.4.5 Medidas de Espectroscopia Raman	65
4.4.6 Medidas de Fotoluminescência (PL)	65
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
5.1 Considerações Iniciais	66
5.2 Estudo de Nanocompósitos Vítreos contendo Ag, CS-CdSe/CdS produzidos por Sol-Gel	66
5.2.1 Resultados e Discussão.....	66
5.3 Estudo de Nanocompósitos Vítreos contendo NPs de Ag, CdS, Ag/CdS produzidos por Fusão/Resfriamento.....	83
5.3.1 Resultados e Discussão.....	83
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES	112
CAPÍTULO 7 - PERSPECTIVAS FUTURAS	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
ANEXO I TRABALHO PUBLICADO DURANTE O DOUTORADO.....	127

Capítulo 1 - Introdução

Atualmente a ciência dos materiais é considerada uma das áreas prioritárias no desenvolvimento tecnológico e de inovação nos mais diferentes campos do conhecimento, tais como: telecomunicações, óptica, medicina e entre outros. Logo, para o seu avanço é necessário um crescente desenvolvimento de novos materiais, bem como o aprimoramento e o estudo dos já existentes.

O vidro é um excelente material hospedeiro. É superior a outros materiais devido às suas várias propriedades, tais como alta transparência ótica, flexibilidade de composição, rigidez estrutural e dielétrica, entre outras.

Os materiais semicondutores nanoestruturados apresentam inúmeras vantagens sobre o material *bulk*. Suas propriedades estão relacionadas ao confinamento nos semicondutores das mais diversas quase-partículas (elétrons, buracos, *éxcitons*, etc) [SAVIOT et al., 1998]. Enquanto, que as nanopartículas metálicas exibem propriedades ópticas lineares e não lineares peculiares. A resposta óptica desses materiais está relacionada às excitações coletivas de elétrons livres na banda de condução, conhecida como ressonância *plasmônica* de superfície. Tal efeito é responsável pela criação de intensos campos elétricos na superfície das nanopartículas metálicas, o qual leva à distorções da polarizabilidade no meio vizinho [MANIKANDAN et al., 2014]. As diferentes propriedades destes materiais oferecem oportunidades para a produção de compósitos contendo diferentes tipos de substâncias com propriedades novas e sem precedentes.

Nanocompósitos, por sua vez, constituem uma nova classe de materiais onde uma de suas fases possui dimensões em escala nanométrica. A inserção de nanopartículas na matriz vítrea hospedeira pode aprimorar uma série de propriedades, as quais levam ao desenvolvimento de catalizadores mais eficientes, detectores e dispositivos ópticos de alto desempenho, entre outros [TRISTANTINI et al., 2007; GHOSH E BHAKTHA, 2018]. Os nanocompósitos podem ser obtidos a partir de uma grande variedade de sistemas, tais como: materiais cristalinos e/ou amorfos, orgânicos e/ou inorgânicos, materiais uni-bi-e tridimensionais ou mesmo a mistura deles [PEDROZA, 2007].

Nanocompósitos híbridos — à base de vidro, contendo nanopartículas (NPs) metálicas e semicondutoras dispersas em uma matriz hospedeira transparente — apresentam uma série de vantagens devido aos efeitos de proteção do sólido inorgânico amorfo sobre as NPs contidas no seu interior. Tais sistemas tiram proveito do sinergismo *plasmônico* oferecido ao se aproximar as duas nanofases incorporadas. Essa plataforma tem atraído grande atenção nos últimos anos, tanto pelas novidades que afetam questões fundamentais, como por exemplo: a manipulação da geração de calor [ZHANG et al., 2006] e melhoria da interferência quântica [YANNOPAPAS et al., 2009] — como também, também, devido à sua ampla aplicação potencial em muitos campos, como catálise, sensores moleculares, optoeletrônica e fotônica [ASHUROV et al., 2016; MANIKANDAN et al., 2014; MARIAPPAN E RANGA 2017; LIU E HEO, 2014; LI et al., 2017].

Mais especificamente, a presença de NPs metálicas no interior da matriz vítrea arremete ao aprimoramento da resposta óptica não-linear, que é motivada pela ressonância dos *plasmons* de superfície (SPR) na região do visível [CATTARUZZA et al., 2003]. Já, a inclusão das NPs semicondutoras promove a intensificação das propriedades ópticas e elétricas da matriz vítrea, resultando, desta forma, em aplicações com potencial para dispositivos de emissão de luz, moduladores ópticos e fotovoltaicos [BALAGHI et al., 2013; ZHANG et al., 2013].

As interações *excíton-plasmons* permitem o controle das propriedades de emissão e absorção de um material semicondutor, como também a geração de novas excitações e o aumento de suas propriedades ópticas não-lineares. Além disso, o acoplamento entre os *excítons* e os *plasmons* pode ocorrer tanto em um regime fraco ou num forte. No primeiro caso, há uma interação sem perturbação entre os sistemas, enquanto que no segundo caso, a interação é tão forte que os níveis energéticos ligados aos *excítons* e aos *plasmons* são alterados, modificando, desta forma, os comprimentos de onda da ressonância *plasmônica* superficial do metal e a borda de absorção do semicondutor [ACHERMANN, 2010].

Há, atualmente, diversas abordagens empregadas para introduzir as NPs metálicas e/ou semicondutoras dentro das matrizes vítreas, como: pulverização catódica, implantação de íons ou *plasmons*, fluxo de gás e entre outros [HUANG et al., 2017; MISHRA et al., 2007; STOLZENBURG et al., 2016]. No entanto, estas técnicas possuem fortes limitações durante a introdução das nanofases em relação à sua fase, forma, tamanho e homogeneidade em todo o material hospedeiro. Assim, novas rotas de síntese, deste tipo de nanocompósitos, devem ser

exploradas — dentre estas, destacam-se a síntese por via sol-gel e via fusão e resfriamento rápido. Desta forma, podem-se escolher rotas de sínteses que sejam mais apropriadas para cada tipo de nanopartícula e que alcancem alto grau de reprodutibilidade e desempenho dos nanocompósitos desejados.

A síntese por fusão/resfriamento envolve a fusão em altas temperaturas da matriz vítrea com diferentes óxidos, seguida do resfriamento rápido do material fundido. Por outro lado, na síntese via sol-gel as nanopartículas são previamente sintetizadas, dispersas em meio aquoso e posteriormente adicionados a matriz hospedeira que foi sintetizada pelo método sol-gel. Neste contexto, até onde sabemos, este é o primeiro trabalho relatado na literatura sobre produção e caracterização de nanocompósitos híbridos (contendo nanopartículas semicondutoras e metálicas) sintetizados pelo método sol-gel [SOUZA et al 2018].

Portanto, espera-se que as novas rotas de sínteses forneçam abordagens bem-sucedidas para a fabricação de materiais mais avançados (como por exemplo, em dispositivos baseados em interferência quântica) abrindo assim, oportunidades para a exploração de novos fenômenos, quanto para o design de novos dispositivos.

Esta tese discorre sobre a fabricação de nanocompósitos vítreos contendo nanopartículas semicondutoras (CdSe e CdS), metálicas (Ag) e híbridas (Ag/CdSe ou Ag/Cds) sintetizados pelos métodos sol-gel e fusão/resfriamento. A tese está dividida em capítulos, onde no Capítulo 1 é ilustrada a importância de se estudar as matrizes vítreas dopadas com as nanopartículas metálicas e/ou semicondutoras e suas inúmeras aplicações. Já no Capítulo 2, são apresentados os objetivos gerais e específicos deste trabalho. No Capítulo 3, é realizada uma breve revisão literária, abordando os aspectos importantes das matrizes vítreas e das nanopartículas metálicas e semicondutoras utilizadas neste trabalho. Os materiais vítreos são definidos e classificados segundo a sua rota de síntese, por via: fusão/resfriamento (apresentando e discutindo as suas principais teorias: estrutural e de transição vítrea) e sol-gel (elucidando e discutindo a formação de sua rede estrutural e de seus componentes). Também são apresentados e discutidos alguns fenômenos relacionados às NPs metálicas e semicondutoras. Para as NPs metálicas, são retratados os principais aspectos da Teoria de Mie (e do seu desenvolvimento) e a definição a respeito de seus *plasmons* de superfície. Já para as NPs semicondutoras, são mostrados a teoria de confinamento quântico em semicondutores (introduzido por Efros e Efros) e o modelo de nanocristais semicondutores com estrutura do tipo núcleo/casca (ou do inglês, *core-shell*, CS). Também é realizada uma breve discussão a

respeito dos semicondutores utilizados (CdS e CdSe) e de seus efeitos após a sua inserção nas matrizes vítreas. No Capítulo 4, são descritos os detalhes experimentais das sínteses das amostras vítreas por meio das rotas via: sol-gel e fusão/resfriamento. No Capítulo 5, são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos ao longo desta tese. As conclusões e as perspectivas futuras de continuidade deste trabalho são apresentadas no Capítulo 6.

Capítulo 2 - Objetivos

Os objetivos gerais desta tese consistem em sintetizar e caracterizar nanocompósitos vítreos contendo nanopartículas semicondutoras e metálicas.

Para tanto, será necessário atingir os seguintes objetivos específicos para que se cumpra os objetivos gerais:

- (i) Sintetizar nanocompósitos à base de vidro via sol-gel (GHNCs) contendo diferentes teores de NPs de Ag, núcleo/casca de CdSe/CdS (CS-CdSe/CdS) e híbridas (Ag + CS-CdSe/CdS).
- (ii) Formar e crescer NPs de CdS e Ag com alta qualidade em sistemas vítreos, por meio do método de fusão/resfriamento.
- (iii) Estudar os efeitos do teor de NPs semicondutoras e metálicas nas propriedades físicas dos nanocompósitos.
- (iv) Realizar caracterizações morfológicas por meio da técnica de Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET), visando avaliar o crescimento, o tamanho médio e a distribuição de tamanho das NPs de Ag, CS-CdSe/CdS e CdS.
- (v) Caracterizar termicamente o sistema vítreo sol-gel, com o objetivo de obter importantes características térmicas e de comprovar a natureza vítrea dos nanocompósitos sintetizados.
- (vi) Caracterizar opticamente os nanocompósitos produzidos por absorção óptica (AO) e estimar o diâmetro médio das NPs de CdS e Ag utilizando os modelos teóricos.
- (vii) Determinar as características estruturais das matrizes vítreas contendo NPs de Ag e/ou CS-CdSe/CdS, por meio das técnicas de FTIR e Raman.
- (viii) Obter espectros de fotoluminescência (PL) dos vidros dopados com NPs de CdS antes e após a inserção das NPs de Ag, visando investigar os estados luminescentes.

Capítulo 3 - Revisão Literária

Neste capítulo será realizada uma breve discussão teórica sobre os principais aspectos da teoria dos materiais vítreos via fusão e resfriamento rápido (abordando suas principais teorias: estrutural e de transição vítrea) e via sol-gel (explanando a formação de sua rede estrutural). Também será realizada uma sucinta discussão teórica a respeito das NPs metálicas e semicondutoras e dos nanocompósitos vítreos contendo as nanopartículas sintetizadas neste trabalho.

3.1 - Materiais Vítreos

3.1.1 - Definição

O termo vidro vem do latim *vitrum*, que constitui um fascinante grupo de materiais, tanto do ponto de vista fundamental quanto de suas aplicações. Na história, estão entre os materiais mais antigos, contudo, o conhecimento de sua formação estrutural ainda não é completo [NASCIMENTO, 2000; SOUZA, 2013].

As primeiras pesquisas sobre as estruturas dos vidros foram realizadas pelo pesquisador Michael Faraday (em 1791 - 1867), na qual foram estudados os fenômenos de eletrólise e da condutividade de fusão para distintas composições vítreas [SIDEL, 2006; STEIMACHER, 2008]. Definindo os vidros como sendo materiais mais parecidos com uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si [SIDEL, 2006; SOUZA, 2013; STEIMACHER, 2008]. Naquela época as definições sobre vidros baseavam-se no conceito da viscosidade dos sólidos, porque até então, eles eram preparados unicamente pelo processo de fusão e resfriamento [ALVES et al., 2001].

Diversas pesquisas surgiram no decorrer do tempo na tentativa de se obter as melhores explicações não só com relação a formação das estruturas vítreas, mas também sobre os arranjos espaciais dos átomos na estrutura dos mesmos e de outros processos de síntese [ALVES et al., 2001; STEIMACHER, 2008]. Logo, as definições para os materiais vítreos foram evoluindo, de modo que existe na literatura inúmeras definições para os mesmos, mas dentre todas a mais coerente e aceita afirma que: ***vidro é um sólido não-cristalino (com ausência de simetria de longo alcance e periodicidade translacional) que exhibe o fenômeno***

de transição vítrea. Podendo este ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado através de qualquer técnica de preparação como, por exemplo, fusão/resfriamento e processo sol-gel [ALVES et al., 2001].

3.1.2 - Vidros Tradicionais

Os “vidros convencionais” são sintetizados através da rota de fusão/resfriamento. Sua síntese baseia-se na mistura de três categorias de óxidos: os formadores de rede (como SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5), os modificadores de rede (como Li_2O , CaO , Na_2O_3) e os intermediários (como Al_2O_3 , ZnO , PbO). E na fusão dos mesmos a altas temperaturas, seguida do resfriamento rápido do material após ser fundido.

Atualmente existem várias teorias com o objetivo de explicar a formação dos materiais vítreos via o método de fusão/resfriamento, dentre todas destacam-se: a teoria estrutural e a teoria de transição vítrea.

3.1.2.1 - Teoria Estrutural

A partir do século XX, surgiram as primeiras teorias estruturais, com o objetivo de explicar a formação dos materiais vítreos, visto que poucos vidros que não fossem a base de sílica eram conhecidos. Dentre estas teorias, encontrava-se as observações propostas por Goldschmidt, em 1926 [ALVES et al., 2001]. Nesta ele propunha que os materiais vítreos com fórmulas estequiométricas do tipo R_mO_n , poderiam ser facilmente formados quando a razão entre o raio iônico do cátion, R_c , e do raio de ânions dos íons de oxigênio, R_o , estivessem na faixa compreendida entre 0,2 e 0,4, correspondendo a um arranjo tetraédrico ou triangular de átomos de oxigênio em torno do átomo (Figura 3.1) [ZACHARIASEN, 1932].

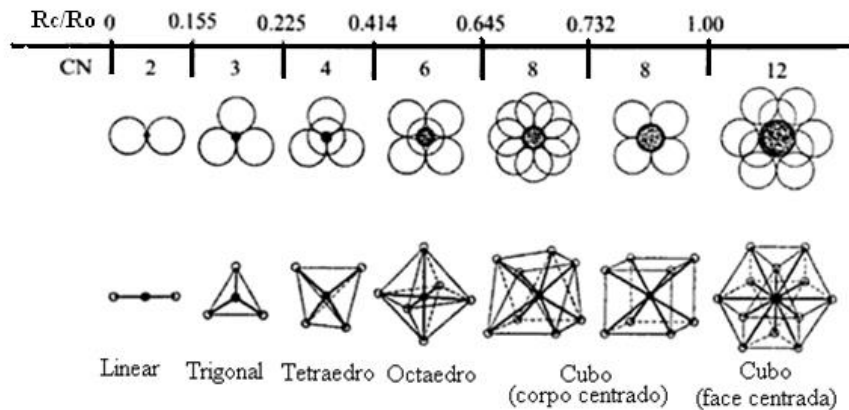


Figura 3.1 - Poliedros de coordenação de acordo com a razão R_c/R_o [Zarzycki, 1991].

Contudo, o critério proposto por Goldschmidt não se mostrou satisfatório, pois não é qualquer óxido com uma razão de raio em torno do intervalo citado anteriormente capaz de formar vidro [STEIMACHER, 2008]. Então, em 1932, Zachariassen publicou o artigo *The Atomic Arrangement in Glass* (O Arranjo Atômico em Vidros) [ZACHARIASEN, 1932]. Neste ele estendeu as ideias de Goldschmidt, com o objetivo de entender a estrutura dos materiais vítreos e explicar o porquê de certas coordenações (número de oxigênios ao redor do cátion R) favoreciam a formação vítrea de vidros óxidos enquanto outras não [ALVES et al., 2001].

Zachariassen ao comparar o vidro com um sólido cristalino, percebeu que suas propriedades mecânicas e densidades eram semelhantes. Portanto, assim como em um cristal, os vidros se estendem em uma estrutura de redes tridimensionais, porém sem a existência de uma rigorosa organização geométrica na qual os átomos se dispõem com periodicidade e simetria de curto alcance (Figura 3.2) [MARTINS, 2009; ZACHARIASEN, 1932].

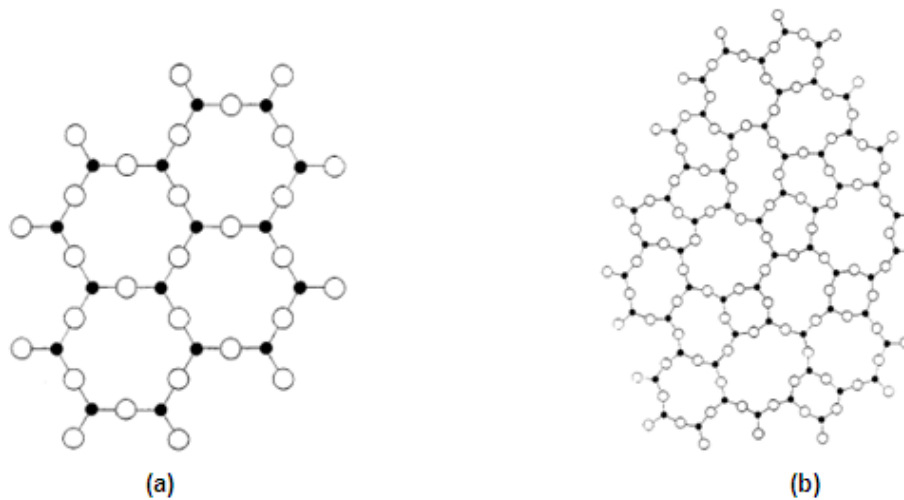


Figura 3.2 - Representação esquemática bidimensional da estrutura de um mesmo composto na forma: (a) cristalina (simétrica e periódica); (b) vítrea (com simetria e periodicidade de curto alcance) [ZACHARIASSEN, 1932].

Para obter um óxido do tipo: A_mO_n , Zachariassen, ao contrário de Goldschmidt usa o índice A em vez de R na fórmula geral, e propõe um conjunto de regras definidas a seguir e que serão utilizadas neste trabalho [ZACHARIASSEN, 1932]:

1. Cada íon de oxigênio deve estar ligado a não mais do que dois cátions (átomos A: na Fig. 3.2 são os íons menores em preto).
2. O número de íons oxigênio em torno do cátion central deve ser pequeno.
3. Os poliedros de oxigênio são ligados uns aos outros pelos vértices e não pelas arestas.
4. Pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados (o que dá um caráter tridimensional à rede).

Ainda no presente artigo ele, generalizou suas regras para os vidros óxidos em geral, onde este pode ser formado se:

5. Na amostra existir uma alta porcentagem de cátions circundados por oxigênios tetraedros ou triângulos.
6. Os tetraedros ou triângulos compartilhem apenas vértices entre si.
7. Alguns átomos de oxigênio se ligam a apenas dois cátions da rede e não formam ligações com outros cátions.

A partir das regras de Zachariasen concluiu-se que os cristais do tipo AO e A_2O não são capazes de formar vidros pois nos óxidos do tipo AO a relação entre seus átomos exigiria um compartilhamento de arestas entre suas unidades elementares, o que daria lugar a uma estrutura rígida e, por conseguinte regular e periódica do tipo cristalina [SOUZA, 2013; ZACHARIASEN, 1932].

3.1.2.2 - Teoria de Transição Vítreá

Para melhor compreender o papel da temperatura na estrutura vítrea por resfriamento/fusão é necessário analisar a evolução de uma variável termodinâmica, tal como o volume específico em função da temperatura. Assim utiliza-se a teoria de transição vítrea (Figura 3.3).

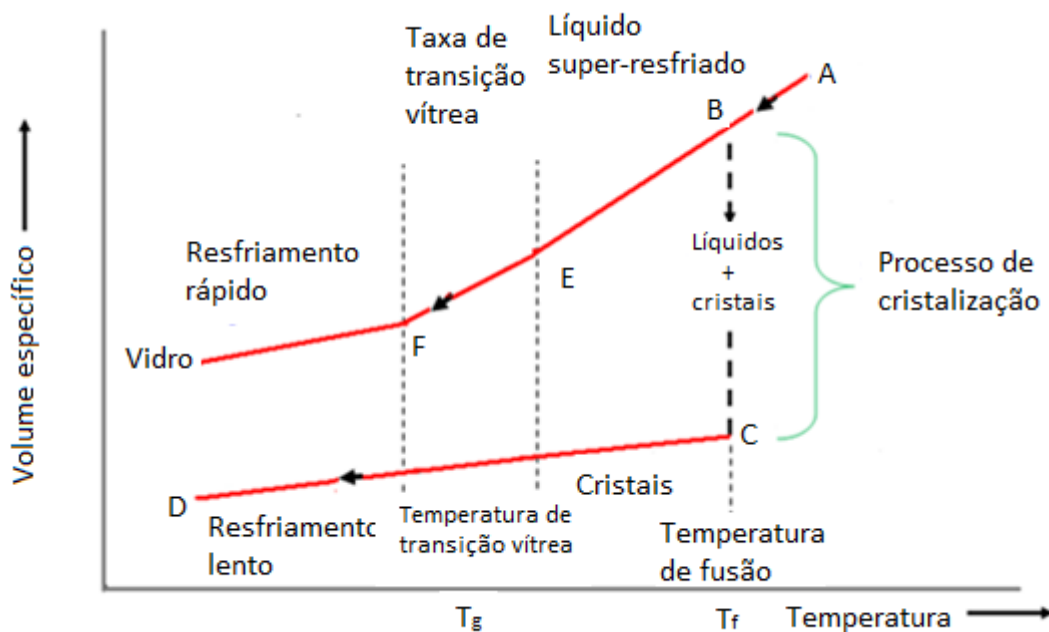


Figura 3.3 - Comportamento do volume específico em função da temperatura de um dado material a partir da fase líquida passando para a fase sólida [AKERMAN, 2000; ZARZYCKI, 1991].

Inicialmente tem-se um líquido com temperatura elevada (ponto **A**) à medida que este começa um processo lento de resfriamento até a sua temperatura de fusão T_f (ou solidificação) ele tende a se contrair (ponto **B**) [AKERMAN, 2000; ZARZYCKI, 1991]. Na temperatura de fusão ocorre uma grande redução de volume (segmento **BC**), pois as moléculas que antes

estavam soltas, interagindo umas com as outras, que é uma característica do estado líquido, passam a se ordenar [AKERMAN, 2000].

No ponto **C** a cristalização do material estará completa, mas se o mesmo continuar resfriando ao longo de **CD**, ocorrerá uma redução ainda maior no agitação das suas moléculas, que se traduzirá na diminuição do volume ou aumento da densidade. Por isto a reta **CD** tem menor inclinação que a **AB**, pois no estado sólido os átomos arranjados na forma de cristais, possuem menor liberdade de movimentação [AKERMAN, 2000; STROHHÖFER, C. e POLMAN, 2002].

Voltando ao ponto **B** e resfriando o líquido a uma taxa de resfriamento suficientemente alta, não ocorrerá o processo de cristalização em T_f e o material estará numa região metaestável — denominada de líquido super-resfriado (transição líquido/vidro) — não ocorrendo nesta região (segmento **BE**) nenhuma variação súbita de volume [AKERMAN, 2000]. Com a diminuição da temperatura deste líquido super-resfriado (ponto **E**), a sua viscosidade tende a aumentar continuamente até alcançar a temperatura de transição vítrea (T_g) [AKERMAN, 2000]. A partir desta região (ponto **F**) o material passa do estado de líquido super-resfriado, deixando a sua forma “plástico-viscosa”, para um material rígido com um arranjo molecular sem simetria de longo alcance, denominado vidro [AKERMAN, 2000; ZACHARIASEN, 1932].

O ponto definido como transição vítrea no gráfico mostrado anteriormente, mesmo sob uma pressão constante, varia com a taxa de resfriamento. Quando o resfriamento é rápido a tendência é um deslocamento da T_g para altas temperaturas, e o contrário acontece quando o material é resfriado mais lentamente [AKERMAN, 2000; ZACHARIASEN, 1932]. Por isso é mais apropriado considerar um intervalo de transição vítrea (T_g), ao invés de um ponto fixo T_g [AKERMAN, 2000; ZACHARIASEN, 1932].

Os materiais cristalinos são descritos através de estados de equilíbrios termodinâmicos estáveis, enquanto que os materiais vítreos são descritos por estados de equilíbrios termodinâmicos metaestáveis. Estas diferenças nos estados de equilíbrio tornam a energia interna dos materiais vítreos maior do que as do material cristalino [ELLIOTT, 1984].

Quando se submete os materiais vítreos a tratamentos térmicos com temperaturas acima da T_g e abaixo da T_f , ocorre o fenômeno de cristalização do material, resultado do processo de nucleação de cristais seguido de seu crescimento. A etapa de nucleação inicia-se quando o

sistema começa a se ordenar em alguns pontos, chamados núcleos. Estes núcleos podem ser formados com a ausência ou com a presença de fragmentos sólidos de impurezas [MULLER, 2000].

3.1.3 - Vidros Sol-Gel

A busca por novas tecnologias tem inspirado nestes últimos séculos, inúmeros estudos, com o objetivo de se desenvolver novos materiais sólidos a partir de distintas metodologias, como por exemplo, a síntese de materiais vítreos, cerâmicos e vitrocerâmicos, por via sol-gel.

O procedimento sol-gel tem se destacado, no meio acadêmico nas últimas décadas por permitir a síntese de distintos materiais a partir de uma rota sintética de óxidos orgânicos (alcóxidos) ou inorgânicos, através de vias úmidas e a baixas temperaturas [BRINKER et al., 1990; FRANK, 2009; SCARAMAL, 2010]. Desta forma, o processo via sol-gel corresponde na transição de uma solução a partir do seu estado coloidal (“sol”) para um estado semissólido composto por líquidos (“gel”) [DUHAN et al., 2010; ELNAHRAWY et al., 2014; PHAM et al., 2014]. O termo *sol* é empregado para definir um sistema constituído por partículas coloidais sólidas (com dimensões que variam entre 1 e 100 nm) dispersas num fluido estável [PEREIRA, 2004; SCARAMAL, 2010]. A junção entre as partículas pelos processos de crescimento e agregação poderá acarretar em uma desestabilização da dispersão coloidal, resultando na formação de géis ou precipitados [SCARAMAL, 2010]. Logo, o termo *gel* pode ser definido como um sistema formado por uma estrutura rígida de cadeias poliméricas (gel polimérico) ou de partículas coloidais (gel coloidal) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios [BRINKER et al., 1990; HIRATSUKA et al., 1995; PEREIRA, 2004]. A Figura 3.4 apresenta um esquema sobre as diferenças de estado (sol, gel e precipitado) de um material.

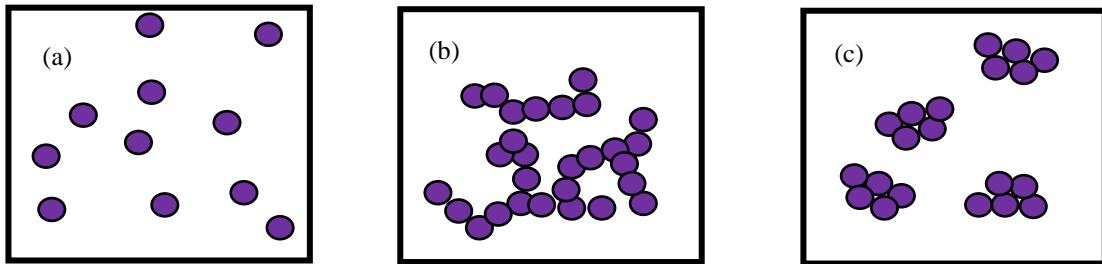


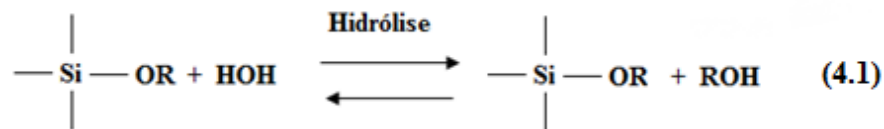
Figura 3.4 - Representação esquemática mostrando a diferença entre (a) sol, (b) gel e (c) precipitado [VARSHNEYA, 1994].

Através da metodologia sol-gel é possível manipular de forma simplificada parâmetros importantes como: textura, estrutura, composição e características químicas das matrizes obtidas (como a distribuição do tamanho dos poros e o volume). Resultando em amostras de alta pureza, com boas distribuições e altamente homogêneas, se comparado com as demais rotas de sínteses [AKKOPRU et al., 2007; BRINKER et al., 1990; DUHAN et al., 2010; PHAM et al., 2014].

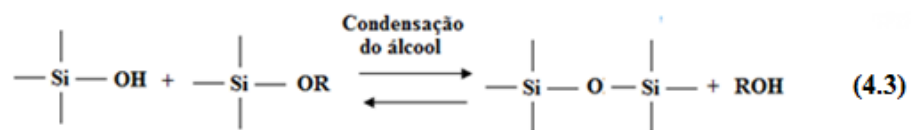
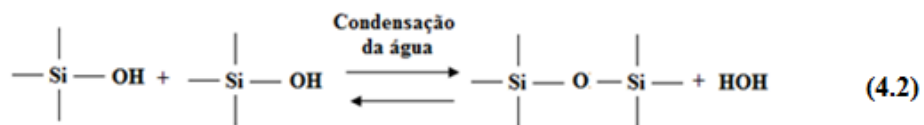
3.1.3.1 – Formação da Rede Estrutural via Sol-Gel

Segundo *Livage* [HIRATSUKA et.al, 1995], o processo químico dos materiais sol-gel baseia-se em reações de polimerização inorgânica. Os elementos precursores utilizados na síntese destes materiais são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos [BRINKER et.al, 1990; HIRATSUKA et.al, 1995]. Estes alcóxidos metálicos ($M(OR)_x$, em que R corresponde a um grupo alquila e x corresponde ao estado de oxidação do metal) pertencem a família dos compostos metalorgânicos, no qual seus grupos orgânicos encontram-se ligados a átomos de metais [HIRATSUKA et.al, 1995]. Além disso, os alcóxidos metálicos apresentam a propriedade de hidrólise, ou seja, possuem facilidade de interagir com água [CLAYDEN et al., 2000]. Esta interação é importante no processo sol-gel, pois a condução dos reagentes precursores até seu produto final (sóis) inicia-se através das reações de hidrólise [BRINKER et.al, 1990].

O processo de síntese das matrizes vítreas sol-gel a nível de grupos funcionais é descrito por duas reações: a de hidrólise e a de condensação (sendo esta de álcool ou de água) [FRANKE, 2009]. A reação de hidrólise conduzirá a transformação dos precursores alcóxidos em uma rede de óxidos, assim quando a molécula de água interagir com o alcóxido, ocorrerá a substituição de um ligamento OR por um grupo hidroxila (OH), conforme a equação 4.1 (reação de hidrólise para um alcóxido de silício) [BRINKER et.al, 1990; FRANKE, 2009]:



As reações de condensação envolvendo os grupos silanóis (Si–OH) ocorrerá produzindo ligações do tipo siloxano (Si–O–Si) além dos produtos como álcool, ou água, onde serão afetadas pela relação água/alcóxido, conforme descrito nas equações 4.2 e 4.3 [FRANKE, 2009; SCHERER, 1998].



Em 1988, o pesquisador Brinker, definiu que relações água/alcóxido maiores que a estequiométrica tende a favorecer a condensação da água, enquanto que as menores que a estequiométrica a condensação do álcool [BRINKER et.al, 1990].

Segundo Scherer, à medida que as reações de hidrólise e condensação evoluem, os monômeros formados durante estes processos começarão a se chocar entre si, resultando em um aumento na viscosidade do sol e no aparecimento de ligações em ponte entre os resíduos

hidroxos, oxos e alcóxidos [FRANKE, 2009; SCHERER, 1998]. Estes monômeros continuarão crescendo até o ponto em que se tornaram nanopartículas [HIRATSUKA et.al, 1995]. Estas nanopartículas começarão a desenvolver então cadeias e redes estendidas no meio líquido até o ponto em que se transformarão em agregados de dimensões macroscópicas, denominado de gel [FRANKE, 2009; RÉFEGA, 2010]. Esta mudança de estado resulta na formação de uma rede tridimensional, decorrente da formação de ligações entre as partículas ou entre espécies moleculares [BRINKER et.al, 1990; HIRATSUKA et.al, 1995]. Neste estágio da reação, acontece uma transição de fase irreversível, denominada de transição sol-gel [KINOUCI et al., 1988].

A próxima mudança importante ao nível físico e químico a ocorrer após a obtenção do gel é o processo de envelhecimento do mesmo. Neste estágio o solvente em excesso é retirado, ou seja, a fase líquida é removida do interior dos poros reduzindo assim a área interfacial sólido-líquido no gel [FRANKE, 2009; RÉFEGA, 2010]. Após o processo de envelhecimento deve-se promover a secagem do gel, com o objetivo de se remover os solventes residuais (como o álcool e a água) para obtenção de amostras de boa qualidade [FRANKE, 2009; RÉFEGA, 2010].

3.2 – Nanocompósitos Vítreos

Os nanocompósitos vítreos, à base de vidro (GHNCs) pertencem a uma classe especial de materiais denominados de nanocompósitos. Os GHNCs são definidos como um material híbrido que apresentam duas ou mais fases compostas por materiais vítreos, no qual uma destas fases ou componentes devem possuir dimensões em escala nanométrica (1 a 100 nm) [KARMAKAR et. al, 2016]. As suas propriedades estão em grande parte relacionadas as características da matriz vítrea utilizada, podendo originar vários tipos distintos de GHNCs, como por exemplo, os vidros nanocompósitos metálicos e/ou semicondutores [KARMAKAR et. al, 2016].

3.2.1 – Nanocompósitos Vítreos Metálicos

Os nanocompósitos vítreos metálicos apresentam em sua rede estrutural a presença de nanopartículas [KARMAKAR et al., 2016]. Estas nanopartículas podem ser de prata (Ag), ouro (Au) ou cobre (Cu), platina (Pt) e entre outros.

Nas últimas décadas os estudos dos fenômenos associados à interação da luz com nanopartículas metálicas têm despertado grande interesse no meio acadêmico. Estes fenômenos implicam em importantes mudanças nas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas dos materiais vítreos que contem estas nanopartículas [PRASAD, 2004]. Estas mudanças podem resultar na intensificação do sinal Raman por efeito SERS (Surface-enhanced Raman spectroscopy) [Zong, 2004; CHIASERA et al., 2005] e contribuir para o aumento das propriedades ópticas lineares e não-lineares dos materiais vítreos [SILVA et al., 2010; PRASAD, 2004]. Possibilitando, assim a aplicação destes materiais em dispositivos optoeletrônicos [NAVARRO et al., 2013], fotônicos [DADOSH, 2009; CHIASERA et al., 2005; ALMEIDA et al., 2012], em sensores [ALMEIDA et al., 2012] e entre outros.

As propriedades ópticas das nanopartícula metálicas e sua dependência com o tamanho e a forma podem tanto ser descritas pelas teorias da eletrodinâmica clássica quanto por modelos quânticos [KREIBIG et al., 1995]. Em 1908, o pesquisador Gustav Mie [MIE, 1908] baseando-se nas equações de Maxwell, utilizou-se de um modelo clássico para explicar os fenômenos de espalhamento e absorção de luz através de nanopartículas que possuíam um tamanho muito menor do que o comprimento de onda da luz, esta solução ficou conhecida como Teoria de Mie [MIE, 1908; PRASAD, 2004].

Sessenta anos após a publicação das teorias de Mie as ressonâncias descritas por ele foram interpretadas adotando-se um conceito mais moderno para as excitações coletivas de diferentes ordens multipolares, denominadas de *plásmons* [PAPAVASSILIOU, 1979]. Este modelo de estudo que ficou conhecido como *plasmônica*, afirma que ao incidir um campo eletromagnético de frequência ν em uma nanopartícula metálica esférica muito menor que o comprimento de onda da luz no visível, este induzirá uma oscilação coletiva e simultânea nos elétrons livres presentes na banda de condução do metal (Figura 3.5). Assim, todos os elétrons confinados ficarão submetidos ao mesmo campo elétrico em um dado intervalo de tempo [KELLY et al., 2003; JAIN et al., 2007].

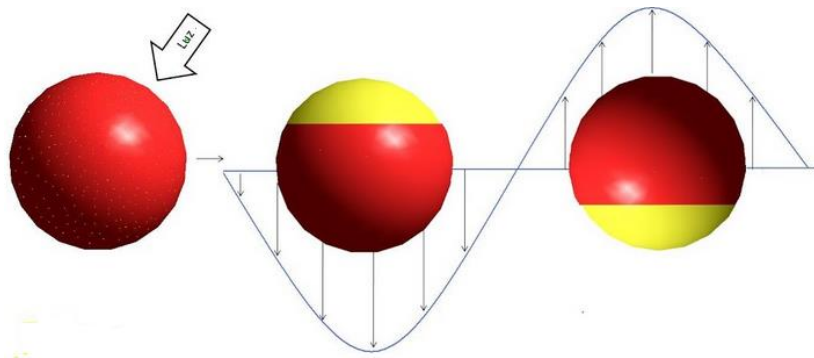


Figura 3.5 - Representação da oscilação plasmônica de uma esfera metálica, mostrando o deslocamento da nuvem eletrônica dos elétrons de condução em relação ao núcleo. A parte vermelha representa as nanopartículas de prata e a parte amarela representa os elétrons [CONDOMITTI, 2017].

Desta maneira, quando a nuvem eletrônica está sob a influência deste campo elétrico ela é deslocada em relação ao núcleo, ocorrendo uma separação dipolar de cargas na superfície da partícula, ou seja, por períodos muito curtos de tempo os elétrons acumulam-se mais em uma região da partícula do que em outra [CONDOMITTI, 2017; KREIBIG et al., 1995].

Devido a esta separação de cargas surge uma força restauradora acoplada ao deslocamento da nuvem eletrônica que contribui para a formação do *plasmon*, gerando assim uma frequência de oscilação eletrônica interna nas nanopartículas [BONIFÁCIO, 2006; KELLY et al., 2003; RAI et al., 2009]. O fenômeno de ressonância *plasmônica* superficial (do inglês *Surface Plasmon Resonance* - SPR) acontecerá quando a frequência de oscilação for igual à frequência da radiação eletromagnética incidente, ou seja, esta ressonância acontecerá nas vizinhanças próximas da fronteira entre a nanoestrutura metálica e a dielétrica, tornando-a assim uma propriedade eletrônica das nanopartículas metálicas, que se manifesta com o aparecimento de uma banda ou pico de absorção na região visível do espectro eletromagnético [BONIFÁCIO, 2006; KELLY et al., 2003; PRASAD, 2004; RAI et al., 2009]. Estas frequências superficiais dependerão do material utilizado (cobre, prata, ouro, platina e outros), do tipo de matriz vítrea hospedeira, da distribuição e do tamanho das nanopartículas inseridas na matriz [ABBASS et al., 2015; ALMEIDA et al., 2012; LIZMARZÁN, 2004; NAVARRO et al., 2013].

O motivo pelo qual o pico ou a banda de absorção estarem relacionados à ressonância dos *plasmons* de superfície, é explicado através da teoria clássica de espalhamento de luz de Mie em conjunto com a teoria do elétron livre de Drude [HOVEL et al., 1993; MOCK et al., 2002]. Abaixo de um tamanho específico (de 15 nm para Ag e 25 nm para Au) o efeito

eletrodinâmico do aumento do campo local, descrito por Mie, torna-se dependente do raio da partícula (R) [HOVEL et al., 1993; MOCK et al., 2002].

A seção de choque de extinção (σ_{ext}) é definida como a razão entre a potência de luz extinta (por absorção e espalhamento) e a intensidade de luz incidente. Desta forma, a seção de choque de extinção (σ_{ext}) para nanopartículas menores que o comprimento de onda ($2R \ll \lambda$) é descrita na Equação 3.1 [HOVEL et al., 1993]:

$$\sigma_{ext}(\omega) = \sigma_{abs}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} V_0 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{|\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m|^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (3.1)$$

onde, $V_0 = (4\pi/3)R^3$ é o volume da nanopartícula, ω é a frequência da radiação incidente, ε_m é a função dielétrica do meio em que se encontra as nanopartículas e ε_1 e ε_2 são respectivamente a parte real e imaginária da função dielétrica das nanopartículas ($\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$) [HOVEL et al., 1993; PRASAD, 2004].

Na Equação 3.1 foi considerado que a seção de choque de extinção possui somente a contribuição da seção de choque dipolar da absorção (σ_{abs}), pois a seção de choque de espalhamento (σ_{esp}) dependerá do quadrado dos coeficientes, tornando-a então desprezível nesta escala [BOHREN et al., 1998].

A frequência de ressonância é determinada pela seguinte condição (Equação 3.2):

$$\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m \quad (3.2)$$

quando ε_1 não for grande e não variar próximo da frequência de ressonância [HOVEL et al., 1993].

A teoria de Mie será bem-sucedida quando as partículas estiverem muito bem isoladas umas das outras e quando apresentarem dimensões extremamente pequenas, visto que as condições de contorno estabelecidas estão associadas com o tamanho da nanopartícula e da onda eletromagnética incidente [FERREIRA et al., 2016].

Quanto maior for o tamanho de uma nanopartícula, menor a concordância da teoria de Mie com os dados experimentais, uma vez que o campo elétrico da onda incidente gera induções eletromagnéticas não uniformes sobre a partícula [CATCHPOLE et al., 2008; GHOSH et al., 2007; LINK et al., 2000]. Estas induções não homogêneas favorecem ao aparecimento de distintos modos de excitação e relaxação para os elétrons contidos nesta partícula [CATCHPOLE et al., 2008; GHOSH E PAL, 2007; LINK et al., 2000].

Com o aumento na dimensão da nanopartícula, sua frequência de excitação *plasmônica* tende-se a desloca-se para maiores comprimento de onda [CATCHPOLE et al., 2008; GHOSH E PAL, 2007; LINK et al., 2000]. Estes deslocamentos estão relacionados com o aumento na densidade de cargas das nanopartículas, que por sua vez promove ao sistema uma maior inércia oscilatória, modificando a frequência natural de oscilação para menores energias [CATCHPOLE et al., 2008; GHOSH E PAL, 2007; LINK et al., 2000]. Então, o aumento na intensidade e na largura da banda de absorção *plasmônica*, ocorre uma vez que a densidade eletrônica não oscila homogêneamente, proporcionando que diferentes densidades eletrônicas sejam excitadas em distintas frequências [HOVEL et al., 1993; PRASAD, 2004]. Já a diminuição no tamanho das nanopartículas faz com que sua frequência de excitação plasmônica tenda a se deslocar para regiões de maiores energias (*blue-shifts*) [FERREIRA et al.,2016].

A função dielétrica de nanopartículas com dimensões elevadas, possui um comportamento similar ao da função dielétrica de um material do tipo *bulk* [CATCHPOLE et al., 2008; GHOSH E PAL, 2007; LINK et al., 2000]. Assim, quando as nanopartículas começam a se aglomerar formando os *clusters*, os orbitais eletrônicos correspondentes aos átomos formadores de suas estruturas, tendem a se sobrepor, formando bandas de energia, como na formação de orbitais moleculares [CATCHPOLE et al., 2008; GHOSH E PAL, 2007]. No caso dos materiais condutores, como por exemplo, os metais nobres (prata, platina e ouro) estas bandas se estruturam de tal forma que a banda de valência (BV) encontra-se totalmente preenchida e permeia a banda de condução (BC) [FERREIRA et al.,2016]. Os elétrons presentes na banda de condução não preenchem todos os níveis possíveis no interior da banda. Nessa situação, a função dielétrica da nanopartícula metálica é descrita através do modelo de Drude-Lorentz (ϵ_D), Equação 3.3 [ABDOLVAND, 2006; FERREIRA et al.,2016; HOVEL et al., 1993]:

$$\epsilon_D(\omega) = \epsilon_{int}(\omega) + \epsilon_{intra}(\omega) \quad (3.3)$$

Através da Equação 3.3 é possível observar a existência de dois tipos de contribuição para a função dielétrica do metal, a primeira contribuição refere-se aos elétrons que absorvem energia através de transições denominadas de interbandas (ϵ_{int}) [OLMON et al., 2012]. Estas transições são proporcionadas pela absorção de energia de elétrons que realizam saltos quânticos, mas para a maioria dos metais estes saltos de energia acontecem na região do ultravioleta, logo as transições de interbandas acabam por não contribuir no fenômeno da ressonância plasmônica [KREIBIG et al., 1999; OLMON et al., 2012]. Já a segunda contribuição refere-se as transições intrabanda (ϵ_{intra}) [FERREIRA et al., 2016]. Estas transições, estão associadas com os elétrons que transitam na região da energia de Fermi, migrando de sítios preenchidos para sítios vazios [FERREIRA et al., 2016]. Estas transições também são verificadas entre bandas totalmente preenchidas que se sobrepõem em bandas semipreenchidas [FERREIRA et al., 2016].

A utilização das contribuições de transições intrabandas para a função dielétrica das nanopartículas metálicas é a primeira consideração que deve ser analisada, com relação as contribuições relativas a respeito da excitação plasmônica e ao efeito de tamanho das nanopartículas, de modo que a função dielétrica para os elétrons livres (elétrons que não possuem sítios preferenciais) é apresentada através da Equação 3.4 [ABDOLVAND, 2006; HOVEL et al., 1993]:

$$\epsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (3.4)$$

onde, ω_p é a frequência dos elétron livres de *plasmon* do metal (*bulk*), representado pela Equação 3.5, em que N é a densidade dos elétrons livres, m é a massa efetiva do elétron e q_e é a carga do elétron [ABDOLVAND, 2006; LINK et al., 2000]:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{\pi N q_e^2}{m}} \quad (3.5)$$

e γ é um parâmetro associado a relaxação do sistema, sendo dado através da Equação 3.6 [LINK et al., 2000; PINCHUK et al., 2004]:

$$\gamma(r) = \gamma_0 + A \frac{v_F}{r} \quad (3.6)$$

em que γ_0 refere-se contribuições de amortecimento para a frequência de vibração dos elétrons, dada as colisões entre elétron-elétron, elétron-fônon, elétron-defeito ou elétron-impureza [LINK et al., 2000; PRASAD, 2004]. O último termo da equação recondiciona o fator de relaxamento (*damping*) relacionando-o com os parâmetros de sistemas menores que o livre caminho médio [PINCHUK et al., 2004]. O termo v_F/r é representado pela velocidade de Fermi dos elétrons (V_F), mais o raio (r) da nanopartícula [LINK et al., 2000]. Já o parâmetro A é composto por duas contribuições aditivas, dadas pela Equação 3.7 [KREIBIG et al., 1999; PINCHUK et al., 2004]:

$$A = A_{tamanho} + A_{interface} \quad (3.7)$$

o parâmetro representado através da Equação 3.7 agrega fatores de amortecimento dependentes do tamanho (*damping size*) e do meio em que a nanopartícula está inserida [KREIBIG et al., 1999].

3.2.1.1 – Processo de Nucleação das Nanopartículas de Prata

De acordo com o material hospedeiro pode-se utilizar de distintos mecanismos para a obtenção e crescimento das nanopartículas metálicas, dentre eles se destacam os tratamentos térmicos, a irradiação através de laser na região do ultra-violeta e irradiação por raios X [ZHANG et al., 2008]. Deve-se ressaltar que todos estes mecanismos deverão seguir a teoria de nucleação de La Mer [LA MER et al., 1952]. Nesta teoria, a concentração de átomos e íons formadores de nanopartículas metálicas não pode ultrapassar o limite de concentração da nucleação crítica [LA MER et al., 1952]. Caso contrário, aparecerão pequenos aglomerados de átomos (que são nanopartículas de diferentes tamanhos muito próximas umas das outras) denominados de núcleos, que deslocarão as bandas de absorção dos *plasmons* superficiais para comprimentos de ondas maiores [ROCHA, 2008; LA MER et al., 1952]. Mas se durante o processo de nucleação a concentração dos dopantes disponíveis diminuir a um valor abaixo da concentração crítica, ocorrerá, então somente o crescimento dos núcleos pré-formados devido à inclusão das nanopartículas [ASSUMPCÃO, 2010]. Após esta fase, em algumas situações, a concentração dos dopantes pode-se tornar maior que o valor crítico da nucleação, podendo ocorrer também o processo de *Ostwald ripening*, que promove a dissolução das partículas menores e o crescimento das maiores ou até mesmo o crescimento por incorporação

de outros núcleos [ROCHA, 2008]. Nessa fase da nucleação, há o limite da fragmentação térmica, onde neste momento as nanopartículas metálicas desprende-se umas das outras e espalham-se por toda a extensão da matriz hospedeira [PINTO, 2009].

O tamanho médio final das nanopartículas depende do dopante utilizado, do tipo de matriz hospedeira e do tempo e da temperatura de tratamento térmico [ROCHA, 2008]. Já a variável que controla a distribuição dos tamanhos depende da separação temporal das etapas de nucleação, da temperatura e da mobilidade dos íons metálicos no material hospedeiro [ASSUMPCÃO, 2010]. Detalhes sobre a inserção das nanopartículas metálicas nos nanocompósitos vítreos serão discutindo no decorrer deste trabalho.

3.2.2 – Nanocompósitos Vítreos Semicondutores

Os materiais denominados de cristais ou sólidos cristalinos, são compostos por: átomos, moléculas ou íons, dispostos tridimensionalmente em um padrão ordenado [CALLISTER, 2008]. Um cristal em escala nanométrica (ou nanocristais), dependendo de sua forma e tamanho, podem apresentar distintas propriedades se comparado com os demais materiais cristalinos de maiores dimensões [KLIMOV, 2010].

Quando as dimensões de um sistema são comparáveis ao comprimento de onda de *De Broglie* (λ_B), o movimento dos seus portadores de carga (elétrons e buracos) tornaram-se quantizados, devido ao efeito de confinamento quântico [EISBERG et al., 1979; CHALLIS, 1992]. Isto implica em mudanças na densidade de estados de energia permitidos ($\rho(E)$) e nas propriedades dinâmicas de seus portadores [EISBERG et al., 1979; CHALLIS, 1992; UBALE et al., 2007]. Se somente uma das direções é comparável a λ_B , os elétrons compreendidos no sistema ficarão aprisionados em duas dimensões (2D), e o material recebe o nome poço quântico [JACAK, 2000]. Se o movimento continuar a ser limitado em duas e depois em três direções espaciais, os seus elétrons agora estarão respectivamente aprisionados em sistemas unidimensionais (1D) e zero-dimensionais (0D), no qual estes materiais são denominados respectivamente, de fios quânticos e pontos quânticos (ver Figura 3.6) [HOLCOMB, 1999; JACAK, 2000].

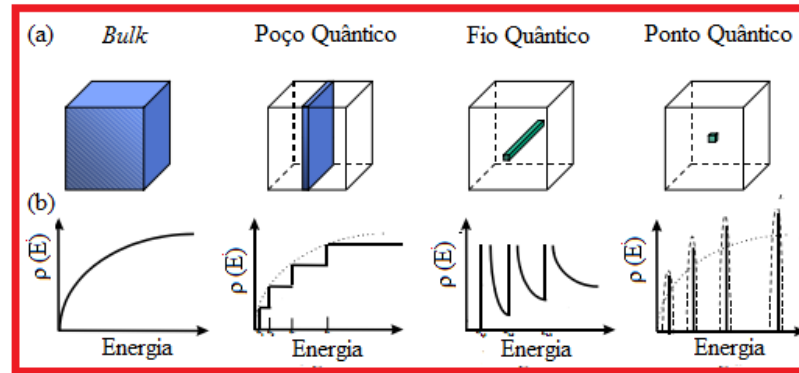


Figura 3.6 - (a) Discretização dos níveis de energia com a diminuição física da partícula; (b) Descrição esquemática da densidade de estados em função da energia em sistemas com distintas dimensões: 3D (material bulk), 2D (poço quântico), 1D (fio quântico) e 0D (ponto quântico) [GAPONENKO, 1998; JACAK, 2000].

Os semicondutores nanocristalinos, também conhecidos como pontos quânticos (PQ), do inglês, *Quantum Dots* – QD, são materiais compostos por uma centena a milhares de átomos (entre 100 a 100.000 átomos), de tamanhos reduzidos, cujo o diâmetro está compreendido entre 2 - 12 nm [KLIMOV, 2010; SILVA et al., 2010].

O confinamento quântico realizado em seus portadores de carga nas três direções espaciais (x, y, z), promove intensas mudanças no espectro de energia da estrutura eletrônica do *dot*, ou seja, ele quebra a densidade de estados de energia contínua do cristal semiconductor *bulk*, transformando-a numa função completamente diferente, semelhante às de um átomo ou molécula isolados, com picos discretos, do tipo delta de Dirac (como é observado na Figura 3.6), por este motivo os PQ são conhecidos também como átomos artificiais [BURDA et al., 2005; CHIQUITO, 2001; MULLER et al., 2002; PARAK et al., 2003;]. Estas modificações resultam em profundas alterações nas propriedades ópticas, eletrônicas, físicas e químicas do nanocristal, se comparado ao cristal na forma de bulk [REISS et al., 2009; ROGACH, 2008].

A intensidade do confinamento quântico produzido através do PQ pode ser determinada ao comparar o raio de Bohr do éxciton de um material semiconductor *bulk* com o raio do PQ [YOFFE, 1993]. O éxciton é definido como uma quase partícula formada pela interação entre um elétron no estado excitado com um buraco, assim seu raio de Bohr (a_B) é definido como [YOFFE, 1993]:

$$a_B = \frac{\varepsilon_m \hbar^2}{\mu_{eb}^* e^2} \quad (3.8)$$

onde, ϵ_m é a constante dielétrica do material semiconductor e e é a carga elétrica elementar.

A massa efetiva reduzida do par elétron-buraco (μ) pode ser escrita como [YOFFE, 1993]:

$$\mu = \frac{m_e^* m_b^*}{m_e^* + m_b^*} \quad (3.9)$$

onde, m_e^* é a massa efetiva do elétron e m_b^* é a massa efetiva do buraco.

Assim, o raio médio dos PQs pode ser estimado através da aproximação da massa efetiva, de forma que a energia de confinamento (E_{conf} - energia necessária para criação de um elétron-buraco em um PQ) pode ser escrita como [BRUS, 1984]:

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1,8 \frac{e^2}{\epsilon R} \quad (3.10)$$

onde, E_g é o *gap* de energia do semiconductor *bulk* e R é o raio da região de confinamento esférica [BRUS, 1984]. Já o terceiro termo é uma estimativa da interação coulombiana do par elétron-buraco, onde ϵ é a constante dielétrica [BRUS, 1984]. O valor de E_{conf} é obtido experimentalmente ajustando-se curvas gaussianas na banda de absorção óptica dos PQs.

A posição do pico de AO, está relacionado com o tamanho das NPs que compõem os PQs. Logo, a largura da banda provém da dispersão de tamanhos das NPs. Esta dispersão (ζ) pode ser estimada através da Equação 3.11, pois a dispersão de tamanhos está relacionada com a largura a meia altura (W) do ajuste gaussiano da banda de AO [WU et al., 1987]:

$$\xi \cong \frac{W}{4(E_{conf} - E_g)} \quad (3.11)$$

Admitindo que os PQs possuem simetria esférica e assumindo um modelo de banda parabólicas, pode-se comparar o raio médio dos PQs, considerando a Equação 3.10, com o raio de Bohr do éxciton, dado pela Equação 3.8. Desta forma, pode-se estimar a influência das dimensões do sistema no movimento dos portadores de carga, o que resulta em uma discretização na densidade de estados que definem as energias permitidas [EKIMOV et al., 1982]. A partir destas aproximações, podemos classificar o ponto quântico em três regimes de confinamento [EFROS et al., 1982]:

- Fraco: ocorre quando o raio do ponto quântico (R) é muito maior do que o raio de Bohr do elétron (a_{Be}) e do buraco (a_{Bb}) ($R \gg a_{Be}$ e $R \gg a_{Bb}$). Logo, o

movimento relativo do par elétron-buraco sofre poucas interferências do efeito de confinamento e o material se comporta como *bulk*;

- Intermediário: ocorre quando o raio do ponto quântico é muito menor que o raio de Bohr do buraco e muito menor do que o raio de Bohr do elétron ($a_{Bb} \ll R \ll a_{Be}$). Neste caso, somente os elétrons têm seu movimento quantizado;
- Forte: ocorre quando o raio do ponto quântico é muito menor do que o raio de Bohr do elétron e do buraco ($R \ll a_{Be}$ e $R \ll a_{Bb}$). O movimento dos elétrons e do buraco são quantizados.

As mudanças apresentadas nas propriedades dos PQs dependerão tanto do tamanho como da forma geométrica destas nanoestruturas [HENS et al., 2002]. Em semicondutores (Figura 3.7), à medida em que se reduz o diâmetro do ponto quântico, com a retirada de átomos, mais energia será necessário para excitar os *éxcitons* da banda de valência para a banda de condução, promovendo um aumento do *gap* de energia (E_g) da banda proibida do material [COSTA-FERNÁNDEZ, 2006; YAMASAKI et al., 2003]. Mas, se o diâmetro do PQ aumentar com a adição de mais átomos, o E_g torna-se menor e o *éxciton* acima do E_g se deslocará a uma distância menor em termos de energia [KLIMOV, 2010; LIMA, 2014].

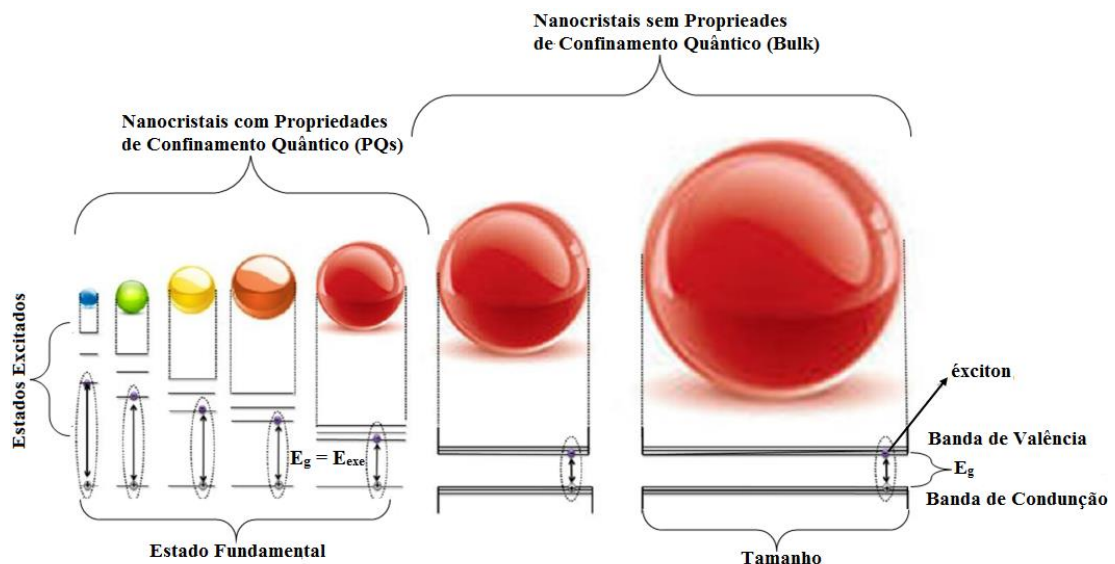


Figura 3.7 - Representação da variação da energia do éxciton em função do tamanho para nanocristais dos tipos: pontos quânticos e bulk [Adaptado de LAN et al., 2014].

A luminescência é qualquer fenômeno de emissão de luz por um material que não seja através da radiação de corpo negro. O material ganha energia ao absorver a luz em um certo comprimento de onda, tendo um dos seus elétrons retirado de um nível mais baixo para um mais alto. Com o relaxamento energético, esse elétron volta para seu nível inicial emitindo luz (luminescência) com a frequência de onda equivalente à diferença de energia desses níveis [ALMEIDA, 2007]. A fotoluminescência num semiconductor, ocorre quando ao se incidir luz com um certo comprimento de onda, cuja a energia, seja maior do que a energia de “*gap*” do material semiconductor, os seus elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução, dando origem a um buraco na banda de valência, sendo que, esse elétron e esse buraco, formaram um par “elétron-buraco” (*éxciton*) devido as forças coulombianas. Após, um breve intervalo de tempo, o elétron recombina com o buraco, ou seja, retorna para seu nível fundamental, onde está recombinação radioativa gera um fóton (luz) [ALMEIDA, 2007]. A energia emitida ($h\nu_{em}$) do fóton não é necessariamente a mesma que a energia do fóton absorvido ($h\nu_{abs}$). Assim, é normal que o pico da luminescência tenha um deslocamento, denominado de deslocamento Stokes (Δ_{Stokes}), com respeito ao pico menos energético da absorção [ESPINOZZA, 1996]. Conforme é apresentado na Equação 3.12.

$$\Delta_{Stokes} = h\nu_{abs} - h\nu_{em} \quad (3.12)$$

Geralmente, os PQs semicondutores possuem níveis de defeitos dentro do *gap*, então quando o elétron se desloca do fundo da banda de condução para o topo da banda de valência, durante o processo de emissão, sofre interferência de fônons da rede, emitindo energia não-radioativa, o que torna a luminescência menor do que a absorção recebida. Logo, o deslocamento Stokes diminui à medida que o raio do PQ aumenta [ESPINOZZA, 1996].

Os efeitos do confinamento quântico presentes nos PQs podem ser observados nos espectros de absorção e de emissão (PL) [KLIMOV, 2010; LIMA, 2014; SCHMID, 2004]. As propriedades ópticas no espectro de absorção estão determinadas pela transição que um elétron faz desde um estado discreto da banda de valência para outro da banda de condução do ponto quântico [KLIMOV, 2010; LIMA, 2014; SCHMID, 2004]. Já as propriedades de emissão da transição são influenciadas pelas interações as quais os portadores estão

submetidos no processo de excitação óptica e na evolução posterior que os portadores terão [KLIMOV, 2010; LIMA, 2014].

A posição dos picos de absorção e de emissão são dependentes do tamanho dos nanocristais semicondutores, e a sua largura está relacionada à distribuição de tamanhos dos nanocristais. Logo, os seus picos máximos de absorção e de emissão dos fótons se deslocaram para menores comprimentos de onda e maiores energias (se comparado ao cristal macroscópico, *bulk*), ou seja, deslocando da região visível do vermelho (*redshift*), próximo ao infravermelho para a região do azul (*blueshift*), próximo ao ultravioleta [KLIMOV, 2010; LIMA, 2014; SCHMID, 2004].

3.3 – Nanocristais Semicondutores com Estrutura Núcleo/Casca (NC)

Os pontos quânticos podem ser formados por apenas um único material ou pela combinação de dois ou mais materiais semicondutores distintos, denominados de estruturas núcleo/casca (do inglês, *core-shell*, CS) [REISS et al., 2009]. Estes sistemas são compostos por nanopartículas coloidais que apresentam um núcleo (do inglês, *Core*) com cerca de alguns cem mil átomos, recobertos por uma casca inorgânica externa de outro semiconductor (do inglês, *Shell*) que contém um número inferior de átomos (Figura 3.8) [SILVA et al., 2010].

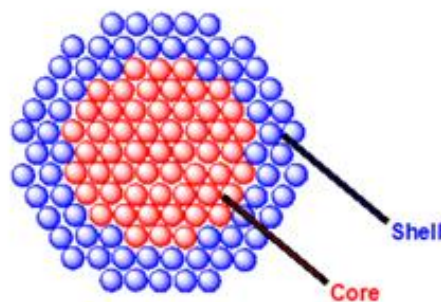


Figura 3.8 - Representação de uma estrutura *core-shell* de nanocristais semicondutores [GUPTA, 2016].

O material de fora tem a função de proteger o núcleo de possíveis agressões com o meio exterior, melhorar as suas propriedades, e de prevenir eventuais agregações [NEVES, 2006]. A escolha adequada dos materiais para compor o núcleo e a casca permite estender a emissão

desses nanomateriais para uma ampla faixa de comprimentos de onda do espectro [SILVA et al., 2010].

Os sistemas NCs podem ser classificados em tipo I e tipo II dependendo do arranjo dos nanocristais e da separação entre as bandas de energia (Figura 3.9) [SILVA et al., 2010].

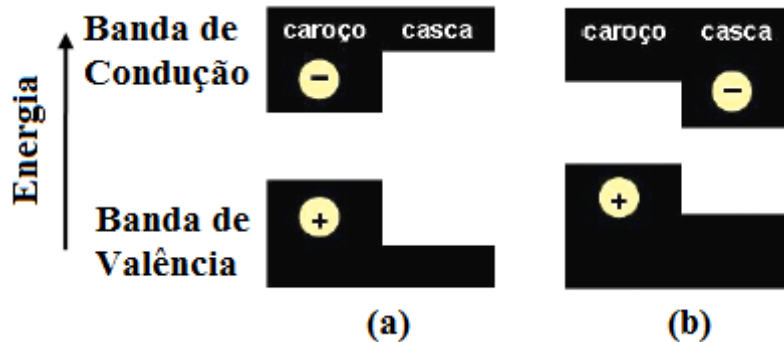


Figura 3.9 - Representação das diferenças de energia entre as BV e BC. E a posição dos elétrons e buracos nas diferentes estruturas caroço/casca do tipo I (a) e tipo II (b) [Adaptado de SMITH, 2009].

Para a estrutura do tipo I (Figura 3.10(a)) a casca deve ser formada por um semicondutor que possua um *gap* de energia maior do que o *gap* de energia do núcleo [SMITH, 2009]. Nesse sistema, os buracos e os elétrons ficam fortemente confinados na região do núcleo, tornando este material com elevado rendimento quântico e com maior estabilidade [REISS et al., 2009; SILVA et al., 2010]. Resultado da separação física existente entre o semicondutor da casca com a superfície ativa do semicondutor do núcleo do meio reacional, provocando uma diminuição dos defeitos de superfície, que poderia comprometer a qualidade desses nanocristais [SILVA et al., 2010].

Já na estrutura do tipo II (Figura 3.9 (b)), existe uma separação especial dos portadores de carga, de forma que os elétrons são confinados na região da casca enquanto que os buracos estão confinados na região do núcleo [SMITH, 2009]. Esta estrutura possibilita alterar as propriedades ópticas mediante a variação da espessura da casca [SILVA et al., 2010].

A escolha dos materiais para compor o núcleo e a casca deve ser realizada de forma que a diferença entre o parâmetro de rede e as duas estruturas sejam pequena, com a finalidade de se facilitar a cristalização desses materiais em uma mesma estrutura [REISS et al., 2009]. Caso esta condição não ocorra, o crescimento da casca poderá provocar a formação de defeitos de superfície, ou seja, na interface núcleo-casca [REISS et al., 2009]. Baseando-se nestas condições, no presente trabalho foi utilizado um *core-shell* de CdSe/CdS na forma

coloidal (Figura 3.10), com um núcleo de seleneto de cádmio (CdSe) e com uma casca de sulfeto de cádmio (CdS), uma vez que o CdS possui um gap de energia ($E_g = 2,49$ eV) maior em relação ao CdSe ($E_g = 1.74$ eV).

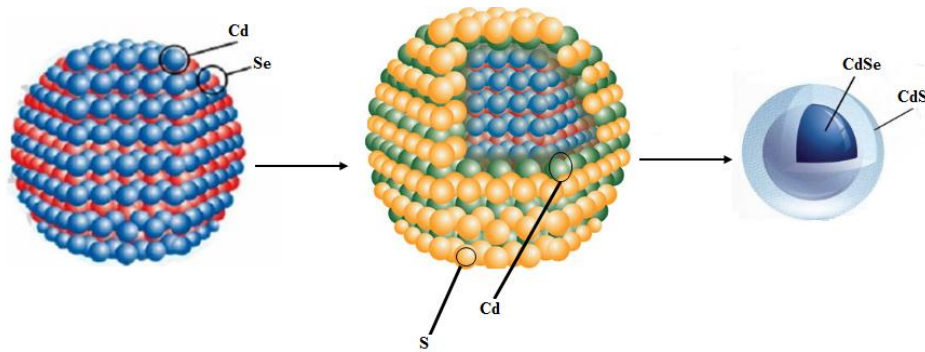


Figura 3.10 - Estrutura geral do ponto quântico núcleo/casaca de CdSe/CdS [Adaptado de ANSCOMBE, 2005; GUPTA, 2016; LABAHN, 2017].

3.4 – Nanocristais Semicondutores de CdS e CdSe

Os PQs geralmente são formados por nanocristais de materiais semicondutores inorgânicos de compostos binários com fórmula molecular do tipo AB, onde A representa um metal de transição e B um não metal [NETO, 2015]. Podendo ser sintetizados a partir dos elementos pertencentes aos grupos das famílias: IV-IV (ex.: SiC), III-V (ex.: AlP, AlAs, AlSb, GaAs, GaN, InAs, InP, InSb), II-VI (ex.: CdS, CdSe, CdTe, HgTe, HgS, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe), IV-VI (ex.: PbS, PbSe, PbTe) [CHAN et al., 2002; ORTON, 2004]. Através de estruturas mais complexas como, por exemplo, os com compostos ternários ABC (apresentam dois metais de transição e um não metal) é possível também sintetizar PQs, que são formados pelos elementos pertencentes aos grupos das famílias: III-V (ex.: $Al_xGa_{1-x}As$, $In_xGa_{1-x}P$) e II-VI (ex.: $Hg_xCd_{1-x}Te$) [NETO, 2015]. Contudo, o presente trabalho abordará somente a utilização de dois tipos de PQs pertencentes a família II-VI: os de CdS e os *core*-CdSe/CdS.

Os nanocristais de sulfeto de cádmio (CdS) e de seleneto de cádmio (CdSe) têm se destacado no meio acadêmico nas duas últimas décadas, devido a sua vasta gama de aplicações tecnológicas relacionadas as suas propriedades ópticas (como em dispositivos

optoeletrônicos e fotovoltaicos). E estas dependerão do tamanho destes nanocristais e dos seus defeitos da superfície [CHU et al., 1991; TRIGO et al., 2004].

O CdS e o CdSe são os principais semicondutores calcogenetos pertencentes a família II-VI, que cristaliza em duas formas alotrópicas diferentes, com estrutura (blenda de zinco) ou hexagonal (Wurtzita), como ilustra a Figura 3.11 [MADELUNG, 1996].

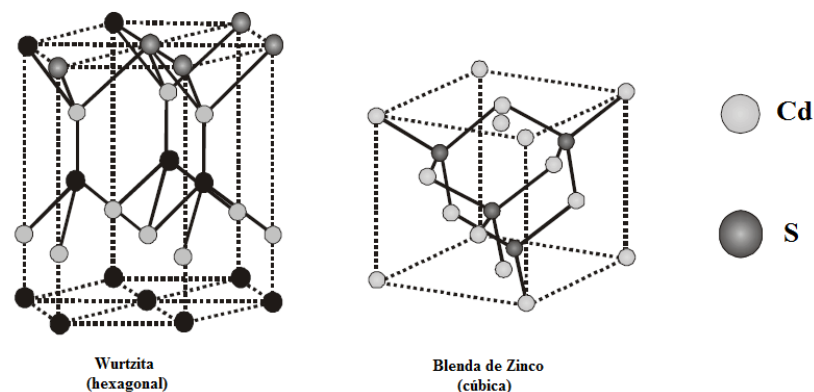


Figura 3.11 - Células unitárias para o semicondutor CdS, valendo a mesma estrutura para o de CdSe [SANTOS, 2002].

A estrutura blenda de zinco é composta por duas estruturas cúbicas de face centrada, onde a primeira é formada por cátions e a segunda por ânions [GUO, 2004]. A estrutura wurtzita apresenta características de ligação semelhantes ao encontrado na estrutura blenda de zinco, porém com estrutura hexagonal compacta no lugar de uma cúbica de face centrada [GUO, 2004].

O PQs da família II-VI (CdS e CdSe), sendo fabricados para brilhar em várias cores, pois absorvem fótons de luz ultravioleta reemitidos na faixa de luz visível [CONDOMITTI, 2017; SMITH et al., 2006]. A cor do seu brilho varia conforme a dimensão de suas partículas, sendo transparente à radiação com comprimento de onda superior a 515 nm [CONDOMITTI, 2017].

3.5 – Nanocristais Semicondutores em Matrizes Vítreas

Existe atualmente uma grande variedade de matrizes vítreas destinadas a aplicações em células solares e em dispositivos ópticos; dentre estas, destacam-se os vidros dopados com nanopartículas semicondutoras.

Na literatura, os vidros dopados com os semicondutores (ou com nanocompósitos semicondutores) (Figura 3.12), apresentam dois tipos de estrutura, uma referente a matriz (estrutura vítrea) e a outra referente ao nanocristal semicondutor (estrutura cristalina) [REYNOSO, 1996].

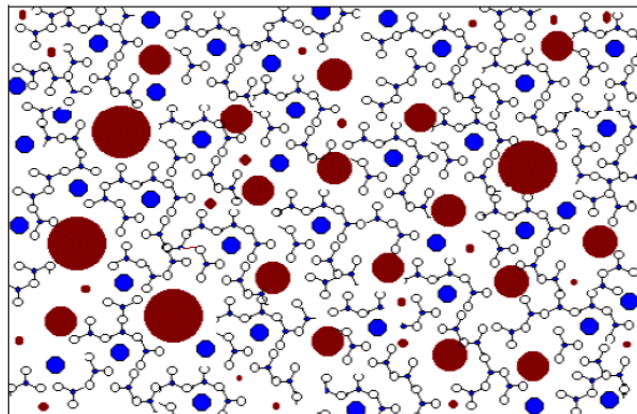


Figura 3.12 - Representação das nanoestruturas semicondutoras (apresentadas através dos círculos vermelhos e azuis) inseridas em uma matriz vítrea [REYNOSO, 1996].

Na Figura 3.12 é possível observar a adição e o comportamento dos pontos quânticos semicondutores quando estão inseridos na matriz vítrea. Esta inserção, quando é bem realizada, muda significativamente as estruturas e as propriedades do material vítreo em estudo, mas sem alterar a sua periodicidade de curto alcance, ou seja, o vidro ainda deve continuar sendo um material amorfo.

Os PQs utilizados como dopantes em uma matriz hospedeira vítrea podem ser inseridos através de diversas metodologias, dentre estas destacam-se: as por via sol-gel e por via fusão e tratamento térmico. Na primeira metodologia, é possível utilizar pontos quânticos já formados ou cresce-los diretamente na matriz vítrea por meio de tratamentos térmicos. Enquanto que na segunda metodologia a inserção dos PQs ocorre principalmente por tratamentos térmicos.

As primeiras evidências da existência de nanocristais em vidros submetidos a tratamentos térmicos foram observadas por Rocksby em 1930 [WOGGON, 1996]. O crescimento destes nanocristais acontece através da difusão de seus íons ao submeter a matriz vítrea hospedeira no qual estão inseridos a determinados tratamentos térmicos, fornecendo, desta forma, energia térmica necessária a estes precursores para tornarem-se NPs semicondutoras [REYNOSO, 1996]. Nesta metodologia dois parâmetros são extremamente relevantes: o tempo e a temperatura de tratamento, pois através deles é possível controlar o crescimento e o tamanho dos nanocristais semicondutores. Mais detalhes sobre a inserção dos nanocristais semicondutores nos nanocompósitos vítreos será discutindo no decorrer deste trabalho.

Capítulo 4 - Metodologia

4.1 - Considerações Iniciais

Neste capítulo, são descritos os detalhes experimentais das sínteses das amostras vítreas por meio das rotas: sol-gel (puras e contendo NPs de Ag, NPs caroço/casca de CdSe/CdS e NPs de Ag + CdS/CdS) e fusão/resfriamento (puras e contendo nanopartículas de Ag e/ou nanopartículas de CdS). Também são apresentados os detalhes experimentais a respeito das técnicas de caracterização utilizadas nas amostras vítreas sintetizadas.

4.2 - Rotas de Sínteses para a Matriz Vítreia Via Sol-Gel

Três conjuntos de nanocompósitos híbridos à base de vidro, (GHNCs) encapsulados com diferentes conteúdos de nanopartículas de prata (NPs de Ag), de nanopartículas *core/shell* de CdSe/CdS (NPs CS-CdSe/CdS) e com a mistura das nanopartículas de Ag e CS-CdSe/CdS (NPs Ag + NPs CS-CdSe/CdS), foram preparados em duas etapas.

A primeira etapa, foi destinada a preparação das soluções coloidais das NPs de: CS-CdSe/CdS e Ag como se segue:

- As soluções coloidais das NPs de CS-CdSe/CdS foram sintetizadas no Laboratório de Novos Materiais e Semicondutores (LNMIS) – UFU preparadas pelo Prof. Dr Noelio Oliveira Dantas, como descrito por Silva [SILVA et al., 2014]. Em um balão com três tubulações, sob atmosfera de argônio e agitação magnética, foram dispersos 2 mmol de borohidreto de sódio (NaBH_4) e 1 mmol de selênio metálico (Se) em 20 ml de água ultra-pura. Enquanto isto, 2 mmol de perclorato de cádmio ($\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$) e 5 mmol de 1-thioglicerol foram dispersos em 40 ml de água ultrapura, enquanto o pH era ajustado para 11 usando uma solução aquosa de NaOH. Em seguida, sob agitação magnética e fluxo de argônio, a solução contendo cádmio foi adicionada à solução contendo selênio, produzindo imediatamente uma suspensão transparente verde brilhante devido a formação dos NPs do CS-CdSe/CdS. A suspensão resultante contendo as NPs do CS-CdSe/CdS foi mantida sob agitação magnética por 30 min adicionais, após a precipitação das NPs suspensas com etanol e centrifugação a 6000 rpm durante 10 min.

O passo de lavagem e centrifugação foi repetido três vezes e os nanopós resultantes foram secos no vácuo (bomba mecânica), à temperatura ambiente, e dispersos depois em água ultrapura a uma concentração de 1,4 mg/ml para produzir o coloide CS-CdSe/CdS. A Fig. 4.1 apresenta um fluxograma da síntese do coloide de NPs de CS-CdSe/CdS.

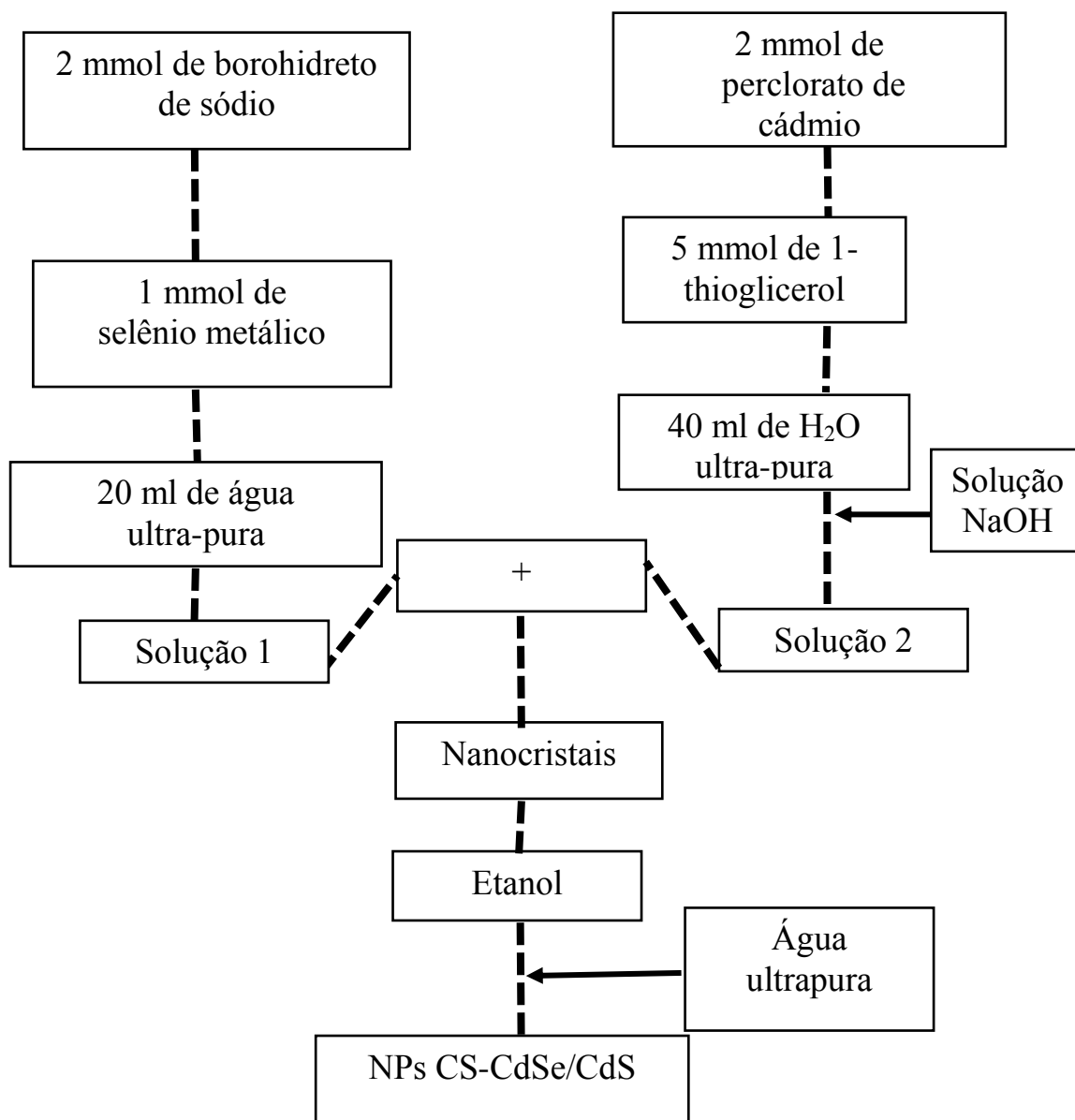


Figura 4.1 - Fluxograma descritivo da síntese do coloide de NPs de CS-CdSe/CdS.

- As soluções coloidais das NPs de Ag foram preparadas como descrito por Lee e Meisel [LEE and MEISEL, 1982]. O procedimento iniciou-se dissolvendo 34 mg de AgNO_3 em 300 ml de água destilada fervente. Em seguida, foram adicionados 2,5 ml de citrato de sódio a 1% na primeira solução, no qual foi mantida sob agitação magnética durante 1 h para obtenção final do coloide de prata. A Fig. 4.2 apresenta um fluxograma da síntese do coloide de NPs de Ag.

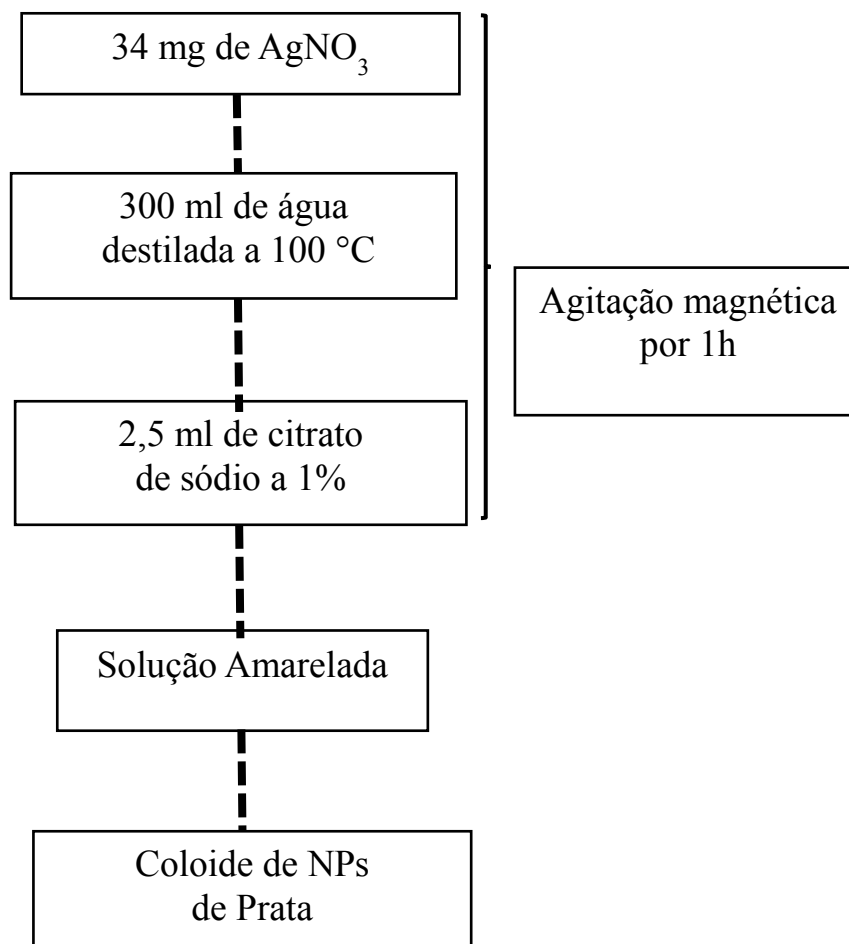


Figura 4.2 - Fluxograma descritivo da síntese do coloide de NPs de Ag.

Na segunda etapa, foi utilizada a rota de síntese via sol-gel para a fabricação das matrizes vítreas [PEDROZA, 2007], misturando 2 ml de *tetraethyl orthosilicate* - TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), 2ml de água destilada, 2ml de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) e 1 mol/l de ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$). A solução final foi mantida sob agitação magnética durante 1 h, à temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados diferentes volumes das suspensões coloidais

descritas acima contendo NPs Ag e/ou NPs CS- CdSe/CdS na solução baseada em TEOS. Os géis resultantes foram mantidos sob agitação magnética durante 30 min e subsequentemente secos a temperatura ambiente. As descrições e as fotos das amostras sintetizadas são apresentadas nas Tabelas 4.1. A Fig. 4.3 apresenta um fluxograma da síntese dos nanocompósitos via sol-gel, à base de vidro, contendo as NPs metálicas, semicondutoras e híbridas.

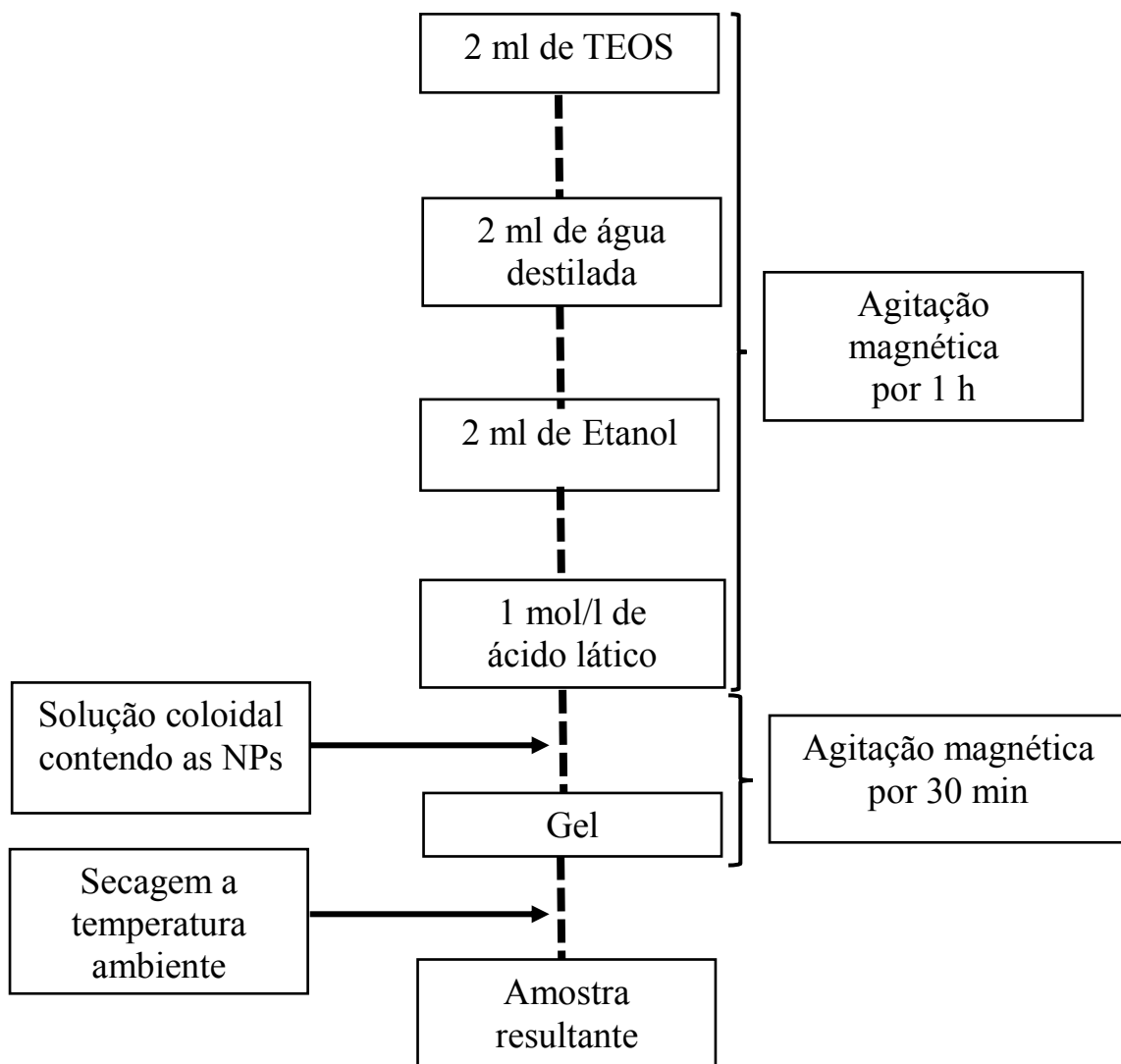






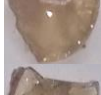
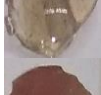




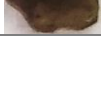


Figura 4.3 - Fluxograma descritivo da síntese dos nanocompósitos via sol-gel, à base de vidro, contendo nanopartículas metálicas, semicondutoras e híbridas.

Tabela 4.1 - Composição nominal (mL) das amostras de vidro Sol-Gel.

Amostras	xCdSe/CdS colóide (mL)	yAg colóide (mL)	
SGG0	-	-	
SGGAg1	-	1.0	
SGGAg2	-	1.5	
SGGAg3	-	2.0	
SGGAg4	-	2.5	
SGGCS1	1.0	-	
SGGCS2	1.5	-	
SGGCS3	2.0	-	
SGGCS4	2.5	-	
SGGM1	0.5	0.5	
SGGM2	0.75	0.75	
SGGM3	1.0	1.0	
SGGM4	1.25	1.25	

4.3 – Rota de Síntese da Matriz Vítreia Via Fusão/Resfriamento

O sistema vítreo SNAB ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-AlO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) foi escolhido como hospedeiro por ser favorável ao crescimento das NPs de Ag e/ou de CdS e, por ser transparente na faixa do espectro eletromagnético entre o UV e o NIR. Os compostos de utilizados na síntese da matriz vítreia e suas respectivas quantidades são apresentados na Tabela 4.2 [FREITAS NETO, 2009].

Tabela 4.2 - Cálculo da massa resultante referente à composição química da matriz vítreia SNAB e ponto de fusão de cada composto químico.

SNAB: 40SiO₂.30Na₂CO₃.1Al₂O₃.29B₂O₃ (mol%)				
Fórmula Química (mol%)	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Massa Parcial (g)	Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g)
40SiO ₂	60,08	1710	0,40 x 60,07 = 24,0320	18,7450
30Na ₂ CO ₃	105,99	270	0,30 x 105,98 = 31,7970	24,8017
1Al ₂ O ₃	101,96	2072	0,01 x 101,96 = 1,0196	0,7953
29B ₂ O ₃	69,62	450	0,29 x 69,62 = 20,1898	15,7480
Massa Total Parcial (g) = 77,0984				Fator = 0,78
Massa Total Resultante (g) = 60,09				

Os reagentes de alta pureza na forma de pó foram adequadamente pesados em recipientes descartáveis (seguindo a estequiometria descrita na Tabela 4.2) em uma balança analítica de alta precisão (Shimadzu de cinco casas decimais). Em seguida os compostos foram misturados, homogeneizados, acondicionados em cadinhos de porcelana e fundidos por 30 min em um forno com atmosfera rica em oxigênio à 1200 °C (amostras SNAB – sintetizadas nos Laboratório de Síntese de Nanomateriais Nanoestruturados do NFA do IF/UnB). Após a fusão das composições químicas, o *melt* resultante foi vertido e prensado rapidamente entre duas chapas metálicas (latão) a temperatura ambiente, obtendo amostras vítreas com espessura em torno de 2 mm. O resfriamento rápido, *quenching*, é realizado para se evitar: a cristalização da matriz vítreia, a precipitação dos íons (de prata e de cádmio) e

também o crescimento descontrolado das nanoestruturas. A Figura 4.4 ilustra todo o processo de síntese das amostras.

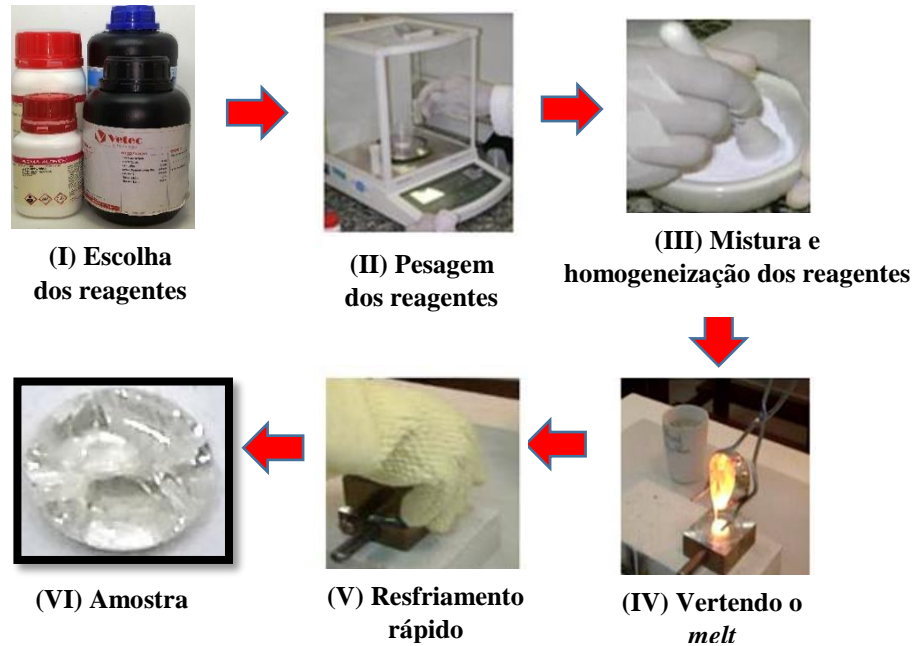


Figura 4.4 - Representação esquemática do processo de síntese das matrizes vítreas via fusão/resfriamento.

O processo de síntese das matrizes vítreas contendo diferentes NPs iniciou-se respectivamente com a pulverização de 10g de vidro SNAB. Em seguida, cada concentração crescente de partículas de CdS *bulk* (conforme a Tabela 4.3) foram misturadas e homogeneizadas com a matriz vítrea SNAB pulverizadas. Da mesma forma, a dopagem com Ag foi realizada com concentrações crescente de AgNO₃ (conforme a Tabela 4.3).

As misturas resultantes foram acondicionadas em cadinhos de porcelana e refundidas por 30 min em um forno com atmosfera rica em oxigênio a 1200 °C. Após a refusão o *melt* resultantes foi vertido e prensado rapidamente entre duas chapas metálicas (latão) a temperatura ambiente. A Fig.4.5 mostra o fluxograma descritivo da síntese dos nanocompósitos via fusão/resfriamento, à base de vidro, contendo AgNO₃ e CdS *bulk*.

A amostra SNAB pura, usada como referência e as amostras contendo NPs foram tratadas termicamente a 560 °C por 2, 4, 8 e 12 hs.

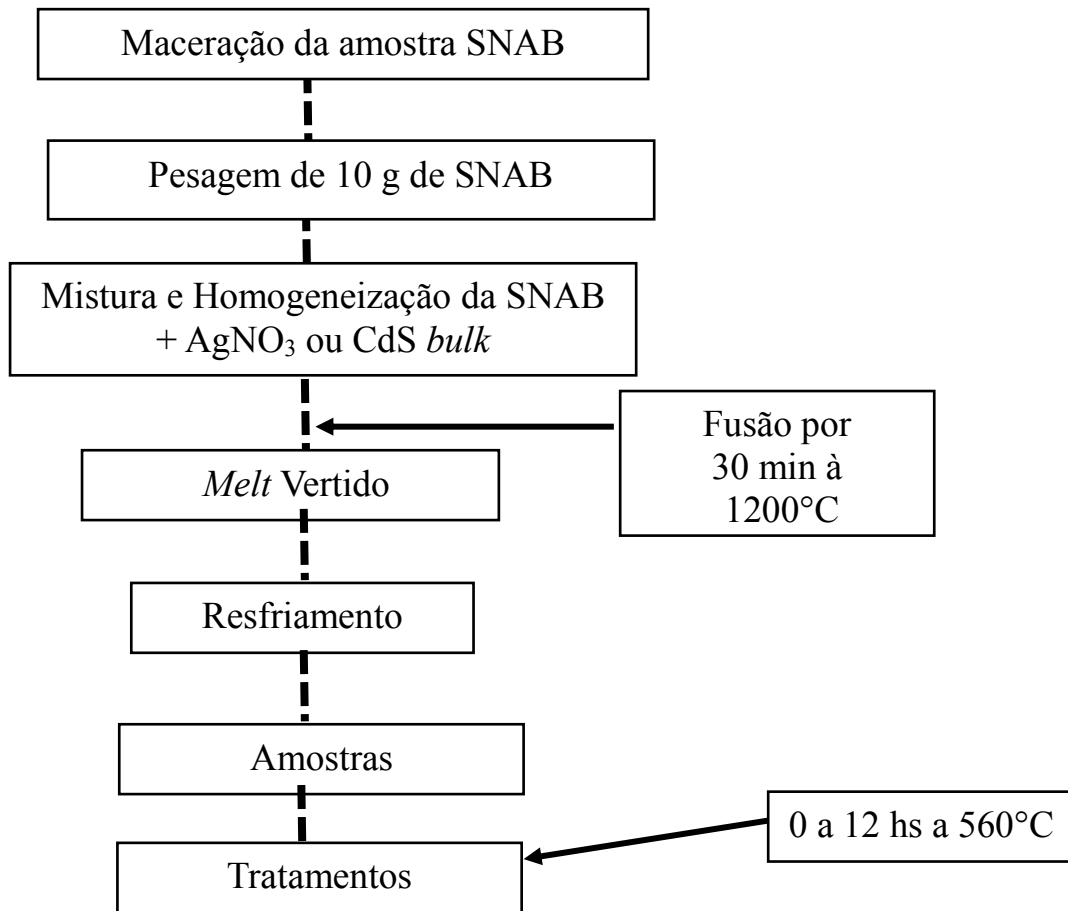


Figura 4.5 - Fluxograma descritivo da síntese dos nanocompósitos via fusão/resfriamento, à base de vidro, contendo AgNO_3 e CdS *bulk*.

Já o processo de síntese dos nanocompósitos híbridos (contendo NPs de Ag e CdS), iniciou-se com a pulverização, mistura e homogeneização dos nanocompósitos contendo diferentes teores de NPs de Ag e CdS, tratados termicamente a 560°C por 12 horas. Em seguida, as misturas resultantes foram acondicionadas em cadinhos de porcelana e refundidas por 30 min em um forno com atmosfera rica em oxigênio a 1200°C . Após a refusão o *melt* resultantes foi vertido e prensado rapidamente entre duas chapas metálicas (latão) a temperatura ambiente. A Fig.4.6 mostra o fluxograma descritivo da síntese dos nanocompósitos via fusão/resfriamento, à base de vidro, contendo Ag/CdS.

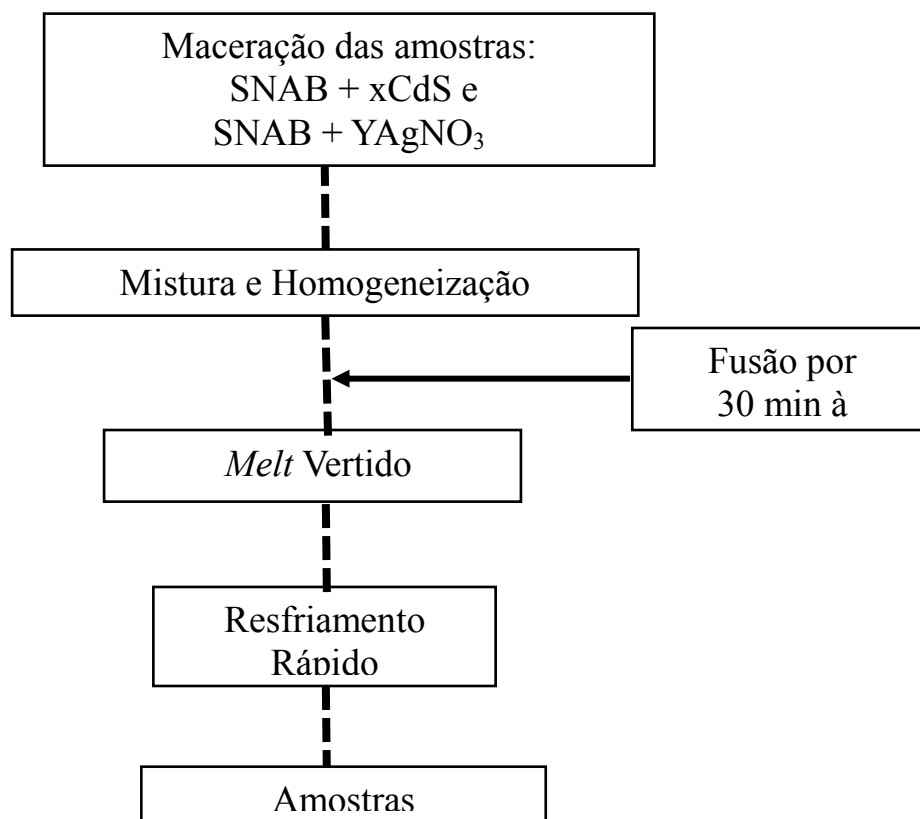









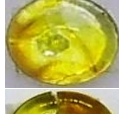

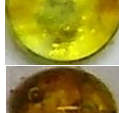



Figura 4.6 - Fluxograma descritivo da síntese dos nanocompósitos via fusão/resfriamento, à base de vidro, contendo NPs de Ag/CdS.

Tabela 4.3 - Composição nominal das amostras de vidro SNAB contendo diferentes teores (g) de NPs de Ag, CdS e Ag/CdS.

SNAB + xCdS + yAgNO₃				
Amostras	SNAB (g)	xCdS (g)	yAgNO ₃ (g)	
SB0	10	0	0	
SB10CdS	10	0,010	0	
SB25CdS	10	0.025	0	
SB35CdS	10	0,035	0	
SB45CdS	10	0,045	0	
SB50Ag	10	0	0,050	
SB100Ag	10	0	0,100	
SB150Ag	10	0	0,150	
SB200Ag	10	0	0,200	
SB10CdS050Ag	10	0,010	0,050	
SB35CdS100Ag	10	0,035	0,100	
SB25CdS150Ag	10	0,025	0,150	
SB45CdS200Ag	10	0,045	0,200	

4.4 - Técnicas de Caracterização das Amostras

As propriedades térmicas, ópticas, estruturais e morfológicas dos Nanocompósitos desenvolvidos ao longo deste trabalho foram caracterizados por: análise térmica diferencial (DTA), absorção óptica (AO), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman (ER) e fotoluminescência (PL).

4.4.1 - Medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA)

As características térmicas das amostras sintetizadas foram obtidas através de termogramas de DTA usando um sistema Shimadzu DTA-50, operado sob atmosfera de nitrogênio (com fluxo de 50 mL/min) a uma taxa de aquecimento de 10°C/s (em cadinhos de alumina). As medidas de DTA foram realizadas no laboratório LNMIS da UFU, coordenado pelo Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.

4.4.2 - Medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia das amostras vítreas foi examinada por MET e HRTEM usando um microscópio JEOL (JEM-2100) no LabMic do IF/UFG.

4.4.3 - Medidas de Absorção Óptica (AO)

Os espectros de absorção óptica foram obtidos à temperatura ambiente usando um espectrofotômetro UV-Vis-NIR de duplo feixe (Shimadzu UV 2600), operado na faixa de 220-1400nm. As medidas de AO foram realizadas no laboratório de Espectroscopia Óptica da IF/UnB coordenado pelo Prof. Dr. Sebastião William da Silva.

4.4.4 - Medidas de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os espectros FTIR em temperatura ambiente foram registrados utilizando um espectrômetro modelo Vertex 70 (Bruker) com amostras misturadas com KBr (1%). As medidas de FTIR foram realizadas no laboratório de Espectroscopia Óptica da IF/UnB coordenado pelo Prof. Dr. Sebastião William da Silva.

4.4.5 - Medidas de Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro triplo comercial (Jobin Yvon Modelo T64000) equipado com um detector de dispositivo acoplado a carga (CCD). As linhas de 405, 432 e 514 nm foram utilizadas para iluminar as amostras com uma potência óptica de ~ 10 mW. As medidas Raman foram realizadas no laboratório de Espectroscopia Óptica da IF/UnB coordenado pelo Prof. Dr. Sebastião William da Silva.

4.4.6 - Medidas de Fotoluminescência (PL)

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos em um espectrômetro LabRam HR evolution da Horiba equipado com detector CCD e excitado com a linha 405 nm de um laser de diodo. As medidas de fotoluminescência foram realizadas no laboratório de Espectroscopia Óptica da IF/UnB coordenado pelo Prof. Dr. Sebastião William da Silva.

Capítulo 5 – Resultados e Discussões

5.1 - Considerações Iniciais

Neste capítulo, serão reportadas a produção e a caracterização bem sucedida de nanocompósitos híbridos a base de nanopartículas semicondutoras e metálicas dispersa em matriz vítrea transparente, produzidas por meio dos métodos sol-gel e de fusão resfriamento. Para tanto, este capítulo foi dividido em duas seções distintas: a primeira seção trata do estudo referente à matriz vítrea obtida via sol-gel contendo NPs de Ag e semicondutoras baseadas em uma estrutura *core/shell* de CdSe/CdS (NPs CS-CdSe/CdS) e contendo com ambas os tipos de NPs. É importante enfatizar que ambas as NPs (Ag e CS-CdS/CdSe) foram previamente preparadas como descrito na seção 4.2. A segunda seção, tratará da caracterização dos nanocompósitos híbridos a base de NPs de CdS, Ag e CdS/Ag dispersas em matriz vítrea SNAB produzidas pelo método de fusão resfriamento rápido.

5.2 – Estudo de Nanocompósitos Vítreos contendo Ag, CS-CdSe/CdS produzidos por Sol-Gel

5.2.1 – Resultados e Discussão

Nesta seção, são investigadas as propriedades térmicas, morfológicas e ópticas de nanocompósitos híbridos à base de vidro sol gel encapsulados nanopartículas de Ag e CS-CdSe/CdS e Ag + CS-CdSe/CdS. Estes resultados foram publicados na revista *Ceramics International* com o título “*Plasmonic-excitonic multi-hybrid glass-based nanocomposites incorporating Ag plus core-shell CdSe/CdS and alloyed CdS_xSe_{1-x} nanoparticles*” [SOUZA et al., *Ceramics International* Vol. 44, pp: 208-215, 2018], cujo artigo encontra-se no Anexo I.

A Fig. 5.1 apresenta as micrografias típicas de MET ((a) e (b)), bem como os seus respectivos histogramas com os tamanhos correspondentes ((c) e (d)) das NPs de Ag e CS-CdSe/CdS em suspensão coloidal. Os histogramas dos diâmetros médios das partículas (barras verticais) mostrados nas Figs 5.2.1 (c) e (d), foram ajustados usando uma função de distribuição lognormal (linha contínua).

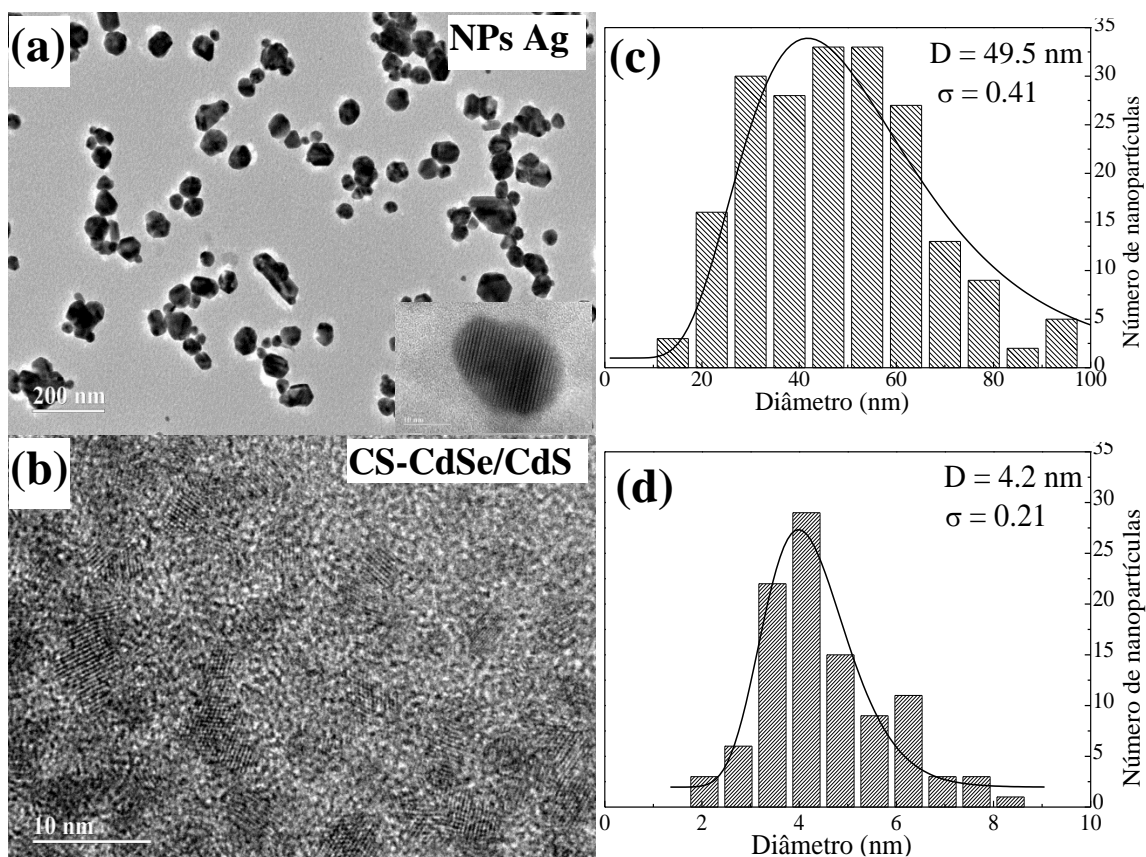


Figura 5.2.1 - Micrografias de MET das (a) NPs de Ag e (b) NPs de CS-CdSe/CdS obtidas a partir das amostras coloidais. Distribuição do diâmetro médio das nanopartículas (barras verticais) de (c) Ag e (d) CS-CdSe/CdS extraídas das imagens MET. Linhas sólidas em (c) e (d) representam o melhor ajuste dos dados usando uma função de distribuição lognormal.

Os diâmetros médios das partículas (D) e os índices de polidispersão (σ) associados as NPs de Ag e de CS-CdSe/CdS, obtidos por meio da contagem de ~ 250 nanopartículas e das curvas de ajustes dos histogramas, foram $D = 49.5$ nm e $\sigma = 0.41$ e $D = 4.2$ nm e $\sigma = 0.21$, respectivamente.

A Fig. 5.2.2 (a) exibe micrografia típicas de MET da amostra SGGM3 (ver Tabela 4.1), revelando a presença das nanopartículas de Ag e CS-CdSe/CdS dispersas em matriz vítrea sol-gel. Na Fig. 5.2.2 (b) é apresentada uma imagem ampliada das nanopartículas do CS-CdSe/CdS inseridas na matriz hospedeira. As Figs. 5.2.2 (c) e (d) mostram, respectivamente, imagens de HRTEM exibindo detalhes das NPs de Ag e CS-CdSe/CdS dispersa na matriz vítrea.

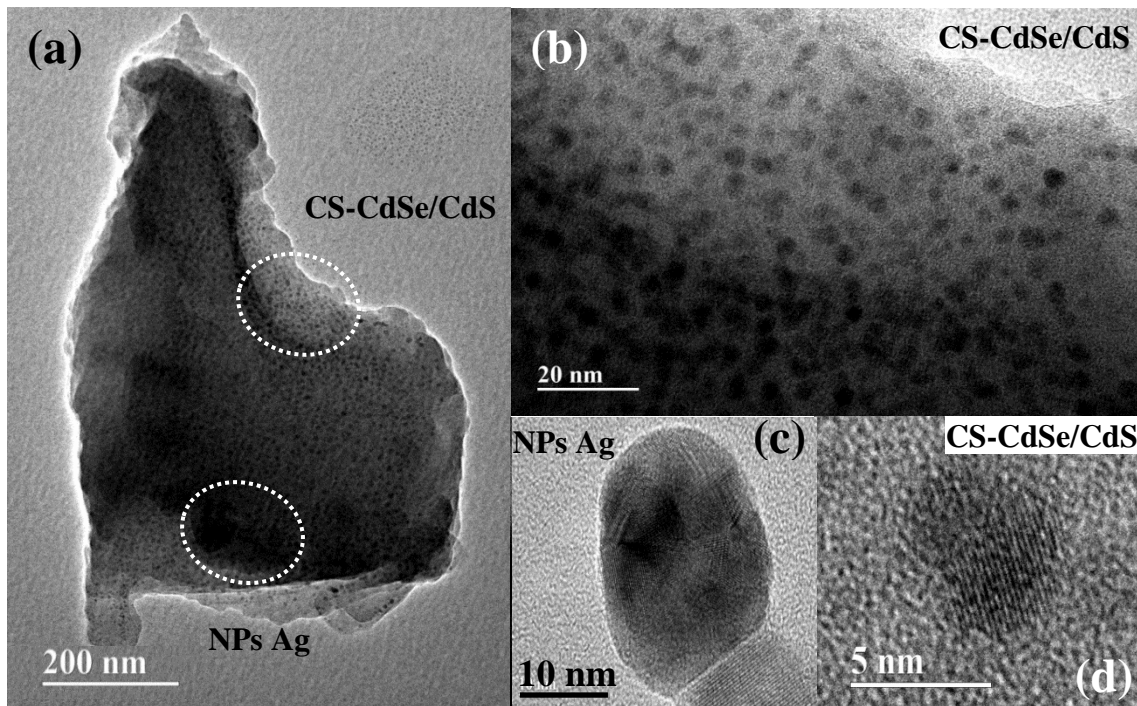


Figura 5.2.2 - (a) micrografias de MET da amostra SGM3 contendo NPs de Ag e CS-CdSe/CdS; (b) imagem MET ampliada da amostra SGM3 mostrando NPs de CS-CdSe/CdS dentro da matriz vítrea; (c) imagem HRTEM da amostra SGM3 mostrando NPs de Ag dentro da matriz vítrea; e (d) imagem HRTEM de NPs de CS-CdSe/CdS isoladas dentro da matriz vítrea.

A microscopia da Fig. 5.2.2 (a), mostra que, enquanto as nanopartículas do CS-CdSe/CdS apresentam uma distribuição relativamente homogênea em toda a extensão da matriz hospedeira as nanopartículas Ag encontram-se parcialmente agregadas.

A partir de um número muito grande de imagens da HRTEM, foi encontrado que as nanopartículas de Ag e de CS-CdSe/CdS dentro da matriz vítrea, apresentam respectivamente diâmetros médios (e índices de polidispersão) em torno de $D = 51.5 \text{ nm}$ ($\sigma = 0.43$) e $D = 4.1 \text{ nm}$ ($\sigma = 0.25$), em excelente concordância com os valores encontrados para as NPs dispersas em colóides. Embora as imagens de MET gravadas a partir das amostras de GHNC mostraram que as NPs de Ag estão mais agregadas que as NPs de CS-CdSe/CdS, o excelente acordo entre o diâmetro médio das partículas e o índice de polidispersão das NPs de Ag e CS-CdSe/CdS dispersos dentro da matriz vítrea e suspensas nos colóides revela o sucesso da rota de síntese empregada na produção as amostras GHNC descrita na seção 4.2.

As Figs 5.2.3 (a), (b) e (c) apresentam o espectro de AO da matriz vítrea e os espectros de AO das amostras GHNC com dois diferentes conteúdos de NPs de Ag (amostras SGGAg2 e SGGAg4), NPs de CS-CdSe/CdS-CS (amostras SGGCS2 e SGGCS4) e NPs de Ag + CS-

CdSe/CdS (amostras SGGM2 e SGGM4), respectivamente. Uma coleção de espectros de AO de amostras contendo o mesmo volume adicionado de suspensão coloidal (2,5 mL), mas para diferentes NPs (Ag, CS-CdSe/CdS e Ag + CS-CdSe/CdS), é mostrado na Fig. 5.2.3 (d). Para comparação, são mostrados na Fig. 5.2.3 (c), os espectros AO da matriz vítrea pura (SGG0) (linhas pretas sólidas) do coloide de Ag (linhas pretas tracejadas) e do coloide de CS-CdSe/CdS (linhas pretas pontilhadas).

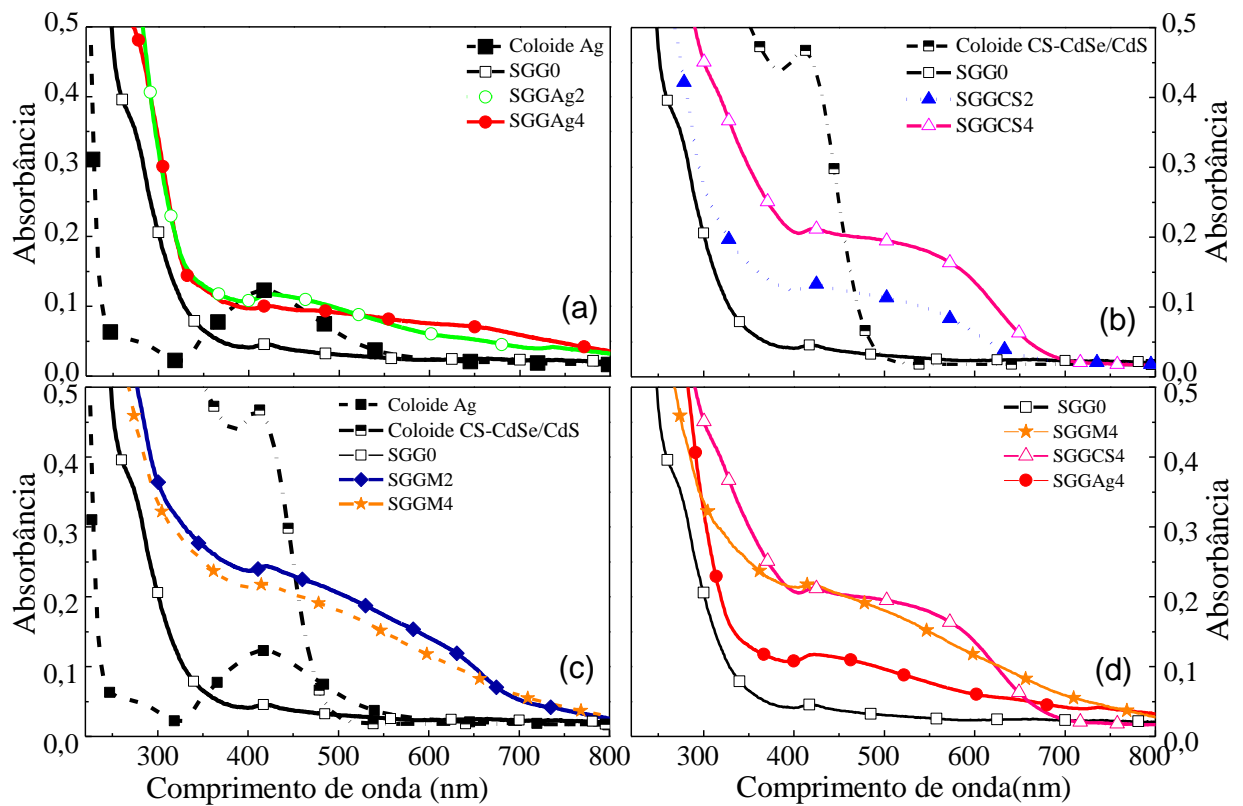


Figura 5.2.3 - Espectros de AO da matriz vítrea sol-gel pura (SGG0) e da matriz vítrea sol gel contendo diferentes teores de (a) NPs de Ag (SGGAg2 e SGGAg4); (b) NPs de CS-CdSe/CdS (SGGCS2 e SGGCS4) e (c) NPs de Ag + CS-CdS /CdS (SGGM2 e SGGM4). (d) espectros de AO das amostras contendo o mesmo volume adicionado da suspensão coloidal (2,5 mL) mas para diferentes NPs (Ag, CS-CdSe/CdS e Ag + CS-CdSe/CdS). Além disso, para título de comparação, o espectro AO do coloide de Ag e do coloide do CS-CdSe/CdS são mostrados nas Figs. 5.3 (a) - (c).

O espectro de AO do coloide de Ag, mostrado na Figura 5.2.3 (a), está em pleno acordo com o reportado na literatura, em relação à intensa banda de absorção de ressonância *plasmônica* situado na região entre 400 nm a 500 nm. É sabido que a posição do pico de AO desloca-se com relação a forma e ao tamanho das NPs de Ag [KELLY et al., 2003]. Sabe-se

ainda que a presença do fraco ombro para maiores comprimentos de onda (~ 660 nm) (Fig. 5.2.3 (a)) estão associados com a agregação parcial das NPs de Ag [SPADARO et al., 2010]. Assim, em amostras contendo NPs de Ag (Fig. 5.2.3 (a), (c) e (d)), o fraco ombro que aparece em ~ 650 nm está associado à presença de agregados de NPs de Ag dentro da matriz vítrea. Este resultado está em acordo com as imagens de MET registradas. No entanto, apesar da agregação parcial, a Fig. 5.2.3 (a) também mostra que as NPs de Ag isoladas ainda se encontram presentes nas amostras SGGAg2 e SGGAg4. Além do mais, embora a agregação de NPs de Ag seja observada nos dados de AO (ver Fig. 5.2.3 (a)), a banda associada aos agregados é de fato fraca, indicando que a maior parte das NPs de Ag estão isoladas e bem dispersas dentro da matriz vítrea hospedeira.

Além do mais, é importante notar que, apesar das NPs maiores que 20 nm, geralmente apresentarem comportamento predominantemente de materiais *bulk* em detrimento de materiais nanoestruturados, foi discutido na seção 3.2.1, que o pico máximo de absorção de *plasmons* desloca-se para maiores comprimentos de onda com o aumento do diâmetro das NPs de Ag. Por exemplo, o trabalho de Dadosh [DADOSH, 2009] mostrou que o pico máximo de absorção de *plasmons* desloca-se linearmente de 401 para 410 nm para nanopartículas de prata com diâmetros que variam entre 18 e 30 nm, respectivamente. Verificou-se também que o coeficiente de extinção (pico máximo de absorção de *plasmons*) apresenta uma dependência linear com o volume das nanopartículas de prata. Assim, para melhorar o desempenho do material, como por exemplo em dispositivos de células solares, é necessário levar em consideração que a mudança para maiores comprimentos de onda (*redshift*) aumenta linearmente com o raio, enquanto o coeficiente de extinção aumenta com a terceira potência do raio das NPs de Ag. Portanto, é desejável usar nanopartículas de prata de maior diâmetro.

O espectro de AO do coloide de CS-CdSe/CdS (Fig. 5.2.3 (b) – linha preta pontilhada) mostra que a energia da banda excitônica das NPs de CS-CdSe/CdS (~ 417 nm) sofre um deslocamento para menores comprimentos de onda se comparada com a energia da banda do CdSe *bulk* (714 nm). Este deslocamento indica que as NP de CS-CdSe/CdS exibe um efeito de confinamento quântico, devido ao tamanho reduzido dos cristalitos [NEELESWAR et al., 2005]. Por outro lado, é observado que a borda de absorção das amostras GHNC contendo NPs de CS-CdSe/CdS (Fig. 5.2.3 (b), (c) e (d)) desloca-se para ~ 650 nm. Considerando as imagens MET, foi possível observar que as NPs de CS-CdSe/CdS não alteraram a sua

morfologia (diâmetro médio e o índice de polidispersão) após serem incorporadas na matriz vítrea. Portanto, pode-se inferir que, as mudanças observadas na borda de absorção em ~ 417 nm para ~ 650 nm, pode estar associada com a formação parcial de NPs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Uma vez que, o $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ apresenta energia de *gap* (E_g) variando de 1,74 eV (~ 714 nm) para $x = 0$ (CdSe) até 2,49 eV (~ 498 nm) para $x = 1$ (CdS). Assim, dentro deste contexto, espera-se que a borda de absorção se desloque para comprimentos de onda mais altos. Portanto, a liga ($\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$) da fase semicondutora encapsulada (CS-CdSe/CdS) foi efetivamente obtida. No entanto, as intensidades relativas das bandas observadas na Fig. 5.2.3 (b) mostram que as NP do CS-CdSe/CdS ainda dominam o teor das NPs semicondutoras nas amostras SGGCS2 ($\sim 25\%$) e SGGCS4 ($\sim 40\%$). É importante ressaltar que, o protocolo de síntese dos nanocompósitos aqui relatado, permitiu a transição do teor dos semicondutores em duas nanofases (CS-CdSe/CdS e $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$), mantendo inalterada a morfologia dos NPs. Além, das duas nanofases semicondutoras (CS-CdSe/CdS e $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$), o protocolo de síntese aqui relatado, permitiu também com a incorporação das NPs de Ag, dentro da matriz vítrea, que acontecesse uma maior absorção da luz em comprimentos de onda mais curtos, ao mesmo tempo em que, se aumentou a absorção da luz dentro do GHNC, via duas transições excitônicas. Vale a pena mencionar, neste ponto, que quando duas transições excitônicas acopladas a uma ressonância *plasmônica* são incorporadas em um mesmo meio hospedeiro dielétrico, estas fornecem importantes recursos para engenharia de novos dispositivos, como, por exemplo, um melhor aproveitamento da interferência quântica, entre dois canais de emissão excitônicas [YANNOPAPAS et al., 2009].

Com o objetivo de obter as características térmicas e de comprovar a natureza vítrea dos nanocompósitos sintetizados, foram realizados termogramas de DTA nos vidros via sol-gel, conforme a Fig. 5.2.4. Analisando os comportamentos térmicos das curvas DTA da matriz vítrea e de todas as amostras sintetizadas, apresentados na Fig. 5.2.4, é possível observar a presença de uma banda muito intensa na região compreendida entre 25°C a 150°C , referente ao processo endotérmico. Esse processo pode ser atribuído à perda de subprodutos das reações de policondensação, como água e solventes orgânicos, que não foram completamente removidos dos poros da matriz vítrea durante o processo de secagem [BRINKER et al., 1990; JONES et al., 2006].

Após a incorporação das NPs na matriz vítrea foi possível verificar o deslocamento das bandas endotérmicas para temperaturas mais baixas. Por exemplo, foi encontrado que o valor

máximo da banda endotérmica está em $\sim 99^{\circ}\text{C}$ para a matriz vítrea, enquanto que para amostra SGGM4 o valor encontrado foi de $\sim 75^{\circ}\text{C}$. Estas diferenças podem ser explicadas levando em consideração as diferenças na taxa de decomposição entre os conteúdos de água e etanol.

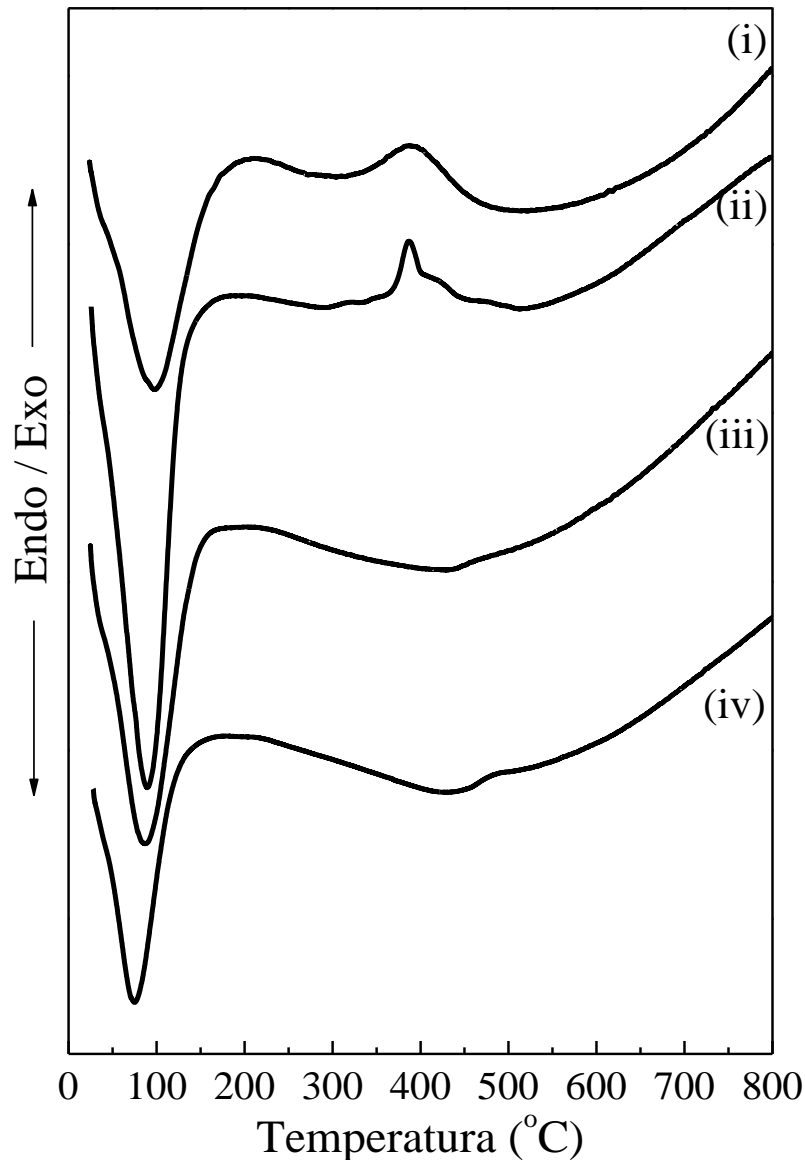


Figura 5.2.4 - Termogramas de DTA da matriz vítrea (i) e das amostras de nanocompósitos com (ii) NPs de Ag (amostra SGGAg4), (iii) NPs de CS-CdSe/CdS (amostra SGGCS4) e (iv) NPs de Ag + CS-CdSe/CdS (amostra SGGM4). As curvas foram obtidas sob atmosfera de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Para temperaturas mais elevadas, de 250°C a 520°C , a curva de DTA da matriz vítrea, apresenta em seu termograma uma “corcova” exotérmica, com um máximo em

aproximadamente 390°C. Esta “corcova” é atribuída à decomposição dos materiais orgânicos, introduzidos na matriz vítrea através do precursor TEOS. De forma semelhante, a curva de DTA da amostra SGGAg4 apresenta um pico estreito em aproximadamente 387°C, ocasionado pela adição do coloide de prata durante o processo de síntese do nanocompósito. Note, no entanto, que as amostras SGGCS4 e SGGM4, não apresentaram a “corcova” exotérmica em seus termogramas de DTA. Os resultados descritos acima, sugerem uma forte interação entre as nanopartículas de CS-CdSe/CdS e o material orgânico introduzido nos nanocompósitos, uma vez que a presença das NPs desloca para cima a temperatura de decomposição do material orgânico ou promove mudanças estruturais e/ou de composição na nanofase de CS-CdSe/CdS.

Em complemento, em aproximadamente 480°C é possível observar uma banda exotérmica muito fraca para todos os nanocompósitos. Esta banda pode estar correlacionada com a existência de uma forte interação entre o material orgânico introduzido durante a síntese dos nanocompósitos (ácido lático) e as nanopartículas (NPs de Ag e/ou CS-CdSe / CdS) inseridas na matriz vítrea. Esta interação provavelmente fornece os meios necessários para a formação da liga de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, conforme indicado pelos resultados de AO. Embora, nenhum mecanismo microscópico seja aqui apresentado para explicar o papel desempenhado pelo ácido lático na formação da liga de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, pode-se antecipar que a modulação do conteúdo relativo do CS-CdSe/CdS e do $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, pode ser realizada variando o teor do material orgânico adicionado para sintetizar a matriz vítrea.

A Fig. 5.2.5 apresenta os espectros de FTIR, na faixa de 400 - 4000 cm^{-1} , de duas amostras contendo NPs metálicas (SGGAg2 e SGGAg4) e duas amostras contendo NPs semicondutoras (SGGCS2 e SGGCS4). Os espectros de FTIR das amostras de GHNC contendo ambas os tipos de NPs (Ag + CS-CdSe/CdS) não são mostrados porque são semelhantes aos espectros de FTIR dos nanocompósitos mostrados na Fig. 5.2.5. Verifica-se nos espectros de FTIR que a banda larga localizada na faixa de 3000 - 4000 cm^{-1} está associada às vibrações *stretching* dos diferentes grupos de hidroxilas. Por sua vez, a banda em $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao modo de deformação da molécula de água, que provavelmente está presa na matriz vítrea [AGUIAR et al., 2009].

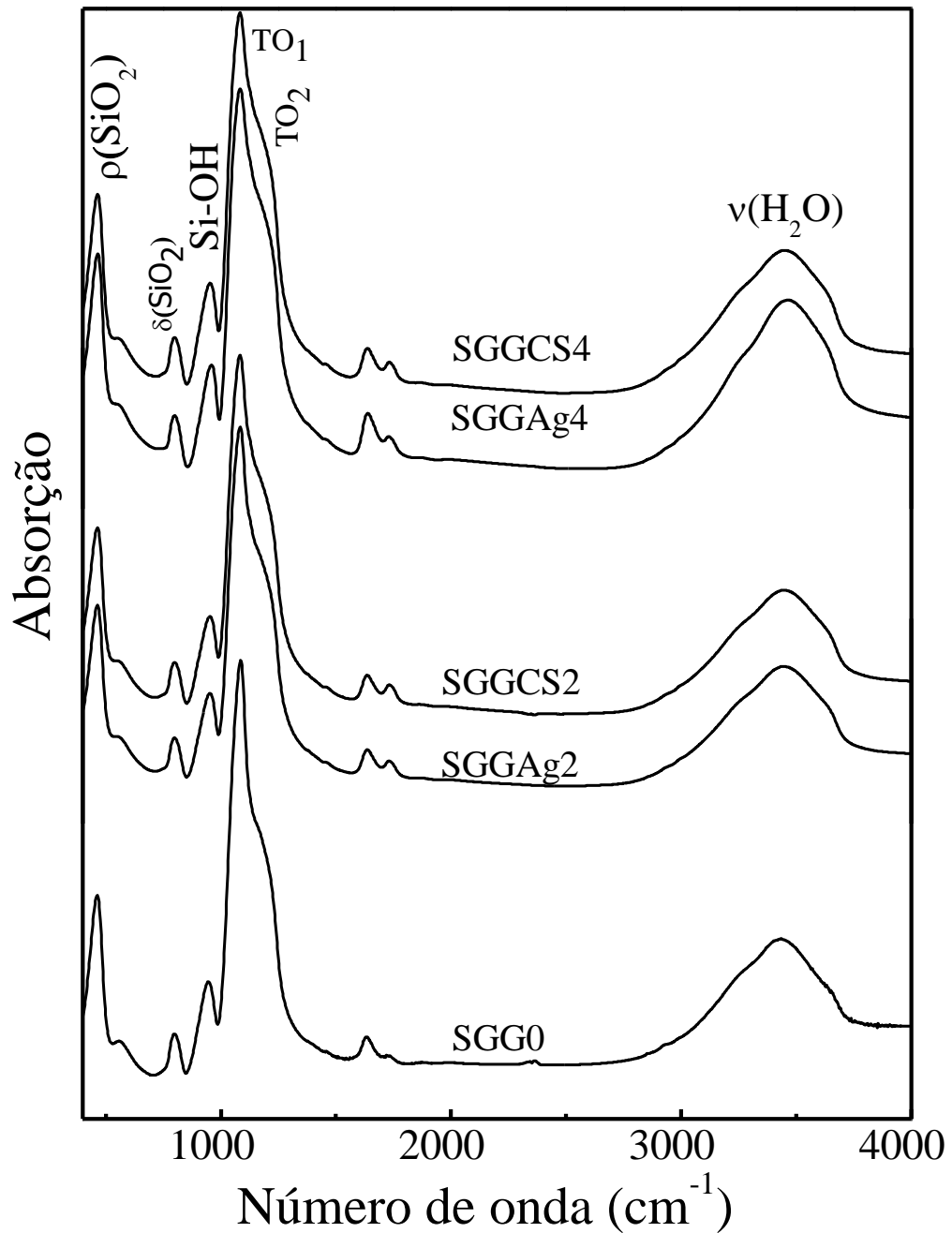


Figura 5.2.5 - Espectros de FTIR da matriz vítrea (amostra SGG0), dos nanocompósitos contendo NPs de Ag (amostras SGGAg2 e SGGAg4) e de CS-CdSe/CdS (amostras SGGCS2 e SGGCS4).

O espectro de FTIR da matriz vítrea pura (amostra SGG0) é dominado por uma ampla banda composta por um intenso pico em $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ e um ombro em $\sim 1185 \text{ cm}^{-1}$. Estas estruturas podem ser atribuídas respectivamente aos modos vibracionais TO₁ e TO₂,

associadas às vibrações *stretching* da ligação Si-O-Si. Por sua vez, o pico extra centrado em $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ é atribuído ao grupo silanol (Si-OH). Além do mais, as bandas *rocking* e *bending* das redes de SiO_2 estão localizadas em $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente [AGUIAR et al., 2009; MARTINEZ et al., 1998].

Como pode ser observado na Fig. 5.2.5, todos os espectros de FTIR apresentam basicamente as mesmas características, diferindo apenas na relação de intensidades relativas de algumas bandas, como por exemplo, as bandas que aparecem na região de $850 - 1550 \text{ cm}^{-1}$, as quais serão analisadas com mais detalhes na Fig. 5.2.6.

A Fig. 5.2.6 mostra uma análise mais detalhada dos espectros FTIR da matriz vítrea pura (amostra SGG0) e das amostras de GHNC contendo NPs de Ag (amostras SGGAg2 e SGGAg4). Além disso, a inserção na Fig. 5.2.6, mostra que a relação entre as áreas das bandas em ~ 950 (Si-OH) e $\sim 1185 \text{ cm}^{-1}$ (TO_2 Si-O-Si), para diferentes amostras, em relação as áreas sob as mesmas bandas da amostra SGG0 ($A_{(\text{Ag})}/A_{(0)}$) aumenta linearmente (inclinação $m = 0.2$) com o teor de NPs de Ag. Um comportamento semelhante também foi observado para as amostras de nanocompósitos contendo NPs de CS-CdSe/Cds e $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ (amostras SGGCS2 e SGGCS4) e NPs de Ag + (CS-CdSe/Cds e $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ - amostras SGGM2 e SGGM4). O aumento proporcional das áreas das bandas Si-O-Si em função do teor de NPs de Ag (inserção da Fig. 5.2.6) pode ser explicado, levando-se em consideração, que a presença das NP de Ag reforça a formação das ligações de Si-OH, o que por sua vez, leva ao surgimento de estruturas lineares (ou em cadeia) que compreendem as ligações -Si-O-Si. Portanto, pode-se afirmar que a presença de NPs no interior da matriz vítrea promove distúrbios estruturais, levando à formação de estruturas mais abertas na matriz hospedeira, aumentando a intensidade do pico de TO_2 [MARTINEZ et al., 1998].

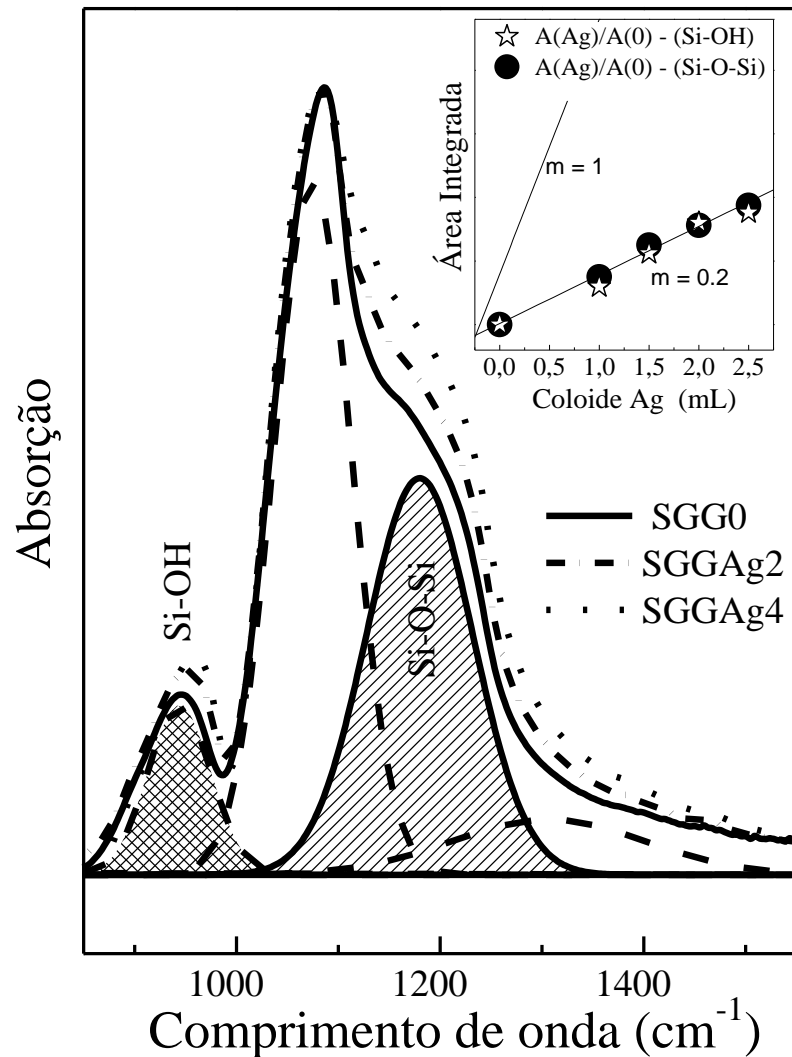


Figura 5.2.6 - Ampliação dos espectros de FTIR das amostras SGG0, SGGAg2 e SGGAg4. O gráfico mostra a relação entre as áreas das bandas em ~ 950 (Si-OH) e ~ 1185 cm^{-1} (TO₂ Si-O-Si). A inserção mostra a relação entre as áreas sob as bandas em ~ 950 cm^{-1} e ~ 1185 cm^{-1} de diferentes amostras, com respeito as áreas sob as mesmas bandas da amostra SGG0 ($A_{(\text{Ag})}/A_{(0)}$) como função do volume adicionado do coloide de Ag. Para comparação, as linhas contínuas com inclinação $m = 0.2$ e 1.0 são mostradas.

As Fig. 5.2.7 (a) e 5.2.7 (b) mostram os espectros Raman da matriz de vítrea (amostra SGG0) e dos nanocompósitos contendo NPs de Ag (amostras SGGAg1, SGGAg2, SGGAg3 e SGGAg4) e NPs de CS-CdSe/CdS + CdS_xSe_{1-x} (amostras SGGCS1, SGGCS2, SGGCS3 e SGGCS4), respectivamente. A Fig. 5.2.7 (c) mostra os espectros Raman da matriz vítrea (amostra SGG0) e dos GHNCs contendo as NPs de Ag e CS-CdSe/CdS + CdS_xSe_{1-x} (amostras

SGGM1, SGGM2, SGGM3 e SGGM4). Note, que o espectro Raman da matriz vítrea (amostra SGG0) foi inserido na parte inferior de todos os painéis da Fig. 5.2.7.

O espectro Raman da matriz vítrea (amostra SGG0) exhibe vibrações características típicas de um vidro sol-gel, apresentando bandas vibracionais em ~ 440 , 805 e 1094 cm^{-1} (relacionadas a matriz de sílica) e em ~ 490 e 980 cm^{-1} , que são atribuídas as vibrações dos defeitos (D1) e dos grupos Si-OH, respectivamente [AGUIAR et al., 2009; PEDROZA et al., 2005].

Os espectros Raman de todos os nanocompósitos contendo NPs de Ag (amostras SGGAg1, SGGAg2, SGGAg3 e SGGAg4) apresentam as mesmas características gerais observadas no espectro da matriz vítrea (amostra SGG0). No entanto, algumas diferenças notáveis podem ser observadas, como a presença de novos picos vibracionais na região entre $200 - 300 \text{ cm}^{-1}$ (ver painel da Fig.5.2.9 (a)) e a intensificação de modos Raman em torno de 750 cm^{-1} . Entretanto, comparando o espectro Raman do ácido láctico (LA) com os espectros Raman da matriz vítrea pura (amostra SGG0), e contendo NPs de CS-CdSe/CdS e $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ (amostra SGGCS2) e Ag (amostra SGGAg2), como mostrado na Fig. 5.2.8, observa-se que as bandas estreitas em ~ 830 ($\delta(\text{OCO})$), 1054 ($\nu(\text{C-C})$), 1090 ($\nu(\text{C-OH})$), 1460 ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$) e 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) estão relacionadas aos modos residuais de LA, utilizados na síntese da matriz vítrea sol-gel. Independentemente do teor de NPs, as intensidades relativas encontradas dos modos Raman associados com a matriz vítrea foram semelhantes em todas as amostras investigadas.

Além disso, verificou-se também que as intensidades relativas dos modos Raman associados ao LA são semelhantes em todas as amostras de nanocompósitos, mas estão aumentados quando comparados com a intensidade dos modos Raman observados na matriz vítrea (amostra SGG0). Esta descoberta sugere que o teor residual de LA em todas as amostras de nanocompósitos é maior que o teor de LA presente na matriz vítrea pura (amostra SGG0). Este resultado está em pleno acordo com os dados DTA.

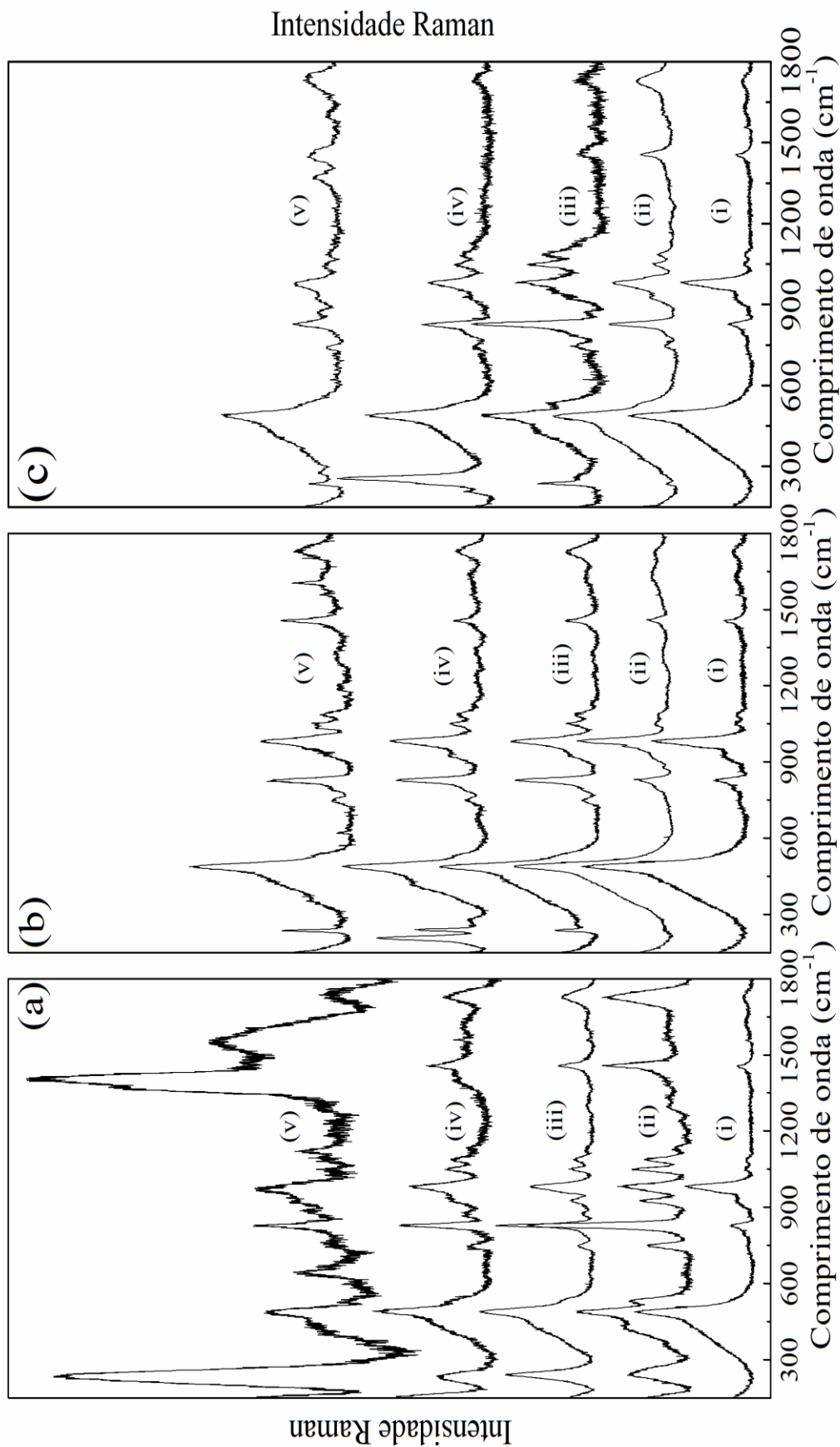


Figura 5.2.7 - Espectros Raman das (a) amostras vítreas SGG0 ((i) SGG0) e de vidro sol gel contendo diferentes teores de: (a) NPs de Ag (SGGAg1 (ii), SGGAg2 (iii), SGGAg3 (iv) e SGGAg4 (v)); (b) NPs de CS-CdSe/CdS (SGGCS1 (ii), SGGCS2 (iii), SGGCS3 (iv) e SGGCS4 (v)); e (c) NPs de Ag + CS-CdSe/CdS (SGGM1 (ii), SGGM2 (iii), SGGM3 (iv) e SGGM4 (v)).

Uma vez que as intensidades relativas dos modos Raman associados ao LA são semelhantes em todas as amostras de nanocompósitos, os dados Raman sugerem a ausência de um mecanismo de intensificação via *plasmons*, geralmente observado quando uma molécula (por exemplo, LA) está posicionada nas proximidades de nanopartículas metálicas (por exemplo, Ag) [MANIKANDAN et al., 2014; KARVONEN et al., 2011]. Portanto, essa descoberta também pode ser utilizada para explicar o fato do LA residual incorporado dentro da matriz vítrea, interage fortemente com as NPs de CS-CdSe/CdS, desencadeando provavelmente o mecanismo para a formação da liga $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Novamente, esse resultado está em pleno acordo com os dados de AO discutidos anteriormente.

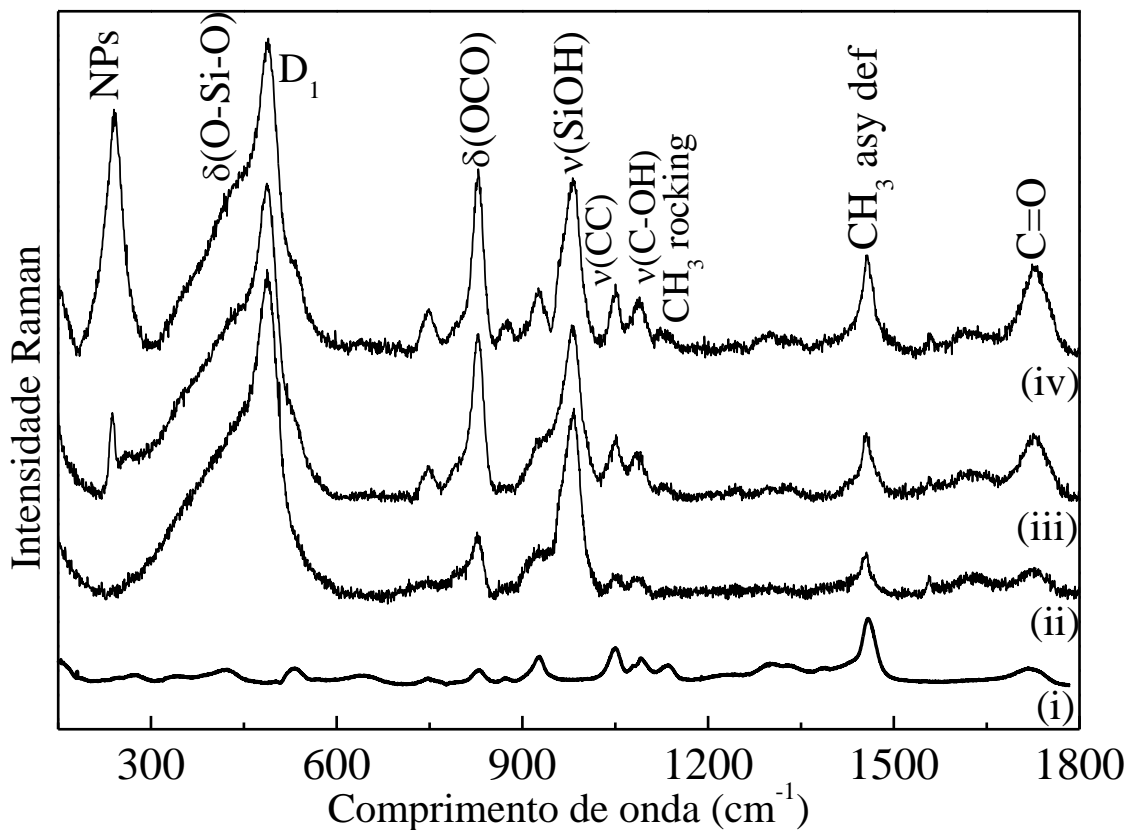


Figura 5.2.8 – Espectro Raman do ácido láctico (i), da amostra SGG0 (ii), da amostra SGGCS2 (iii) e da amostra SGGAg2 (iv).

Os painéis (a), (b) e (c) da Fig 5.2.9 mostram os detalhes dos espectros Raman de todas as amostras na região espectral de 150 - 350 cm^{-1} . Os espectros de Raman dos coloides de Ag e de CS-CdSe/CdS utilizados nas amostras, são mostrados na parte inferior dos painéis.

As bandas Raman em $\sim 240 \text{ cm}^{-1}$ (ver painel (a) da Fig. 5.2.9) são atribuídas aos modos vibracionais *stretching* da ligação Ag-N, presentes na superfície das NPs de Ag, confirmando assim a presença das NPs de Ag na matriz vítrea [LIANG et al., 1993]. Os átomos de nitrogênio provem do nitrato de prata utilizado na síntese do coloide de Ag. No entanto, os picos Raman em ~ 202 e 281 cm^{-1} , observados no espectro Raman da amostra SGGCS3, estão associados ao modo confinado do fônon LO das NPs de CS-CdSe/CdS. O modo LO do fônon confinado em nanocristais esféricos tem sido amplamente investigado [CAMPBELL et al., 1986; ROODENKO et al., 2010; SILVA et al., 2013]. De acordo com o modelo proposto por Richter et al. [RICHTER et al., 1981], os fônons LO são confinados devido a reduções nas dimensões laterais do nanocristal. Este confinamento leva ao relaxamento da conservação do momento angular no centro da primeira zona de *Brillouin*, permitindo que os fônons com $q \neq 0$ contribuam para o processo de dispersão Raman. Portanto, a energia dos fônons LO, são observadas em $\sim 302 \text{ cm}^{-1}$ (CdS *bulk*) e em $\sim 210 \text{ cm}^{-1}$ (CdSe *bulk*), mas deslocam respectivamente para ~ 267 e $\sim 186 \text{ cm}^{-1}$ quando estes materiais têm suas dimensões reduzidas ao tamanho de NPs como as aqui reportadas. Uma análise mais detalhada do confinamento dos fônons das amostras do CS-CdSe/CdS utilizadas no presente estudo, pode ser encontrada em outros trabalhos [SILVA et al., 2014; SILVA et al., 2013].

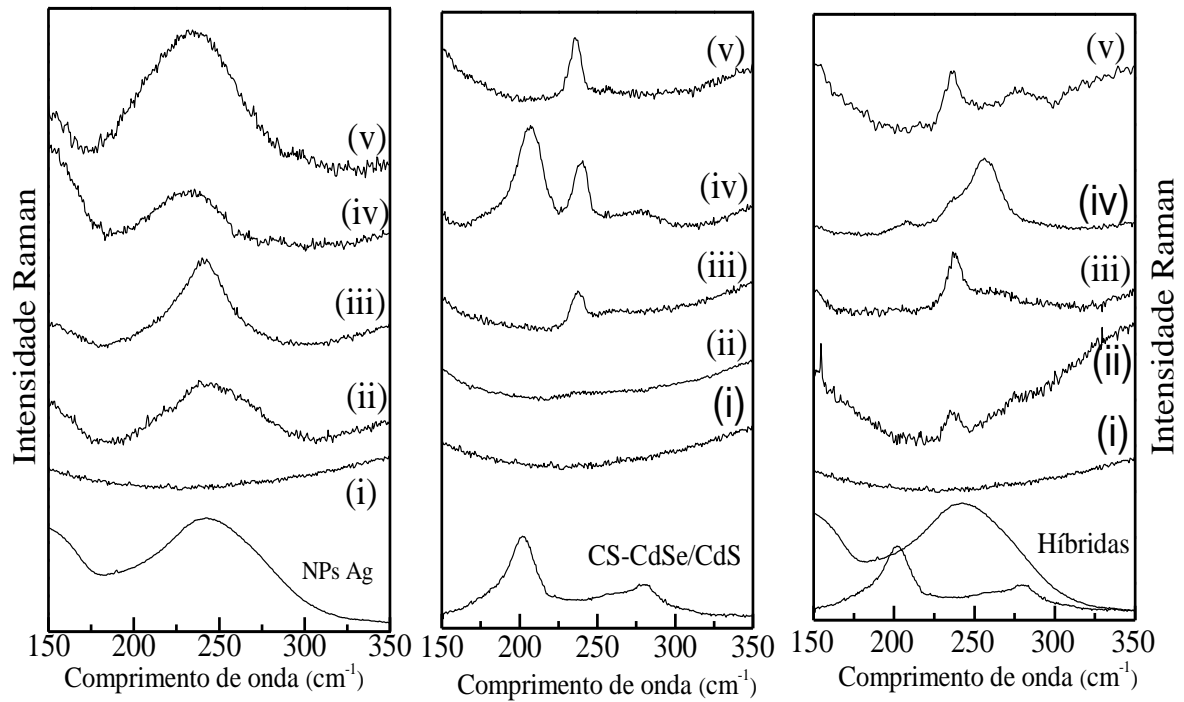


Figura 5.2.9 – Ampliações dos espectros Raman na região de 150 a 350 cm^{-1} das (a) amostras vítreas SGG0 ((i) SGG0) e de vidro sol gel contendo diferentes teores de: (a) NPs de Ag (SGGAg1 (ii), SGGAg2 (iii), SGGAg3 (iv) e SGGAg4 (v)); (b) NPs de CS-CdSe/CdS (SGGCS1 (ii), SGGCS2 (iii), SGGCS3, (iv) e SGGCS4 (v)); e (c) NPs de Ag + CS-CdSe/CdS (SGGM1 (ii), SGGM2 (iii), SGGM3, (iv) e SGGM4 (v)). Os espectros de Raman dos coloides de Ag e de CS-CdSe/CdS são mostrados na parte de inferior dos espectros.

Note no painel (b) da Fig. 5.2.9 que o modo Raman das NPs do CS-CdSe/CdS dentro da matriz vítrea exibem diferentes características, se comparadas com o espectro Raman do coloide do CS-CdSe/CdS. Esta observação pode ser explicada considerando-se que uma fração das NPs de CS-CdSe/CdS foi modificada após o seu encapsulamento na matriz vítrea. As energias dos picos Raman mostram que os pontos quânticos de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ foram de fato formados. O valor de x pode ser estimado considerando a dependência da frequência dos modos ópticos da liga $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ em função do teor de enxofre (x). Assim, foram utilizadas as equações empíricas introduzidas por Mlayah et al. [MLAYAH et al., 1994] para materiais *bulk* (ver as linhas pontilhadas na Fig. 5.2.10). Para obter o efeito do confinamento dos fônons no interior das NPs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, as curvas na Fig. 5.2.10 foram ajustadas para satisfazer as energias dos fônons LO das NPs de CS-CdSe/CdS (linhas sólidas na Fig. 5.2.10). Portanto, a Fig. 5.2.10 apresenta as frequências do CdS-like e do CdSe-like em função do teor de enxofre (x), obtido a partir dos espectros Raman de primeira ordem, para todos os

nanocompósitos contendo as NPs de CS-CdSe/CdS-CS e $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Observe da Fig. 5.2.10 que os valores do teor de enxofre (x) encontram-se na faixa de 0,20 a 0,35.

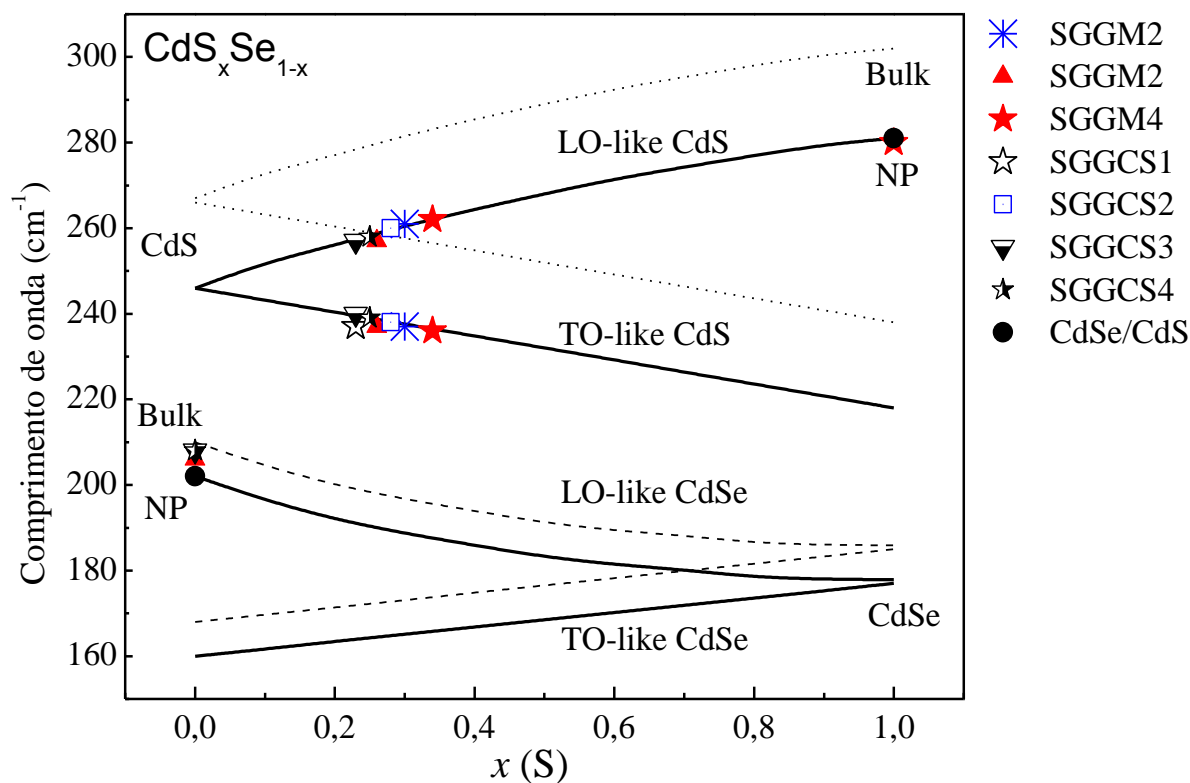


Figura 5.2.10 - Frequência dos fônons ópticos de CdS e CdSe-like (LO e TO-like) em função do teor de enxofre contido em $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ bulk (linhas tracejadas) e nas NPs de CdS e CdSe devido ao efeito de confinamento quântico (linhas contínuas). Os símbolos são dados experimentais de diferentes amostras.

5.3 – Estudo de Nanocompósitos Vítreos contendo NPs de Ag, CdS e Ag/CdS, produzidos por Fusão/Resfriamento

5.3.1 - Resultados e Discussão

A Fig. 5.3.1 exibe micrografias MET da amostra vítrea SNAB de CdS *bulk* (amostra SB10CdS), tratada termicamente a 560°C por 2 hs (a) e 12 hs (b), respectivamente. Nas Figs.5.3.1 (c) e (d) são apresentados os respectivos histogramas, com a distribuição de diâmetro das NPs de CdS e os índices de polidispersão (σ) das mesmas. Os histogramas foram ajustados (linha contínua) usando uma função de distribuição lognormal e obtidos por meio da contagem de ~ 200 nanopartículas.

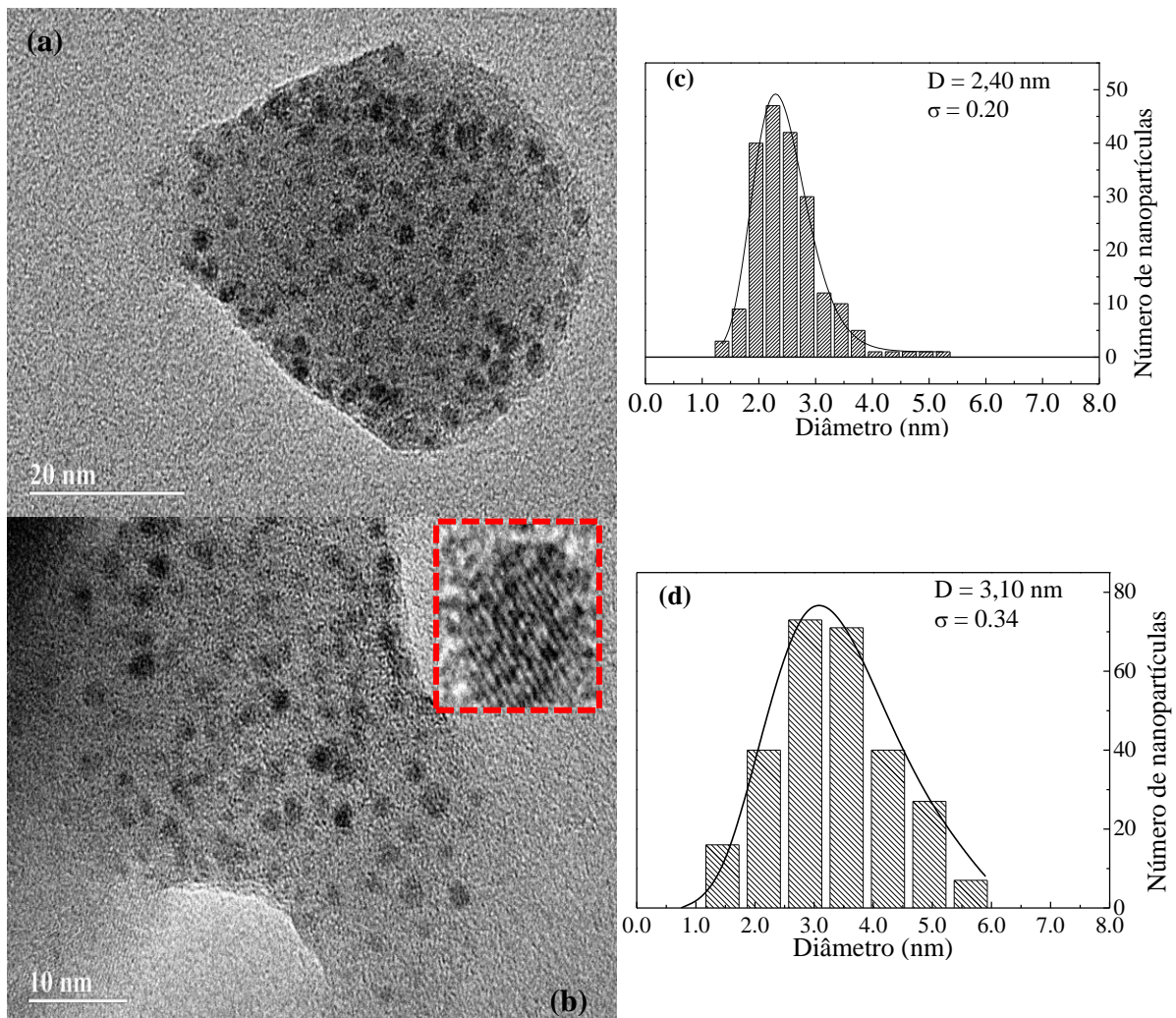


Figura 5.3.1 - Imagens de MET da amostra SB10CdS tratada termicamente a 560°C por 2 (a) e 12 h (b). (c) e (d). Distribuição dos diâmetros das NPs de CdS extraídas das imagens de MET das respectivas amostras. As linhas sólidas representam o melhor ajuste dos dados usando uma função de distribuição lognormal.

Verifica-se nas imagens de MET mostradas na Fig. 5.3.1, a presença das NPs de CdS com morfologia aproximadamente esféricas, homoganeamente distribuídas e com alta cristalinidade, como confirmada pela presença de planos cristalográficos (imagem ampliada contida na Fig. 5.3.1. (b)). Os histogramas das Figs. 5.3.1 ((c) e (d)) evidenciam que o diâmetro médio das NPs de CdS crescem com o tempo t de tratamento térmico, aumentando de 2,40 nm (com índice de polidispersão de 0,20) quando $t = 2$ h, para 3,10 nm (polidispersão de 0,34) quando $t = 12$ h.

A Fig 5.3.2 exhibe as micrografias típicas de MET das amostras SB45CdS (a), SB200Ag (b) e SB45CdS200Ag (c) (ver Tabela 4.2), tratadas termicamente a 560 °C por 12 h. Os histogramas mostrando as respectivas distribuições dos diâmetros e os índices de polidispersão (σ) são apresentadas respectivamente em (d), (e) e (f). As linhas solidas representam o melhor ajuste dos dados usando uma função de distribuição lognormal. Diferentemente dos resultados MET obtidos para amostra SB010CdS (Fig. 5.3.1 (b)) as imagens MET da amostra SB45CdS (Fig 5.3.2 (a)) evidenciam que as NPs de CdS encontram-se parcialmente agregadas (regiões esféricas de tonalidade mais escura) e distribuídas heterogeneamente na extensão da matriz vítrea SNAB. A presença dos agregados possivelmente está relacionada com o aumento da concentração de CdS *bulk* na matriz vítrea. Provavelmente, uma melhor distribuição das NPs de CdS poderia ser alcançada aumentando-se o tempo de tratamento térmico [FREITAS NETO, 2009]. O diâmetro médio estimado para as NPs de CdS, mostrado no histograma da Fig. 5.3.1 (c) foi de ~ 5,68 nm com índice de polidispersão (σ) de 0,28. Valor muito superior ao observado para a mostra SB10CdS (3,10 nm). A imagem de MET das NPs de Ag, exibidas na Fig 5.3.2 (b), mostra NPs aproximadamente esféricas, bem cristalizadas (ver inserção) e homoganeamente distribuídas. O diâmetro médio e a polidispersão dessas NPs (ver Fig. 5.3.2 (e)) foi de ~ 4,63 nm e 0,48, respectivamente. Por último, a micrografia MET da amostra SB45CdS200Ag, mostrada na Fig. 5.3.2 (c), evidencia NPs relativamente bem distribuídas. Contudo, devido à similaridade morfológica entre as NPs de Ag e CdS não foi possível fazer uma distinção clara entre elas. De modo que o histograma mostrado na Fig. 5.3.2 (f) provavelmente é formado tanto por NPs de Ag quanto de CdS. Como pode ser observado na figura, o diâmetro médio das NPs está em torno de 4,71 nm ($\sigma = 0,51$), próximo ao valor do diâmetro médio encontrado para as NPs de Ag (ver Fig. 5.3.2 (e)).

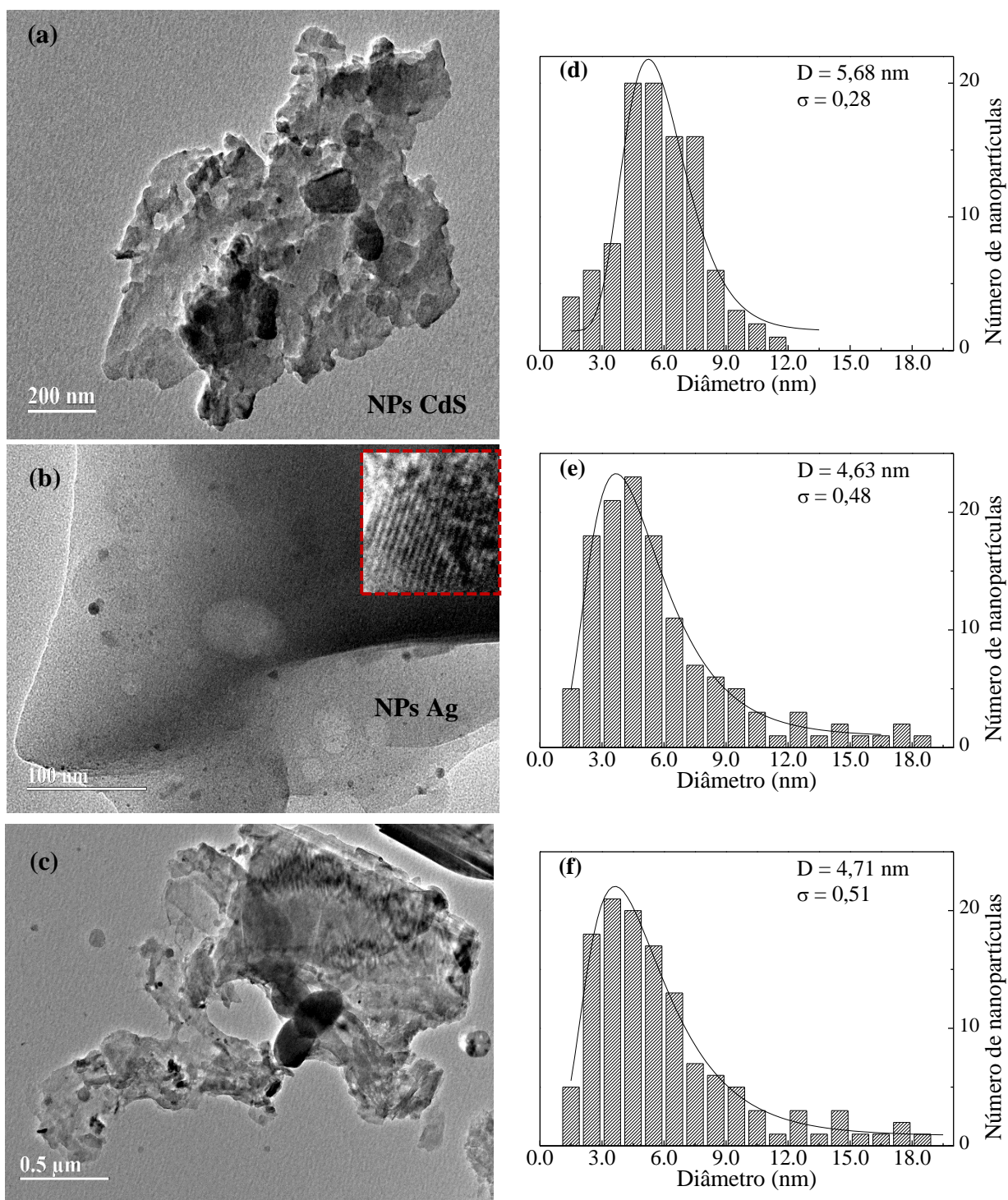


Figura 5.3.2 - Micrografias de MET das amostras SB45CdS (a); SB200Ag (b) e SB45CdS200Ag (c), todas tratadas termicamente a 560 °C por 12 h. Os histogramas mostrando a distribuição do diâmetro e a polidispersão das respectivas amostras são apresentadas, respectivamente, em (d), (e) e (f). As linhas solidas representam o melhor ajuste dos dados usando uma função de distribuição lognormal.

A fim de confirmar a formação tanto de NPs de Ag quanto de CdS, micrografias HRTEM juntamente com medidas de EDS foram realizadas. Micrografias de alta resolução, mostrando diferentes regiões da amostra SB45CdS200Ag são apresentadas nas Figs. 5.3.3 (a) e (b). Espectros de EDS obtidos nas regiões assinaladas como (1) e (2) são mostradas nas Figs. 5.3.3 (c) e (d). Como pode observado nos espectros de EDS, observa-se picos intensos, associados a matriz SNAB, com a presença dos elementos C, O, Na, Al e Si em torno de 0,28, 0,527, 1,049, 1,501 e 1.756 keV, respectivamente. Além desses picos, o espectro de EDS apresentado na Fig. 5.3.3 (c) mostra também picos associados ao S (2,235 keV) e Cd (3,144 keV). Confirmando assim a existência de NPs de CdS. Em complemento, o espectro de EDS apresentado na Fig. 5.3.3 (d) mostra picos provenientes dos átomos Ag em torno de 2,651 e 2,997 keV. Este resultado confirma a existência de NPs de Ag. Espectros de EDS mostrando picos característicos de ambas as NPs também foram registrados.

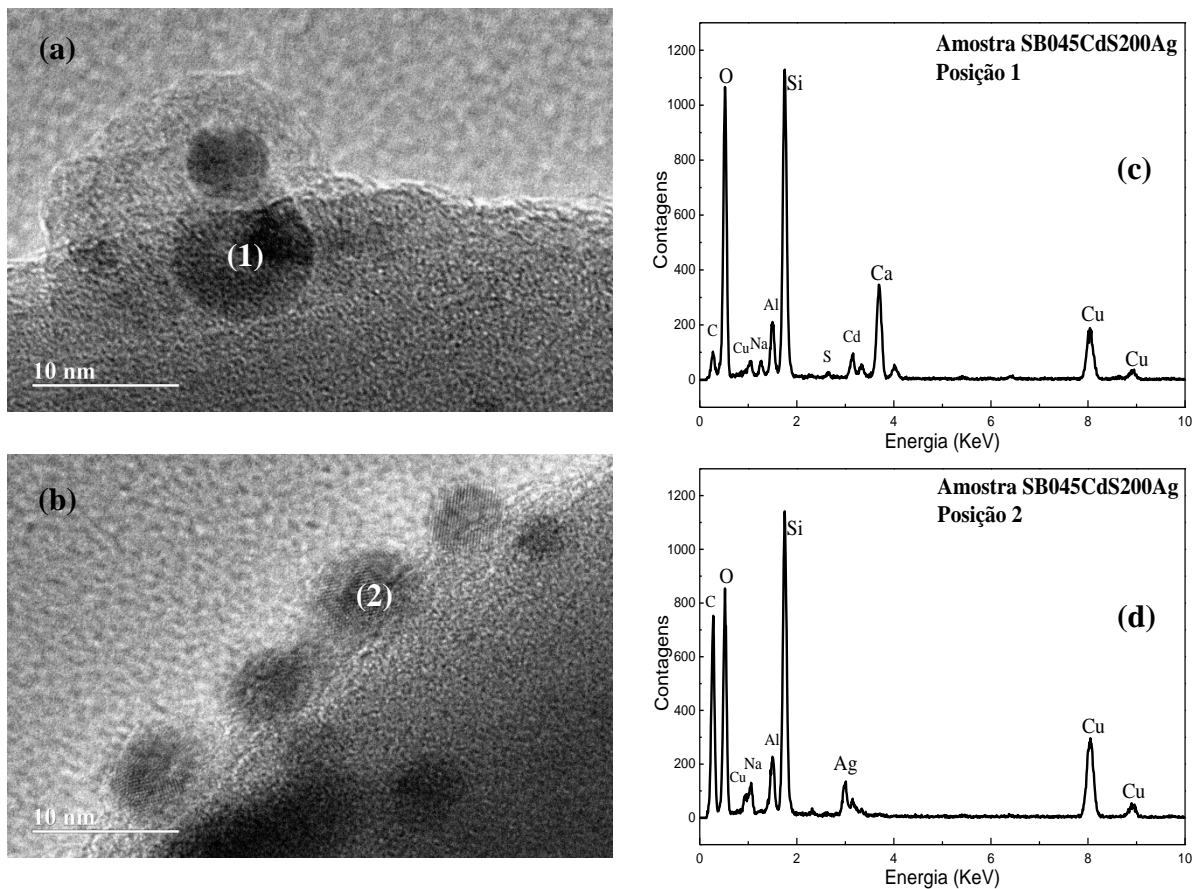


Figura 5.3.3 - Micrografia HRTEM em duas regiões da amostra SB045CdS200Ag. Em (a) e (b) são mostrados NPs de CdS e Ag respectivamente. Espectros de Difração de Elétron (EDS) mostrando as composições das NPs nas regiões 1 e 2 são mostrados nas (c) e (d).

Com o objetivo de acompanhar a evolução das NPs de Ag e/ou CdS em função do teor desses elementos e do tempo de tratamento térmico, medidas de absorção óptica (AO) foram realizadas. A Figura 5.3.4 apresenta os espectros de AO da matriz vítrea SNAB pura submetida a tratamentos térmicos à temperatura de 560°C em intervalos de tempos variando de 0 – 12 h. Como esperado, verificou-se a ausência de bandas de absorção óptica na região do visível (400 a 800 nm). A absorção óptica, observada para comprimentos de onda menores que 400 nm é característica da matriz vítrea SNAB [CAETANO, 2013].

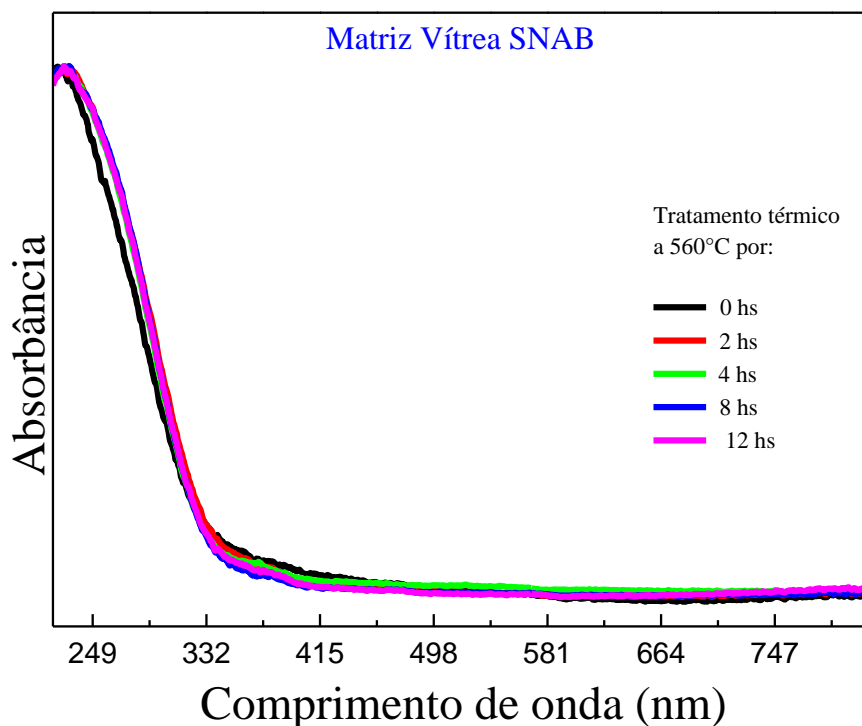


Figura 5.3.4 - Espectros de AO referente a matriz vítrea SNAB tratada termicamente à 560°C em tempos $t = 0, 2, 4, 8$ e 12 h.

A Figura 5.3.5 apresenta os espectros de AO da matriz vítrea pura (SB0) e contendo diferentes concentrações de CdS (*bulk*), antes e após tratamentos térmicos, à temperatura de 560 °C, por 2, 4, 8 e 12 h. Para comparação, o espectro de AO do CdS *bulk* é também mostrado. Os espectros exibem AO típico da transição de interbandas do semiconductor CdS [NANDA et al., 1999]. Já os espectros de AO da amostra SBxCdS, sem tratamentos térmicos, e contendo diferentes concentrações de CdS, exibiram bandas de AO relativamente largas, com características similares ao espectro de AO de CdS *bulk*. Este resultado evidencia que o

processo de fusão e resfriamento, o qual a amostra foi submetida, ainda não permitiu completa formação das NPs de CdS.

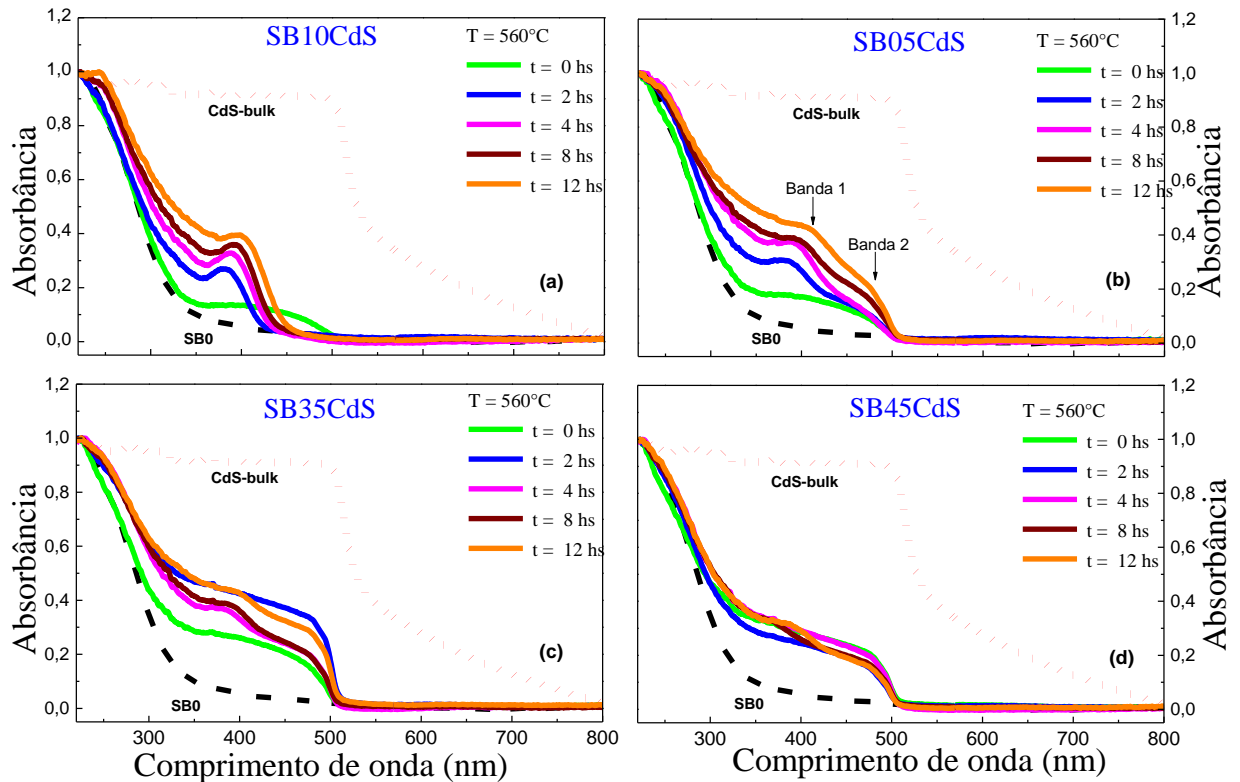


Figura 5.3.5 - Espectros de AO da matriz vítrea SNAB pura (SB0 – linha pontilhada) e da matriz vítrea SNAB contendo diferentes concentrações de CdS (*bulk*): (a) SB10CdS, (b) SB25CdS, (c) SB35CdS e (d) SB45CdS. Para título de comparação, o espectro de AO do CdS *bulk* é apresentado nas figuras.

A Fig. 5.3.5 (a) mostra os espectros de AO obtido para a amostra SB10CdS, submetidas a tratamentos térmicos à 560 °C, por 2, 4, 8 e 12 h. Para facilitar as comparações todos os espectros de AO foram normalizados no ponto de máxima absorvância da matriz vítrea SNAB pura (~ 220 nm). Os espectros obtidos mostram a presença de picos de AO bem definidos (~ 381 nm para t = 2 h) que se deslocam para maiores comprimentos de onda a medida que o tempo de tratamento térmico aumenta. Segundo Borrelli [BORRELLI et al., 1987], a origem desta banda está associada com a produção de um éxciton localizado no mais baixo estado de energia das NPs de CdS. O deslocamento para comprimentos de onda mais longos indica mudança (efeito de confinamento quântico devido o crescimento das dimensões das NPs de CdS) com o tempo de tratamento térmico [PERSANS E YUKSELICI, 1996]. Diferentemente dos espectros de AO da amostra SB10CdS, os espectros de AO obtidos para as amostras com

concentrações mais altas de CdS e submetidos a tempos crescentes de tratamentos térmicos (Figs. 5.3.5 (b), (c) e (d)) mostram a presença de duas bandas largas em torno de 380 e 450 nm. Como discutido anteriormente, a primeira banda se refere à transição *excitônica* das NPs de CdS, enquanto que a segunda banda pode ser atribuída a transição banda de condução (BC) – banda de valência (BV) do CdS na forma *bulk*. Os resultados mostrados na Fig. 5.3.5 (b), (c) e (d) evidenciam que em concentrações de CdS *bulk* maiores que 0.10 (w%) o tratamento térmico limitado a 12 h não foi suficiente para converter todo o CdS *bulk* em CdS nanoparticulado. Além do mais, o aumento de intensidade das bandas de AO com o aumento no tempo de tempo tratamento pode ser atribuído a um aumento na densidade óptica das NPs de CdS na matriz vítrea.

A partir dos espectros de AO (Fig. 5.3.5) e utilizando o modelo de aproximação da massa efetiva, foi realizada uma estimativa teórica para os diâmetros médios das NPs de CdS. Assumiu-se, portanto, um regime de confinamento intermediário, em que a equação que governa a energia de confinamento é dada por [BRUS, 1984]:

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R_{cal}^2} - 1,8 \frac{e^2}{\epsilon R_{cal}} \quad 5.1$$

onde, E_g é o gap de energia do semicondutor *bulk* (CdS: $E_g = 2.42$ eV), μ é massa efetiva reduzida do par elétron-buraco ($\mu_{CdS} = 0,1604m_0 = 1,46 \times 10^{-31}$ Kg) e ϵ é a constante dielétrica ($\epsilon_{CdS} = 9,4$) e R_{cal} é o raio médio das NPs. Já as energias do confinamento dos NCs (E_{conf}) de CdS, foram obtidas experimentalmente ajustando-se curvas gaussianas nos espectros de AO da Figura 5.3.4. Os valores encontrados referentes a banda 1 de AO usando a Eqs. 5.1 são apresentados na Tab. 5.3.1.

Observa-se na Tab. 5.3.1 que os diâmetros médios calculados ($D_{cal} = 2R_{cal}$) das NPs de CdS, para todas as amostras SBxCdS, cresce com o tempo de tratamento térmico, indicando um enfraquecimento do confinamento quântico. A comparação entre os diâmetros médios obtidos por meio das medidas de MET (D_{MET}) e os valores de D_{cal} estimados por meio dos espectros de AO revelaram que os valores de D_{cal} estão superestimados com relação aos seus valores obtidos por MET.

Tabela 5.3.1 – Valores da energia de confinamento (E_{conf}) e dos diâmetros médios ($D_{cal} = 2R_{cal}$) calculados a partir dos dados de AO e da Eq. 5.1. Valores dos diâmetros médios estimados a partir do modelo de confinamento de fônons (D_{cf}). Para comparação, a última coluna mostra alguns valores dos diâmetros médio obtidos por MET (D_{MET}). Os valores assinalados com o símbolo * foram obtidos a partir das amostras contendo NPs de Ag/CdS

Amostras	Tempo (h)	E_{conf} (eV)	D_{calc} (nm)	D_{cf} (nm)	D_{MET}(nm)
SB010CdS	0	3,25	3,8	2,4	
	2	3,23	3,8	2,5	2,40
	4	3,18	4,0	3,1	
	8	3,11	4,2	3,1	
	12	3,05	4,4	3,2	3,10 (3,40)*
SB025CdS	0	3,22	3,9	4,0	
	2	3,21	3,9	4,0	
	4	3,17	4,0	4,5	
	8	3,09	4,2	5,0	
	12	3,07	4,3	5,0	
SB035CdS	0			3,9	
	2			4,0	
	4	3,19	3,9	4,5	
	8	3,16	4,0	5,2	
	12	3,09	4,3	6,0	
B045CdS	0			4,0	
	2			4,9	
	4h			5,0	
	8h	3,19	3,9	5,6	
	12h	3,15	4,0	5,7	5,68 (4,71)*

A Figura 5.3.6 apresenta os espectros de AO da matriz vítrea SNAB pura e contendo diferentes teores de AgNO_3 antes e após submetê-las a tratamentos térmicos à temperatura de 560°C por 2, 4, 8 e 12 h. Para comparação o espectro de absorção óptica do AgNO_3 também é apresentado (linha vermelha pontilhada). Assim como na Fig 5.3.5, os espectros de AO foram normalizados no ponto de máxima absorbância das amostras contendo NPs de Ag. Note que, quando comparados com as amostras contendo NPs de CdS, os máximos de absorbância das amostras contendo NPs de Ag estão deslocados para maiores comprimentos de onda ($\sim 250\text{ nm}$). Não é claro o porquê deste deslocamento.

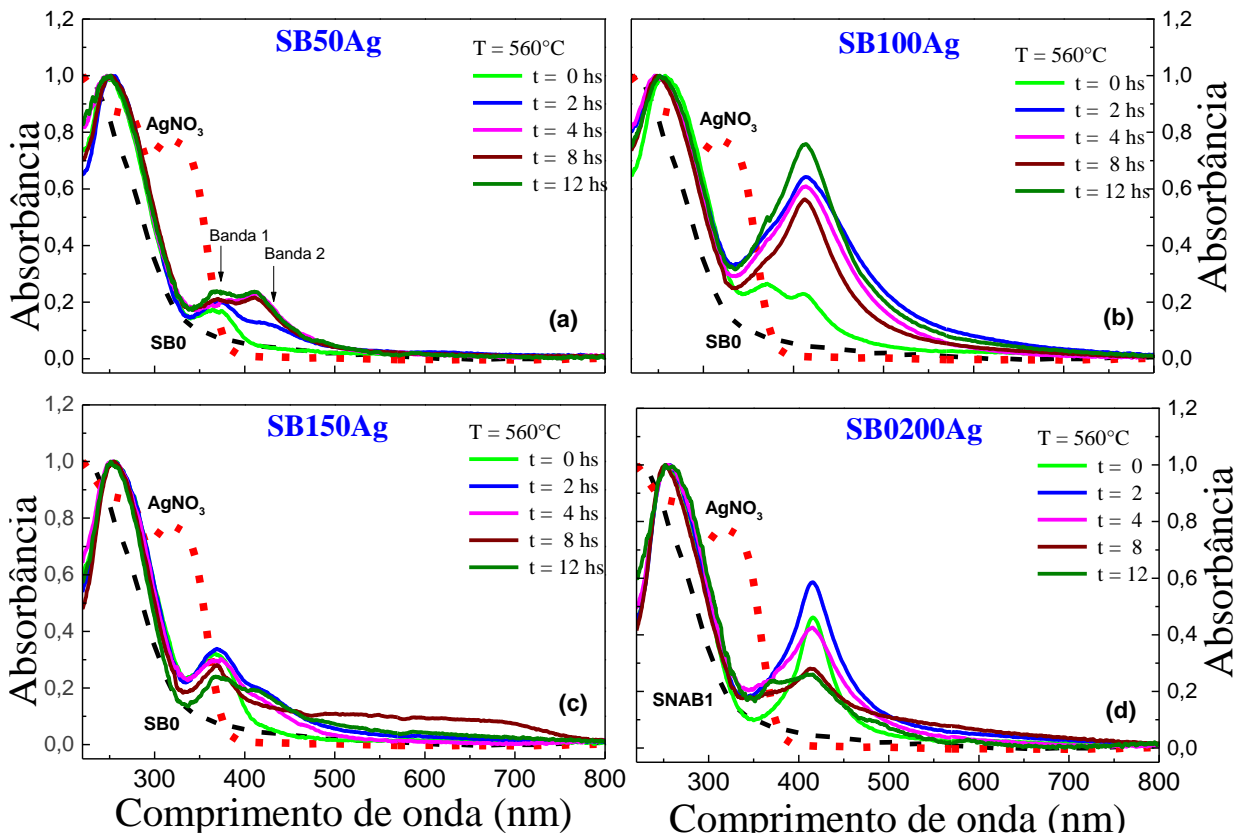


Figura 5.3.6 - Espectros de AO da matriz vítrea SNAB pura (SB0) e da matriz vítrea SNAB contendo diferentes teores de AgNO_3 : (a) SB50Ag, (b) SB100Ag, (c) SB150Ag e (d) SB200Ag, tratadas termicamente à 560°C , por 2, 4, 8 e 12 h. Para comparação, o espectro de AO do AgNO_3 é também apresentado em todos os painéis.

O espectro de absorção óptica do AgNO_3 apresenta uma banda em $\sim 320\text{ nm}$. Sabe-se que, quando o AgNO_3 é inserido na matriz vítrea aquecida, sua banda de AO tende a apresentar uma diminuição em sua intensidade e um deslocamento para maiores

comprimentos de onda (~ 367 nm para 430 nm). Devido, as altas temperaturas, as partículas de AgNO_3 se dissociam em íons de Ag^+ e NO_3^- [VALE et al., 2015]. Desta forma, os íons de Ag^+ se dispersam ao longo da matriz vítrea e, devido ao tratamento térmico podem ser reduzidos à sua forma metálica Ag^0 [NARANJO et al., 2005]. Com o tratamento térmico, ocorre a nucleação e crescimento das nanopartículas de prata [NARANJO et al., 2005]. Após, os tratamentos térmicos e consequente formação de NPs de Ag, os espectros de AO exibem bandas situadas na região entre 400 a 500 nm (Fig. 5.3.6) que são atribuídas a ressonância *plasmônica* superficial (RPS) decorrente das NPs de prata.

Dentre as composições estudadas, a amostra de menor teor de AgNO_3 (SB50Ag - Fig.5.3.6 (a)), mesmo apresentando duas distintas bandas de AO após os crescentes tratamentos, foi a que exibiu uma relação crescente entre a intensidade da banda de AO e o tempo de tratamento térmico. Segundo a literatura a presença destas bandas pode ser atribuída à agregação de uma ou mais NPs, que devido à alta temperatura da matriz vítrea se difundem e se aproximam até o ponto em que ocorre uma interferência entre os seus campos evanescentes, mas sem se fundirem [NARANJO et al., 2005]. O processo de fusão entre duas ou mais partículas, que se juntam para formar uma nova partícula de tamanho maior, foi evidenciado nos espectros da Fig. 5.3.6 (b). Estes dados mostram que antes do tratamento térmico, era possível observar a presença de duas bandas distintas de AO que, após o tratamento térmico se juntaram, formando uma banda mais intensa, larga e deslocada para menores comprimentos de ondas. Comportamento distinto destes últimos foram observadas para as amostras com os dois maiores teores de AgNO_3 (SB150Ag e SB200Ag - Fig.5.3.6 (c) e (d)). Verificou-se que após 8 h de tratamento térmico, as bandas de RPS apresentaram considerável diminuição de intensidades, sugerindo a dissolução parcial das NPs de Ag. Nesta fase do tratamento térmico, as NPs de Ag tendem a se desprenderem uma das outras e a se difundir pela matriz vítrea. Em alguns casos, esta diminuição ocorre após a etapa de nucleação, quando a concentração de precursores se torna menor que o valor crítico de crescimento, no qual este processo é conhecido como Ostwald ripening [PINTO, 2009].

Os raios das NPs de Ag (R_d) podem ser calculados a partir dos espectros de AO mostrados na Fig. 5.3.6, utilizando a seguinte equação [MANIKANDAN et al., 2014]:

$$R_d = \frac{V_f \lambda_p^2}{2\pi c \Delta\lambda} \quad 5.2$$

onde, V_f é a velocidade de Fermi para o elétron do metal *bulk* (para Ag, $V_f = 1.39 \times 10^8 \text{ cm.s}^{-1}$). $\Delta\lambda$ é a largura da meia altura (FWHM) da banda de AO e está relacionada com o tamanho das NPs, λ_p é o comprimento de onda característicos em que ocorre a RPS e C é a velocidade da luz ($3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$). Os resultados encontrados para a amostra SNAB contendo diferentes teores de AgNO_3 e submetidos a diferentes tempos de tratamentos térmicos são apresentados na Tabela 5.3.2.

Infelizmente, devido à dificuldade em realizar as medidas de MET em todas as amostras, só foi possível fazer a comparação entre o raio médio estimado por AO e por MET de uma amostra (SB200Ag – t = 12 h). Note na Tabela 5.3.2 que o valor de D calculado e experimental estão em boa concordância.

Tabela 5.3.2 - Valores calculados dos diâmetros médios ($D_{cal} = 2R_{cal}$) das NPs de Ag presentes nas amostras SNAB contendo diferentes teores de AgNO₃ e submetidas a tratamentos térmicos a temperatura de 560 °C em intervalos de tempo variando de 0 – 12h. Para comparação, na última coluna é mostrado alguns valores de D obtidos por MET. Os valores assinalados com o símbolo * foram obtidos a partir das amostras contendo NPs de Ag/CdS.

Amostras	t (h)	RPS _{Max} (nm)		FWHM (nm)		D _{cal} (nm)		D _{MET} (nm)
		1	2	1	2	1	2	
SB050Ag	0h	370,0	-	44,1	-	4.56	-	-
	2h	370,0	424,7	44,3	69,36	4.54	3.84	-
	4h	366,2	416,7	66,0	74,02	2.98	3.46	-
	8h	361,9	407,6	34,1	77,68	5.64	3.16	-
	12h	368,4	413,3	41,1	48,73	4.88	5.18	-
SB100Ag	0h	376,6	413,4	42,5	57,68	4.68	4.38	-
	2h	419,7	-	110,7	-	2.34	-	-
	4h	414,1	-	106,2	-	2.38	-	-
	8h	361,7	415,8	46,9	66,23	4.12	3.84	-
	12h	414,7	-	91,9	-	2.76	-	(3,40)*
SB150Ag	0h	369,8	-	48,5	-	4,10	-	-
	2h	367,8	416,0	46,0	86,5	4,32	2,92	-
	4h	368,6	411,3	52,0	103,8	3,82	2,4	-
	8h	369,0	-	37,9	-	5,26	-	-
	12h	369,3	411,7	35,8	78,4	5,56	2,16	-
SB200Ag	0h	416,8	-	47,6	-	5,34	-	-
	2h	417,1	-	64,8	-	3,94	-	-
	4h	415,1	-	79,3	-	3,20	-	-
	8h	414,8	-	65,1	-	3,90	-	-
	12h	413,8	-	45,6	-	4,56	-	4,63 (4,71)*

Na Fig. 5.3.7 são apresentados os espectros de AO da matriz vítrea SNAB pura, e contendo diferentes teores de NPs de Ag/CdS (SBxCdSyAg - híbridas). Como relatado na seção 4.3, as amostras híbridas (contendo NPs de Ag/CdS), foram preparadas a partir das amostras SBxCdS e SByAg (t = 12 h). Portanto, os espectros de AO destas amostras também são apresentados. Assim como nos dados das Fig. 5.3.5 e Fig. 5.3.6, os espectros foram normalizados no máximo de absorvância das respectivas amostras. Note que o máximo de absorvância está deslocado para maiores comprimentos de onda sempre que as NPs de Ag estão presentes na matriz vítrea. Outro aspecto importante a ser observado é o fato de que os espectros de AO das amostras híbridas apresentam as mesmas características dos espectros das amostras contendo somente NPs de Ag. No entanto, algumas diferenças merecem ser enfatizadas. Como é evidente na Figura 5.3.6 as intensidades assim como as larguras das bandas de AO das amostras híbridas são maiores que as verificadas para as amostras contendo somente NPs de Ag, no mesmo teor. Comportamento semelhante foi observado nas referências [HONMA, 1993, THAKUR et al., 2009] ao estudarem soluções coloidais contendo NPs de Ag e CdS.

De acordo com o trabalho de Thakur e colaboradores [THAKUR et al., 2009] a intensificação e o alargamento das bandas de AO (como observado na Fig. 5.3.7) está associado a transferência de carga entre o CdS e a Ag [CdS(h⁺) ... Ag] devido a transferência de elétrons do semicondutor para o metal.

Em Complemento, Honma e colaboradores [HONMA et al., 1993], sugeriu que as características espectrais observadas no trabalho dos autores (as quais são similares as mostradas na Fig. 5.3.7) podem ser explicadas considerando que os máximos de absorvâncias para as NPs de CdS e Ag são quase equivalentes. Desse modo, a excitação BC-BV do CdS estaria em ressonância com a excitação de *plasmons* das NPs de Ag. Como resultado, transferências mútuas de energia entre estas NPs poderiam ocorrer. Claro, a transferência de energia é fortemente dependente da distância; assim, a estrutura da superestrutura contendo NPs Ag e CdS é crucial na interação entre ambas as NPs. Assim, novos modos com excitação via *plasmons*, provenientes das NPs de Ag seguida por transferência de energia para as NPs de CdS ou excitação da banda das NPs de CdS seguida de transferência de energia para as NPs de Ag podem surgir. Segundo este modelo, a intensificação e o alargamento das bandas de absorção mostradas na Fig. 5.3.7 podem ser atribuídos à excitação das NPs de CdS (que

absorvem em ~ 405 nm) que em seguida são transferidas para as NPs de Ag (que absorvem em ~ 415 nm), aumentando assim a absorbância destas últimas.

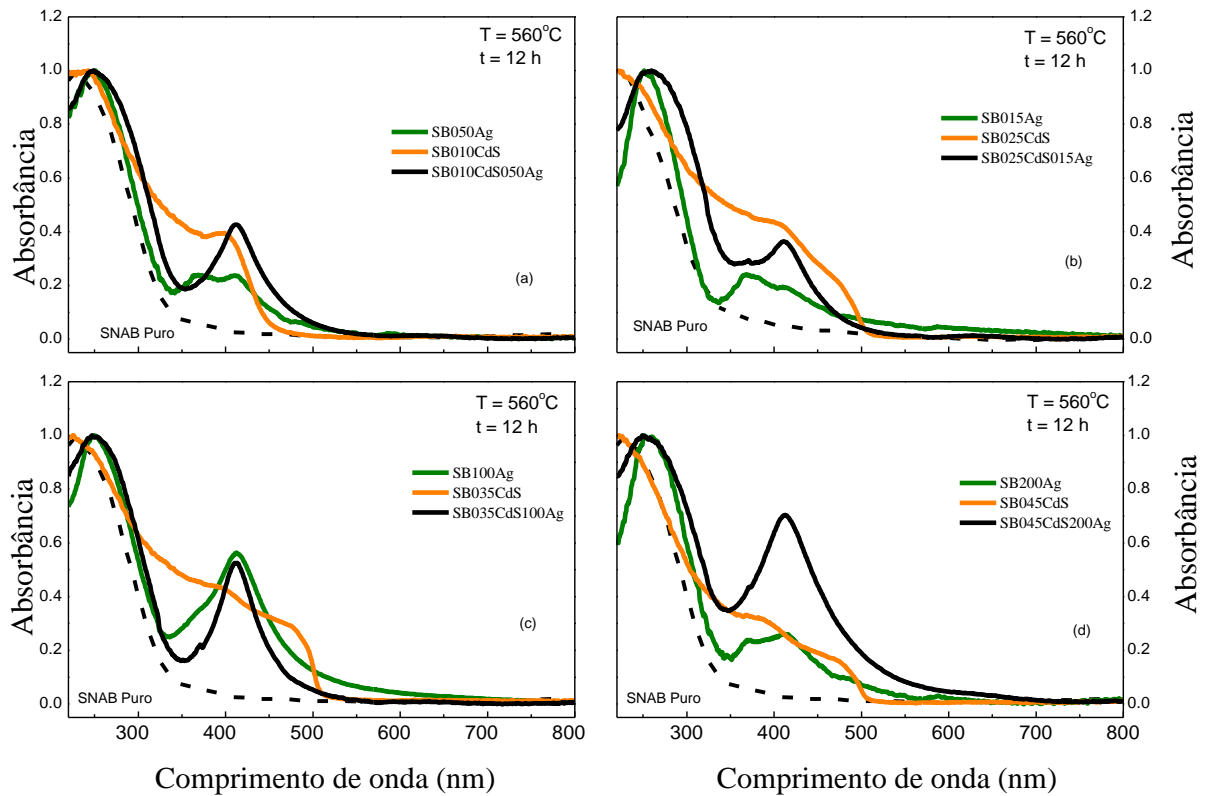


Figura 5.3.7 - Espectros de AO da matriz vítrea SNAB pura (SB0) e da matriz vítrea SNAB contendo diferentes teores de NPs de Ag/CdS são mostradas em (a) SB10CdS050Ag, (b) SB25CdS015Ag, (c) SB035CdS100Ag e (d) SB45CdS200Ag. Os espectros de AO das respectivas amostras precursoras são mostradas nos painéis correspondentes.

Com o objetivo de investigar as propriedades estruturais e ópticas tanto da matriz vítrea SNAB quanto das NPs de Cds e Ag, formadas no interior da matriz, medidas de espectroscopia Raman, com diferentes linhas de excitação (405 e 532 nm), foram realizadas.

As Fig. 5.3.8 mostram os espectros Raman, obtidos com a linha 532 nm, da matriz de vítrea pura (amostra SB0) e dos nanocompósitos contendo NPs de (a) CdS, (b) Ag e (c) Ag/CdS. Todas as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos à temperatura de 560 °C por 12 h. Note que nos espectros apresentados na Fig. 5.3.8 não são observados picos Raman associados aos modos vibracionais das NPs de CdS ou Ag.

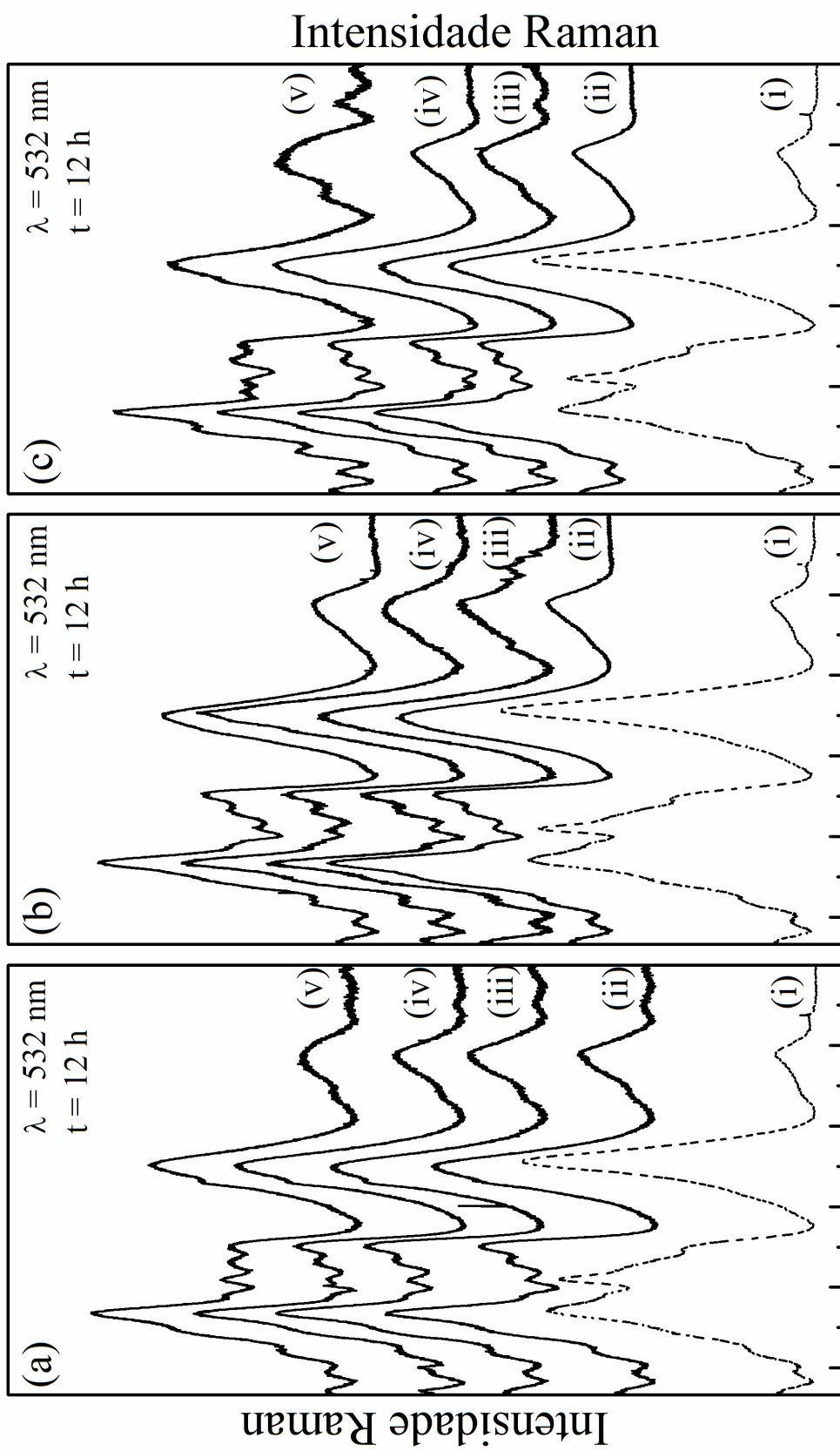


Figura 5.3.8 - Espectros Raman matriz vítrea SNAB pura (SB0 (i)) e das amostras SBxCdS: (a) NPs de CdS (SB10CdS (ii), SB25CdS (iii), SB35CdS (iv) e SB45CdS (v)), (b) SByAg (SB50Ag (ii), SB100Ag (iii), SB150Ag (iv) e SB200Ag (v)), tratadas termicamente à 560 °C, por 12 h. No painel (c) são mostrados os espectros Raman dos nanocompósitos híbridos contendo NPs de Ag e CdS (SB10CdS050Ag (ii), SB35CdS100Ag (iii) SB25CdS150Ag (iv) e SB45CdS200Ag (v)).

O espectro Raman da matriz vítrea pura (SB0 - inserido na parte inferior de todos os painéis) exibe vibrações típicas de um vidro borosilicato preparado pela rota de síntese via fusão e resfriamento rápido [KAKY et al., 2016; MANARA et al., 2009; SERQUEIRA et al., 2014]. De acordo com a literatura, o espectro Raman do vidro tipo SNAB é composto por vibrações de diferentes super-estruturas formadas por ligações do tipo SiO_2 , Al_2O_3 e B_2O_3 . A banda larga e intensa em torno de 500 cm^{-1} está relacionada à matriz de sílica e é atribuída a vibrações *bending* das ligações Si-O-Si. A região compreendida entre 550 e 800 cm^{-1} (ver Fig. 5.3.9 (a)) é caracterizada por vibrações de respiração dos anéis formados na estrutura vítrea. De acordo com o trabalho de Manara e colaboradores, esta região espectral pode ser decomposta em bandas típicas dos anéis de metaborato e de outros grupos de unidade de anéis de borato e borosilicato [MANARA et al., 2009]. A banda em 630 cm^{-1} , provavelmente corresponde a vibrações de respiração de anéis de borosilicato. Em complemento, as bandas em torno de 690 e 770 cm^{-1} correspondem a coordenação de quatro e três átomos de boro na formação dos anéis envolvendo grupos do tipo diborato e boroxol, respectivamente [MEERA et al., 1993; KAKY et al., 2016]

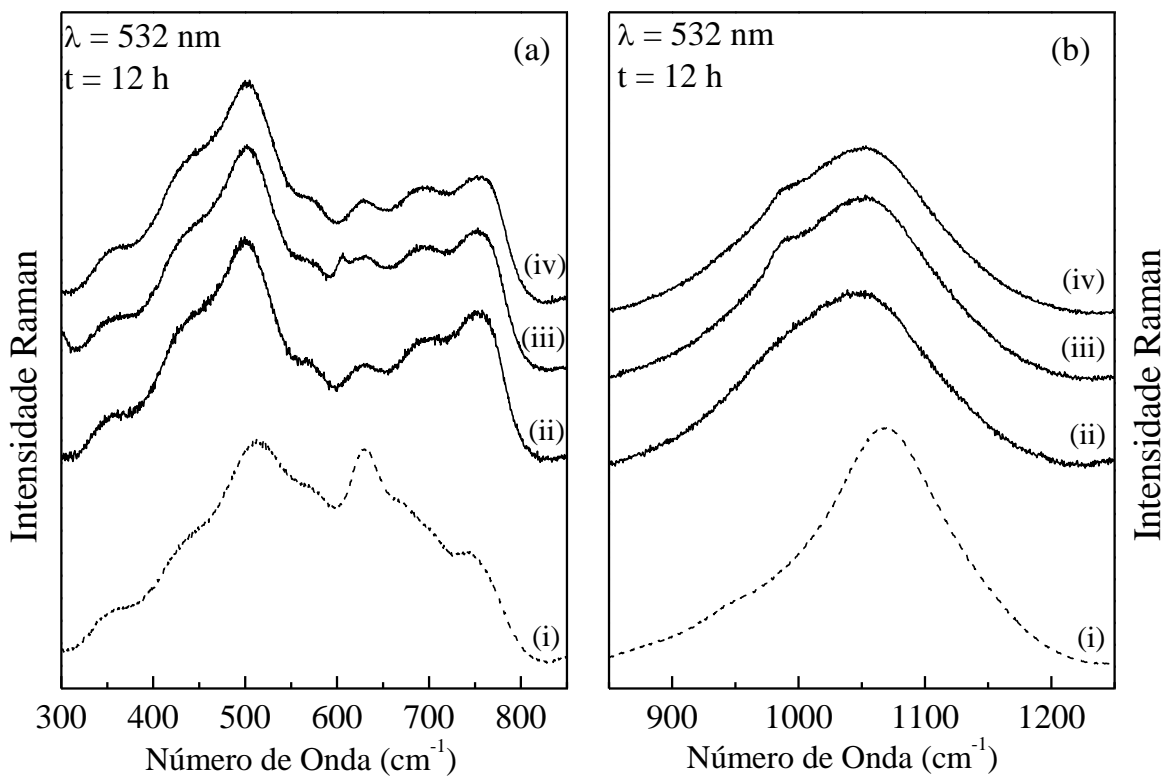


Figura 5.3.9 - Espectros Raman, nas regiões compreendidas entre (a) $550 - 800\text{ cm}^{-1}$ e (b) $850 - 1250\text{ cm}^{-1}$ da matriz vítrea SNAB pura (SB0 (i)), das amostras SB100Ag (ii), SB35CdS (iii) e do nanocompósito híbrido SB35CdS100Ag (iv).

Uma comparação entre as intensidades relativas das bandas associadas aos grupos diborato ($\sim 690 \text{ cm}^{-1}$) e boroxol ($\sim 770 \text{ cm}^{-1}$) revela que I_{690}/I_{770} da matriz vítrea pura ($\sim 1,4$) é em média duas vezes maior que os valores encontrados para as amostras contendo NPs de Ag/CdS ($\sim 0,7$).

A região espectral de $850 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ (ver Fig 5.3.9 (b)) é atribuída a vibrações de SiO_2 na configuração tetraedral (SiO_4), as quais estão distribuídas em configurações tetraédricas distintas, denominadas Q_0, Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 . Os subíndices de menor valor ($i = 0$) está associado a configurações mais simples, enquanto os maiores valores representam configurações maiores e mais complexas. Representações esquemáticas destas configurações são apresentadas no trabalho de Wu e colaboradores [Wu et al., 2004].

Utilizando-se de curvas gaussianas foi possível efetuar uma deconvolução da banda centrada em 1060 cm^{-1} . Por meio deste procedimento, verificou-se que o espectro Raman da matriz vítrea pura (amostra SB0) apresenta picos característicos para $i = 1, 2, 3$ e 4 em aproximadamente $1010, 1020, 1065$ e 1120 cm^{-1} , respectivamente. Uma análise das amostras de nanocompósitos híbridos mostram que estes picos se deslocam para aproximadamente $990, 1030, 1060$ e 1140 cm^{-1} , respectivamente. É também importante observar que os picos de menores índices (associados a estruturas menores e mais simples) são mais intensos nas amostras híbridas. Este comportamento evidencia que a presença das NPs contribui negativamente para a formação de matrizes vítreas com estrutura cristalina de curto alcance mais complexas. Este resultado concorda com a discussão anterior, onde se verificou a preferência para a formação de grupos de boroxol (mais simples) em detrimento a formação de grupos borato (mais complexos).

Por último, o fato de que a presença das NPs contribui efetivamente para a formação de estruturas cristalinas de curto alcance ainda menores que as observadas para a matriz vítrea pura, explica a observação em laboratório de que os vidros contendo NPs de CdS e Ag se tornam mais frágeis (quebradiços) quanto maior o teor de NPs.

Como relatado anteriormente, não se verificou nos espectros Raman das amostras tratadas termicamente por 12 h, obtidos com a linha 532 nm, evidências da presença de fônons LO do CdS e modos vibracionais associadas às ligações Ag-N presentes na superfície das NPs de Ag (os átomos de nitrogênio provem do nitrato de prata utilizado na síntese das NPs de Ag). Evidências destas assinaturas foram somente observadas nas amostras tratadas termicamente em tempos inferiores a 12 h. Portanto, os espectros Raman das amostras de

nanocompósitos híbridos, as quais foram preparadas a partir das amostras tratadas termicamente por 12 h, não mostraram evidências dos fônons LO do CdS ou dos modos vibracionais associadas às ligações Ag-N das NPs de Ag.

A Fig. 5.3.10 mostra os espectros Raman, na região espectral de 200 – 350 cm^{-1} , das amostras (a) SB25CdS e (b) SB200Ag submetidas a tratamentos térmicos à temperatura de 560 °C por 0, 2, 4, 8 e 12 h. Para facilitar a comparação os espectros Raman foram normalizados segunda a intensidade do sinal Raman da matriz vítrea e posteriormente foram multiplicados por uma constante. Como resultado, a intensidade de um espectro assinalado com “x 15” é quinze vezes menor que o assinalado com “x 1”. É fácil ver na Fig. 5.3.10 que o tempo de tratamento térmico influencia fortemente as intensidades relativas dos picos Raman característicos das NPs de CdS e Ag. Comportamentos similares são observados para os demais teores de NPs de CdS e Ag.

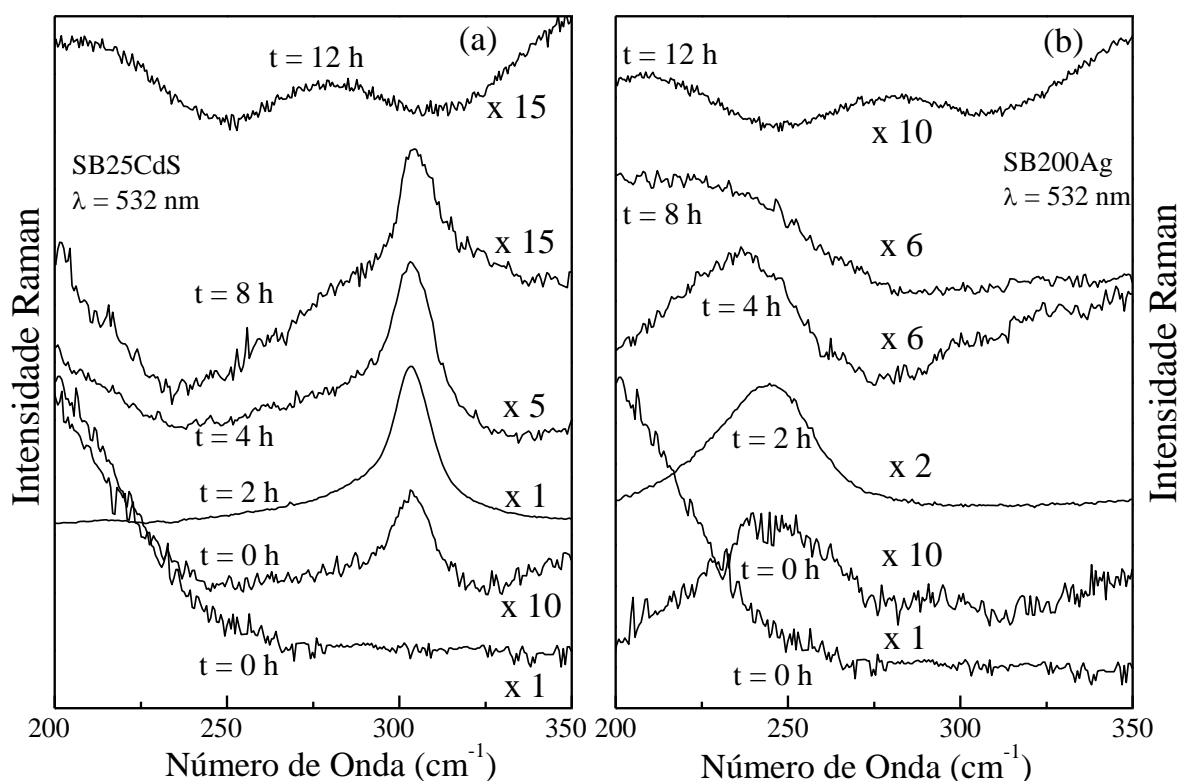


Figura 5.3.10 - Espectros Raman, na região compreendidas entre 200 – 350 cm^{-1} e obtidos com a linha 532 nm da matriz vítrea SNAB pura ($t = 0$ h) e das amostras (a) SB25CdS e (b) SB200Ag, submetidas a tratamentos térmicos à temperatura de 560 °C por 0, 2, 4, 8 e 12 h. Para comparação os espectros Raman foram normalizados segunda a intensidade do sinal da matriz vítrea.

Os dados Raman mostrados na Fig. 5.3.10 evidenciam que as NPs de CdS e Ag são formadas ainda na fase de fusão das amostras, portanto antes do tratamento térmico ($t = 0$).

Contudo, a maior intensidade Raman ocorre para $t = 2$ h, decrescendo para tempos maiores. Levando-se em conta que a intensidade relativa do pico Raman está associada à densidade de NPs formadas no interior da matriz vítrea, pode-se inferir dos dados Raman que a densidade máxima de NPs é alcançada com o tratamento térmico de 2h. Considerando, que os dados de MET e de AO sugerem que ambas as NPs (CdS e Ag) crescem com o aumento do tempo de tratamento térmico é razoável supor que as NPs menores são dissolvidas e o material liberado é utilizado no crescimento das NPs maiores. Este resultado está de acordo com o observado nos dados de AO das amostras contendo NPs de Ag, como discutido anteriormente.

A Fig. 5.3.11 mostra os espectros Raman, obtidos com a linha de excitação 405 nm, das amostras contendo diferentes teores de CdS (a) e da amostra SB10CdS tratada termicamente em diferentes tempos t (b). Diferentemente do verificado nas medidas Raman realizadas com a linha 532 nm, os picos Raman relativos às NPs de CdS são claramente observados na excitação de 405 nm (ver Fig. 5.3.8 e Fig. 5.3.12). Por outro lado, não se observa na Fig. 5.3.12 evidências das bandas Raman relacionadas à matriz vítrea.

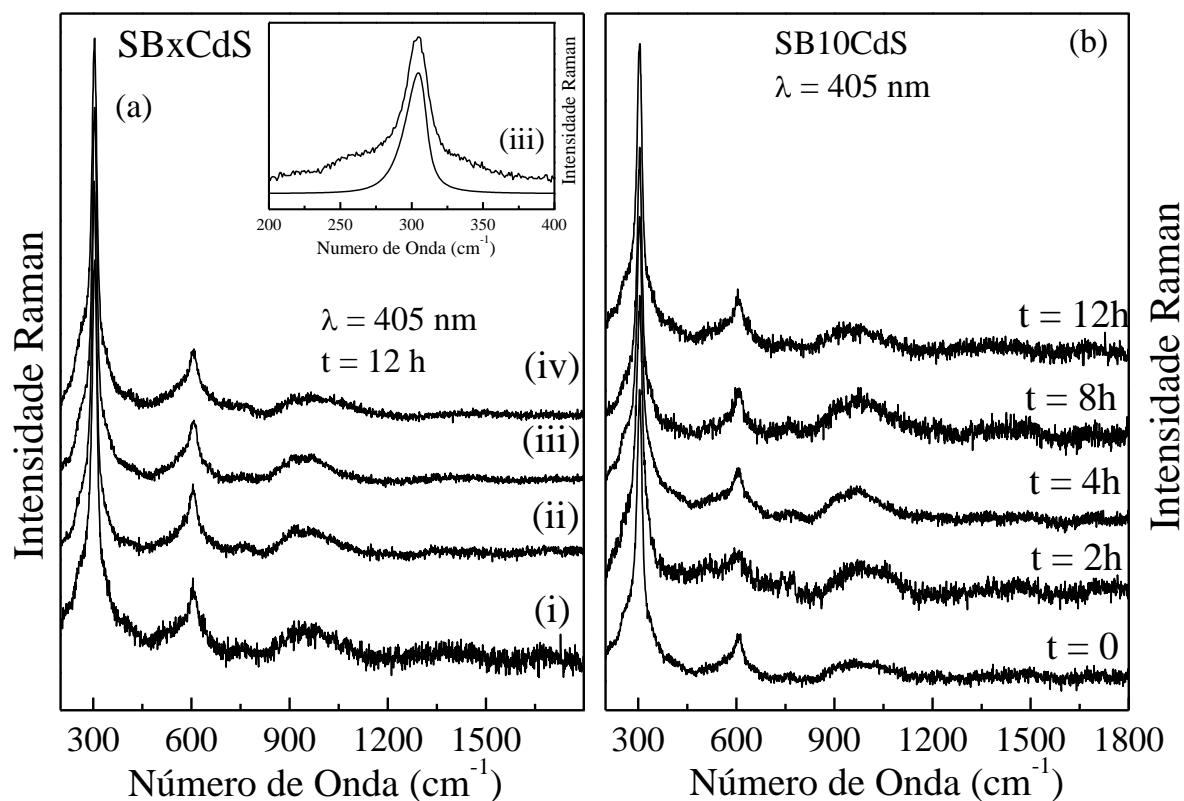


Figura 5.3.11- Espectros Raman, obtidos com a linha 405 nm, das amostras SBxCdS (SB10CdS (i), SB25CdS (ii), SB35CdS (iv) e SB45CdS (v)) tratadas termicamente à 560 °C, por 12 h (a) e da amostra SB10CdS tratada termicamente à 560 °C por $t = 0, 2, 4, 8$ e 12h (b).

Espetros Raman das amostras contendo NPs de Ag e Ag/CdS também foram realizados com a linha de excitação 405 nm. Contudo, não se verificou diferenças significativas entre estes dados e os obtidos com a linha 532 nm.

Os espectros das NPs de CdS mostrados na Fig. 5.3.12 são caracterizados pela presença de 3 picos em torno de 302, 605 e 920 nm. Estes picos são associados aos fônons ópticos LO e seus *overtones* (2LO e 3LO), respectivamente. A observação destes modos vibracionais comprova a formação das NPs de CdS. Uma importante característica do pico em 302 cm^{-1} é a presença de uma assimetria do lado de mais baixa energia (ver inserção na Fig. 5.3.12 (a)). Este comportamento está relacionado ao confinamento de fônons nas NPs de CdS. Este ponto será discutido um pouco mais a frente.

Além da assimetria do fônion LO mencionada acima, também podem ser observados nos espectros dois ombros, um em menor e outro em maior energia como relação ao fônion LO. A origem do ombro de mais baixa energia é atribuída a fônons ópticos na interface (FI) das NPs de CdS inseridas no meio dielétrico da matriz vítrea SNAB. [COMAS et al., 2002]. O ombro de mais alta energia é atribuído à participação de fônons acústicos (LA) no processo de espalhamento (isto é, LO + LA) [DZHAGAN et al., 2009].

O aparecimento de fônons ópticos de ordem mais alta (2LO, 3LO) e de fônons acústicos geralmente está associado ao espalhamento Raman ressonante. O espalhamento Raman ressonante é observado quando a diferença entre as energias de excitação e da banda de absorção eletrônica do material estudado é da ordem da energia dos fônons. Como resultado deste efeito verifica-se uma considerável intensificação do sinal Raman [SMITH E DENT 2005]. Explicado assim a predominância do sinal Raman proveniente das NPs de CdS em detrimento do sinal Raman da matriz vítrea.

Com base nos espectros Raman das amostras contendo NPs de CdS realizados com as excitações de 405 e 532 nm (ver Fig. 5.3.8 e Fig. 5.3.11) pode-se afirmar que os espectros Raman mostrados na Fig. 5.3.11 foram obtidos na condição de ressonância [RALSTON et al., 1970]. Esta afirmação é suportada mediante a comparação entre a energia da linha de excitação (405 nm) que é de 3,07 eV e a energia da banda de absorção para as NPs de CdS no regime de confinamento quântico (~ 3.10 eV) (Ver Fig. 5.3.5 e Tabela 5.3.1). Esta hipótese é reforçada quando se compara as intensidades dos espectros Raman dos CdS *bulk* obtidos com as linhas 405 e 532 nm (ver Fig 5.3.12). Note, que a intensidade Raman do CdS *bulk*, (cujo *gap* possui energia $E_g = 2.42$ eV), obtido com a linha 532 nm ($E_{exc} = 2.34$ eV, condição de

ressonância) é ~ 10 vezes maior que a intensidade Raman obtida com a linha 405 nm (fora da ressonância).

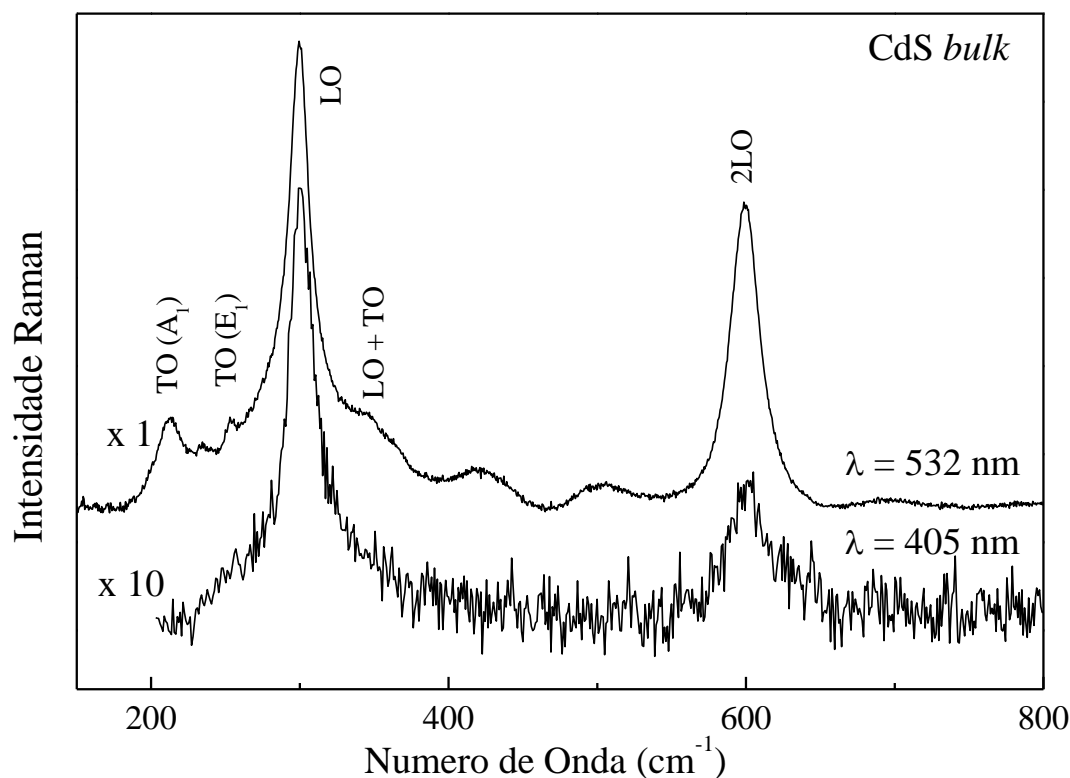


Figura 5.3.12 – Espectros Raman do CdS *bulk* obtidos com as linhas 405 e 532 nm.

Como relatado anteriormente, foi observado nos espectros Raman das amostras SBxCdS a presença de uma assimetria do lado de mais baixa energia do modo vibracional LO do CdS. Este comportamento, que tem sido constantemente observado em sistemas nanoparticulados, está associado ao confinamento de fônons na rede cristalina finita da nanopartícula. Em cristais ideais, a periodicidade da rede cristalina impõe regras de seleção fazendo com que somente fônons no centro da zona de *Brillouin* ($\vec{q} = 0$) sejam observados no espalhamento Raman. Contudo, no caso de sistemas nanoparticulados as dimensões das NPs destrói a invariância translacional provocando a quebra das regras de seleção Raman em $\vec{q} = 0$. Esta restrição espacial do comprimento de correlação do fônon leva a um alargamento assimétrico dos modos Raman [SHIANG et al., 1993]. Por meio desta condição, a função de correlação espacial do fônon é restrita a uma dimensão finita L (denominada comprimento de correlação) que no caso dos sistemas nanoparticulados pode estar relacionada às dimensões do nanocristal.

Para calcular o comprimento de correlação espacial do fônon e conseqüentemente estimar o diâmetro médio das NPs pode-se utilizar o modelo proposto por Richter et al [RICHTER e WANG et al., 1981], onde é mostrado que a intensidade Raman é dada por:

$$I(\omega) = I_0 \int \frac{|C(q)|^2}{(\omega - \omega_i(q))^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} d^3q \quad 5.3$$

onde I_0 é a intensidade inicial, $\omega(q)$ a curva de dispersão do fônon, Γ_0 a largura total a meia altura da banda Raman e $C(q)$ é o componente Fourier da função de confinamento dos fônons, o qual é tomado como gaussiano.

$$|C(q)|^2 = \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{(4\pi)^2}\right) \quad 5.4$$

As frequências adicionais que contribuem para assimetria do pico LO têm suas frequências definidas pela relação de dispersão do fônon a qual se baseia no modelo da cadeia linear unidimensional que pode ser escrita como:

$$\omega^2(\vec{q}) = A^2 + B^2 \sqrt{1 + \cos(q/2)} \quad 5.5$$

onde $A = 223 \text{ cm}^{-1}$ e $B = 175 \text{ cm}^{-1}$ foram estimados da dispersão do fônon ao longo da direção [100] da estrutura *zinblende* do CdS [SHIANG et al., 1993]. A variável q é dada em unidades de $2\pi/a$, onde a é o parâmetro de rede do CdS.

A Fig. 5.3.13 mostra os ajustes, usando as Eqs. 5.3 – 5.5, da forma de linha dos fônons LO do CdS (curva sombreada) e dos modos vibracionais FI e LO+LA (linhas pontilhadas) obtidos para as amostras SBxCdS, tratadas termicamente por 12 h (a) e para a amostra SB10CdS tratada termicamente em diferentes tempos t (b). Os valores de L , os quais são estimativas dos diâmetros médio das NPs de CdS (D_{cf}) contidas na matriz vítrea são

mostrados na Tab. 5.3.1. Também são mostrados na tabela os valores de D_{cf} das demais amostras de SBxCdS estudadas neste trabalho. Note que os valores obtidos são compatíveis com os valores obtidos por MET.

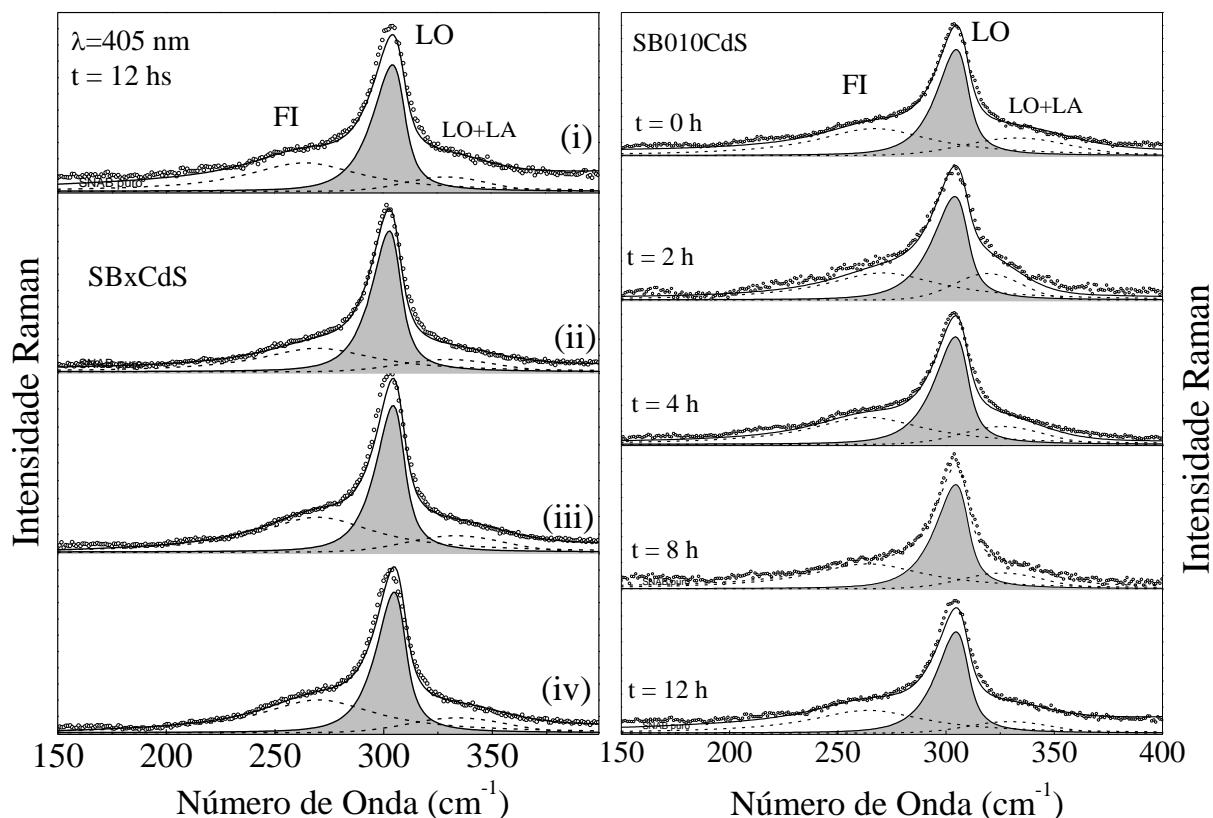


Figura 5.3.13 – Ajustes do modo LO, usando o modelo de confinamento de fônons (área sombreada), das amostras SBxCdS (B10CdS (i), SB25CdS (ii), SB35CdS (iii) e SB45CdS (iv)) (a) e da amostra SB10CdS tratada termicamente à 560 °C, por 0, 2, 4, 8 e 12 hs (b).

A Fig. 5.3.14 mostra os espectros de fotoluminescência (PL), obtidos com a linha de excitação 405 nm, das amostras contendo diferentes teores de CdS (a) e da amostra SB10CdS tratada termicamente em diferentes tempos t (b). Para comparação o espectro de PL do CdS *bulk* também é mostrado em ambos os painéis. O espectro de PL do CdS *bulk* exibe três bandas intensas centradas em 510 nm (2.43 eV), 772 nm (1.61 eV) e 904 nm (1.37 eV). A banda de mais alta energia está próxima da energia da “banda *gap*” do CdS, indicando que a origem desta emissão pode ser atribuída à recombinação direta dos pares elétrons-buracos ou emissões de níveis de defeitos próximos da borda da banda de condução ou de valência. As bandas de mais baixas energias (banda no vermelho) provavelmente estão associadas a emissões de defeitos profundos e armadilhas [DIB et al., 1999; XU et al., 2011]. Está bem

estabelecido que a da emissão das armadilhas ocorra devido à grande quantidade de defeitos superficiais, impurezas substitucionais ou vacâncias de enxofre e/ou cádmio [BORRELLI et al 1987; SAXANA et al 2015].

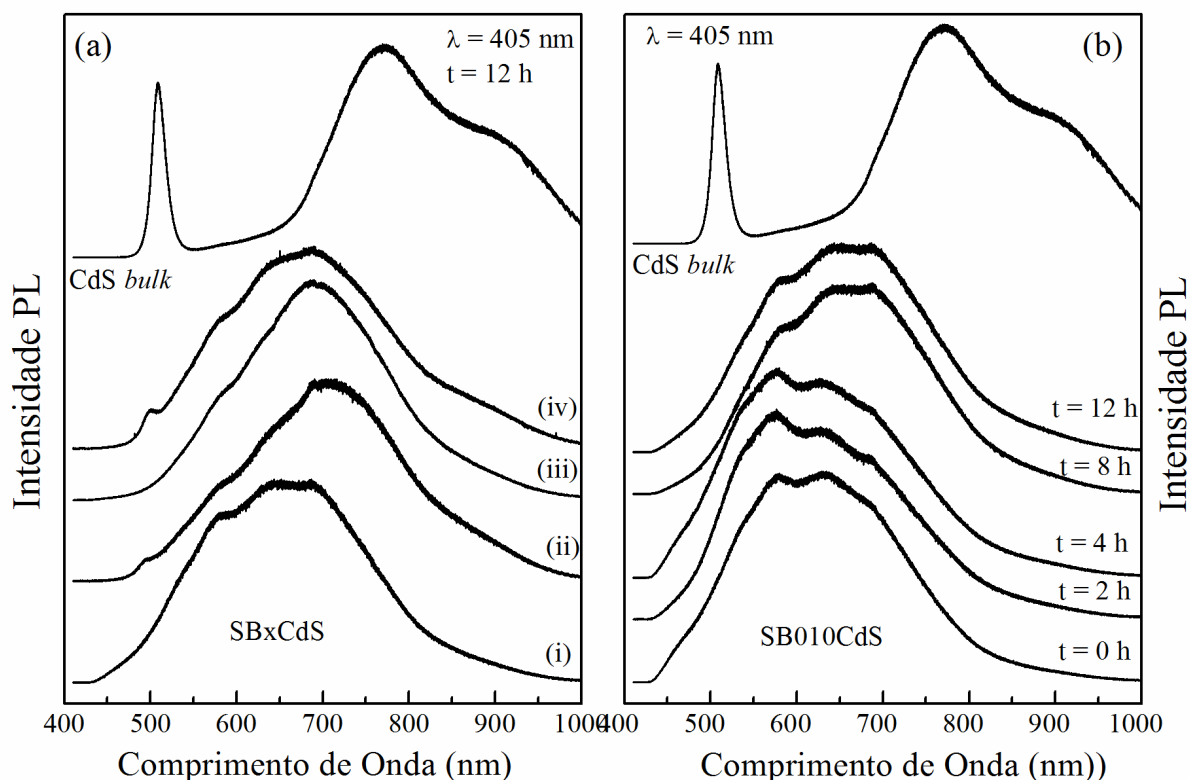


Figura 5.3.14 - Espectros de PL obtidos com a linha 405 nm, das amostras SBxCdS (SB10CdS (i), SB25CdS (ii), SB35CdS (iv) e SB45CdS (v)) tratadas termicamente à 560 °C, por 12 h (a) e da amostra SB10CdS tratada termicamente à 560 °C por $t = 0, 2, 4, 8$ e 12h (b).

Os espectros de PL das amostras SBxCdS tratadas termicamente por 12 horas são mostradas na Fig. 5.3.14 (a). O painel (b) mostra os espectros de PL da amostra SB10CdS tratada termicamente em diferentes tempos t . Observa-se nos espectros a presença de uma banda de emissão centrada ~ 650 nm, com ombros em 580 e 690 nm. Espectros similares foram observados em nanocompósitos de CdS:SiO₂ [SAXENA et al., 2015]. De acordo com o trabalho de Saxena e colaboradores, a emissão no vermelho não possui relação com as transições banda de condução (BC) – banda de valência (BV) e estaria associada a recombinções de portadores localizados em níveis de defeitos profundos e estados de

superfície das NPs de CdS (ver Fig. 5.3.15). Em complemento, os espectros de PL das amostras SB25CdS (ii) e SB45CdS (iv), além das emissões no vermelho, mostram também a presença emissões fracas em torno de 490 e 500 nm, respectivamente. Estas emissões provavelmente estão associadas às transições de estados confinados nas bandas de condução e valência. Como observado na Tab. 5.3.1 o diâmetro médio das NPs de CdS na amostra SB45CdS ($t = 12$ hs) é maior que o determinado para a amostra SB25CdS ($t = 12$ hs), o que justifica o maior deslocamento para o azul observado para amostra com menor teor de NPs de CdS. Estes resultados comprovam a existência de confinamento quântico nas NPs de CdS, o qual depende das dimensões das NPs. Além do mais, a baixa intensidade das emissões no verde indica que as NPs de CdS inseridas na matriz vítrea possuem alta densidades de defeitos que levam a recombinações não radiativas, suprimindo desta forma a emissão radiativa dos estados confinados nas bandas de condução para os estados confinados na banda de valência.

Analisando cuidadosamente as bandas de emissão na região do vermelho, verifica-se que apesar do aumento de intensidade da PL da banda em mais baixa energia (690 nm) com relação à intensidade das bandas em torno de 580 e 650 nm, a energia de emissão de todas elas (~ 580 , ~ 650 e ~ 690 nm) permanecem praticamente inalteradas, mesmo com o aumento do teor de NPs de CdS ou do tempo de tratamento térmico (ver. Figs. 5.3.14 (a) e (b)). De acordo com a literatura estas bandas podem ser atribuídas a recombinações de defeitos profundos que possuem energias dentro do *band gap* das NPs de CdS. Chestnoy e colaboradores argumentaram que as energias das armadilhas profundas em sistemas quânticos confinados variam menos com as mudanças do tamanho das NPs do que as armadilhas superficiais, uma vez as armadilhas profundas são mais localizadas e menos influenciadas pelos limites das NPs [CHESTNOY et al., 1986].

Os espectros de PL das amostras híbridas, ou seja, contendo diferentes teores de NPs de CdS e Ag são mostrados na Fig 5.3.16. Para comparação os espectros de PL das amostras precursoras (SBxCdS – 12 h) também são mostrados abaixo do espectro de PL da amostra correspondente. Note que as intensidades dos espectros de PL das amostras híbridas foram multiplicados por 5. Evidenciando, portanto, que a presença das NPs de Ag inibe a emissão de PL das NPs de CdS. Note também que as características espectrais das amostras híbridas são ligeiramente diferentes dos espectros das amostras contendo somente NPs de CdS. Nestes espectros verifica-se a presença e pelo menos três estruturas distintas centradas em aproximadamente 530, 688 e 755 nm.

Vários resultados da literatura mostram que a intensidade da PL proveniente das NPs semicondutoras depende do teor de NPs metálicas. Em relação ao comportamento da PL, encontram-se alguns relatos de Ag/CdS em vidro [XU et al., 2011], Ag/CdS coloidal [ZHOU et al., 2014, THAKUR et al., 2009] e nanocompósitos de Ag/CdS e Ag/ZnO [KUMAR e CHAUDHARY, 2009; WANG et al., 2009; MA et al., 2010; XU et al., 2014; PARK et al., 2013; PRASAD et al., 2016]. De modo geral, foi verificado que a intensidade da PL das NPs semicondutoras aumenta para pequenos valores da relação Ag/CdS (< 0.25) e diminui para valores maiores [KUMAR et al., 2009; THAKUR et al., 2009]. Foi também verificado que quando NPs de CdSe estão localizadas a ~ 10 nm de um filme de Ag, a emissão devido a recombinação direta dos pares de éxciton do CdSe aumenta em virtude dos plasmons localizados no filme de prata [SOGANCI et al., 2007]. Contudo, se as NPs semicondutoras estão em contato direto, essa emissão é suprimida devido a interação entre as NPs semicondutoras e metálicas [WANG et al., 2009].

Em complemento, alguns autores relatam que o teor de Ag influencia fortemente o tempo de vida dos portadores presentes nos diferentes estados energéticos das NPs semicondutoras. Por exemplo, Kumar e colaboradores [KUMAR et al., 2009] relataram que após 1,0 ns da excitação o espectro de PL do CdS é dominado por emissões na região de mais alta energia (~ 430 nm), sendo mais intenso para maiores valores de Ag/CdS. Isto é, a intensidade de PL da amostra contendo Ag/CdS = 1,0 é maior que a encontrada para a amostra com Ag/Cd = 0,1. Contudo, passado 15 ns, a intensidade da PL em 430 nm tende a zero (para Ag/CdS = 1,0) e passa-se a observar uma banda intensa de PL centrada em 550 nm para a amostra com Ag/CdS = 0,1. Esta banda persiste em tempos superiores a 220 ns. Em complemento, Zahou e colaboradores verificou que o tempo de vida dos portadores emitindo em ambas as regiões espectrais (470 e 600 nm) é reduzido com a presença das NPs de Ag [ZHOU et al., 2014].

Com base nestes resultados, entende-se que o teor de NPs metálicas modifica a natureza da interação entre os dois componentes do compósito, uma vez que a variação do conteúdo de NPs metálicas modifica a separação entre as diferentes partículas. Desta forma, a emissão aprimorada está geralmente associada à excitação das ressonâncias de *plásmon* de superfície em nanoestruturas metálicas, que dão origem a intensos aumentos no campo eletromagnético local que podem alterar as propriedades ópticas das NPs semicondutoras próximas. A intensificação do campo local associados à excitação de ressonância de plasma de superfície

permitem que nanoestruturas metálicas atuem como antenas nanoscópicas que podem aumentar a absorção de luz ou alterar a taxas de decaimento radioativo e não-radioativo das NPs semicondutoras próximas. Se o aumento ou a extinção da fotoluminescência é observada em um determinado sistema este comportamento é determinado pela competição entre aumento da excitação (aumento da absorção da luz), aumento da emissão (aumento do decaimento radiativo) e extinção da luz (aumento do decaimento não radiativo). O decaimento não radiativo geralmente está associado à transferência de portadores das NPs semicondutoras para as metálicas, as quais dependem fortemente dos parâmetros geométricos da superestrutura e das propriedades físicas e dos materiais das nanopartículas.

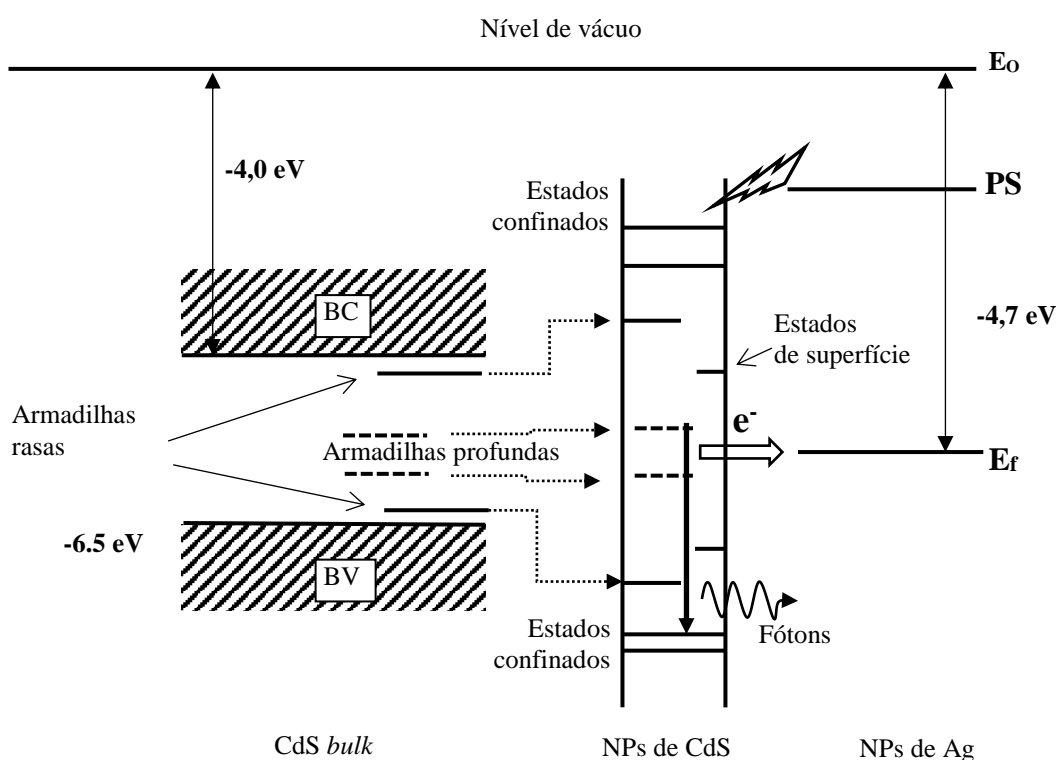


Figura 5.3.15 - Diagrama esquemático dos níveis de energia do CdS bulk e do sistema SBxCdSyAg , ilustrando a acoplamento entre as NPs de CdS e Ag.

Como mostrado na Fig 5.3.16, a intensidade de PL das amostras híbridas são da ordem de 5 vezes menores que os espectros de PL das respectivas amostras precursoras, ou seja, contendo somente NPs de CdS. Desta forma, como base na discussão acima pode se concluir que o decréscimo na intensidade da PL aqui observado está relacionado com a transferência de portadores das NPs de CdS para as NPs de Ag.

A transferência de portadores entre as NPs de CdS e as de Ag pode ser melhor entendida analisando a Fig. 5.3.15. O fundo da banda de condução e o topo da banda de valência do CdS *bulk* está a aproximadamente a - 4.0 e - 6.5 eV do nível de vácuo [Ma et al., 2010]. Já o nível de Fermi (E_f) das NPs de prata se encontra a \sim - 4,7 eV do nível de vácuo. Levando em conta que, apesar do nível de energia dos estados localizados dos *plasmons* de superfície dependerem da geometria das NPs metálicas, é razoável supor que estes níveis estão localizados acima da banda de condução do CdS [Park et al., 2013, Ma et al., 2010, Xu et al., 2014] (ver Fig. 5.3.15). Portanto, são capazes apenas de fornecer energia para as NPs de CdS e provavelmente não é o responsável pela redução da intensidade da PL, como foi observado. Em complemento, considerando que a emissão no vermelho, observada nas amostras SBxCdSyAg estarem centradas em \sim 690 nm (\sim 1,8 eV) (ver Fig. 5.3.14), serem proveniente da recombinação de portadores dos níveis de defeitos para a banda de valência pode se concluir que estes defeitos estão à proximamente a - 4,7 eV do nível de vácuo e, portanto, em ressonância com o nível de Fermi das NPs de Ag. Como resultado dessa ressonância uma alta taxa de transferência de portadores é esperada, explicando assim a redução da intensidade da PL.

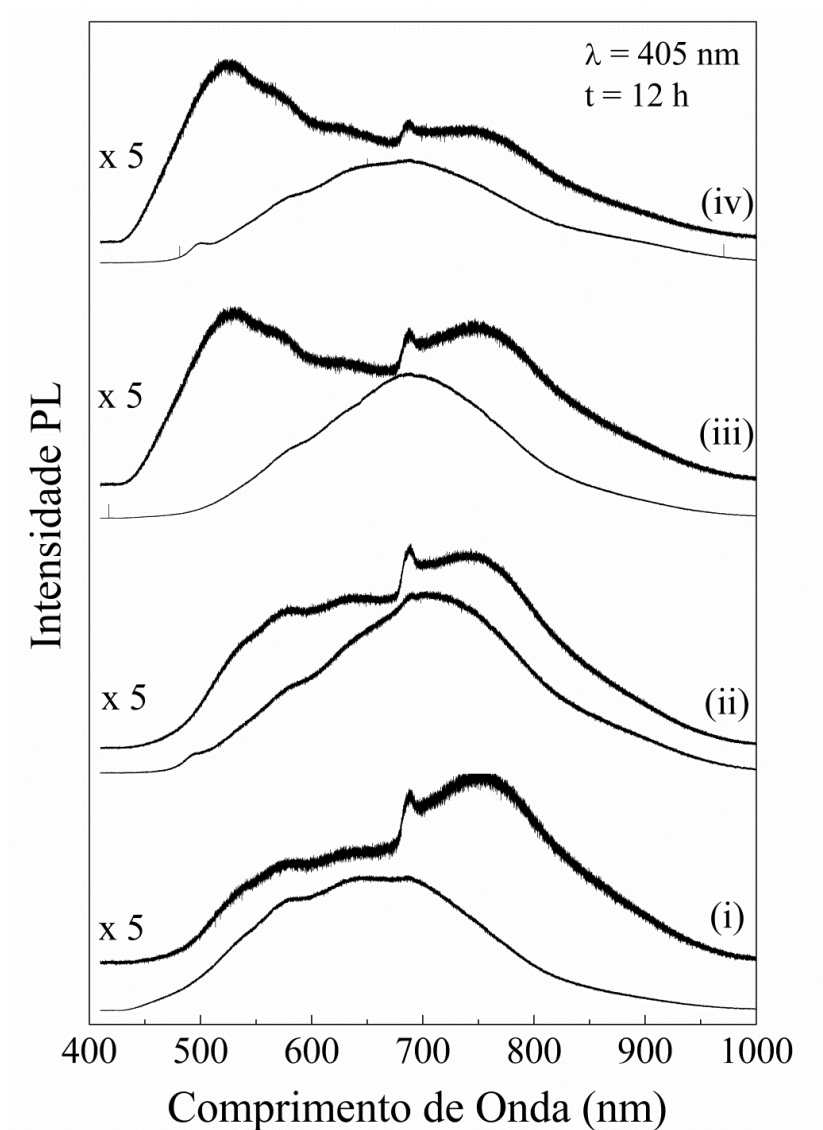


Figura 5.3.16 - Espectros Fotoluminescência (PL) obtidos com a linha 405 nm, das amostras $\text{SB}_x\text{Cd}_y\text{S}_z\text{Ag}$ ((i) $\text{SB}_{10}\text{Cd}_{50}\text{S}_{50}\text{Ag}$, (ii) $\text{SB}_{25}\text{Cd}_{50}\text{S}_{15}\text{Ag}$, (iii) $\text{SB}_{35}\text{Cd}_{50}\text{S}_{100}\text{Ag}$ e (iv) $\text{SB}_{45}\text{Cd}_{50}\text{S}_{200}\text{Ag}$). Os espectros de PL das respectivas amostras precursoras ($\text{SB}_x\text{Cd}_y\text{S}_z$ – 12 hs com valores de x crescentes de (i) – (iv)) são mostradas logo abaixo do espectro de PL da amostra correspondente.

Capítulo 6 - Conclusões

Neste trabalho, os nanocompósitos vítreos — contendo diferentes teores de nanopartículas semicondutoras (CdSe e CdS), metálicas (Ag) e híbridas (Ag/CdSe ou Ag/Cds) — foram preparados pelos métodos sol-gel e fusão/resfriamento. Os nanocompósitos do tipo sol-gel foram produzidos a partir da introdução de diferentes teores de nanopartículas do tipo caroço/casca (CdSe/CdS) e Ag, previamente sintetizadas, em sistema TEOS (tetraetilortossilicato/etanol/H₂O/H⁺). Os nanocompósitos produzidos via fusão/resfriamento, foram sintetizados a partir do sistema SiO₂-Na₂CO₃-AlO₂-B₂O₃ (SNAB). Diferentemente do sistema sol-gel, as NPs semicondutoras e metálicas, deste último sistema, foram crescidas *in situ* no interior da matriz vítrea a partir da introdução de CdS *bulk* e AgNO₃, com posterior tratamento térmico.

As análises morfológicas dos nanocompósitos revelaram que para ambos os sistemas (sol-gel e fusão/resfriamento) os diâmetros médios das NPs semicondutoras (NPs de CdSe/CdS e CdS) são da ordem de 5 nm. Contudo, os diâmetros médios encontrados para as NPs de Ag foram de ordem de 50 nm e 5 nm para os sistemas sol-gel e fusão/resfriamento, respectivamente. Em complemento, foi verificado que para baixos teores de NPs, as amostras apresentaram distribuições relativamente homogêneas para ambas NPs em toda a extensão das matrizes vítreas. Por outro lado, quando elevados teores de NPs foram empregados, grandes aglomerados foram encontrados.

Os dados de FTIR, DTA e espectroscopia Raman mostraram que a presença das NPs influenciam as propriedades estruturais de ambas matrizes vítreas. Também observou-se que a incorporação das NPs na matriz vítrea sol-gel promoveu um aumento na temperatura de decomposição do material orgânico e mudanças estruturais na matriz vítrea. Desta forma, resultou-se na formação de estruturas mais abertas em virtude do aumento do número de ligações de Si-OH. Processo similar foi observado na matriz vítrea SNAB. Neste caso, foi verificado que as NPs contribuíram negativamente para a formação de matrizes vítreas de estrutura cristalina de curto alcance, ainda menores e menos complexas. Mudanças morfológicas das NPs semicondutoras e metálicas, em virtude das condições de síntese, também foram observadas. Os dados revelaram que parte das NPs do tipo caroço/casca (CdSe/CdS) presentes na matriz sol-gel foram transformadas em nanopartículas CdS_xSe_{1-x}, com x no intervalo de 0,20 – 0,35. Por outro lado, foi verificado que tanto as NPs

semicondutoras quanto as metálicas crescem com o aumento no tempo de tratamento térmico (de $t = 0$ para $t = 12$ h) em nanocompósitos produzidos via fusão/resfriamento.

Os dados de AO mostraram que enquanto a absorção óptica dos nanocompósitos via fusão/resfriamento se restringe ao intervalo de 300 – 500 nm, os produzidos via sol-gel estão no intervalo de 300 – 700 nm. Além do mais, verificou-se que a partir dos dados de PL, a supressão da emissão na região do verde e a intensificação da emissão na região do vermelho ocorreram após a inserção das NPs de CdS nas matrizes vítreas, sintetizadas via fusão/resfriamento. Tal comportamento está associado a recombinações de defeitos profundos, presentes dentro do *band gap* das NPs de CdS, e estes foram pouco influenciados pelo confinamento quântico. Foi também constatado que a intensidade dos espectros de PL das amostras híbridas (contendo NPs de CdS e Ag) são 5 vezes menos intensos que os observados para as amostras contendo apenas NPs de CdS. Este resultado evidenciou que a presença das NPs de Ag modificou a natureza da interação entre as NPs semicondutoras e metálicas de modo a favorecer a transferência de portadores das NPs de CdS para as NPs de Ag.

Capítulo 7 – Perspectivas Futuras

Como perspectivas futuras do trabalho, pretendemos realizar, não especificamente nesta ordem:

- Preparar nanocompósitos via sol-gel e fusão/resfriamento variando a razão de Ag/CdS, com o objetivo de observar o efeito desta relação com as propriedades ópticas dos nanocompósitos.
- Preparar e caracterizar nanocompósitos via sol-gel e fusão/resfriamento contendo nanopartículas de Ag/ZnO
- Investigar as propriedades ópticas dos nanocompósitos via sol-gel e fusão/resfriamento, à base de vidro, contendo nanopartículas de Ag/CdS e Ag/ZnO, em função da temperatura e da potência de excitação.

Referências Bibliográficas

ABBASS, ABD ELLATEEF; SWART, H.C.AND KROON, R.E.; **Effect of silver ions on the energy transfer from host defects to Tb ions in sol-gel silica glass.** Journal of Luminescence, Vol. 160, pp: 22-26, 2015.

ABDOLVAND, A.; **Modification of optical and structural properties of glass containing silver nanoparticles via dc electric field and moderately elevated temperatures.** Dissertation (doktor rerum nanturalium), Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther- Universität, Halle-Wittenberg, 2006.

ACHERMANN, MARC. **Exciton- plasmon interactions in metal- semiconductor nanostructures.** The Journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 1(19), pp: 2837-2843, 2010.

AGUIAR, H.; SERRA, J.; GONZÁLEZ, P.; LEÓN, B.; **Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies,** J. Non-Cryst. Solids. Vol. 355, pp: 475-480, 2009.

AKERMAN, MAURO. **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro.** Centro Técnico de Elaboração do Vidro (CETEV), novembro de 2000.

ALMEIDA, J. M. P.; DE BONI, L.; AVANSI, W.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; HERNANDES, A. C.; MENDONCA, C. R.; **Generation of copper nanoparticles induced by fs-laser irradiation in borosilicate glass.** Optics Express, Vol. 20 (14), pp: 15106-15113, 2012.

ALVES, O.L.; GIMENEZ, I.F.; MAZALI, I.O.; **Vidros.** Cadernos Temáticos - Química Nova na Escola. Universidade de Campinas UniCamp, 2001. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_divulgacao_vidros.pdf>. Acesso em 02 de abril de 2017.

ANSCOMBE, NADYA; **Quantum dots: small structures poised to break big,** 2005. Disponível em: < <https://www.photonics.com/Article.aspx?AID=22350> >. Acesso em 30 de maio de 2017.

ASHUROV, M. S; KAZAKOVA, T. A.; STEPANOV, A. L.; KLIMONSKY, S. O.; **The formation of diffraction gratings by the deposition of SiO₂ colloidal microspheres.** Applied Physics A, Vol. 122(12), pp: 1054, 2016.

ASSUMPÇÃO, THIAGO ALEXANDRE ALVES DE. **Desenvolvimento de técnica para nucleação de nanopartículas em vidros de germanato dopados com íons de túlio para aplicações em dispositivos fotônicos,** Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

BALAGHI, LEILA; BAGHBAN, H.; DOLATYARI, M.; ROSTAMI, A.; **Design and Analysis of High-Speed, High-Contrast All-Optical Modulator Based on CdSe Quantum Dot-Doped Glass.** IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Vol. 19(5), pp: 1-6, 2013.

BOHREN, C. F. AND HUFFMAN, D. R.; **Absorption and Scattering of Light by Small Particles**. John Wiley & Sons, New York, 1998.

BONIFÁCIO, L. S.; **Processos de agregação e fusão de nanopartículas de ouro: Uma abordagem Química**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo -USP, São Paulo, 2006.

BORRELLI, N. F.; HALL, D. W.; HOLLAND, SMITH, H. J.; D. W.; **Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass**. J. Appl. Phys., Vol. 61, pp: 5399 - 5409, 1987.

BRINKER, C. JEFREY AND SCHERER, GEORGE W. **Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic Press Inc, San Diego, 1990.

BRUS, L.E; **Electron-electron and electronhole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state**. J.Chem.Phys.Vol. 80, pp: 4403, 1984.

BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. **Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes**. Chemical Reviews, Vol. 105(4), pp: 1025-1102, 2005.

CAETANO, MARLON. **Estudo de sistemas vítreos dopados com Er³⁺ visando aplicações em fibras e amplificadores ópticos**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

CALLISTER, JR. WILLIAM D.; **Ciências e Engenharia de Materiais uma Introdução**. LTC, Sétima Edição, Rio de Janeiro, 2008.

CAMPBELL, I. H.; FAUCHET, P. M.; **The effects of microcrystal size shape the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors**, Solid State Commun. Vol. 58, pp: 739-741, 1986.

CATTARUZZA, E.; BATTAGLIN, G.; CALVELLI, P.; GONELLA, F.; MATTEI, G.; MAURIZIO, C.; SCREMIN, B. F.; **Fast nonlinear refractive index of pure and alloy metallic nanoclusters in silica glass**. Composites Science and technology, Vol. 63(8), pp: 1203-1208, 2003.

CHALLIS, L.J; **Physics in less than three dimensions**. Contemporary Physics, Vol. 33(2), pp: 111-127, 1992.

CHESTNOY, N.; HARRIS, T. D.; HULL, R.; BRUS L. E.; **Luminescence and Photophysics of CdS Semiconductor Clusters: The Nature of the Emitting Electronic State**, J. Appl. Phys. Vol. 90(15), pp: 3393-3399, 1986.

CHIASERA, A.; FERRARI, M.; MATTARELLI, M.; MONTAGNA, M.; PELLI, S.; PORTALES, H.; ZHENG, J. AND RIGHINI, G.C.; **Assessment of spectroscopic properties of erbium ions in a soda-lime silicate glass after silver-sodium exchange**. Optical Materials, Vol. 27 (11), pp: 1743-1747, 2005.

CHIQUITO, A. J.; **Pontos Quânticos: Átomos Artificiais e Transistores Atômicos**. Revista Brasileira de Ensino de Física, Vol. 23(2), pp: 159-167, 2001.

CHU, T. L.; CHU, S. S.; FERKIDES, C.; WU, C. Q.; BRITT, J.; WANG, C.; **13.4% efficient thin-films CdS/CdTe solar cells**. J. Appl. Phys, Vol. 70(12), pp: 7608-7612, 1991.

CLAYDEN, J.; WARREN, S.; GREEVES, N.; WOTHERS, P. **Organic Chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 2000.

COMAS, F.; TRALLERO-GINER, C.; STUDART, N.; MARQUES, G. E.; **Interface optical phonons in spheroidal dots: Raman selection rules**. Physical Review B, Vol. 65(7), pp: 073303, 2002.

CONDOMITTI, ULISSES; **Ressonância plasmônica e as cores das nanopartículas**, 2017. Disponível em: <<http://www.olharnano.com/artigos/4001/21001/Ressonancia-plasmonica-e-as-cores-das-nanoparticulas#>>. Acesso em 26 de abril de 2017.

CONDOMITTI, ULISSES; **Síntese de nanopartículas semicondutoras**, 2017. Disponível em: <<http://www.olharnano.com/artigos/1003/12001/S%C3%ADntese-de-nanopart%C3%ADculas-semicondutoras->>. Acesso em 02 de junho de 2017.

COSTA-FERNÁNDEZ, J. M.; PEREIRO, R.; SANZ-MEDEL, A. **The use of luminescent quantum dots for optical sensing**. Trends in Analytical Chemistry, Vol. 25(3), pp: 207–218, 2006.

DADOSH, TALI; **Synthesis of uniform silver nanoparticles with a controllable size**. Materials Letters, Vol. 63(26), pp: 2236-2238, 2009.

DIB, M; CHAMARRO, M; VOLIOTS, V; FAVE, J.L.; GUENAUD, C.; ROUSSIGNOL, P.; GACOIN, T.; BOILOT, J.P.; DELERUE, C.; ALLAN, G.; LANNOO, M.; **Excitonic recombination and relation in CdS quantum dots**. Phys. Stat. Sol, Vol. 212 pp: 293-305, 1999.

DUHAN, SURENDER; KISHORE, N.; AGHAMKAR, P. AND DEVI, SUNITA. **Preparation and characterization of sol-gel derived silver-silica nanocomposite**. Journal of Alloys and Compounds, Vol.507, pp: 101-104, 2010.

DZHAGAN, V. M., LOKTEVA, I., VALAKH, M. Y., RAEVSKA, O. E., KOLNY-OLESIK, J., & ZAHN, D. R. T. . **Spectral features above LO phonon frequency in resonant Raman scattering spectra of small CdSe nanoparticles**. Journal of Applied Physics, Vol. 106(8), pp: 084318, 2009.

EFROS, A. L.; EFROS, AL. L.; **Interband Absorption of Light in a Semiconductor Sphere, Soviet Physics - Semiconductors**. Vol. 16(7), pp: 772-775, 1982.

EISBERG, ROBERT; RESNICK, ROBERT; **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Tradução de Paulo C. Ribeiro, Enio F. da S. Barroso. Rio de Janeiro, Editora Campus, 1979.

EKIMOV, A.I; ONUSHCHEHKO, A; **Quantum size effect in the spectra of semiconductors microcrystals**. Sob.Phys.Semicond. Vol. 16, pp: 775-778, 1982.

ELLIOTT, S.R; **Physics of amorphous materials**. London and New York, Longman Group Limited, 1984.

ELNAHRAWY, A.M. AND ALI, A.I. **Influence of Reaction Conditions on Sol-Gel Process Producing SiO₂ and SiO₂-P₂O₅ Gel and Glass.** New Journal of Glass and Ceramics, Vol. 4, pp: 42-47, 2014.

ESPINOZZA, W.A.A; **Absorção óptica e fotoluminescência em pontos quânticos de CdTe em vidros dopados.** Dissertação em Física, Universidade Estadual de Campinas – UniCamp, Instituto de Física Gleb Wataghin, 1996.

FERREIRA LEITE SANTOS, JACQUELINE; JOSÉ LEITE SANTOS, MARCOS; THESING, ANDERSON; TAVARES, FABIELE; GRIEP, JORDANA; RENAN FLORES RODRIGUES, MARCOS; **Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado e Aplicação em Biossensores e Células Solares.** Quim. Nova, Vol. 39(9), pp: 1098-1111, 2016.

FREITAS NETO, ERNESTO SOARES DE; **Sínteses, caracterizações e estudo de pontos quânticos de calcogenetos de cádmio.** Dissertação em Física, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Programa de Pós-Graduação em Física, 2009.

GAPONENKO, S. V.; **Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals.** Ed. Cambridge University Press, New York, 1998.

GHOSH, SUJIT KUMAR; PAL, TARASANKAR; **Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications.** Chem. Rev, Vol. 107, pp: 4797–4862, 2007.

GHOSH, S ; BHAKTHA, B. N. S; **Effect of structural evolution of ZnO/HfO₂ nanocrystals on Eu²⁺/Eu³⁺ emission in glass-ceramic waveguides for photonic applications.** Nanotechnology, Vol. 29, pp: 225202, 2018. .

GUO, B.; **Chemical synthesis and characterization of CdMnS and CdMnSe quantum dots.** Tese de doutorado, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, 2004.

GUPTA, ABHISHEK; **Core shell nanoparticles,** 2016. Disponível em: <<https://www.nanoshel.com/core-shell-nanoparticles/>>. Acesso em 30 de Maio de 2017.

HENS, Z.; VAMMAEKELBERGH, D.; **Effects of Crystal shape on the energy levels of zero-dimensional PbS quantum dots.** Physical Review Letters, Vol. 88(23), pp: 236803, 2002.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. **O Processo Sol-Gel: Uma visão Físico-Química.** Química Nova, Vol. 18(2), pp: 171-180, 1995.

HOLCOMB, D.F.; **Quantum electrical transport in samples of limited dimensions.** Am. J. Phys, Vol. 67(4), pp: 278-297, 1999.

HONMA, I.; SANO, T.; KOMIYAMA, H.; **Surface-enhanced Raman scattering (SERS) for semiconductor microcrystallites observed in silver-cadmium sulfide hybrid particles.** The Journal of Physical Chemistry, Vol. 97(25), pp: 6692-6695, 1993.

HÖVEL, H.; FRITZ, S.; HILGER, A.; KREIBIG, U.; VOLLMER M.; **Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping.** Physical Review B, Vol. 48(24), pp: 18178-18188, 1993.

HUANG, MEIYU STELLA; SURESH, V.; CHAN, M. Y.; MA, Y. W.; LEE, P. S.; KRISHNAMOORTHY, S.; SRINIVASAN, M. P.; **Multi-layered metal nanocrystals in a sol-gel spin-on-glass matrix for flash memory applications**. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 186, pp: 36-43, 2017.

JAIN, PRASHANT K.; EL-SAYED, IVAN H.; EL-SAYED, MOSTAFA A. **Au nanoparticles target cancer**. *Nano Today*, Vol. 2(1), pp.18-29, 2007.

JACAK, LUCJAN; **Semiconductor quantum dots-towards a new generation of semiconductor devices**. *Eur. J. Phys*, Vol. 21, pp: 487-497, 2000.

JONES, J. R.; EHRENFRIED, L. M.; HENCH, L. L.; **Optimising bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering**. *Biomaterials*. Vol. 27, pp: 964-973, 2006.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. **Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações**. *Quimica Nova*, Vol. 28(2), pp: 281-288, 2005.

KAKY, K. M.; LAKSHMINARAYANA, G.; BAKI, S. O.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; KITYK, I. V.; MAHDI, M. A.; **Structural, thermal, and optical analysis of zinc boro-aluminosilicate glasses containing different alkali and alkaline modifier ions**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 456, pp: 55-63, 2016.

KARVONEN, L.; CHEN, Y.; SÄYNÄTJOKI, A.; TAIVIOLA, K.; TERVONEN, A.; HONKANEN, S.; **SERS-active silver nanoparticle aggregates produced in high-iron float glass by ion exchange process**, *Opt. Mater.* Vol. 34, pp: 1-5, 2011.

KELLY, K.L; CORONADO, E.; ZHAO, L.L. and SCHATZ, G.C.; **The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment**. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.107 (3), pp: 668-677, 2003.

KINOUCI, F. O.; AEGERTER, M. A.; **Rheology of the gelation processo of sílica gel**. *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 105(3), pp: 191-197, 1988.

KLIMOV, Y. P.; **Nanocrystal Quantum Dots**. Second Edition, CRC Press, Nova York, 2010.

KREIBIG, U.; VOLLMER, M.; **Optical Properties of Metal Clusters**. Springer: Series in Materials Science, New York, 1995.

KREIBIG, U.; BOUR, G.; HILGER, A.; GARTZ, M.; **Optical Properties of Cluster-Matter: Influences of Interfaces**. *Phys. Stat. Sol. (a)*, Vol. 175, pp: 351-366, 1999.

KUMAR, ANIL; CHAUDHARY, VIDHI. **Time resolved emission studies of Ag-adenine-templated Cds (Ag/Cds) nanohybrids**. *Nanotechnology*, Vol. 20(9), pp: 095703, 2009.

LA MER, VICTOR K.; GRUEN, RUTH; **A direct test of Kelvin's equation connecting vapour pressure and radius of curvature**. *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 48, pp: 410-415, 1952.

LABAHN, ANDREAS; **Fluoreszierende Halbleiter Nanokristalle**, 2017. Disponível em: < <https://portal.uni-freiburg.de/ak-labahn/forschung/fluoreszenz> >. Acesso em 30 de Maio de 2017.

- LAN, XINZHENG; MASALA, SILVIA; SARGENT, EDWARD H.; **Charge-extraction strategies for colloidal quantum dot photovoltaics**. *Nature Materials*, Vol. 13(3), pp: 233-240, 2014.
- LEE, P. C.; MEISEL, D.; **Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols**, *J. Phys. Chem*, Vol. 86, pp: 3391-3395, 1982.
- LIANG, E. J.; ENGERT, C.; KIEFER, W.; **Surface-Enhanced Raman scattering of Pyridine in Silver Colloids Excited in the Near-Infrared Region**, *J. Raman Spectrosc.* Vol. 24, pp: 775, 1993.
- LIMA, MARCELO BATISTA DE; **Determinação quimiluminescente de ferro em óleos baseado em pontos quânticos de CdTe usando um sistema fluxo-batelada com extração em fase única e imagens digitais**. Tese de doutorado, Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Química, PB, 2014.
- LINK, STEPHAN; EL-SAYED, M.A.; **Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals**; *Int. Reviews in Physical Chemistry*, Vol. 19(3), pp: 409-453, 2000.
- LIU, C.; HEO J.; **Nanocrystal Formation in Glasses Controlled by Rare Earth Ions**, *Int. J. Appl. Glass Sci.*, Vol. 5, pp: 104–113, 2014.
- LIU, Y.; REYNOSO, V. C. S.; BARBOSA, L. C.; ROJAS, R. F. C.; FRAGNITO, H. L.; CESAR, C. L.; ALVES, O. L.; **Trap elimination in CdTe quantum dots in glasses**. *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 14(9), pp: 635-639, 1995.
- LIZ-MARZÁN, L.M.; **Nanometals: Formation and color**. *Materials Today*, Vol. 7, pp: 26-31, 2004.
- LI, W.; ZHANG, W.; XIA, M.; LIU, C.; WANG, J.; **Optical properties and charge carrier dynamics of CdTe quantum dots in silicate glasses**. *J. Appl. Phys.*, Vol. 121, pp: 183104, 2017.
- MA, JUN; TAI, GUO'AN; GUO, W.; **Ultrasound-assisted microwave preparation of Ag-doped CdS nanoparticles**. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 17(3), pp: 534-540, 2010.
- MADELUNG, OTFRIED; **Semiconductors – Basic Data**. Second Edition, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- MANARA, D; GRANDJEAN, A; NEUVILLE, D.R; **Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study**. *American Mineralogist*, Vol. 94, pp: 777-784, 2009;
- MANIKANDAN, P.; MANIKANDAN, D.; MANIKANDAN, E.; FERDINAND, A. C.; **Surface enhanced Raman scattering (SERS) of silver ions embedded nanocomposite glass**, *Spectrochim. Acta A*. Vol. 124, pp: 203-207, 2014.
- MARIAPPAN, C. R.; RANGA, N. **Influence of silver on the structure, dielectric and antibacterial effect of silver doped bioglass-ceramic nanoparticles**. *Ceramics International*, Vol. 43(2), pp: 2196-2201, 2017.

- MARTINEZ, J. R.; RUIZ, F.; VOROBIEV, Y.V.; PEREZ-ROBLES, F.; GONZALEZ-HERNANDEZ, J.; **Infrared spectroscopy analysis of the local atomic structure in silica prepared by sol-gel**, J. Chem Phys. Vol. 109, pp: 7511-7514, 1998.
- MEERA, B.N; RAMAKRISHNA; **Raman spectral studies of borate glasses**. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 159, pp: 1-21, 1993.
- MELO JR, M.A; SANTOS, L.S.S; GONÇALVES, M.C; NOGUEIRA, A.F.; **Preparação de Nanopartículas de Prata e Ouro: Um Método Simples Para a Introdução da Nanociência em Laboratório de Ensino**. Química Nova, Vol. 35(9), pp: 1872 – 1878, 2012.
- MIE, G.; **Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen**. Annalen der Physik, Vol. 3 (15), pp: 377-445, 1908.
- MLAYAH, A.; BRUGMAN, A. M.; CARLES, R.; RENUCCI, J. B.; VALAKH, M. YA; POGORELOV, A. V.; **Surface phonons and alloying effects in $(\text{CdS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ nanospheres**. Solid State Commun. Vol. 90, pp: 567-570, 1994.
- MISHRA, Y. K.; MOHAPATRA, S.; KABIRAJ, D.; MOHANTA, B.; LALLA, N. P.; PIVIN, J. C.; AVASTHI, D. K.; **Synthesis and characterization of Ag nanoparticles in silica matrix by atom beam sputtering**. Scripta Materialia, Vol. 56(7), pp: 629-632, 2007.
- MOCK, J. J.; BARBIC, M.; SMITH, D. R.; SCHULTZ, D. A.; SCHULTZ, S.; **Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles**. The Journal of Chemical Physics, Vol. 116, pp: 6755-6759, 2002.
- MULLER, R; ZANOTTO, E.D and FOKIN, V.M; **Surface crystallization of silicate: nucleation sites and kinetics**. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 274 (1), pp: 208-231, 2000.
- MURPHY, C. J.; COFFER, J. L. **Quantum Dots: A primer**. Applied Spectroscopy, Vol. 56(1), pp: 16-17, 2002.
- NARANJO, L. P.; DE ARAÚJO, C. B.; MALTA, O. L.; CRUZ, P. A. S.; KASSAB, L. R.; **Enhancement of Pr 3+ luminescence in PbO–GeO 2 glasses containing silver nanoparticles**. Applied Physics Letters, Vol. 87(24), pp: 241914, 2005.
- NANDA, K.K; SARANGI, S.N; SAHU, S.N; **Visible light emission from CdS nanocrystals**. J. Phys. D: Appl. Phys, Vol.32, pp: 2306-2310, 1999.
- NASCIMENTO, MARCIO LUIS FERREIRA. **Codutividade elétrica de vidros de boratos, silicatos e sílico-sulfatos de íons alcalinos**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo – USP. Instituto de Física, 2000.
- NAVARRO, J.M.FERNÁNDEZ; TOUDERT, J.; RODRIGUEZ-LAZCANO, Y.; MATÉ, B.; DE CASTRO, M. JIMÉNEZ; **Formation of sub-surface silver nanoparticles in silver-doped sodium–lead–germanate glass**. Laser and Optics, Vol. 113(2), pp: 205-213, 2013.
- NEELESWAR, S.; CHEN, C.L.; TSAI, C.B.; CHEN, Y.Y.; SHYU, S.G.; SEEHRA, M.S.; **Size-dependent properties of CdSe quantum dots**, Phys. Rev. B. Vol. 71, pp: 201307, 2005.

NETO, JOSÉ ANTÔNIO DO NASCIMENTO; **Síntese de nanopartículas de ZnS:Mn por coprecipitação em meio aquoso: efeito das variáveis de síntese na dopagem e nas propriedades ópticas.** Dissertação, Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, Goiânia, 2015.

NEVES, VASCO FERREIRA MENDES; **Quantum dots de PbSe.** Tese de doutorado, Universidade de Aveiro, Departamento de Química, 2007.

OLMON, ROBERT L.; SLOVICK, BRIAN; JOHNSON, TIMOTHY W.; SHELTON, DAVID; OH, SANG-HYUN; BOREMAN, GLENN D.; RASCHKE, MARKUS B.; **Optical dielectric function of gold.** Physical Review B, Vol. 86, 235147, 2012.

ORTON, J.; **The story of semiconductors.** Oxford University Press, New York, 2004.

PAPAVASSILIOU, G.C., **Optical-Properties of Small Inorganic and Organic Metal Particles.** Progress in Solid State Chemistry, Vol. 12(3-4), pp: 185-271, 1979.

PARAK, W. J.; GERION, D.; PELLEGRINO, T.; ZANCHET, D.; MICHEEL, C.; WILLIAMS, S. C.; BOUDREAU, R.; LE GROS, M. A.; LARABELL, C. A.; ALIVISATOS, A. P.; **Biological applications of colloidal nanocrystals.** Nanotechnology, Vol. 15, pp: 15–27, 2003.

PARK, S.; AN, S.; MUN, Y., WOO, KIM H. WOO, LEE, C.; **Enhanced luminescence of Ag-decorated ZnO nanorods.** J Mater Sci: Mater Electron, Vol. 24(12), pp: 4906-4912, 2013.

PEDROZA, ROBERTO CARNEIRO; **Espectroscopia Raman em nanocompósitos de CoFe₂O₄/SiO₂ preparados pelo método sol-gel.** Dissertação em física, Universidade de Brasília, Instituto de Física, 2007.

PEDROZA, R. C.; DA SILVA, S. W.; SOLER, M. A. G.; SARTORATTO, P. P. C.; REZENDE, D. R.; MORAIS, P. C.; **Raman study of nanoparticle-template interaction in a CoFe₂O₄/SiO₂-based nanocomposite prepared by sol-gel method,** J. Magn. Magn. Mater. Vol. 289, pp: 139-141, 2005.

PERSANS, P.D; YUKSELICI, H; **High temperature optical properties of CdS crystals in borosilicate glass.** J. Non-Cryst. Solids, Vol. 203, pp: 206-210, 1996.

PHAM, DUY PHONG; HUYNH, KIM KHANH; TRAN, CAO VINH; VU, VAN QUANG AND TRAN, THI THANH VAN. **Preparation and Structural Characterization of Sol-Gel-Derived Silver Silica Nanocomposite Powders.** International Journal of Materials Science and Applications. B, Vol. 3 (5), pp: 147-151, 2014.

PINCHUK, A.; KREIBIG, U.; HILGER, A.; **Optical properties of metallic nanoparticles: influence of interface effects and interband transitions.** Surface Science, Vol. 557, pp: 269–280, 2004.

PINTO, RICARDO DE ALMEIDA. **Síntese e caracterização de vidros teluretos dopados com íons de Eu³⁺ e Tb³⁺ com nanopartículas metálicas.** Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP, 2009;

PRASAD, CG; JAGADEESH, K; RAO, P.SREENIVASA; SASTRY, D.L.; JOSE, SUBIN; BABUS, K.VIJAYA; **Synthesis and characterization of Ag-CdS nanostructures.** International Journal of Advances in Engineering e Technology, Vol. 9(1), pp: 84-90, 2016.

PRASAD, P.N.; **Nanophotonics.** Wiley, New Jersey, 2004.

RALSTON, J. M., WADSACK, R. L., CHANG R. K. **Resonant cancelation of Raman scattering from CdS and Si,** Phys. Rev. Letters, Vol. 25, pp: 814-818, 1970.

REISS, P; PROTIÈRE, M; LI, L; **Core/Shell semiconductor nanocrystals.** Small, Vol. 5(2), pp: 154–168, 2009.

RÉFEGA, RICARDO JOÃO MARTINS. **Nanopartículas para aplicação biomédica.** Dissertação de Mestrado. Universidade Técnica de Lisboa, 2010.

REYNOSO, VICTOR CIRO SOLANO; **Estudo do controle do crescimento de nanoestruturas semicondutoras do tipo CdTe e CdTeS em matrizes vítreas borosilicatos.** Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Unicamp, São Paulo, 1996.

RICHTER, H.; WANG, Z. LEY, P.; L.; **The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon,** Solid State Commun. Vol. 39, pp: 625–629, 1981.

ROCHA, TÚLIO COSTA RIZUTI DA. **Nanopartículas metálicas anisotrópicas: mecanismos de formação e aplicações ópticas,** Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2008.

ROODENKO, K.; GOLDTHORPE, I.A.; MCLNTYRE, P.C.; CHABAL, Y.J.; **Modified phonon confinement model for Raman spectroscopy of nanostructured materials,** Phys. Rev. B. Vol. 82, pp: 115210, 2010.

ROGACH, A. L.; **Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Application.** Ed. Springer Wien, New York, 2008.

SANTOS, B.S. **Obtenção de nanopartículas de CdS em sistemas amorfos e a investigação de suas propriedades óptico não-lineares em meio aquoso.** Tese de doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.

SAVIOT, L.; CHAMPAGNON, B.; DUVAL, E.; EKIMOV, A. I., **Size-selective resonant Raman scattering in CdS doped glasses,** Phys. Rev. B, Vol. 57, pp: 341-346, 1998.

SAXENA, NUPUR; KUMAR, PRAGATI; GUPTA, VINAY.; **CdS:SiO₂ nanocomposite as a luminescence-based wide range temperature sensor.** RSC Advances, Vol. 5(90), pp: 73545-73551, 2015.

SCARAMAL, JOÃO PAULO DA SILVA. **Incorporação de porfirinas em matrizes sol-gel: preparação e caracterização espectroscópica.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Guarapuava, PR, 2010.

SCHERER, G.W. **Aging and drying of gels.** Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 100(1-3), pp: 77-92, 1998.

SCHMID, G; **Nanoparticles From Theory to Application.** Wiley-VCH, Germany, 2004.

SERQUEIRA, E. O.; DANTAS, N. O.; ANJOS, V.; BELL, M. J. V.; **Raman spectroscopy of $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass doped with Nd^{3+} and CdS nanocrystals.** Journal of Alloys and Compounds, Vol. 582, pp: 730-733, 2014.

SHIANG, J. J.; RISBUD, S. H.; ALIVISATOS, A. P. **Resonance Raman studies of the ground and lowest electronic excited state in CdS nanocrystals,** J. Chem. Phys. Vol. 98 (11), pp: 8432-8442, 1993.

SIDEL, SAULO MOREIRA. **Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema $(20-x)\text{Li}_2\text{O-80TeO}_2\text{-xWO}_3$.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho - Campus de Ilha Solteira” – UNESP. Faculdade de Engenharia, 2006.

SILVA, A.C. A.; FREITAS, E. S.; DA SILVA, S. W.; MORAIS, P. C.; DANTAS, N. O. **Modified Phonon Confinement Model and Its Application to CdSe/CdS Core-Shell Magic-Sized Quantum Dots Synthesized in Aqueous Solution by a New Route,** J. Phys. Chem. C. Vol. 117, pp: 1904-1914, 2013.

SILVA, A. C. A.; DA SILVA, S. W.; MORAIS, P. C.; DANTAS, N. O.; **Shell Thickness CdSe/CdS_xSe_{1-x}/CdS Core/Shell Quantum Dots via 1-Thioglycerol,** ACS Nano, Vol. 8, pp: 1913-1922, 2014.

SILVA, CATARINA; COELHO, JOÃO M. P.; RUIVO, A; DE MATOS, ANTÓNIO. PIRES; **Infrared nanosecond laser effects on the formation of copper nanoparticles.** Mater. Lett, Vol. 64 (6), pp: 705–707, 2010.

SILVA, FERNANDA OLIVEIRA; VIOL, LÍVIA CRISTINA DE SOUZA; FERREIRA, DIEGO LOURENÇONI; ALVÉS, JOSÉ LUIZ AARESTRUP; SCHIAVON, MARCO ANTÔNIO; **O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais.** Quím. Nova, Vol. 33 (9), pp: 1933-1939, 2010.

SMITH, A. M.; DAVE, S.; NIE, S.; TRUE, L.; GAO, X. **Multicolor quantum dots for molecular diagnostics of cancer.** Expert Review of Molecular Diagnostics, Vol. 6(2), pp: 231- 244, 2006.

SOGANCI, I. M.; NIZAMOGLU, S.; MUTLUGUN, E.; AKIN, O.; DEMIR, H. V. **Localized plasmon-engineered spontaneous emission of CdSe/ZnS nanocrystals closely-packed in the proximity of Ag nanoisland films for controlling emission linewidth, peak, and intensity.** Opt. Exp., Vol 15, pp: 14289–14298, 2007.

SMITH, E; DENT G. **Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach.** Ed. John Wiley and Sons Ltd. 2005.

SMITH, A. M.; MOHS, A. M.; NIE, S.; **Tuning the optical and electronic properties of colloidal nanocrystals by lattice strain.** Nature Nanotechnology, Vol. 4(1), 56-63, 2009.

SPADARO, D.; BARLETTA, E.; BARRECA, F.; CURRÒ, G.; NERI, F.; **Synthesis of PMA stabilized silver nanoparticles by chemical reduction process under a two-step UV irradiation,** App. Surf. Sci. Vol. 256, pp: 3812-3816, 2010.

SOUZA, L.C.; SILVA, A.C.A; DANTAS, N.O.; MORAIS, P.C.; DA SILVA, S.W.; **Plasmonic-excitonic multi-hybrid glass-based nanocomposites incorporating Ag plus**

core-shell CdSe/CdS and alloyed CdS_xSe_{1-x} nanoparticles. *Ceramics International*, Vol. 44, pp: 208-215, 2018.

STOLZENBURG, H.; PERETZKI, P.; WANG, N.; SEIBT, M.; IHLEMANN, J.; **Implantation of plasmonic nanoparticles in SiO₂ by pulsed laser irradiation of gold films on SiO_x-coated fused silica and subsequent thermal annealing.** *Applied Surface Science*, Vol. 374, pp: 138-142, 2016.

TRIGO, C.E.L.; PORTO, A.O.; LIMA, G.M.; **Characterization of CdS nanoparticles in solutions of P(TFE-co-PVDF-co-Prop)/N,N-dimethylformamide.** *European Polymer Journal*, Vol. 40, pp: 2465-2469, 2004.

THAKUR, PRIYA; JOSHI, SATYAWATI S.; KAPPOR, SUDHIR; MUKHERJEE, TULSI; **Fluorescence behavior of cysteine-mediated Ag@CdS nanocolloids.** *American Chemical Society*, Vol. 25(11), pp: 6377-6384, 2009.

TRISTANTINI, D.; LOGDBERG, S.; GEVERT, B.; BORG, O.; HOLMEN, A.; **The effect of synthesis gas composition on the Fischer–Tropsch synthesis over Co/ γ -Al₂O₃ and Co–Re/ γ -Al₂O₃ catalysts.** *Fuel Process. Technol.*, Vol. 88, pp: 643–649, 2007.

UBALE, A. U.; SANGAWAR, V. S.; KULKARNI, D. K.; **Size dependent optical characteristics of chemically deposited nanostructured ZnS thin films.** *Bulletin of Materials Science*, Vol. 30(2), pp: 147–152, 2007.

UNNI, C.; PHILIP, D.; GOPCHANDRAN, K.G.; **Studies on optical absorption and photoluminescence of thioglycerol-stabilized CdS quantum dots,** *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 71, pp: 1402-1407, 2008.

VALE, B. R.; VIEIRA, K. O.; SOUSA, J. C.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A.; **Efeito da estrutura molecular de ligantes de superfícies em pontos quânticos de CdTe dispersos em água.** *Quim. Nova*, Vol. 38, pp: 22-29, 2015.

VALLE, PAULA S.; MONTESSO, MURILO; NALIN, MARCELO; **Influência dos precursores de prata no crescimento de nanopartículas metálicas em vidros óxidos de metais pesados.** *Quim. Nova*, Vol 36(7), pp: 967-971, 2013.

VARSHNEYA, A.K. **Fundamentals of inorganic glasses.** Society of Glass Technology, 2nd Edition, 1994.

WANG, C.; YIFENG, E.; FAN, L.; YANG, S.; LI, Y.; **CdS-Ag nanocomposite arrays: enhanced electro-chemiluminescence but quenched photoluminescence,** *J. Mater. Chem.*, Vol. 19(23), pp: 3841–3846, 2009.

WOGGON, U.; **Optical properties of semiconductor quantum dots.** Springer, Nova York, 1996.

WU, W.; SCHULMAN, J.N.; HSU, T.Y.; EFRON, U.; **Effect of size nonuniformity on the absorption spectrum of a semiconductor quantum dot system.** *Appl.Phys.Lett.* Vol. 51, pp: 710, 1987.

WU, Y. Q.; JIANG, G. C.; YOU, J. L.; HOU, H. Y.; CHEN, H.; XU, K. D.; **Theoretical study of the local structure and Raman spectra of CaO-SiO₂ binary melts**, *Appl.Phys.Lett.* Vol. 121, pp: 7883, 2004.

XU, KAI; LIU, CHAO; DAI, SHIXUN; SHEN, XIANG; WANG, XUNSI; HEO, JONG; **Influence of silver nanoclusters on formation of PbS quantum dots in glasses**. *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 357, pp: 2428-2430, 2011.

XU, PEI; LI, QIANG; LI, TAO; RAO, W.; WANG, Y.; LAN, S.; WU, LIJUN; **Enhancing the Surface-State Emission in Trap-Rich CdS Nanocrystals by Silver Nanoparticles, Plasmonics**. Vol. 9(5), pp. 1039-1047, 2014.

YAMASAKI, Y.; ASAMI, H.; ISOSHIMA, T.; KAMIYA, I.; HARA, M. **Multi-wavelength intermittent photoluminescence of single CdSe quantum dots**. *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 4(6), pp: 519–522, 2003.

YANNOPAPAS, V.; PASPALAKIS, E.; VITANOV, N. V.; **Plasmon-induced enhancement of quantum interference near metallic nanostructures**. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 103, pp: 063602, 2009.

YOFFE, A.D; **Low-dimensional system quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional system) and some quase-two-dimensional systems**. *Advances in Physics*, Vol. 42(2), pp: 173-262, 1993.

ZACHARIASEN, W.H., **The atomic arrangement in glass**. *J. Am. Chem. Society*, Vol. 54, pp: 3841-3851, 1932.

ZARZYCKI, J. **Glasses and Vitreous State**. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.

ZHANG, JIAN; DONG, WEN; SHENG, JIAWEI; ZHENG, JINGWU; LI, JUAN; QIAO, LIANG; JIANG, LIQIANG; **Silver nanoclusters formation in ion-exchanged glasses by thermal annealing, UV-laser and X-ray irradiation**. *Journal of Crystal Growth*, Vol.310, pp: 234-239, 2008.

ZHANG, WEI; GOVOROV, ALEXANDER O.; BRYANT, GARNETT W.; **Semiconductor-metal nanoparticle molecules: Hybrid excitons and the nonlinear Fano effect**. *Physical review letters*, Vol. 97(14), pp: 146804, 2006.

ZHANG, W. E. I.; SALIBA, M.; STRANKS, S. D.; SUN, Y.; SHI, X.; WIESNER, U.; SNAITH, H. J.; **Enhancement of perovskite-based solar cells employing core-shell metal nanoparticles**. *Nano letters*, Vol. 13(9), pp: 4505-4510, 2013.

ZHOU, J.; HUANG, F.; XU, J.; WANG, Y; **Converting Ag₂S-CdS and Ag₂S-ZnS into Ag-CdS and Ag-ZnS Nanoheterostructures by Selective Extraction of Sulfur**. *Chemistry—An Asian Journal*, Vol. 9(11), pp: 3287-3290, 2014.

Anexo I - Publicação referente à tese

Ceramics International 44 (2018) 208–215



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint



Plasmonic-excitonic multi-hybrid glass-based nanocomposites incorporating Ag plus core-shell CdSe/CdS and alloyed CdS_xSe_{1-x} nanoparticles



L.C. Souza^a, A.C.A. Silva^b, N.O. Dantas^b, P.C. Morais^{a,c}, S.W. da Silva^{a,*}

^a Universidade de Brasília, Instituto de Física, Brasília-DF 70919-970, Brazil

^b Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Física, CP 593, Uberlândia MG 38400-902, Brazil

^c Anhui University, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei 230601, China

ARTICLE INFO

Keywords:

Nanocomposite
Plasmonic-excitonic
Sol-gel glass
Ag nanoparticles
Core-shell CdSe/CdS
CdS_xSe_{1-x} alloy

ABSTRACT

Successful fabrication of glass-based hybrid nanocomposites (GHNCs) incorporating Ag, core-shell CdSe/CdS and CdS_xSe_{1-x} nanoparticles (NPs) is herein reported. Both metallic (Ag) and semiconductor (CdSe/CdS) NPs were pre-synthesized, suspended in colloids and added into the sol-gel reaction medium which was used to fabricate the GHNCs. During fabrication of the nanocomposites a fraction (20–60%) of core-shell CdSe/CdS NPs was alloyed into CdS_xSe_{1-x} (0.20 < x < 0.35) NPs without changing morphology. Modulation of in situ alloying is possible via the relative content of organics added into the sol-gel protocol. Within colloids Ag (core-shell CdSe/CdS) NPs presented average diameter and polydispersity index of 49.5 nm (4.2 nm) and 0.41 (0.21), respectively. On the other hand, the Ag (core-shell CdSe/CdS) NPs' average diameter and polydispersity index assessed from the GHNCs were respectively 51.5 nm (4.1 nm) and 0.43 (0.25), revealing negligible aggregation of the nanophases within the glass template. The new GHNCs herein introduced presented two independent excitonic transitions associated to homogeneously dispersed semiconductor NPs, peaking around 420 nm (core-shell CdSe/CdS) and 650 nm (CdS_xSe_{1-x}) and matching the plasmonic resonance (Ag NPs) in the 400–500 nm range. We envisage that the new GHNCs represent very promising candidates for superior light manipulation while illuminated with multiple laser beams in quantum interference-based devices.