



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO
Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de
Minas Gerais

Éder Vinícius Guimarães

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES
MAGNÉTICOS DILUÍDOS DE $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ EM MATRIZES VÍTREAS

UBERABA
2017

Éder Vinícius Guimarães

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES
MAGNÉTICOS DILUÍDOS DE $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ EM MATRIZES VÍTREAS

Dissertação apresentada à disciplina
Dissertação de Mestrado do Programa de
Pós-Graduação Multicêntrico em Química de
Minas Gerais da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro, como parte dos requisitos
para a obtenção do Título de Mestre em
Química, sob orientação do Prof. Dr. Ricardo
Souza da Silva.

UBERABA
2017

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

G977s Guimarães, Éder Vinícius
Síntese e caracterização de nanocristais semicondutores magnéticos diluídos de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ em matrizes vítreas / Éder Vinícius Guimarães. -- 2017.
114 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado em Química) -- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2017
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva

1. Materiais nanoestruturados. 2. Nanocompósitos (Materiais). 3. Semicondutores. 4. Técnicas de caracterização de materiais. 5. Teoria do campo cristalino. I. Silva, Ricardo Souza da. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 620.3

ÉDER VINÍCIUS GUIMARÃES

Síntese e Caracterização de Nanocristais Semicondutores Magnéticos Diluídos de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ em Matrizes Vítreas

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Química.

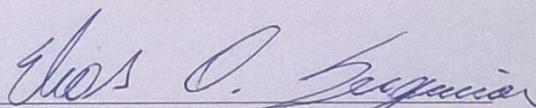
Uberaba, 16 de Fevereiro de 2017.

Banca examinadora:



Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva

Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dr. Elias Oliveira Serqueira

Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas

Universidade Federal de Uberlândia

Dedico este trabalho a minha esposa Gláucia Alves Ferreira pelo incentivo constante e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, fé e força para fazer acontecer este trabalho através do honorífico segredo da ciência.

Ao Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva pela sua amizade, enorme apoio, incentivo, capacidade de motivação, tranquilidade, coerência, exemplo profissional, dedicação, orientação neste trabalho desde o início do programa e sobretudo pelo ser humano que há em você.

Ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais pela oportunidade e pelo suporte dado nesse período de trabalho. Aos professores do Programa da Rede Mineira de Química, pelo apoio prestado e aquisição de conhecimentos durante as aulas práticas e teóricas.

A Técnica Dra. Tatiane Oliveira dos Santos do LabMic-UFG, pelo auxílio na obtenção das imagens de Microscopia de eletrônica de transmissão (MET).

A Profa. Dra. Anielle Christine de Almeida Silva e ao Prof. Dr. Noélio Oliveira Dantas do Instituto de Física da UFU pela colaboração científica nas medidas de Difração de Raios-X (DRX) e Absorção Óptica (AO).

Ao Prof. Dr. Oswaldo Baffa Filho e ao Dr. Luiz Carlos de Oliveira pelas medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica.

Agradecer ao CNPq pela bolsa, a Fapemig e a Rede Mineira de Química pelo apoio financeiro.

Aos colegas de Mestrado que compartilharam momentos e experiências durante as aulas.

Aos meus pais Netinho e Tiana, aos meus irmãos Henrique e Muriel, ao tio Elson, ao João Eli, Izileide, Giuliano e minha esposa Gláucia pelo carinho, paciência, compreensão, apoio e companheirismo.

A todos o meu respeito e sincero agradecimento.

Muito obrigado!

“Nunca é tarde demais para ser aquilo que sempre desejou ser.”

George Eliot

RESUMO

Nanocristais semicondutores magnéticos diluídos de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ foram sintetizados e crescidos com sucesso em matriz vítrea de composição $45\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.5\text{Al}_2\text{O}_3.20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%), dopada com os precursores Bi_2O_3 , S e Co por meio do processo de fusão-nucleação e posterior tratamento térmico em temperatura de transição vítrea de 500°C , determinada experimentalmente por análise térmica diferencial. Através de métodos instrumentais de análise e técnicas de caracterização de materiais foi possível evidenciar a formação desses nanocristais. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão revelaram o tamanho e confirmaram o crescimento de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$. Com o aumento da concentração $x\text{Co}$ nos nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$, ocorreu a mudança do espaçamento dos planos cristalinos da estrutura característica do Bi_2S_3 , por causa disso, picos de difração de raios x dos nanocristais deslocaram-se para menores ângulos, dando fortes evidências da incorporação de íons Co^{2+} na estrutura cristalina dos nanocristais de Bi_2S_3 . Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica correspondente a transição eletrônica $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ evidenciaram o conhecido octeto de linhas hiperfinas dos íons Co^{2+} quando incorporados em nanocristais de Bi_2S_3 . Nos espectros de absorção óptica foi possível acompanhar a cinética de crescimento dos nanocristais, mediante o deslocamento para maiores comprimentos de onda (“redshift”) da borda da banda de condução de absorção óptica dos pontos quânticos de Bi_2S_3 em função do tratamento térmico. Tal fenômeno resultou na superposição das bandas características das transições d-d de íons Co^{2+} na região do visível, cuja as interações de troca sp-d entre os elétrons nos orbitais de S e Co do $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ estabilizaram em simetria tetraédrica, possibilitando novas propriedades ópticas ao semicondutor. Com base na teoria do campo cristalino e com o auxílio dos diagramas de Tanabe-Sugano evidenciou-se que íons de Co^{2+} foram incorporados substitucionalmente aos de Bi^{3+} em sítios tetraédricos de nanocristais de Bi_2S_3 , em razão das transições características na região espectral do visível e infravermelho próximo.

Palavras – chave: Nanocristais. Semicondutores magnéticos diluídos. Técnicas de caracterização de materiais. Teoria do campo cristalino.

ABSTRACT

Diluted magnetic semiconductor nanocrystals of $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ were successfully synthesized and grown in glass matrix of composition $45\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.5\text{Al}_2\text{O}_3.20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol %), doped with precursors Bi_2O_3 , S e Co by means of the fusion-nuclear process and subsequent thermal annealing at a glass transition temperature of 500°C , determined experimentally by differential thermal analysis. Through instrumental methods of analysis and materials characterization techniques was possible evidence of the formation of these nanocrystals. Transmission Electron Microscopy images revealed the size and confirmed the growth of $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ nanocrystals. With the increase of xCo concentration in $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ nanocrystals, occurred to the change in the spacing of the crystalline planes of the characteristic structure of Bi_2S_3 , because of this, nanocrystals x-ray diffraction peaks moved to smaller angles, giving strong evidence of the incorporation of Co^{2+} ions into the crystalline structure of Bi_2S_3 nanocrystals. Electron paramagnetic resonance spectra corresponding to electronic transition $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ evidenced the known octet of hyperfine lines of Co^{2+} ions when incorporated into Bi_2S_3 nanocrystals. In the optical absorption spectra, it was possible to follow the growth kinetics of the nanocrystals through the displacement to greater wavelengths ("redshift") of the optical absorption conduction band edge of the quantum dots of Bi_2S_3 in function of the thermal annealing. This phenomenon resulted in the superposition of the characteristic bands of the d-d transitions of Co^{2+} ions in the visible region, whose interaction of sp-d exchange between the electrons in the S and Co orbitals of $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ stabilized in tetrahedral symmetry, allowing new optical properties to the semiconductor. Based on crystal field theory with the help of the Tanabe–Sugano diagrams it showed that Co^{2+} ions were substitutionally incorporated to those of Bi^{3+} in tetrahedral sites of Bi_2S_3 nanocrystals, due to the characteristics transitions in the spectral region of the visible and near infrared.

Keywords: nanocrystals. Diluted magnetic semiconductors. Materials characterization techniques. Crystal field theory.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Região de controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do nanocristal. Em ●, tem-se o gap do “bulk”, em ▲, o gap dos PQs com raio de 10nm e, em ▼, gap de PQs com raio de 3nm. A faixa tracejada corresponde à região de comunicação óptica.....	3
Figura 2	Propriedades de spin, eletrônicas e ópticas utilizadas ao mesmo tempo resulta na eletrônica de spin (Spintrônica).....	4
Figura 3	Ilustração do tipo diferente de semicondutores: (a) semicondutor não magnético, (b) SMD (c) semicondutor magnético.....	5
Figura 4	Modelo bidimensional que mostra a diferença entre a estrutura regular cristalina (a) e a estrutura desordenada de um vidro (b)....	10
Figura 5	Variação do volume específico com a temperatura e definição de transição vítrea.....	11
Figura 6	Influência da taxa de resfriamento TR sobre a posição do ponto de transição Tg, considerando TR1 < TR2 < TR3.....	12
Figura 7	Esquema ilustrativo de uma matriz.....	13
Figura 8	Variação da energia livre ΔG para a formação de um núcleo de raio R. As curvas mostram diferentes valores do tamanho do raio das partículas.....	14
Figura 9	Potencial periódico em 1D. Ao se dirigir da posição x para x + a, um elétron identificará a mesma vizinhança, e portanto o mesmo potencial.....	17
Figura 10	Representação a esquerda da formação de um éxciton, band gap, banda de condução e banda de valência; A direita temos o éxciton Wannier e Frenkel com o par elétron (e-) – buraco (b).....	19
Figura 11	Ilustração do modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio.....	19
Figura 12	A célula unitária da estrutura cristalina ortorrômbica do Bi ₂ S ₃ contendo 20 átomos.....	21
Figura 13	Estrutura cristalina do Bi ₂ S ₃ (átomos de S em esferas azul e átomos de Bi em esferas roxa)	22
Figura 14	Estrutura cristalina do Bi ₂ S ₃ a pressão atmosférica. Os círculos verde representam átomos sobre o plano do espelho (y = 0,25) e os círculos laranja representam átomos sobre o plano do espelho (y = 0,75)	23

Figura 15	(a) estrutura de banda do Bi_2S_3 na forma bulk. O zero da escala de energia corresponde ao topo da banda de valência. (b) direções de alta simetria para um cristal ortorrômbico.....	24
Figura 16	Esquema do potencial para a caixa unidimensional (a); níveis de energia da partícula em uma caixa unidimensional (b).....	25
Figura 17	Representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de estados que portadores podem apresentar em 3D, 2D, 1D e 0D.....	26
Figura 18	Variação da energia do éxciton em função do tamanho para nanocristais com propriedades de confinamento quântico e de bulk.....	27
Figura 19	Orbitais atômicos d	34
Figura 20	Coordenação dos cátions dos metais de transição (a) Coordenação octaédrica e (b) Coordenação tetraédrica.....	35
Figura 21	Orientação dos cinco orbitais d em relação aos ligantes de um complexo octaédrico, onde os orbitais e_g e t_{2g} são degenerados...	36
Figura 22	Orientação dos cinco orbitais d em relação aos ligantes de um complexo tetraédrico, onde os orbitais e e t_2 são degenerados....	36
Figura 23	Desdobramento dos níveis de energia do íon livre na presença de campo cristalino (a) Simetria octaédrica; (b) Simetria tetraédrica.....	37
Figura 24	Distribuição de quatro elétrons em um campo O_h	39
Figura 25	Diagrama de níveis de energia de Tanabe-Sugano para a configuração eletrônica d^3 e d^7 , em geometria octaédrica e tetraédrica). O eixo horizontal está em termos de Δ/B , onde $\Delta = 10Dq$ e B é o parâmetro de Racah. O eixo vertical está em termos de E/B , onde E é a energia da transição.....	49
Figura 26	Transição correspondente às configurações d_1 (a) e d^9 (b).....	50
Figura 27	Diagrama de Tanabe-Sugano para um íon d^3 num campo octaédrico e sua utilização para determinar os parâmetros do campo cristalino no ponto $\Delta / B = 16$, $\nu_3 / \nu_1 = 35 / 14 = 2,50$, que é aproximadamente o valor correto. Portanto, 16 é aproximadamente o valor correto para Δ / B	51
Figura 28	Representação da difração de raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância d	60
Figura 29	Termograma de DTA da Matriz Vítreá SNAB, aquecida a taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. A curva da DTA da Matriz Vítreá SNAB, em linha sólida, mostra o fenômeno de transição vítrea (T_g), com valor em torno de 520°C	62

Figura 30	Formação dos NCs de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ e íons Co^{2+} livres na matriz vítrea.....	64
Figura 31	Fotografias da matriz vítrea SNAB sem tratamento térmico em a) sem dopagem, b) SNAB dopada com íons de Bi^{3+} e S^{2-} e c) SNAB dopada com íons de Bi^{3+} , S^{2-} e Co^{2+} . E matriz vítrea SNAB tratada a 500°C por 24 horas (d) com NCs de Bi_2S_3 e e) SNAB com NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$	64
Figura 32	(a) Difrátogramas de raios-X de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ crescidos na matriz vítrea SNAB para $x = 0,00$; $0,05$ e $x = 0,10$ (tratados a 500°C por 24 horas); (b) Deslocamento para menores ângulos do pico de difração (021) de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ com o aumento da concentração de Co; (c) Estimativa do espaçamento d entre os planos cristalinos vizinhos (021) de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ crescidos na matriz vítrea SNAB utilizando a Lei de Bragg.....	65
Figura 33	Imagens de MET das amostras vítreas tratadas termicamente a 500°C por 2 horas, contendo NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$, com concentrações (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,05$ e c) $x=0,10$. Essas imagens ilustram a morfologia das amostras contendo pontos quânticos com diâmetros médios de aproximadamente 5 nm.....	67
Figura 34	Desdobramento fino e hiperfino das linhas de absorção ressonante de íons Co^{2+} , que possui $S = 3/2$ e $I = 7/2$	69
Figura 35	Espectros RPE de amostras contendo NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$, com concentrações de Co variando de $x = 0,005$ à $x = 0,100$	70
Figura 36	Espectros de AO, à temperatura ambiente, de NCs de Bi_2S_3 crescidos na matriz vítrea SNAB, transparente ao UV. O tempo de tratamento térmico controla o tamanho médio dos PQs na amostra.....	73
Figura 37	Espectros de Absorção Óptica referentes às amostras SNAB (mol%) + $2\text{Bi}_2\text{O}_3$ (% massa da matriz SNAB) + 2S (% massa da matriz SNAB) + $x\text{Co}$ (em função da concentração de Bi), para x (a) $0,005$; (b) $0,01$; (c) $0,05$ e (d) $0,10$, submetidas ao tratamento térmico em 500°C de 2 à 24 h, além da amostra sem tratamento (0h). O espectro de Absorção Óptica da Matriz Vítrea SNAB é também mostrado na parte inferior do painel para comparação.....	76
Figura 38	Esquematisação dos efeitos de confinamento quântico observados em NCs de Bi_2S_3 (a) sem dopagem e dopado em (b), (c) e (d) com a superposição dos níveis de energia dos íons de Co^{2+} pela BC do semicondutor, devido ao aumento do tamanho dos NCs.....	77

Figura 39	Espectros AO da matriz vítrea SNAB contendo NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$, com diferentes concentrações de $x\text{Co}$ variando de 0,005 a 0,100, na faixa de 400 a 2500 nm.....	78
Figura 40	Diagrama dos desdobramento dos níveis de energia de Tanabe-Sugano para a configuração eletrônica d^7 do íon Co^{2+} em arranjo tetraédrico representando as transições permitidas(verde) e as proibidas(vermelho).....	80
Figura 41	Diagrama esquemático da divisão do nível de energia de Co^{2+} numa simetria T_d	82
Figura 42	Representação de diagramas para a configuração eletrônica d^7 do íon Co^{2+} em arranjo tetraédrico para a) Transições de spin permitidas (setas verde) e proibidas (setas vermelha), b) Estado fundamental do íon livre no estado gasoso, c) Estado fundamental do íon imerso em campo cristalino, d) Transição permitida por spin do estado fundamental do íon livre imerso em campo cristalino, e) Transição permitida por spin do estado fundamental ao primeiro estado excitado do íon livre imerso em campo cristalino.....	83
Figura 43	Íons Co^{2+} incorporados substitucionalmente em locais tetraédricos dos NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ em baixas concentrações de Co ($x \leq 0,100$). Os círculos verde representam átomos sobre o plano do espelho ($y = 0$) e os círculos laranja representam átomos sobre o plano do espelho ($y = 0,5$)	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Condutividades típicas ($\sigma = l / (RA)$), onde R é a resistência, A é a área da secção transversal e l é o comprimento do condutor) de metais, semimetais, semicondutores, e isolantes à temperatura ambiente.....	15
Tabela 2	Classificação dos sólidos de acordo com sua energia de gap E_g e densidade de estado ρ , à temperatura ambiente.....	16
Tabela 3	Valores de Raios de Bohr do éxciton de alguns semicondutores.....	20
Tabela 4	Configuração eletrônica dos metais de transição e seus distintos estados de oxidação com suas correspondentes cores geradas em vidros silicatos.....	32
Tabela 5	Energias de estabilização do campo cristalino.....	38
Tabela 6	Energias de emparelhamento para alguns íons metálicos 3d.....	39
Tabela 7	Termos espectrais para as configurações eletrônicas d^n em ordem crescente de energia.....	44
Tabela 8	Desdobramento dos termos espectrais (termos componentes) de íons livres sob a ação de um campo octaédrico ou tetraédrico.....	45
Tabela 9	Energias de Estados Espectroscópicos para Íons Livres em Termos dos Parâmetros de Racah.....	46
Tabela 10	Parâmetros de Racah B para íon livre 3d	47
Tabela 11	Reagentes químicos utilizados na síntese das amostras vítreas.....	54
Tabela 12	Cálculo da massa resultante referente à composição química da matriz vítrea SNAB e ponto de fusão de cada composto químico.....	54
Tabela 13	Composições das amostras vítreas SNAB (mol%) + 2,0 Bi_2O_3 (% p SNAB) + 2,0 S (% p SNAB) + xCo (% p Bi), com $x = 0,005; 0,010; 0,050; 0,100$, para obter NCs: Bi_2S_3 e $Bi_{2-x}Co_xS_3$	55
Tabela 14	Estimativa de raios médios de PQs de Bi_2S_3 crescidos na matriz vítrea SNAB, sintetizados pelo método de fusão submetidos a intervalos de tempo de tratamento térmico crescente.....	74
Tabela 15	Números quânticos, configuração eletrônica e termos do íon Co^{2+}	75

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS

Δ ou $10Dq$	Desdobramento do Campo Cristalino
ΔE	Diferença de Energia
ΔG	Diferença de Energia livre de Gibbs
ΔV	Descontinuidade de volume
\mathcal{H}	Hamiltoniano
\hbar	Constante reduzida de Planck
μ_{eb}	Massa reduzida de elétrons e buracos
ρ	Densidade de carga
a_0	Raio de Bohr do átomo de hidrogênio
a_{Bexc}	Raio de bohr do éxciton
AO	Absorção Óptica
b	Buraco
BC	Banda de Condução
B e C	Parâmetros de Racah
BV	Banda de Valência
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Análise térmica diferencial
e^-	Elétron
E	Energia do elétron livre
EECC	Energia de estabilização do campo cristalino
E_∞	Constante dielétrica do meio
E_{conf}	Energia de confinamento
E_{gbulk}	Energia de gap
g	Fator giromagnético
G_{Ls}	Energia livre por átomo dos átomos dispersos
G_{NC}	Energia livre por átomo do nanocristal
JCPDF	Número do Cartão Padrão de DRX
K	Vetor de onda
L	Número quântico momento angular total
Ls	Líquido super-resfriado
LS	Acoplamento Russel-Saunders

m	Massa real
m^*	Massa efetiva
m_e^*	Massa efetiva do elétron
m_b^*	Massa efetiva do buraco
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MT	Metal de transição
MI	Momento magnético de spin nuclear
Ms	Momento magnético de spin eletrônico
n	Nível de energia
NCs	Nanocristais
NIR	Infravermelho próximo
O_h	Simetria Octaédrica
P	Energia de emparelhamento dos elétrons
PQs	Pontos Quânticos
R	Raio do nanocristal esférico
R_c	Raio crítico
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
S	Número quântico momento spin total
SMD	Semicondutores Magnéticos Diluídos
SNAB	Sistema Vítreo $SiO_2 - Na_2CO_3 - Al_2O_3 - B_2O_3$
T	Temperatura
TCC	Teoria do Campo Cristalino
T_d	Simetria Tetraédrica
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
TR	Taxa de resfriamento
UV	ultravioleta
V	Volume específico
VIS	Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DA LITERATURA	9
2.1	VIDROS.....	10
2.2	CINÉTICA DE CRESCIMENTO E FORMAÇÃO DE NANOCRISTAIS....	13
2.3	SEMICONDUCTORES.....	15
2.4	MASSA EFETIVA.....	17
2.5	ÉXCITONS.....	18
2.6	RAIO DE BOHR DO ÉXCITON.....	19
2.7	ESTRUTURA DE BANDAS – A ESTRUTURA CRISTALINA DO Bi_2S_3	20
2.8	CONFINAMENTO QUÂNTICO.....	24
2.9	SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS.....	28
2.10	ORIGEM DO MAGNETISMO EM SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS.....	29
2.11	TEORIA DO CAMPO CRISTALINO.....	32
2.11.1	Efeitos do campo cristalino	33
2.11.2	Hamiltoniano de campo cristalino	40
2.12	ESPECTRO ELETRÔNICO.....	42
2.12.1	Estados espectroscópicos	43
2.12.2	Parâmetros de Racah	45
2.12.3	Diagramas Tanabe-Sugano	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATRIZ VÍTREA.....	53
3.2	MÉTODO DE FUSÃO.....	54
3.3	PREPARO DAS AMOSTRAS.....	55
3.3.1	Pesagem e síntese da matriz vítrea	56
3.3.2	Pulverização da matriz vítrea	56
3.3.3	Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g)	56
3.3.4	Pesagem e dopagem	56
3.3.5	Fusão da matriz vítrea dopada	57
3.3.6	Tratamento térmico	57
3.3.7	Polimento óptico e pulverização da matriz tratada termicamente	57

3.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	57
3.4.1	Análise térmica diferencial.....	58
3.4.2	Espectroscopia de absorção óptica UV-VIS-NIR.....	58
3.4.3	Microscopia eletrônica de transmissão.....	59
3.4.4	Difração de raios X.....	59
3.4.5	Ressonância paramagnética eletrônica.....	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
4.1	DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA.....	62
4.2	TRATAMENTO TÉRMICO PARA O DESENVOLVIMENTO DE NANOCRISTAIS DE $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$	63
4.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	64
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	66
4.5	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	68
4.6	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA UV-VIS-NIR.....	72
5	CONCLUSÕES.....	85
	FUTUROS TRABALHOS.....	86
	REFERÊNCIAS.....	87

1 INTRODUÇÃO

A investigação e o desenvolvimento de novos materiais tem contribuído positivamente na resolução de problemas de ordens sociais, econômicos e ambientais correspondendo a uma melhora na qualidade de vida da humanidade. Este progresso levou-se ao ramo da Nanociência e Nanotecnologia, uma área que possui caráter interdisciplinar, envolvendo várias áreas do conhecimento como a química, física, medicina, biologia, informática, engenharia, ciência dos materiais, dentre outras [KNOSS, 2009]. As pesquisas em nanotecnologia tem ultrapassado as fronteiras da indústria e da universidade acadêmica representando uma rápida asserção convincente no mundo, onde transformações enérgicas estão ocorrendo em diversas áreas científicas. Os estudos decorrem devido ao grande potencial em aplicações nos mais variados setores industriais e ao impacto que seus resultados podem dar no desenvolvimento tecnológico e econômico, trazendo uma verdadeira revolução pela circunstância de que as propriedades dos materiais dependem com vigor do tamanho das partículas [THE ROYAL SOCIETY & THE ROYAL ACADEMY OF ENGINEERING, 2004]. A Nanociência estuda as propriedades físicas e químicas de materiais e princípios fundamentais de moléculas e estruturas de dimensão na escala nanométrica [SHRIVER; ATKINS, 2008] e a Nanotecnologia tem como objetivo principal o desenvolvimento de novos produtos e processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de manipular átomos e moléculas [ADAMSON,1990], ou seja processos que envolvem o controle da matéria na escala do bilionésimo do metro (10^{-9} m). O progresso científico nessa área é recente, considerando-se como ponto inicial da Nanotecnologia a palestra intitulada “*Há muito espaço lá embaixo*”, proferida em 1959 pelo físico Richard Feynman no encontro da Sociedade Americana de Física, onde se deu início a um marco histórico e científico que futuramente viria a ser chamado de Nanociência e Nanotecnologia, propondo que os átomos poderiam ser manipulados individualmente [FEYNMAN, 1992]. Em 1981, concebeu-se o microscópio de varredura por tunelamento eletrônico [BINNING et al.,1982], permitindo atingir imagens de átomos em uma superfície. Em 1989, técnicos do IBM (International Business Machines) demonstraram que era possível mover átomos individualmente [<http://www.almaden.ibm.com>]. Com a possibilidade de instrumentos que permitem

manipular e obter imagens de materiais na escala nanométrica como os microscópios de varredura por sonda e o microscópio de força atômica, foi possível obter imagens topográficas de uma superfície contendo nanoestruturas [TOMCZAK; GOH, 2011]. Trabalhos na escala nanométrica, aplica-se à produção de circuitos e dispositivos eletrônicos com as dimensões de átomos ou moléculas. O estudo da nanociência e o emprego da nanotecnologia fundamentada nos efeitos pressupostos da mecânica quântica na escala nanométrica, encaminha a propriedades unívocas desses materiais [KLIMOV, 2010]. Assim sendo, por obra de novas possibilidades de pesquisa e desenvolvimento teórico e experimental, a ciência e a tecnologia da escala nanométrica cresce espontaneamente, originando novas classes de dispositivos e sistemas micro e nanofabricados.

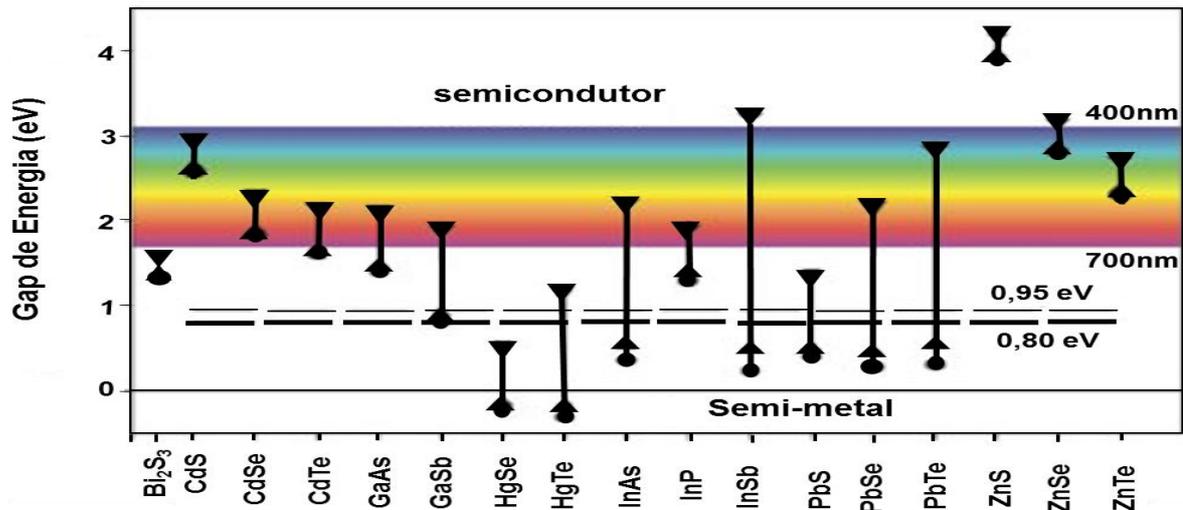
A investigação das propriedades físicas e químicas dos sistemas nanoestruturados, encontra-se em dinâmica ascensão devido ao confinamento quântico dos portadores de carga (elétrons e buracos), que implica em propriedades ópticas, magnéticas e eletrônicas diferentes das observadas para o material bulk (material sem propriedades de confinamento quântico). Portanto, estas propriedades dependem do tamanho e da forma geométrica da nanoestrutura [ROMANO, 2007; EYCHMULLER, 2000]. Neste contexto encontra-se os nanocristais (NCs), uma expressão utilizada para definir uma nanopartícula cristalina [FAHLMAN, 2007].

NCs que manifestam o efeito de confinamento quântico dos portadores de carga nas três dimensões espaciais são conhecidos como ponto quântico (PQ). Em um PQ a energia de elétrons e buracos é quantizada em valores discretos como ocorre em átomos e moléculas, por esta razão PQ são denominados de “átomos artificiais” [KITTEL, 2006]. Consequentemente, ao mudar a forma e o tamanho dos NCs, torna-se possível o controle do estado energético dos mesmos [BUHRO; COLVIN, 2003; DANTAS et al., 2003]. Contudo, os PQs possuem espectros que são provenientes da absorção/emissão de fótons, envolvendo níveis ou bandas de energia em regiões de interesse para aplicação em optoeletrônica.

Nos materiais semicondutores cristalinos, as bandas de condução e de valência estão separadas por bandas proibidas (band gap) cuja a energia varia de 0,1 a 4,0 eV [PAN et al., 2004]. Sendo assim, o *band gap* de uma ampla variedade de semicondutores pode ser direcionado da região do ultravioleta ao infravermelho e deste modo à região de comunicação óptica no infravermelho próximo, que encontra-se entre 0,95 e 0,80 eV, por meio do efeito de confinamento quântico

conforme mostra o diagrama da figura 1. A diferente variação de energia do gap aparece, em virtude dos semicondutores manifestarem raios de Bohr do éxciton diferentes [SILVA, 2015].

Figura 1 - Região de controle do *gap* de energia de vários semicondutores em função do tamanho do nanocristal. Em ●, tem-se o *gap* do “bulk”, em ▲, o *gap* dos PQs com raio de 10nm e, em ▼, *gap* de PQs com raio de 3nm. A faixa tracejada corresponde à região de comunicação óptica.



Fonte: Adaptação de Referência [HARRISON et al., 2000].

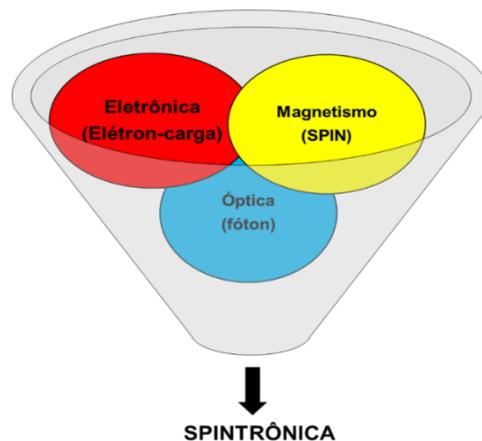
O Bi₂S₃ é um semicondutor com aplicações em dispositivos termoelétricos, eletrônicos, optoeletrônicos [ARIVUOLI et al., 1988], spintrônica, refrigeradores termoelétricos, conversor de energia solar em termoelétrica e dispositivos magneto-ópticos. O sulfeto de bismuto é um semicondutor do grupo V-VI com estrutura cristalina ortorrômbica [GE et al, 2012], possui energia de band gap de aproximadamente 1,3 eV [AHIRE et al., 2001; HYUNSU et al., 2013] e raio de bohr de aproximadamente 24nm [RAMANERY et al., 2016], com potenciais aplicações para a construção de células fotovoltaicas [RATH et al., 2011] e detecção biomolecular [CADEMARTIRI et al., 2009]. Portanto, pode ter uma aplicação direta em dispositivos optoeletrônicos.

Em complemento, NCs semicondutores apresentam efeitos de confinamento quântico quando o seu tamanho é menor que o raio de Bohr do material bulk [SILVA, R. et al., 2012], o que implica em completa modificação de suas propriedades físicas e químicas. Estes sistemas se aplicam a materiais como células solares [NATURE NANOTECHNOLOGY, 2014], materiais biológicos fluorescentes [SILVA, R. et al., 2014], fotodetectores de infravermelho [JIANG et al., 2004], diodos emissores de luz

[FIORE et al., 2002], fibras ópticas com PQs [WISE, 2002], lasers com PQs [KLIMOV, 2003], portas lógicas [QIAO et al., 2002] e spintrônica [WOLF et al., 2001].

A spintrônica, também conhecida como magneto-eletrônica, é uma tecnologia avançada que explora os estados de spin quânticos dos elétrons, bem como faz uso de seu estado de carga, constituindo em um agregado de propriedades da eletrônica (elétron-carga), óptica (fóton) e magnética (Spin) atuando em um momento único como mostrado na figura 2. Particularmente, refere-se a essas características quando o movimento dos elétrons é controlado por um campo magnético externo que age na extensão do spin [SILVA, R., 2008; APURVA et al., 2013; JOHNSON, 2005; MARTI et al., 2015; PULIZZI, 2012; WILAMOWSKI; WERPACHOWSKA, 2006; YUKALOV et al., 2016]. O Spin é capaz de apresentar duas orientações conhecidas como spin up ou spin down, em virtude de sua natureza quântica e consequência de sua orientação magnética [WOLF et al., 2006].

Figura 2 - Propriedades de spin, eletrônicas e ópticas utilizadas ao mesmo tempo resulta na eletrônica de spin (Spintrônica).



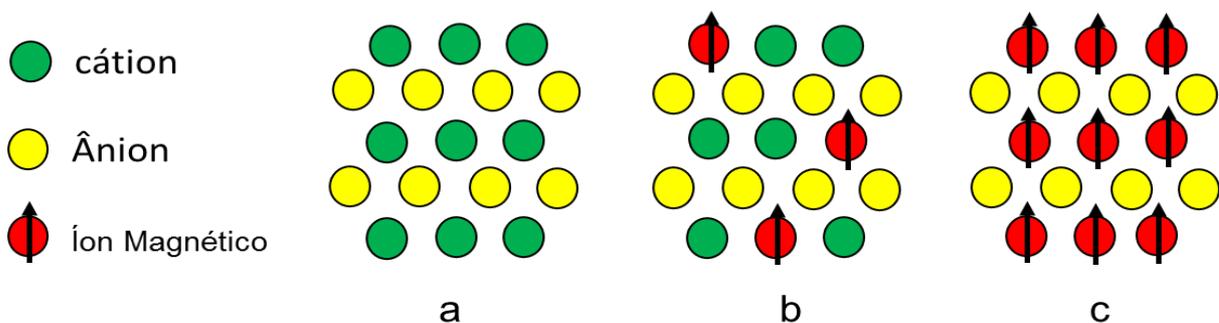
Fonte: Adaptação da Referência [SILVA, 2008].

Propriedades elétricas, ópticas e magnéticas de NCs podem ser controladas pela dopagem dos mesmos com elementos ou metais de transição (MT). Este processo de dopagem conduz a uma prestigiada classe de materiais conhecidos como nanocristais semicondutores magnéticos diluídos (NCsSMD) [ERWIN et al., 2005; NORRIS et al., 2008; ARCHER et al., 2007]. Os semicondutores magnéticos diluídos (SMD) possuem os orbitais *d* dos íons magnéticos parcialmente preenchidos de elétrons, do qual participam de interações com o subsistema eletrônico *sp* do semicondutor. A possibilidade de uma interação de troca entre os

elétrons dos orbitais nos subníveis *sp* do semiconductor hospedeiro e os elétrons dos orbitais no subnível *d* provenientes do átomo magnético incorporado propositalmente é a principal característica desses SMD, com capacidades dificilmente alcançadas em outros materiais [ARCHER et al., 2007]. A incorporação de íons MT em semicondutores hospedeiros cria estados de energia intermediários entre as bandas de valência e de condução, o que permite o controle simultâneo das propriedades semicondutoras e magnéticas desses SMD, favorecendo aplicações tecnológicas promissoras, como a utilização do spin de portadores de cargas com capacidade de produzir novas funções para dispositivos spintrônicos [YAO et al., 2014; JAYANTI et al., 2007; DIETL et al., 2014; WOJNAR et al., 2012; WOLF et al., 2001].

Os SMD têm sido obtidos mediante a incorporação de íons magnéticos em NCs semicondutores de uma maneira controlável. Este processo permite o desenvolvimento de novos materiais nanocristalinos, para uma ampla gama de potenciais aplicações tecnológicas incluindo a spintrônica, medicina, magneto-óptica e computação quântica [ERWIN et al., 2005; ZUTIC et al., 2009; OHNO, 1998]. A figura 3 apresenta três exemplos de materiais formados por uma rede periódica com semicondutores não-magnéticos (diamagnéticos), SMD e semicondutores magnéticos (ferromagnético). Portanto, a fim de obter os SMD, pequenas quantidades de íons magnéticos têm sido incorporados em semicondutores originando novos materiais, tais como $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [LIU; FURDYNA, 2006], $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [DANTAS et al., 2015], $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ [SILVA, R. et al., 2015], $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{S}_3$ [SILVA, R. et al., 2014], $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ [SILVA, R. et al., 2013] e $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ [SILVA, R. et al., 2007], conforme pesquisas realizadas.

Figura 3 - Ilustração de diferentes semicondutores: (a) semiconductor não magnético, (b) SMD (c) semiconductor magnético.



Fonte: Adaptação de Referência [OHNO,1998].

Avanços na química da síntese controlada de materiais nanoestruturados permite a produção de NCs em função do tamanho, forma e composição usando metodologias como solução coloidal [BRADLEY et al., 2000] e micro-ondas [SELVAKUMAR; BHAT, 2012]. Conseqüentemente, alcançar materiais com o menor custo possível de produção e propriedades de aplicação tecnológica é o anseio de todo processo sintético de NCs. Em particular, a técnica de fusão e o tratamento pós-térmico é um método extremamente atraente de sintetizar os NCs com pontos quânticos em matriz vítrea, uma vez que este fornece excelente controle do tamanho [LOURENÇO et al., 2012; SILVA, R. et al., 2007]. Neste contexto encontra-se os vidros dopados com PQs, obtidos para serem benéficos em dispositivos ópticos, células solares [XIN et al., 2012], LEDs [HANG et al., 2013] e lasers [DING et al., 2013]. Quando se faz uma comparação com os métodos convencionais de síntese de NCs que utilizam o chamado crescimento epitaxial (MBE, CBE, MOCVD, LPE e VPE), a matriz vítrea como hospedeira dos NCs possui custo de produção relativamente mais baixo [SILVA, R., 2008].

Algumas aplicações propõe a incorporação de NCs em materiais hospedeiros de consistência firme e transparente, neste sentido a matriz vítrea possui excelente especificidade. Dessa maneira, a metodologia de Fusão-Nucleação é bastante adequada, pois permite a incorporação e o crescimento de NCs SMD em diferentes matrizes vítreas, impedindo condições que sejam capazes de comprometer as nanoestruturas, tais como corrosão e umidade. Os vidros como meios hospedeiros dos NCs proporcionam vantagens em termos de estabilidade em longo prazo [SILVA, A., 2015], sendo aplicáveis em dispositivos tais como: fotodetectores no ultravioleta próximo [CAO, 2011], meio ativo para laser de comprimento de onda sintonizável [KAPON, 1999], sensores magnéticos e novas memórias de armazenamento de dados [WOLF; TREGGER, 2000].

Na síntese dos NCs semicondutores e SMD, o tempo e a temperatura são parâmetros extremamente importantes para os mesmos crescerem de forma controlada e alcançar o tamanho desejado. O processo inicia-se com a mistura e homogeneização dos elementos que irão compor a matriz vítrea, acompanhado dos elementos que formarão os NCs (semicondutores e SMD). O fenômeno da fusão dissolve os componentes constituindo o que denominamos de melt (líquido resultante do processo de fusão), este é vertido sobre uma placa metálica afim de favorecer um resfriamento rápido, e assim não permitindo a cristalização. Desta

forma, espera-se uma amostra vítrea dopada com íons precursores. Com o tratamento térmico os íons dos materiais semicondutores recebem energia para se difundirem, formarem e crescerem os NCs [SILVA, R., 2008]. Desta forma, os vidros dopados com PQs semicondutores são interessantes no estudo das propriedades físicas de estruturas de baixa dimensionalidade e de suas transições ópticas de elétrons confinados quanticamente [SILVA, R.; FREITAS NETO; DANTAS, 2012].

Como visto anteriormente, introduzir íons magnéticos em um semicondutor é de suma importância para controlar as suas propriedades físicas, ópticas, estruturais e magnéticas. E estas podem ser melhoradas, reduzindo os SMD da forma bulk, igualmente ao que se faz com os NCs semicondutores [DANTAS et al., 2012; ARCHER et al., 2007; SILVA, R. et al., 2013]. Por conseguinte, essas nanoestruturas dopadas com pequenas quantidades de impurezas magnéticas podem ser produzidas de uma maneira controlada através da difusão térmica de íons precursores, que formam os NCs em condições de equilíbrio termodinâmico [VLASKIN et al 2013; NORRIS et al 2008]. Dessa forma, a dopagem de sistemas nanoestruturados realizados de forma controlada é importante para o desenvolvimento de novos materiais magnéticos. Por exemplo, temos o uso de MT (Mn^{2+} ; Co^{2+}), dopados com CdSe [FREITAS NETO et al., 2012], ZnO [HODGES et al., 2015] e PbSe [LOURENÇO et al., 2012]. Enfim, a dopagem de NCs semicondutores com íons Co^{2+} têm sido preparados com sucesso, visando aplicações em dispositivos spintrônicos [SINGH et al., 2012; VAZ et al., 2012]. Conseqüentemente, destaca-se a síntese de NCs SMD de $Bi_{2-x}Co_xS_3$ em uma matriz vítrea hospedeira pelo método de fusão com propriedades físicas controladas em função da concentração de íons xCo^{2+} .

O íon Co^{2+} atua como centro paramagnético ($S=3/2$), onde os elétrons do subnível d realizam interações de troca com os elétrons dos subníveis sp do semicondutor hospedeiro [FURDYNA, 1988]. Sendo assim, esta interação de troca sp-d passa a ter existência em SMD V-VI. O $Bi_{2-x}Co_xS_3$ é um destes e depende da concentração x de Co, possibilitando o controle das propriedades optoeletrônicas, magnéticas e estruturais a partir de campos magnéticos externos [SILVA, R. et al., 2015]. Portanto, este sistema apresenta uma característica interna de absorção/emissão d-d na série espectral visível e no infravermelho próximo, podendo ser utilizado em materiais para uma abrangente gama de aplicações, tendo como exemplos: pigmentos azuis ($Al_2O_4:Co^{2+}$) [BURNS, 1993], optoeletrônica e

spintrônica ($\text{ZnO}:\text{Co}^{2+}$) [OZGUR et al., 2005; HAN et al., 2010], fósforos ($\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$) [DUAN et al., 2003; FERGUSON et al., 1969] e lasers infravermelhos ($\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$) [QI et al., 2007; ZHANG et al., 2011; LIU et al., 2012]. Desta maneira, é de fundamental importância científica o desenvolvimento de novas metodologias de sínteses desses novos materiais, já que suas propriedades podem ser controladas em função da concentração de cobalto. Por isso, perante uma diversidade de possibilidades de aplicações em dispositivos diretamente relacionados à nanociência e a nanotecnologia, fica demonstrada a importância dos NCs de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$, motivando o desenvolvimento desta pesquisa.

Neste trabalho, NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ foram crescidos pela primeira vez no sistema vítreo SNAB ($\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$) pelo método de fusão, quando submetidos a tratamentos térmicos apropriados. Este sistema vítreo é transparente da região infravermelha até a região espectral do ultravioleta [SILVA, R. 2012], onde os NCs de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ apresentam transições de absorção e emissão, sendo assim, essencial para observar o crescimento desses NCs. Logo, o estudo das propriedades morfológicas, estruturais, magnéticas e ópticas foi caracterizado por técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX), ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e absorção óptica (AO). Em suma, a MET e a DRX indicam fortemente a formação de NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ quando estes estão incorporadas na matriz vítrea, a RPE revela a fase magnética destes NCs e a AO em sincronia com a teoria do campo cristalino (TCC) comprova que uma fração dos íons Co^{2+} estão incorporados em sítios tetraédricos (T_d) do Bi_2S_3 presentes na célula ortorrômbica, além de mostrar o crescimento dos NCs.

Os objetivos gerais da pesquisa são de formar e crescer NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ de alta qualidade em um sistema vítreo sintetizado pelo método de fusão, seguido por tratamentos térmicos e estudar as propriedades físicas (morfológicas, estruturais, magnéticas e ópticas) destes NCs, visando aperfeiçoar os procedimentos de síntese. Os objetivos específicos da pesquisa são:

- Sintetizar NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$, adotando a matriz vítrea SNAB ($45\text{SiO}_2 - 30\text{Na}_2\text{CO}_3 - 5\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{B}_2\text{O}_3$) (mol %) + 2,0 Bi_2O_3 (% massa em gramas da matriz SNAB) + 2,0 S (% massa em gramas da matriz SNAB) + xCo (% em função do massa em gramas de Bi presente no Bi_2O_3), com $x = 0,000; 0,005; 0,010; 0,050$ e $0,100$.

- Realizar medidas de Análise Térmica Diferencial para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz vítrea SNAB.
- Submeter a matriz vítrea previamente dopada a tratamentos térmicos apropriados de acordo com T_g , com o objetivo de favorecer a difusão controlada de íons Bi^{3+} , S^{2-} e Co^{2+} e, conseqüentemente, formar NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$.
- Realizar caracterizações morfológicas dos NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ por MET.
- Verificar a formação e estimar o tamanho dos NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ com base nas imagens de MET.
- Realizar caracterizações estruturais por DRX dos NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$.
- Confirmar, a partir de difratogramas de raios X a estrutura cristalina dos NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ e verificar se a mesma é modificada com a incorporação dos íons Co^{2+} nesses NCs.
- Realizar caracterizações magnéticas dos NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ por RPE.
- Comprovar a incorporação dos íons de Co^{2+} em NCs de Bi_2S_3 , a partir de espectros de RPE.
- Realizar as caracterizações ópticas dos NCs de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ por AO.
- Obter os espectros AO dos NCs e estudar os efeitos de confinamento quântico e crescimento dos NCs de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$.
- Nos espectros AO dos NCs aplicar a TCC para explicar as transições eletrônicas de absorção dos íons Co^{2+} incorporados em sítios T_d dos NCs de Bi_2S_3 .

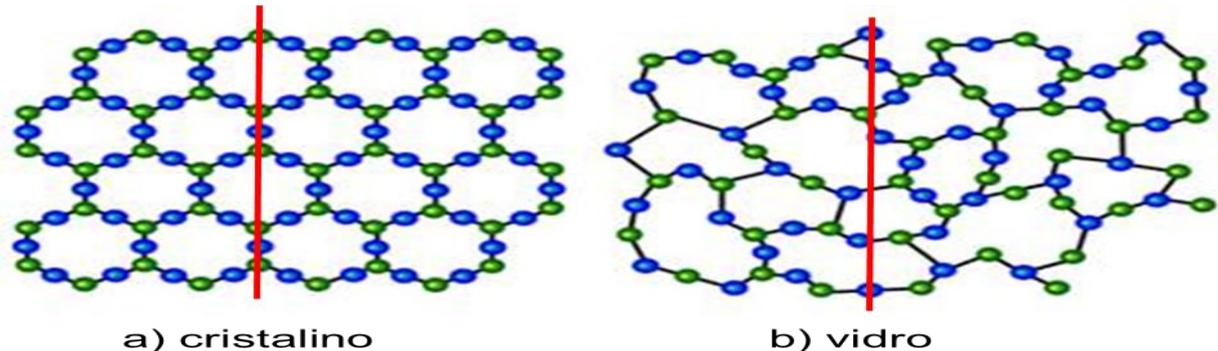
2 REVISÃO DA LITERATURA

Na revisão da literatura são apresentados os modelos teóricos que servirão de respaldo para o entendimento das principais características dos semicondutores Bi_2S_3 e magnéticos diluídos de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ em vidros, assim como os processos físicos presentes na formação e no crescimento dos nanocristais e o estudo de incorporação de íons Co^{2+} na estrutura cristalina, com base na teoria do campo cristalino.

2.1 VIDROS

Estrutura é a forma de como algo é construído, organizado ou está disposto. Os termos sólido amorfo, não-cristalino, desordenado, vidro ou líquido não contém uma aceção estrutural concreta, demonstrando que sua estrutura não é cristalina com uma inexistente escala expressiva [KITTEL, 2006]. Deste modo, estes materiais podem ser descritos como uma estrutura que não contém ordem de longo alcance na distribuição dos átomos, a organização ocorre somente nos átomos vizinhos (0,5 a 1,5 nm). Enquanto que, em um sólido cristalino, temos a ordem de longo alcance (> 1,5 nm) de forma periódica, em uma célula unitária tridimensionalmente [SHELBY, 2005]. Assim, por meio de medidas de raios X da análise estrutural é possível analisar a diferença dos materiais. A figura 4 representa o arranjo bidimensional dessas estruturas.

Figura 4 – Modelo bidimensional que mostra a diferença entre a estrutura regular cristalina (a) e a estrutura desordenada de um vidro (b)



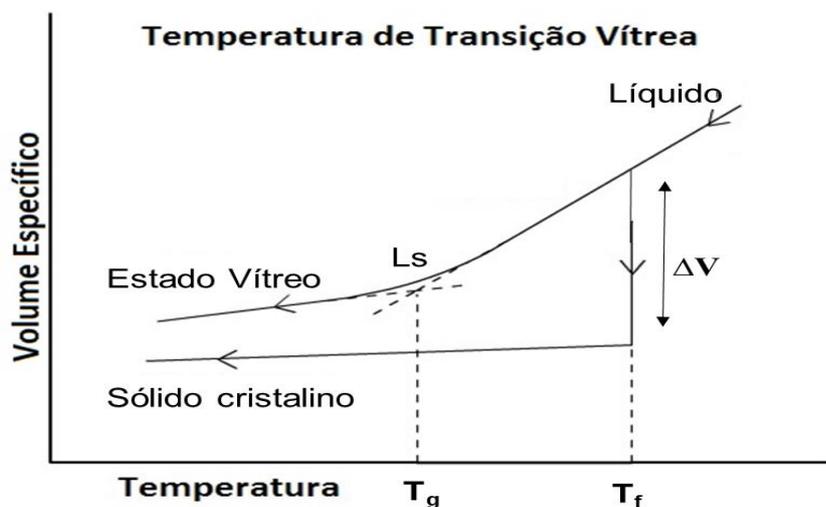
Fonte: Adaptação de Referência [ZACHARIASEN, 1932].

O aspecto de um vidro é formado quando se impede a cristalização do material ao longo do resfriamento do seu fundido. Para isso acontecer, a proporção do resfriamento precisa evitar a nucleação e crescimento dos cristais. A formação de uma matriz não cristalina ocorre quando uma organização de longo alcance pode ser evitada, atenuando o movimento atômico do líquido durante o resfriamento rápido. De tal forma, as propriedades físicas são então modificadas no complemento do processo. O resultado operacional é conduzido quando o material durante sua transição ao vidro chega a uma variação de volume específico, menor do que em sua cristalização, tal fenômeno ocorre em uma temperatura denominada de

temperatura de transição vítrea (T_g). Portanto, pode se dizer que o vidro é um sólido não cristalino, com ausência de ordem de longo alcance e que manifesta-se o fenômeno de transição vítrea”. O estado físico correspondente é o estado vítreo [ZARZYCKI, 1991; SHELBY, 2005].

A temperatura de transição vítrea pode ser melhor compreendida acompanhando a evolução de uma variável termodinâmica, como o volume específico (V) em função da temperatura (T), como ilustrado na figura 5.

Figura 5 – Variação do volume específico com a temperatura e definição de transição vítrea



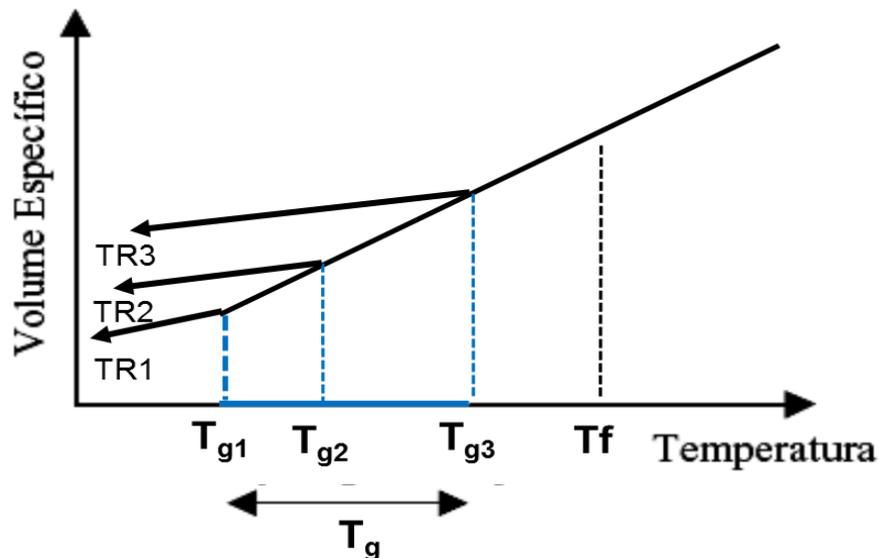
Fonte: Adaptação de Referência [ZARZYCKI, 1991].

Ao diminuir a temperatura de um líquido, que está relativamente elevada, realiza-se primordialmente a contração do seu volume específico. Assim, no momento em que a temperatura de fusão (T_f) é atingida dois eventos podem vir a acontecer. No primeiro caso temos a redução do volume do material, chamada de transição líquido/cristal, ocorrendo então a partir da T_f , a cristalização do material quando se tem no processo uma taxa de resfriamento lenta. Desse modo, o líquido cristaliza-se e há uma descontinuidade no volume (ΔV), à medida que o calor é retirado do material. Assim, o sólido resultante contrai-se novamente, tornando a inclinação da curva menor do que no estado líquido. No segundo caso, não há descontinuidade, segue-se extensivamente pela curva do líquido além da T_f , uma vez que, o material ignora a existência do ponto de solidificação. Desta maneira, a diminuição da temperatura continua provocando a contração do líquido super-resfriado (Ls), que em uma dada temperatura solidifica-se rapidamente fazendo com que o coeficiente angular da curva decresça, aproximando-se ao do sólido cristalino

[SILVA, A., 2012]. A temperatura que registra a mudança na curva de esfriamento de um líquido super-resfriado ao vidro é a T_g . Essa T_g pode ser compreendida como a menor temperatura em que ainda é possível observar o movimento molecular estrutural, uma vez que a viscosidade do líquido aumenta continuamente, à medida que a temperatura diminui. Abaixo da T_g , temos a possibilidade de rearranjo atômico e as características fluidas são então perdidas, prevalecendo a natureza de um sólido não cristalino [BRAJATO, 2010].

A taxa de resfriamento (TR) e a viscosidade são fatores importantes para alterar a T_g do vidro. A uma pressão constante, o ponto de transição T_g pode não ser mais fixo como na T_f . Se o resfriamento for rápido, a T_g dirige-se para uma temperatura maior, porém, se o resfriamento for lento, mas o rápido o bastante para impedir a cristalização do material, a T_g dirige-se para uma temperatura menor. Deve então considerar que T_g , não é somente uma temperatura única e por esta razão, é preferível substituir a mesma por um intervalo de transição vítrea como mostrado na figura 6. Nesta, temos os limites inferior e superior bem definidos, pelos índices mais altos e baixos de resfriamento utilizados [SILVA, A., 2012].

Figura 6 - Influência da taxa de resfriamento TR sobre a posição do ponto de transição T_g , considerando $TR1 < TR2 < TR3$



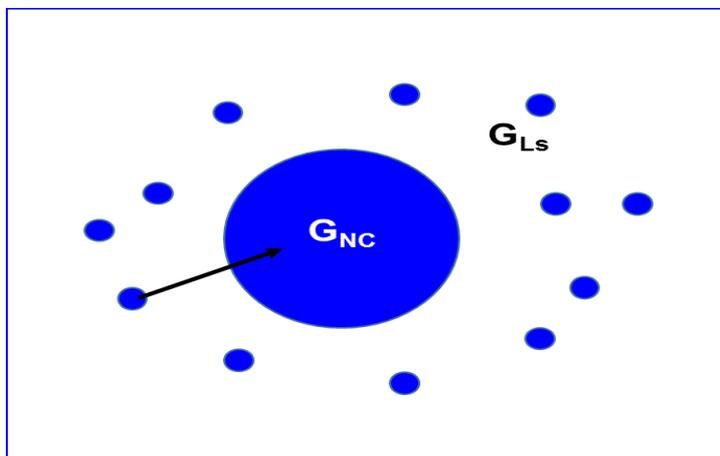
Fonte: Adaptação de Referência [ZARZYCKI, 1991].

2.2 CINÉTICA DE CRESCIMENTO E FORMAÇÃO DE NANOCRISTAIS

O vidro usualmente é constituído através do resfriamento de um líquido abaixo da temperatura de fusão. No método de síntese de vidros com sistemas nanoestruturados, durante a taxa de resfriamento pertinentemente rápida, além da formação do sistema vítreo, aparece efetiva estabilidade dos precursores responsáveis pela formação e crescimento dos nanocristais (NCs), podendo desta forma se difundir no vidro e obter determinada mobilidade no intervalo de temperatura de transição vítrea.

Nucleação é a formação de uma nova fase dentro de uma outra já existente e separada desta por uma superfície bem definida. Neste estágio, ao atingir um tamanho crítico, as aglomerações atuam como ponto de partida para o desenvolvimento de uma nova fase cristalina, formando um núcleo. Por meio da nucleação, NCs com elementos de composição diferente ao vidro começam a se idealizar sobretudo no sistema vítreo. Para formar um NC no interior de um líquido super-resfriado (Ls), em condições de pressão e temperatura constantes, necessita-se de uma força motriz denominada de variação de energia livre de Gibbs entre as duas fases ($\Delta G_c = G_{Ls} + G_{NC}$), onde G_{Ls} é a energia livre por átomo dos átomos dispersos e G_{NC} é a energia livre por átomo do NC. Assim, em uma determinada matriz ocorre a coexistência de átomos que formam partículas, como mostrado na Figura 7 [SILVA, A., 2012].

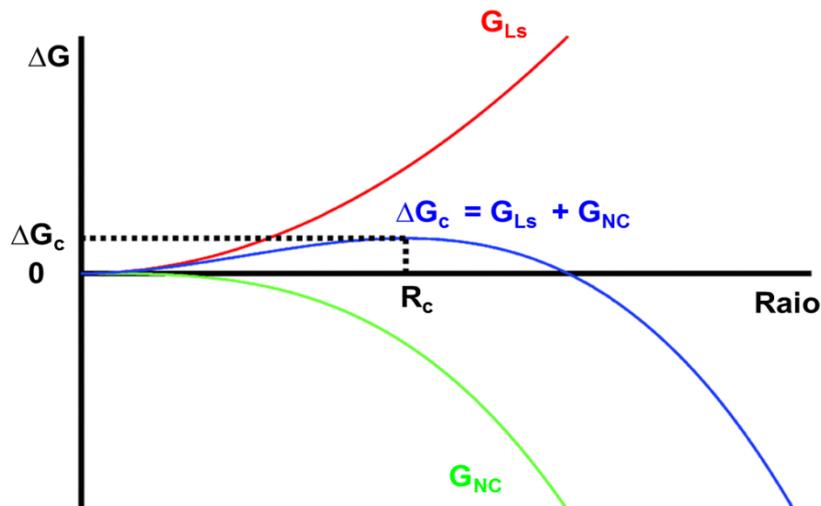
Figura 7 - Esquema ilustrativo de uma matriz.



Fonte: Adaptação de Referência [FARIA, 2000].

A figura 8 mostra a evolução da energia livre na formação de um precipitado esférico de raio R . Com tal característica essa energia depende do tamanho do embrião formado e da sua área de interface com a fase da matriz, promovendo a estabilidade ou não desse embrião no interior da matriz. Dessa maneira não possuem estabilidade os embriões formados com raios menores que o raio crítico (R_c), sendo então redissolvidos, enquanto que os embriões que apresentam tamanho maior que o raio crítico dispõem de estabilidade para formar desse modo os núcleos, que tendem a crescer e originar os NCs no interior da matriz vítrea [GUTZOW; SCHMELXER, 2013].

Figura 8 - Variação da energia livre ΔG para a formação de um núcleo de raio R . As curvas mostram diferentes valores do tamanho do raio das partículas.



Fonte: Adaptação de Referência [GEBAUER et al., 2014].

O crescimento dos NCs pode ser descrito por modelos gerais baseados no tipo de interface líquido-cristal. Dentre estes modelos podemos citar os estágios de crescimento normal e o crescimento competitivo. No modelo de crescimento normal, os núcleos que atingem o R_c aumentam de tamanho e os núcleos menores que o R_c são redissolvidos na matriz. O estágio denominado de crescimento competitivo ou coalescência, começa no momento em que o grau de supersaturação da matriz diminui consideravelmente, ou seja, é quando quase todo o material precursor já está incorporado a um núcleo. A partir daí, ocorre uma competição em que os NCs de tamanhos maiores, crescem a partir dos menores. Na prática, no processo de

crescimento real, estes diferentes estágios ocorrem simultaneamente, no entanto, para fins teóricos pode-se analisar cada estágio separadamente [ZARZYCKI, 1991].

2.3 SEMICONDUTORES

Materiais são classificados como condutor, isolante ou semicondutor dependendo de sua propriedade de condução elétrica. A diferença nestas três classes está na estrutura do nível de energia eletrônico [SHALÍMOVA, 1975]. Percebe-se a diferença entre metais e semicondutores, pela dependência da condutividade com a temperatura. No mesmo momento em que metais e semimetais mantêm a condutividade metálica em baixas temperaturas, semicondutores são convertidos em isolantes em temperaturas muito baixas [GRAHN, 1999]. Portanto, espera-se uma mudança das propriedades da resistividade de um tipo de material a outro, entendendo ter uma certa afinidade qualitativa entre os isolantes e os semicondutores [SHALÍMOVA, 1975]. Neste seguimento, semicondutores e isolantes é uma classe de materiais divergente de metais e semimetais. Enfim, a classificação indicada está fundamentalmente referente à presença de um espaço vazio conhecido como gap, entre estados ocupados e desocupados de elétrons. Na tabela 1 os materiais estão classificados de acordo com a condutividade [GRAHN, 1999].

Tabela 1 - Condutividades típicas ($\sigma = l/(RA)$), onde R é a resistência, A é a área da seção transversal e l é o comprimento do condutor) de metais, semimetais, semicondutores, e isolantes à temperatura ambiente.

Tipo de Sólido	σ (cm ⁻¹)	Exemplo
Metal	10 ⁵ -10 ¹⁰	Au, Cu, Pb, Ag
Semimetal	10 ² -10 ⁵	Grafite (C), HgTe
Semicondutor	10 ⁻⁹ -10 ²	Si, Ge, GaAs, ZnTe, PbS, Bi ₂ S ₃
Isolante	< 10 ⁻⁹	Quartzo (SiO ₂), CaF ₂

Fonte: Adaptação de Referência [GRAHN, 1999].

O que define o quanto é acessível uma corrente de elétrons passar através de um material está na separação de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) para os elétrons denominada região de banda proibida (“gap” de energia). Nos metais estas bandas se encontram sobrepostas exibindo grandes quantidades de elétrons livres que são capazes de se movimentar ao longo da região. Um afastamento superior das bandas em relação aos metais ocorre para os semicondutores e isolantes. Porém, nos semicondutores o “gap” de energia entre estas duas bandas não é amplo quanto o dos isolantes. É de fato que na temperatura ambiente em diversos semicondutores a energia térmica no material é hábil para que um elétron deixe a BV e oriente-se para a BC, propiciando que alguns elétrons sentem-se livres para conduzir corrente. Contudo, não é nítida a extensão da energia do gap que circunscreve a distinção de materiais semicondutores de isolantes. Entretanto, um isolante, à temperatura ambiente, pode converter-se em um semicondutor em altas temperaturas. Assim, materiais de gap extenso tem sido pesquisados para a fabricação de dispositivos eletrônicos, que processam em altas temperaturas [GRAHN, 1999]. Adicionalmente tem como definir semicondutores apoiando na concentração de carga livre à temperatura ambiente, que conjuntamente se faz alusiva a energia de gap. À medida que metais e semimetals possuem uma alta densidade de carga, semicondutores apresentam à em pequena quantidade, conseqüentemente, esta pode ser conceituada como desazada para os isolantes. Um semicondutor é um sólido que exhibe uma energia de gap finita abaixo de 4 eV, que resulta em ponderada parcela de densidades de carga e condutividade, à temperatura ambiente. Na Tabela 2 os materiais estão classificados de acordo com a energia do gap E_g e a densidade de carga ρ .

Tabela 2 - Classificação dos sólidos de acordo com sua energia de gap E_g e densidade de estado ρ , à temperatura ambiente

Tipo de Sólido	E_g (eV)	ρ (cm ⁻³)
Metal	Não há energia de gap	10^{22}
Semimetal	$E_g \leq 0$	10^{17} - 10^{21}
Semicondutor	$0,1 < E_g < 4$	$< 10^{17}$
Isolante	$E_g \geq 4$	$\ll 1$

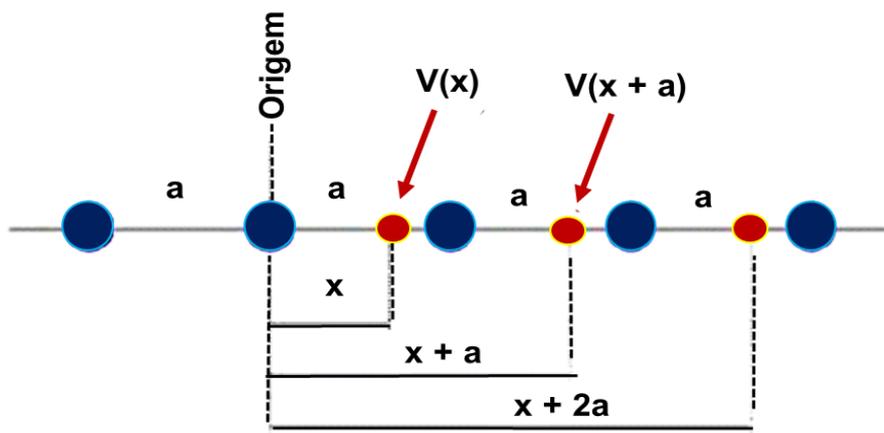
Fonte: Adaptação de Referência [GRAHN,1999].

2.4 MASSA EFETIVA

Devido ao elétron possuir carga negativa e movimentar-se entre os íons positivos que formam a rede cristalina, faz com que ele sinta a presença destes através da interação coulombiana. Esta por sua vez é denominada de potencial cristalino. No entanto, se só houvesse um único íon, a interação seria dada pela lei de Coulomb, proporcional ao produto das cargas e inversamente à distância. Mas o que se tem é um arranjo periódico de íons, cuja periodicidade se reflete no potencial cristalino, tornando-o uma função periódica da posição dos íons (ver figura 9) [OLIVEIRA, 2000]. O elétron em meio a este potencial periódico é acelerado em relação à rede por consequência da presença de um campo elétrico que faz com que a massa do elétron seja igual a uma massa efetiva. Tendo essa informação como resultado, retrata-se as cargas se deslocando no cristal ao derivar uma expressão para a massa, que será denominada de massa efetiva (m^*). Assim, a massa efetiva de uma partícula na rede cristalina é descrita como [KITTEL,2006]:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dK^2} \quad (1)$$

Figura 9 - Potencial periódico V em 1D. Ao se dirigir da posição x para $x + a$, um elétron identificará a mesma vizinhança, e portanto o mesmo potencial.



Fonte: Adaptação de Referência [OLIVEIRA, 2000].

Na definição de um elétron em uma banda, detalha-se um elétron livre, substituindo-se a sua massa real m por uma quantidade m^* , de forma a obter-se:

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m^*} . \quad (2)$$

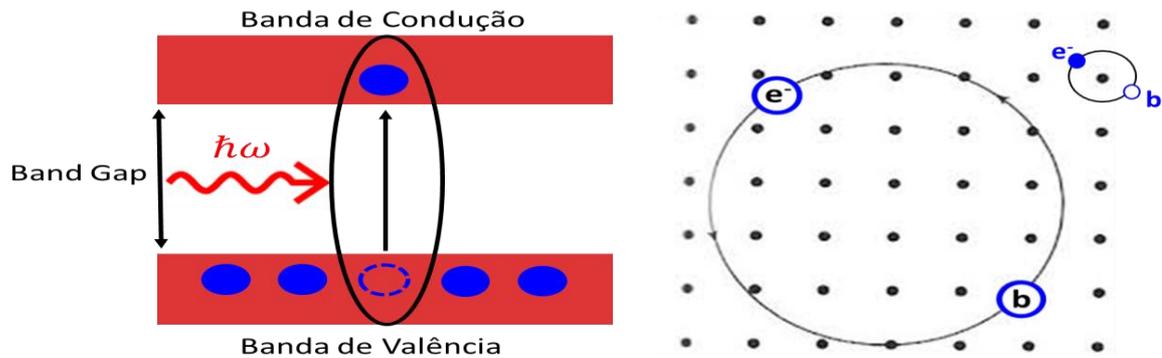
Isto é, a m^* é a massa do elétron ou buraco e as interações entre o elétron e os íons da rede. Nas equações 1 e 2 E é a energia do elétron livre, \hbar é a constante reduzida de Planck ($\hbar/2\pi$) e K é o vetor de onda medido a partir do limite da zona de Brillouin. Portanto, a massa efetiva é uma forma pertinente de descrever o movimento de cargas nos cristais, em especial por levar em consideração as diferentes bandas de energia, para as diferentes direções, uma vez esta ser dependente da energia [KITTEL,2006].

2.5 ÉXCITONS

Da mesma forma que um elétron mantém-se ligado a um próton, um elétron pode conserva-se ligado a um buraco por meio de uma atração eletrostática existente entre eles. Denomina-se éxciton o conjunto elétron-buraco, este por sua vez altera os espectros de absorção óptica, a baixas temperaturas, resultando em uma estrutura com energias abaixo do gap do material, onde se imaginava não haver absorção. No momento em que o material absorve um fóton, um elétron é estimulado da banda de valência para a banda de condução, padecendo um buraco na banda de valência. Portanto, sempre que um fóton de energia maior que o band gap é absorvido, ou seja, quando no processo temos o limiar $E_g = \hbar\omega$, onde E_g é a energia de gap, \hbar a constante reduzida de Planck e ω a frequência do fóton, um elétron livre e um buraco são criados. Enfim, mesmo sendo eletricamente neutros, os éxcitons são capazes de mover-se por intermédio de um cristal conduzindo energia de excitação. No modelo de Wannier, o éxciton é formado por este par elétron-buraco, em que a distância entre o elétron e o buraco é muito maior do que a constante de rede. No modelo de Frenkel o elétron se mantém nas proximidades do

buraco [KITTEL, 2006]. Na figura 10 temos a representação da formação de um éxciton.

Figura 10 – Representação a esquerda da formação de um éxciton, band gap, banda de condução e banda de valência; A direita temos o éxciton Wannier e Frenkel com o par elétron (e^-) – buraco (b).

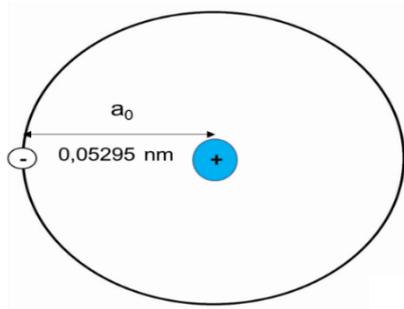


Fonte: Adaptação de Referência [KITTEL, 2006].

2.6 RAIOS DE BOHR DO ÉXCITON

O elétron no modelo de Bohr do átomo de hidrogênio, move no espaço livre a uma distância a_0 do núcleo conforme figura 11.

Figura 11 - Ilustração do modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio



Fonte: Adaptação de Referência [MENDES JÚNIOR, 2004].

De acordo com os postulados de Bohr e a Segunda lei de Newton, no momento em que o elétron dirige-se em circunstância de uma órbita em torno do buraco, pode-se então aderir o modelo de Bohr para o éxciton. Dessa forma temos um átomo hidrogenóide, proporcionado pela transcrição do par (elétron-buraco) na estrutura cristalina da rede semicondutora. Equivalente a um átomo de hidrogênio o

éxciton pode ser comparado ao estado eletrônico menos excitado de um sólido [WISE, 2000; FREITAS NETO, 2009]. A distância média entre os dois portadores, durante o movimento dos mesmos na rede cristalina, é denominada raio de Bohr do éxciton (a_{Bexc}) [FREITAS NETO, 2009]. No que diz respeito ao raio de Bohr resultante para os éxcitons em semicondutores, tem visto que este é bem maior do que o de um átomo de hidrogênio, em consequência de que, as massas efetivas dos portadores são menores que a de um elétron em repouso e a constante dielétrica relativa do meio onde se encontra o elétron e o buraco (ϵ_{∞}) ser apreciavelmente maior que 1 para um semicondutor [MENDES JÚNIOR, 2004]. Contudo, a classificação de um nanocristal semicondutor como ponto quântico depende exclusivamente da relação entre o seu tamanho e o seu raio de Bohr do éxciton, o qual é dado pela equação 3. Na equação 3, m_e^* é a massa efetiva do elétron e m_b^* é a massa efetiva do buraco. A Tabela 3 mostra o Raio de Bohr de alguns materiais.

$$a_{Bexc} = a_0 m_e \epsilon_{\infty} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*} \right) \quad (3)$$

Tabela 3 - Valores de Raios de Bohr do éxciton de alguns semicondutores.

Material	Raio de Bohr do Éxciton (nm)
CdS	3,1
CdSe	6
PbS	20
Bi ₂ S ₃	24
InAs	34
PbSe	46
InSb	54

Fonte: Adaptação de Referência [WISE, 2000].

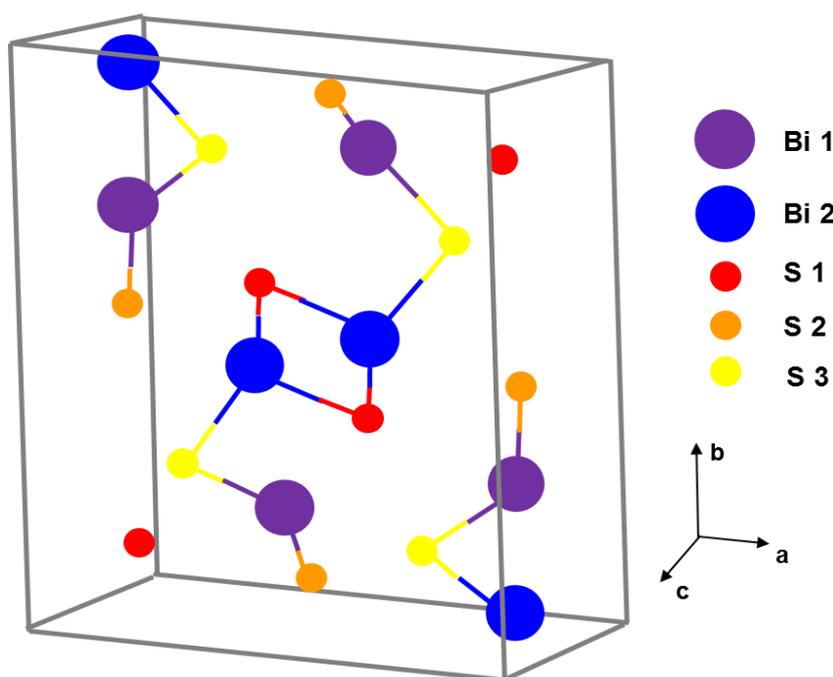
2.7 ESTRUTURA DE BANDAS – A ESTRUTURA CRISTALINA DO Bi₂S₃

O sulfeto de bismuto faz parte da família de compostos do tipo A₂^{VI}B₃^{VI} formados por calcogênios e metais (sendo A= Sb, Bi e B= S, Se, Te) que se destacam por suas propriedades semicondutoras (BLACK et al., 1957). A periodicidade estrutural característica de materiais cristalinos descreve a presença

de um potencial eletrônico periódico no sólido. A solução da equação de Schrodinger para potenciais periódicos leva a um desdobramento dos níveis de energia dando origem as bandas que são compostas por um grande número de níveis discretos (estados) com energias bem aproximadas entre si, ficando mais associada a um contínuo de energia [PAN et al., 2004]. Contudo, a síntese de um semiconductor irá depender do tipo da estrutura cristalina do mesmo e também de propriedades que o torna apto a uma aplicação específica. Nesta perspectiva, uma das propriedades dos semicondutores que define as prioridades de estudo é a energia da sua banda proibida (a separação de energia da banda de valência (BV) à banda de condução (BC)).

O sulfeto de bismuto (Bi_2S_3) é um semiconductor que apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica. Em particular, os parâmetro de rede da célula unitária a, b e c são respectivamente 11,129 Å; 11,269 Å e 3,9717 Å [LUNDEGAARD et al., 2005]. A sua estrutura em condições ambiente foi determinada por Kupcik e Vesela Novakova [KUPCIK; NOVAKOVA, 1970] e refinado por Kyono e Kimata [KYONO; KIMATA, 2004]. O Bi_2S_3 possui uma estrutura cristalina altamente anisotrópica que consiste em 4 moléculas por célula unitária. Cada molécula contém dois átomos de bismuto e 3 átomos de enxofre que somam 20 átomos por célula unitária [BRADY et al., 2002], definindo a estrutura do cristal conforme indicado na figura 12.

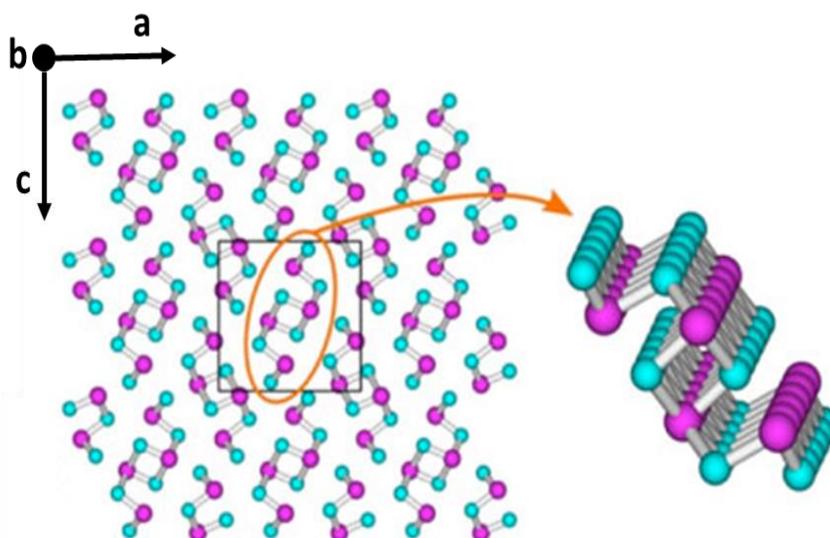
Figura 12 - A célula unitária da estrutura cristalina ortorrômbica do Bi_2S_3 contendo 20 átomos.



Fonte: Adaptação de Referência [TARACHAND et al., 2016].

Esta estrutura pode ser considerada como sendo constituída por camadas superpostas ou planos de composição estequiométrica perpendiculares à direção (001). A ligação entre estas camadas é consideravelmente mais fraca do que dentro das camadas [KUPCIK; NOVAKOVA, 1970]. Isto sugere que a clivagem terá lugar em planos (010) e o crescimento de cristais no sentido (001) (ver figura 13) [BERRY, 1940]. Por conseguinte, uma peculiaridade do sulfeto de bismuto são as forças que caracterizam a estrutura do cristal. Assim sendo, a estabilidade é descrita por ligações covalentes e iônicas (2-3 eV) entre o bismuto e os átomos de enxofre que o compõem. Por outro lado, a interação é principalmente devido a forças de Van der Waals (0,2 eV) [CARACAS; GONZE, 2005].

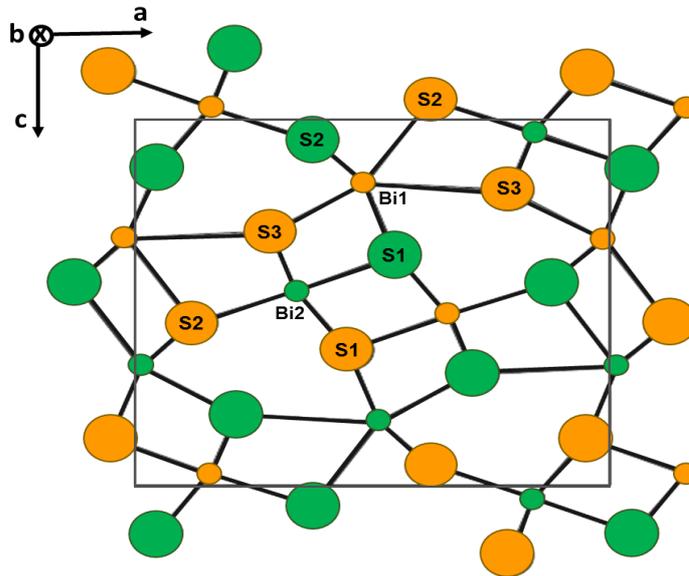
Figura 13 - Estrutura cristalina do Bi_2S_3 (átomos de S em esferas azul e átomos de Bi em esferas roxa).



Fonte: Adaptação de Referência [CALZIA, 2015].

A estrutura cristalina do Bi_2S_3 abrange sítios catiônicos distintos, correspondente aos átomos de bismuto que são coordenados por sete átomos de enxofre ao longo do eixo **b** do poliedro, havendo pequenas diferenças na distribuição dos comprimentos de ligação para os dois sítios, à pressão atmosférica, conforme figura 14 [OLSEN et al., 2010].

Figura 14 - Estrutura cristalina do Bi_2S_3 a pressão atmosférica. Os círculos verde representam átomos sobre o plano do espelho ($y = 0,25$) e os círculos laranja representam átomos sobre o plano do espelho ($y = 0,75$).



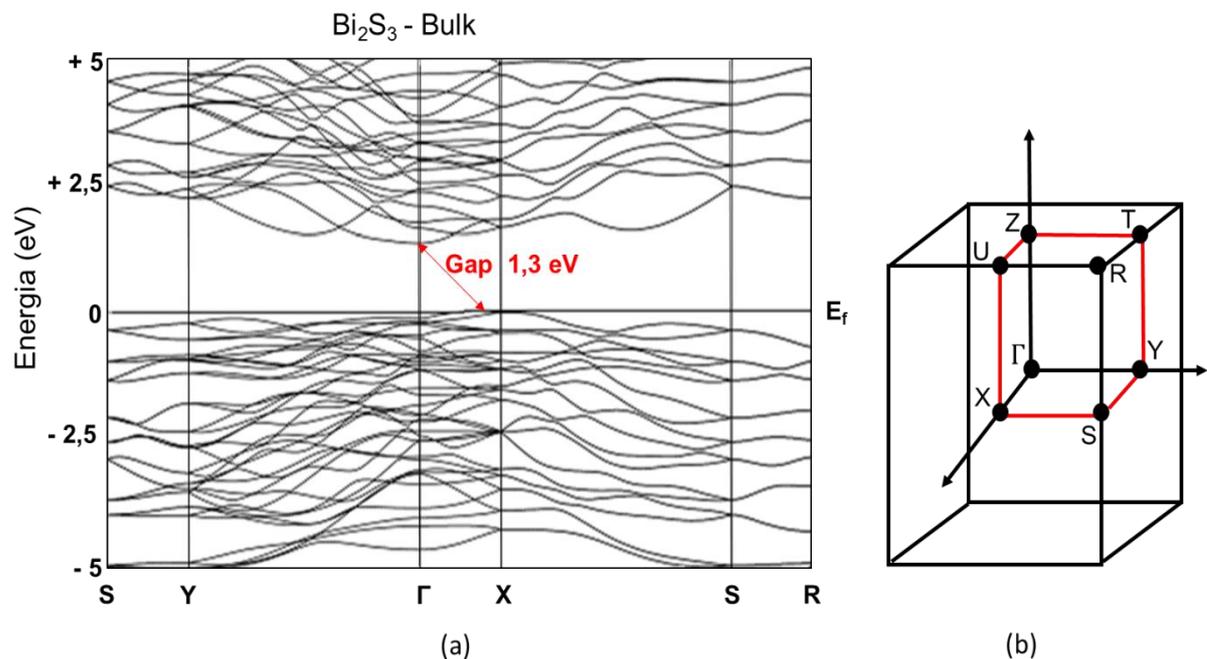
Fonte: Adaptação de Referência [OLSEN et al.,2010].

A figura 15 representa a estrutura de bandas do Bi_2S_3 na sua forma bulk. As estruturas de banda eletrônica foram calculadas ao longo das linhas especiais que ligam os pontos de alta simetria S ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$), Y ($0, \frac{1}{2}, 0$), Γ ($0,0,0$), X ($\frac{1}{2}, 0, 0$), S ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$), R ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). O gap indireto de 1,3 eV encontra-se entre o topo da BV posicionado próximo ao ponto X entre o ponto Γ e X e o fundo da banda de condução localizado no ponto Γ da zona de Brillouin [KOC et al., 2014]. Sendo assim, a transição indireta envolve um fóton e um fônon e o limiar de energia do processo é dado por $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$, sendo E_g a energia de gap, \hbar a constante reduzida de Planck, ω a frequência do fóton e Ω a frequência de um fônon.

A massa efetiva média do elétron e buraco no Bi_2S_3 é respectivamente $0,246m_e$ e $0,435m_e$ e representa um tipo de material de alta mobilidade eletrônica. No que diz respeito à mobilidade dos elétrons, a massa efetiva de elétrons mostra uma anisotropia típica, sendo que ao longo do eixo y é $0,490m_e$, mas ao longo das direções x e z é $0,132m_e$. Estes dados confirmam uma maior mobilidade e um maior acoplamento eletrônico ao longo dos eixos (x, y e z) nas faixas da estrutura cristalina [CALZIA, 2015; GUO et al., 2013]. Em complemento, a BV mais ocupada é essencialmente dominada pelos estados 3p do S. Os estados 6p de átomos Bi também contribuem para as bandas de valência, mas os valores das densidades

desses estados são pequenos em comparação com os estados 3p do S. A BC desocupada acima do nível de energia de Fermi (E_f) são dominadas por Bi 6p. Os estados 3p dos átomos S também contribuem para as bandas de condução, mas os valores de densidades desses estados são pequenos em comparação com os estados 6p do Bi [KOC et al., 2014].

Figura 15 – (a) estrutura de banda do Bi_2S_3 na forma bulk. O zero da escala de energia corresponde ao topo da banda de valência. (b) direções de alta simetria para um cristal ortorrômbico.



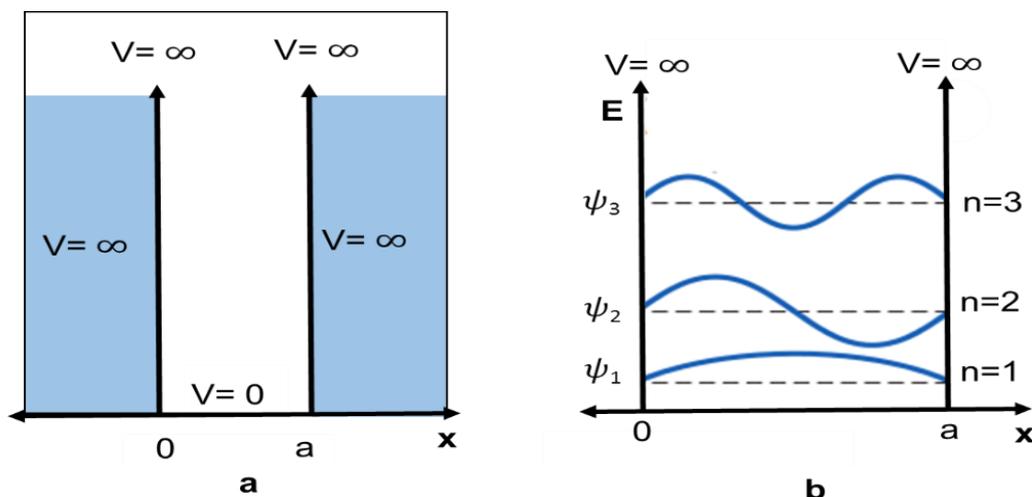
Fonte: Adaptação de Referência [(a) KOC et al., 2014; (b) CALZIA, 2015].

2.8 CONFINAMENTO QUÂNTICO

Quando as dimensões de um sistema são comparáveis ao comprimento de onda de de Broglie λ_B , o movimento de portadores torna-se quantizado, implicando em mudanças no espectro energético e nas propriedades dinâmicas de elétrons e buracos no sistema. O confinamento leva como consequência a quantização da energia, sendo esta, uma característica de grande relevância aplicada à tecnologia de semicondutores, por meio de dimensões menores em vários tipos de densidade de estados adequados a elétrons e buracos. Quando o tamanho da estrutura cristalina é convertida na direção da escala nanométrica, em uma das direções (x, y ou z) e sendo essa contida por um segundo material que age como uma barreira de potencial, neste caso, em tal direção, vem a ser limitada a liberdade de movimento

dos portadores. A dependência do confinamento quântico com o tamanho pode ser comprovado, utilizando-se de um sistema bem trivial, denominado de poço de potencial unidimensional. Deste modo, levando em conta o movimento de uma partícula em uma região situada entre $x = 0$ e $x = a$, de modo análogo a uma molécula em uma caixa ou um elétron em um metal, a possibilidade da energia do elétron ser pequena comparada à barreira de potencial, propicia o elétron a se movimentar livremente através do metal. Este cenário físico pode ser então representado por um poço de potencial retangular de altura infinita como mostrado na Figura 16, de forma que $V(x) = 0$ para $0 < x < a$, onde a partícula move-se livremente nesta região, fora da qual a energia potencial torna-se infinita. Portanto, a partícula não poderá situar-se à esquerda de $x = 0$ e à direita de $x = a$, para qualquer valor de energia (E), devido às funções de onda serem nulas nessas regiões [SILVA, A., 2015].

Figura 16 – (a) Esquema do potencial para a caixa unidimensional e (b) níveis de energia da partícula em uma caixa unidimensional.



Fonte: Adaptação de Referência [GRIFFITHS, 2004].

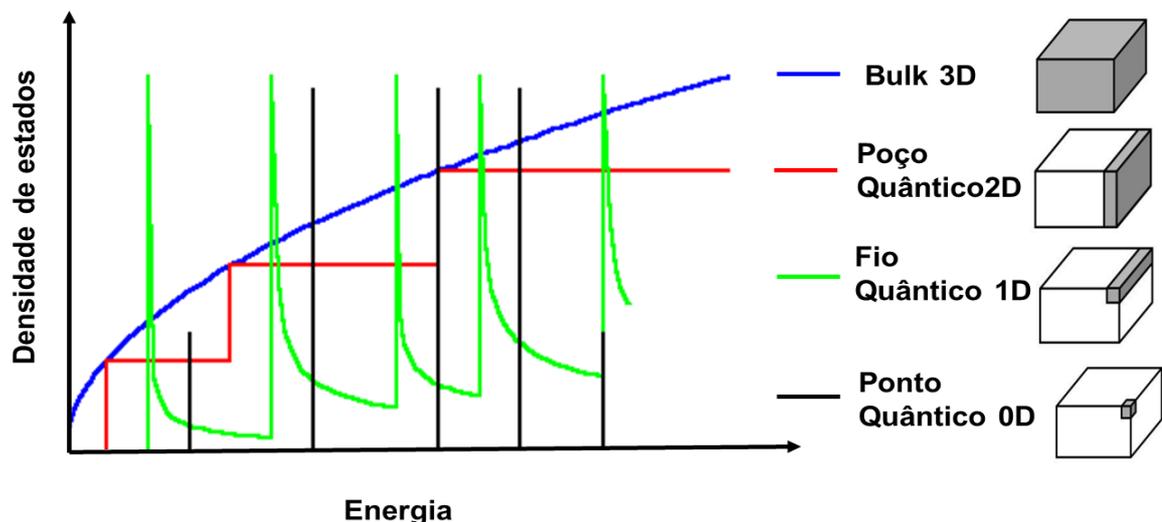
A dependência da energia com a largura do poço, ou seja, o diâmetro, na análise do ponto quântico é encontrada resolvendo a equação de Schrödinger, para o poço de potencial infinito, obtendo a diferença de energia ΔE entre dois estados de energia consecutivos, ou seja, n e $n + 1$ de acordo com a equação 4:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (2n + 1). \quad (4)$$

Na equação 4, \hbar é a constante reduzida de Planck, m é a massa do elétron e n é o nível de energia. Contudo, é possível verificar um aumento do confinamento a partir da equação 4, ao observar o momento em que à medida da largura (a) do poço diminui e a diferença entre os níveis de energia aumenta, fazendo-se mais difícil a transição de um nível para outro. Esse fenômeno também ocorre para um ponto quântico (PQ), conduzindo ao fato de que, à medida que o raio diminui, a diferença entre os níveis de energia aumenta, estabelecendo um maior confinamento do elétron.

A densidade de estados de portadores modifica-se de uma maneira contínua, em um semiconductor bulk. Quando se adiciona barreiras de potenciais com o objetivo de quantificar ou quantizar os movimentos de portadores, processa-se uma “discretização” na densidade de estados que define então as energias permitidas. Assim, este fenômeno se sucedendo em duas ou em três dimensões, passar-se-á atingir os sistemas unidimensionais (fios quânticos) e zero-dimensionais (PQs) [SILVA, R., 2008]. Por conseguinte, a figura 17 revela os tipos de confinamentos em conformidade com as distintas e factíveis “discretizações”.

Figura 17 - Representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de estados que portadores podem apresentar em 3D, 2D, 1D e 0D.



Fonte: Adaptação de Referência [GAPONENKO, 1998; <https://commons.wikimedia.org>].

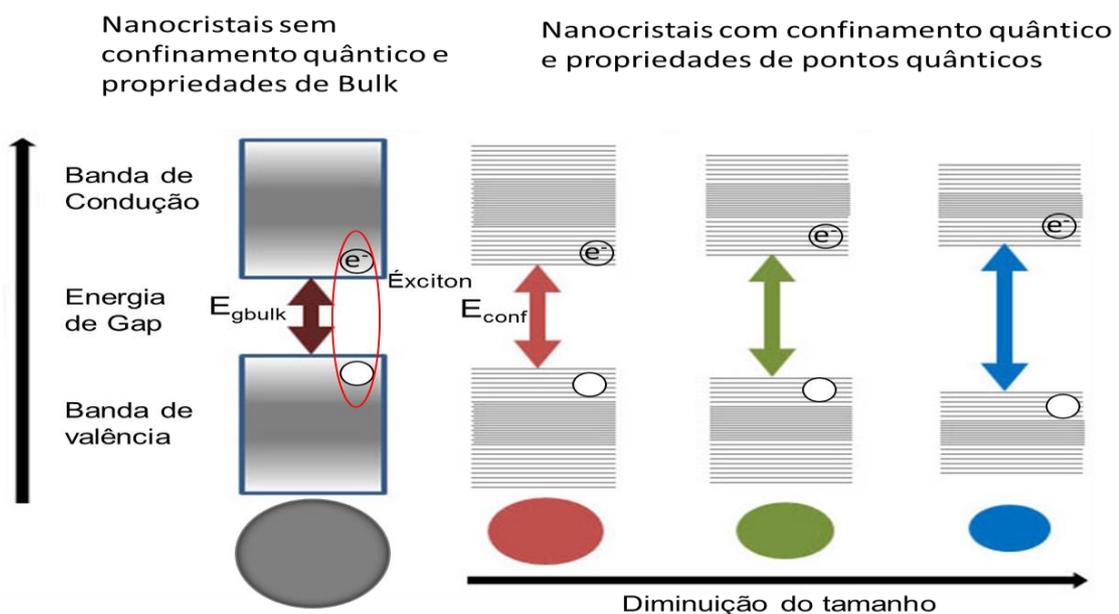
Considera-se um ponto quântico o nanocristal (NC) esférico de raio R que apresenta $a_s \ll R \approx a_{Bexc}$, no qual a_s é o parâmetro de rede do semiconductor e a_{Bexc} é o raio de Bohr do éxciton [SILVA, A., 2015]. Logo cada material, apresenta uma determinada massa efetiva (m^*) e um raio de Bohr. Em complemento a partir de um

determinado raio médio maior que a_{Bexc} , os níveis de energia estando cada vez mais próximos uns dos outros, geram bandas em NCs com propriedades de bulk. Por ora, em PQs os níveis de energia são discretizados. A Figura 18 mostra uma representação esquemática de NCs que apresentam propriedades de confinamento quântico (PQs) e de bulk, bem como a variação da energia do éxciton com o tamanho do NC. A equação 5 descreve a energia de confinamento quântico para os portadores de carga (elétron, buraco ou éxcitons):

$$E_{conf} = E_{gbulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu_{eb} R^2} \quad (5)$$

Na equação 5 E_{gbulk} é a energia de gap do sólido bulk, \hbar é a constante reduzida de planck, μ_{eb} é massa efetiva reduzida de elétrons e buracos e R é o raio do NC [Smart; Moore, 2005]. Constata-se, na Figura 18 e pela equação 5, que o efeito do confinamento quântico de elétrons e buracos faz com que a energia da transição entre os seus estados confinados seja maior do que a energia do gap do semiconductor com propriedades de “bulk”, mudando assim as suas propriedades físicas.

Figura 18 - Variação da energia do éxciton em função do tamanho para nanocristais com propriedades de confinamento quântico e de bulk.



Fonte: Adaptação de Referência [Smart; Moore, 2005].

O primeiro modelo de confinamento quântico tridimensional foi apresentado por Efros e Efros, onde se adotou um modelo de bandas parabólicas com massas m_e e m_b correspondendo ao elétron e ao buraco respectivamente, com uma simetria esférica para um PQ de raio R , utilizando a aproximação denominada função envelope [EFROS; EFROS, 1982]. Este modelo apresenta três tipos de confinamento quântico, que compara o raio de Bohr a_{Bexc} do material semiconductor bulk com o tamanho do PQ [YOFFE, 1993]. Dependendo da relação entre o raio R do nanocrystal e o raio de Bohr dos éxcitons (a_{Bexc}), três regimes de confinamento são definidos a seguir:

- a) Se $R \ll a_{Bexc}$, tem-se um regime de confinamento forte
- b) Se $R \approx a_{Bexc}$, tem-se um regime de confinamento intermediário
- c) Se $R \gg a_{Bexc}$, obtém-se o regime de confinamento fraco

Enfim, pode se dizer que os PQs, apresentam dimensões compatíveis ao a_{Bexc} , exibindo os portadores de carga (pares elétrons-buracos) em um estado forte de confinamento quântico de acordo com as três dimensões. Este fenômeno é denominado de confinamento quântico [MANSUR, 2010]. Assim sendo, o confinamento quântico dos pares de elétrons e buracos leva a um aumento da energia entre a banda de valência e a banda de condução (band gap) do material em função da diminuição do tamanho das partículas [WOGGON, 1996].

2.9 SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS

Os semicondutores magnéticos diluídos (SMD) fazem parte de uma classe de materiais da qual uma pequena fração de seus cátions é substituída por íons de metais de transição. Alguns exemplos de SMD são $Ga_{1-x}Mn_xAs$ [LIU; FURDYNA, 2006], $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [DANTAS et al., 2015], $Bi_{2-x}Mn_xTe_3$ [SILVA, R. et al., 2015], $Bi_{2-x}Mn_xS_3$ [SILVA, R. et al., 2014], $Pb_{1-x}Mn_xSe$ [SILVA, R. et al., 2013], $Pb_{1-x}Mn_xS$, [SILVA, R. et al., 2007] dentre outros, em que x representa a parcela de cátions magnéticos. Como se pode constatar, nestes materiais há uma interação de troca que permite o controle das propriedades ópticas, magnéticas e estruturais do SMD formado. Este princípio conduz a principal característica desta nova classe de compostos, trazendo até então a possibilidade de uma interação de troca entre o subsistema eletrônico hospedeiro e os elétrons dos níveis d ou f , parcialmente preenchidos, oriundos do átomo magnético, incorporado na estrutura do

semicondutor por um procedimento premeditado. Nesta ordem, por exemplo, a energia do gap, parâmetros de rede e massa efetiva, são algumas propriedades intrínsecas que podem diversificar de modo controlado, em função da composição x [JAIN, 1991]. Enfim, este contexto orienta-se para uma grande variedade de dispositivos, que podem ser produzidos a partir desses materiais SMD, através da investigação de suas propriedades.

2.10 ORIGEM DO MAGNETISMO EM SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS

Os Semicondutores magnéticos diluídos (SMD) possuem quatro importantes propriedades que são determinantes para a compreensão dos mesmos [SOUTO, 2006]. Tais propriedades incluem:

- a) A interação de troca $sp-d$ que envolve os elétrons dos orbitais d dos metais de transição (MT) e os elétrons dos orbitais sp da banda de condução ou buracos dos orbitais sp da banda de valência do semicondutor.
- b) A interação de troca MT-MT ou de elétrons nos orbitais $d-d$ que ocorre entre os íons vizinhos mais próximos do MT.
- c) O tipo de configuração do íon MT introduzido nos SMD. Por exemplo, a configuração eletrônica do íon Co para o SMD é $3d^74s^2$.
- d) As concentrações dos íons magnéticos, que influenciam diretamente as Temperaturas de Curie e parâmetros da rede cristalina dos SMD, o que afeta diretamente seu comportamento magnético.

Quando íons MT (por exemplo Co^{+2}) magnéticos são incorporados em semicondutores V-VI (por exemplo, Bi_2S_3), surge uma forte interação entre os elétrons d dos íons magnéticos e os estados s ou p da banda de condução (BC) ou da banda de valência (BV) conhecida como interação de troca $sp-d$. Desse modo, o Hamiltoniano para um éxciton em um semicondutor dopado (SMD) sob a ação de um campo magnético externo é dado por [BEAULAC et al., 2010; SOUTO, 2006]:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int} + \mathcal{H}_{sp-d} + \mathcal{H}_{d-d} . \quad (6)$$

Neste Hamiltoniano, \mathcal{H}_0 , descreve as energias cinéticas e potencial do éxciton em um cristal perfeito, \mathcal{H}_{int} , descreve a interação intrínseca do éxciton com o campo magnético externo, \mathcal{H}_{sp-d} , descreve as interações de troca (sp-d) magnética entre (elétrons (e) e buracos (b)) e os dopantes magnéticos, e \mathcal{H}_{d-d} , refere-se à interação entre os íons MT vizinhos, que interagem através da chamada interação de dupla troca d-d.

O termo, \mathcal{H}_{int} , não dependente da concentração de dopante magnético, dessa forma e constatado em semicondutores dopados, este contribui intrinsecamente para o desdobramento Zeeman total. Em primeira aproximação, esse termo dá origem ao desdobramento Zeeman linear dos níveis de spin descrito pela seguinte expressão [BEAULAC et al., 2010]:

$$\mathcal{H}_{int} = g_e \mu_B \vec{\sigma}_e \cdot \vec{H} + g_b \mu_B \vec{\sigma}_b \cdot \vec{H}. \quad (7)$$

Nesta equação μ_B é a constante magneton de Bohr, $g_{e;b}$ é o fator g de Landé, $\vec{\sigma}_{e;b}$ é o operador spin, ambos para o elétron ou buraco e \vec{H} é o campo magnético externo.

O termo \mathcal{H}_{sp-d} expresso pelo Hamiltoniano de Heisenberg depende da concentração de dopantes magnéticos por [BEAULAC et al., 2010; FURDYNA, 1998; KACMAN, 2001]:

$$\mathcal{H}_{sp-d} = \sum_{e;b} J_{sp-d}(r - R_{e;b}) \vec{S}_{e;b} \cdot \vec{\sigma}_{e;b}. \quad (8)$$

A expressão J_{sp-d} é a constante de acoplamento de troca de Heisenberg, $\vec{\sigma}_{e;b}$ é o spin do portador (elétron ou buraco) em uma posição r da rede, e $\vec{S}_{e;b}$ é o spin do dopante magnético localizado na posição $R_{e;b}$. A soma nessa expressão é feita em todos os sítios dos dopantes. O termo \mathcal{H}_{sp-d} não possui a simetria inteira da rede do semicondutor, mas ao utilizar uma aproximação de campo médio, uma simples expressão para contribuição da troca portador dopante ao desdobramento Zeeman é então obtida. Portanto, o desdobramento Zeeman excitônico total (intrínseco + sp-d) é dado por [BEAULAC et al., 2010]:

$$\Delta E_{Zeeman} = \Delta E_{int} + \Delta E_{sp-d} = g_{exc}\mu_B H + x\langle S_z \rangle N_0(\alpha - \beta). \quad (9)$$

Nesta expressão g_{exc} é o valor de g excitônico, x é a fração molar do cátion dopante, $\langle S_z \rangle$ é a projeção média do spin do dopante ao longo da direção do campo magnético H , N_0 é a densidade de cátions da rede, α e β são as constantes de acoplamento de troca do par dopante portador para o elétron da BC e para o buraco da BV, respectivamente.

No limite de campo magnético externo igual à zero ($H = 0$), as orientações de spin aleatórias de um conjunto de cátions dopantes MT (por exemplo, Mn^{2+} ou Co^{2+}) suprime por completo o termo da equação 9, $\Delta E_{sp-d} = 0$. De modo divergente, quando os spins dos cátions dopantes estão alinhados por um campo magnético externo, suas energias de troca se totalizam instrutivamente, sucedendo-se em um desdobramento Zeeman conexo a fração molar x do cátion dopante ($\Delta E_{sp-d} \neq 0$), que pode ser muito maior que o termo intrínseco $\mathcal{H}_{int} = g_{exc}\mu_B H$. Conseqüentemente, ΔE_{Zeeman} fica dependente do valor esperado de spin ($\langle S_z \rangle$) dos cátions dopantes ao longo da direção do campo magnético \vec{H} aplicado [BEAULAC et al., 2010]. Portanto, a intensidade dessas interações contribui para o comportamento magnético dos SMD, tais como: ferromagnetismo, antiferromagnetismo e paramagnetismo [FURDYNA, 1988 e OHNO, 1998].

A configuração eletrônica de íons MT como por exemplo o íon Co^{+2} , incorporados em semicondutores magnéticos diluídos, é dado como: $A - (3d^7)$ ou $A_0 - [3d^7 + b \text{ (buracos)}]$, onde A é a carga negativa e A_0 representa a carga neutra central. Estudos comprovam que existem três configurações de centros de Co, quando este está integrado em materiais semicondutores. Em primeiro tem-se o cobalto no estado Co^{3+} , com configuração eletrônica $3d^6$ e spin no estado fundamental $S = 2$, sendo levado em consideração o centro aceitador neutro A_0 ($3d^6$). O segundo tipo de centro acontece quando o cobalto aprisiona um elétron e fica no estado Co^{+2} , ligado fortemente à camada d , apresentando uma configuração eletrônica $3d^7$ com $S = 3/2$, denotada por $A - (3d^7)$. Esta segunda configuração de centro Co, torna-se negativamente carregada, convertendo-se apta a atrair e ligar-se a um buraco fracamente, constituindo um terceiro centro, definido por $A_0 - (3d^7 + b)$ [SAPEGA et al., 2002].

2.11 TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

Na tabela periódica temos elementos que são descritos pelo conjunto d, ou seja os grupos 3 ao 12, que possuem configuração eletrônica fundamental com camadas nd, onde n é o número quântico principal. Este é portanto igual a 3 para metais ou elementos de transição (MT) do grupo do cobalto, 4 para o grupo do ródio e 5 para o grupo do irídio. Os MT são os elementos capazes de formar cátions devido os seus átomos possuírem um subnível d incompleto [HENDERSON; BARTRAM, 2000].

Nos MT, a repulsão entre os elétrons nos orbitais s é menor que nos orbitais d. Isso faz com que cada elemento nestes, tenha energia maior que os orbitais s na determinação seguinte, ou seja, os orbitais 3d terão energia maior que os 4s. A maior parte dos MT configura-se íons com carga variável seguindo distintos estados de oxidação, do qual formam compostos de coordenação com diferentes índices de coordenação, sendo frequente que os complexos originados apresentem cores e paramagnetismo. Na tabela 4, encontra-se a configuração eletrônica dos MT e seus distintos estados de oxidação com suas correspondentes cores geradas em vidros silicatos [VARSHNEYA, 1994].

Tabela 4 - Configuração eletrônica dos metais de transição e seus distintos estados de oxidação com suas correspondentes cores geradas em vidros silicatos.

Configuração	Íon(cor)
d ⁰	Ti ⁴⁺ (incolor), V ⁵⁺ , Cr ⁶⁺ (Amarelo claro para incolor)
d ¹	Ti ³⁺ (Violeta-roxo), V ⁴⁺ (Azul), Mn ⁶⁺ (Incolor)
d ²	V ³⁺ (Amarelo-verde)
d ³	Cr ³⁺ (Verde)
d ⁴	Cr ²⁺ (Azul claro), Mn ³⁺ (Roxo)
d ⁵	Mn ²⁺ (Luz amarela), Fe ³⁺ (Amarelo claro)
d ⁶	Fe ²⁺ (Azul-verde), Co ³⁺ (Amarelo claro)
d ⁷	Co ²⁺ (Azul)
d ⁸	Ni ²⁺ (Marrom-roxo)
d ⁹	Cu ²⁺ (Azul-verde)
d ¹⁰	Cu ⁺ (Incolor)

Fonte: Referência [VARSHNEYA, 1994].

No momento em que são incorporados em uma matriz hospedeira, os íons dos MT são circundados na vizinhança dos ânions mais adjuntos, arranjados por quatro ou seis íons de carga negativa, denominados de ligantes. Estes ligantes possuem cargas pontuais que geram um potencial eletrostático, pelo qual é sentido pelo íon magnético. Esse potencial eletrostático é designado campo cristalino, sendo responsável pelo desdobramento dos níveis de energia do íon livre, quando o mesmo é imerso em uma rede cristalina. Em cristais iônicos o tipo, a quantidade e o arranjo dos mesmos faz com que os íons tendem a adquirir propriedades particulares. Com base no arranjo evidenciamos no complexo um íon de MT com carga positiva em uma posição central, e prontamente conectado ao cátion estão os íons de carga negativa, estabelecidos nos vértices de um poliedro. Determinados íons de carga negativa são nominados de ligantes e o íon central é denominado de íon dopante (ou íon magnético). As características do cátion central, dos íons ligantes e as distâncias entre os ligantes e o íon dopante estabelece a intensidade do campo cristalino. Portanto, a teoria do campo cristalino (TCC) descreve o desempenho dos íons em cristais, como um fenômeno que pode ser explicado por intermédio do papel dos íons de MT com camada d incompleta em cristais [MARFUNIN, 1979; SHRIVER; ATKINS, 2008].

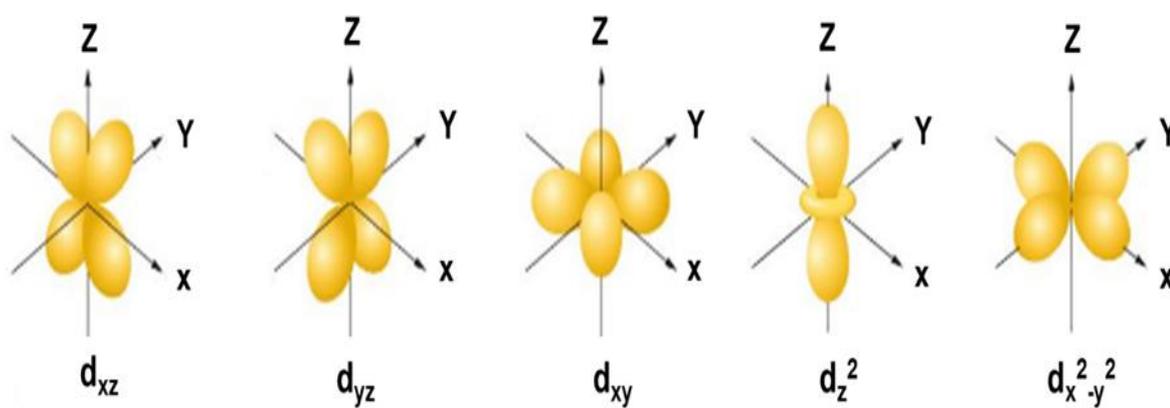
A TCC mostra de forma simples uma abordagem a formação de compostos de coordenação, explorando os efeitos causados pelos ligantes sobre os orbitais d do átomo central. Tais efeitos são excepcionalmente relevantes para entender as propriedades espectroscópicas, magnéticas e termoquímicas de compostos com configuração eletrônica d^n ($n = 1, 2, \dots, 10$). Contudo, essa teoria infere primordialmente, que a natureza da interação metal-ligante é exclusivamente eletrostática [HOUSECROFT, 2013]. Em vista disso, as espécies ligantes são compreendidas como cargas pontuais negativas que interagem com elétrons dos orbitais d do elemento central, proporcionando o desdobramento desses em novos grupos de orbitais, com distintas energias [SHRIVER; ATKINS, 2008].

2.11.1 Efeitos do campo cristalino

A mecânica quântica descreve a existência de cinco orbitais d denominados de (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}), conforme exibidos na Figura 19. Estes pertencem a estados estacionários da função de onda de um elétron, dados pela equação de

Schrödinger, (ORCHIN et al., 2005). Assim, em átomos ou íons isolados, esses cinco orbitais d com o número quântico orbital $l = 2$ e com $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$ são degenerados, quer dizer, apresentam a mesma energia. No entanto, as energias dos mencionados orbitais tornam-se diferentes a partir do momento em que os átomos ou íons coordenam com os ligantes. Desse modo, em compostos formados por estas combinações, há a origem dos campos cristalinos, que são determinados a partir da diferença de energia dos orbitais d.

Figura 19 - Orbitais atômicos d



Fonte: Adaptação de Referência [KELTER, 2008].

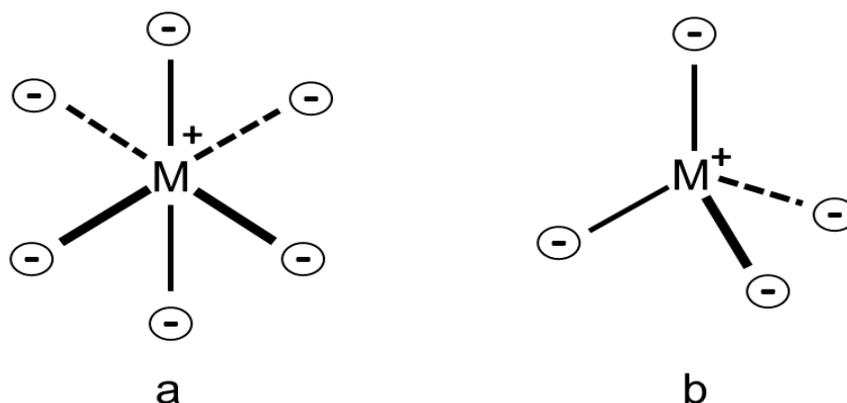
No momento em que os orbitais atômicos do íon magnético central percebe a existência da carga dos ligantes, ocorre o desdobramento desses em novos grupos de orbitais, com distintas energias. Deste modo, os cinco orbitais d (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}) de mesma energia, desdobram-se em dois grupos: um triplamente degenerado denominados de orbitais do tipo t e outro duplamente degenerado denominados de orbitais do tipo e. Tais orbitais recebem um índice que é composto pelos algarismos 1 ou 2 e das letras g ou u. Os orbitais indicados como 1 ou 2 são respectivamente simétricos ou antissimétricos em relação a uma rotação de 180° perpendicular ao eixo de rotação principal. Logo, a letra g denota que a função de onda dos elétrons é par e u se a função é ímpar. Denota a paridade de um orbital se o sistema possuir um centro de inversão [FARIAS, 2009].

Os números de coordenação de maior importância responsáveis pela maioria plena dos compostos de coordenação são 4 e 6. Assim, o número de coordenação igual a 4 correspondem à geometria tetraédrica (T_d) e quadrática plana e o número

de coordenação igual a 6 diz respeito à geometria octaédrica (O_h) [FARIAS, 2009; HOUSECROFT, 2013].

O arranjo de seis íons ordenados conforme a figura 20(a) apresenta simetria O_h . Consequentemente, o íon localizado na posição central envolve um sítio desta simetria. Nesta configuração, cada uma das seis cargas com magnitude $-Ze$, localizam-se distribuídas nos vértices de um octaedro. De acordo com a figura 20(b), quatro ligantes formam o arranjo estrutural do qual o campo cristalino originado por essa configuração possui simetria T_d . Neste arranjo, o campo cristalino é concebido por quatro cargas de magnitude $-Ze$ localizadas nos vértices de um tetraedro, com o íon magnético identificado no centro do mesmo.

Figura 20 - Coordenação dos cátions dos metais de transição (a) Coordenação octaédrica e (b) Coordenação tetraédrica.



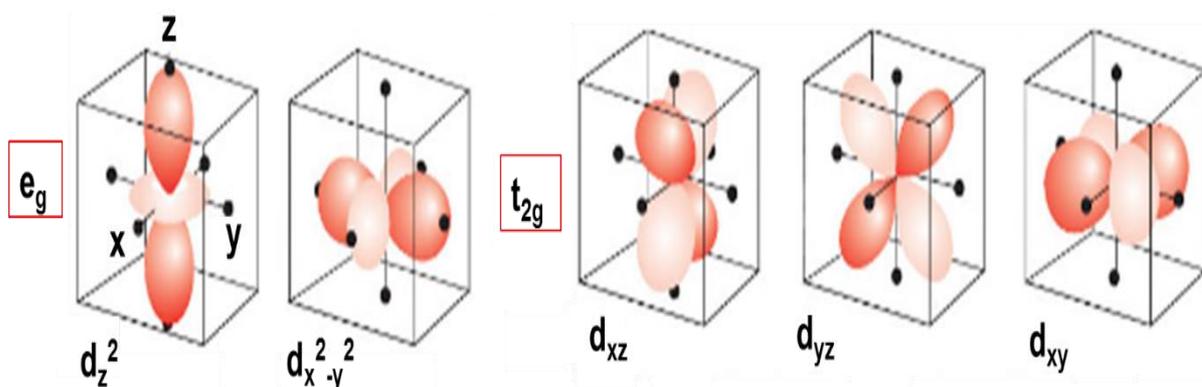
Fonte: Referência [CHANG, 2010].

Nos compostos de coordenação, caso os ligantes constituírem um campo cristalino esférico ao redor do átomo central, as energias de todos os orbitais seria aumentadas igualmente. No entanto, conforme os ligantes preenchem somente algumas posições em torno desse átomo, o campo produzido agiria sobre alguns orbitais mais intensamente do que outros [SHRIVER; ATKINS, 2008].

No caso da simetria O_h , os ligantes exercem interação mais forte com os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , uma vez que estes possuem maior densidade sobre os eixos cartesianos, e menos acentuada com os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , que ficam entre esses eixos. A figura 21 mostra a orientação dos cinco orbitais d em relação aos ligantes de um complexo O_h , onde os orbitais e_g e t_{2g} são degenerados. A separação dos orbitais d em dois grupos, simbolizados por t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) e e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}), dentro dos quais a diferença de energia decorre da força de interação metal-ligante, é

conhecida como desdobramento do campo cristalino [SHRIVER; ATKINS, 2008; HOUSECROFT, 2013].

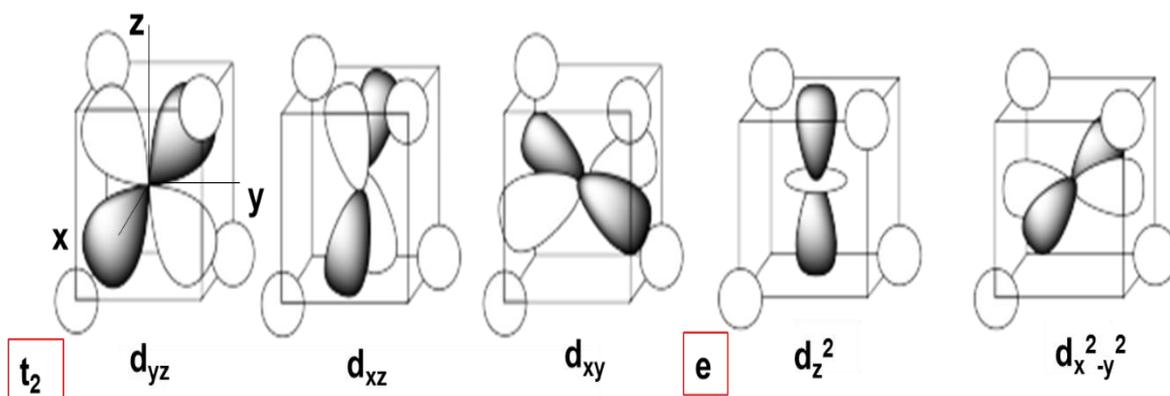
Figura 21 - Orientação dos cinco orbitais d em relação aos ligantes de um complexo octaédrico, onde os orbitais e_g e t_{2g} são degenerados



Fonte: Adaptação de Referência [SHRIVER; ATKINS, 2008].

Nos compostos com coordenação T_d os quatro ligantes estão situados de forma simétrica em torno do átomo central, entre os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , comunicando-se mais intensamente com elétrons desses orbitais do que com elétrons dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 . A figura 22 mostra a orientação dos cinco orbitais d em relação aos ligantes de um complexo T_d , onde os orbitais e e t_2 são degenerados dividindo em dois conjuntos do qual o par e que aponta menos diretamente para os ligantes encontra-se em energia mais baixa que o trio t_2 .

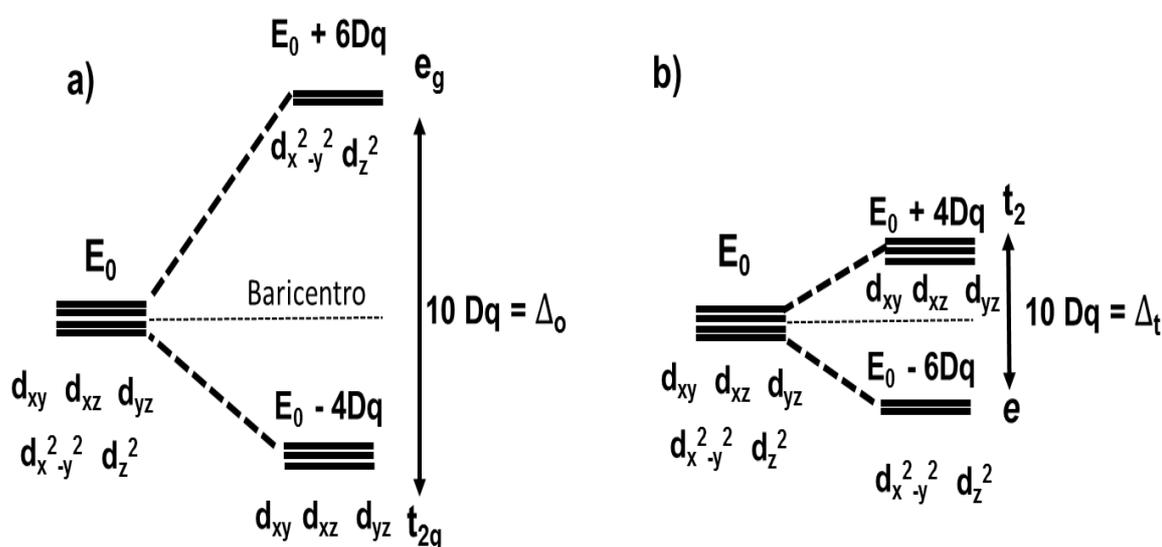
Figura 22 - Orientação dos cinco orbitais d em relação aos ligantes de um complexo tetraédrico, onde os orbitais e e t_2 são degenerados.



Fonte: Adaptação de Referência [SHRIVER; ATKINS, 2008].

Desse modo, os orbitais d desdobram-se inversamente em se tratando dos compostos O_h , com os de coordenação T_d , conforme é mostrado no diagrama da Figura 23. A diferença de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g (ou entre t_2 e e) é denominada Δ ou $10Dq$. O nível de energia que corresponde o ambiente de simetria esférica onde a carga negativa dos ligante é distribuída uniformemente define o baricentro dos conjuntos dos níveis de energia [CHANG, 2010].

Figura 23 - Desdobramento dos níveis de energia do íon livre na presença de campo cristalino (a) Simetria octaédrica; (b) Simetria tetraédrica.



Fonte: Adaptação de Referência [CHANG, 2010].

Na forma de coordenação T_d , há quatro ligantes interagindo propriamente com elétrons de três dos orbitais d (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}), oposto do que ocorre em sistemas O_h , nos quais os seis ligantes interagem frontalmente com os elétrons de dois orbitais d ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}). Portanto, os valores de Δ em campos T_d são em todo o caso menores do que em campos O_h . Contudo, de acordo com a TCC ocorre uma relação entre os âmbitos podendo ser expresso na forma de $\Delta(O_h) \approx 2 \Delta(T_d)$ [BURNS, 1993]. Assim, no momento em que se transite da simetria T_d para a O_h , o valor de Δ aumenta, em razão dos ligantes ficarem mais próximos dos orbitais d na segunda opção, e também, em circunstância da presença de mais ligantes interagindo diretamente com menos orbitais do átomo central [SILVA, 2015].

A energia resultante de uma configuração em relação ao baricentro é chamada de energia de estabilização do campo cristalino (EECC). A tabela 5 apresenta os valores de EECC para diferentes configurações. Assim, a EECC é

geralmente apenas uma pequena fração da interação total entre o átomo metálico e os ligantes [SHRIVER; ATKINS, 2008].

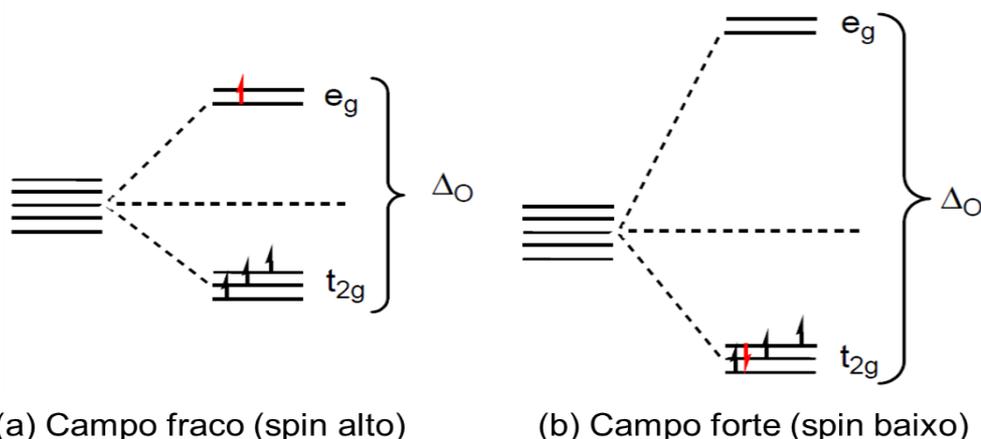
Tabela 5 – Energias de estabilização do campo cristalino

Energias de estabilização do campo cristalino							
d ⁿ	Exemplo	Octaedro				Tetraedro	
		Campo forte		Campo fraco		N	EECC
		N	EECC	N	EECC	N	EECC
d ⁰		0	0	0	0	0	0
d ¹	Ti ³⁺	1	0,4	1	0,6	1	0,6
d ²	V ³⁺	2	0,8	2	1,2	2	1,2
d ³	Cr ³⁺ , V ²⁺	3	1,2	3	0,8	3	0,8
d ⁴	Cr ²⁺ , Mn ³⁺	2	1,6	4	0,6	4	0,4
d ⁵	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	1	2	5	0	5	0
d ⁶	Fe ²⁺ , Co ³⁺	0	2,4	4	0,4	4	0,6
d ⁷	Co ²⁺	1	1,8	3	0,8	3	1,2
d ⁸	Ni ²⁺	2	1,2	2	0,8	2	0,8
d ⁹	Cu ²⁺	1	0,6	1	0,4	1	0,4
d ¹⁰	Cu ⁺ , Zn ²⁺	0	0	0	0	0	0

N é o número de elétrons desemparelhados e EECL está em unidades de Δ .

Fonte: Adaptação de Referência [SHRIVER; ATKINS, 2008].

A configuração do estado fundamental de um complexo reflete nos valores relativos do parâmetro Δ e na energia de emparelhamento (P), ou seja, energia necessária para forçar o emparelhamento dos elétrons em um mesmo orbital. Para espécies 3dⁿ com n de 4 a 7, os compostos de coordenação de spin alto e spin baixo ocorrem para os casos de campo fraco e campo forte respectivamente. No entanto os complexos dos metais das séries 4d e 5d são geralmente de spin baixo. Portanto, caso $\Delta < P$ teremos uma situação de campo fraco (complexo de spin alto) e os elétrons ocuparão os orbitais de energia superior, se $\Delta > P$ teremos uma situação de campo forte (spin-baixo) e os elétrons ocuparão os orbitais de energia inferior [SHRIVER; ATKINS, 2008; WULFSBERG, 2000]. A figura 24 apresenta o efeito dos campos cristalinos na ocupação dos orbitais para uma distribuição de quatro elétrons em um campo O_h. A tabela 6 descreve as energias de emparelhamento para alguns íons metálicos 3d.

Figura 24 – Distribuição de quatro elétrons em um campo O_h .

Fonte: Adaptação de Referência [SHRIVER; ATKINS, 2008].

Tabela 6 – Energias de emparelhamento para alguns íons metálicos 3d.

Configuração	Íon	P [kJ mol ⁻¹ (cm ⁻¹)]
d ⁴	Cr ²⁺	244,3 (20425)
	Mn ³⁺	301,6 (25215)
d ⁵	Cr ⁺	211,6 (17687)
	Mn ²⁺	285,0 (23825)
	Fe ³⁺	357,4 (29875)
d ⁶	Mn ⁺	174,2 (14563)
	Fe ²⁺	229,1 (19150)
	Co ³⁺	282,6 (23625)
d ⁷	Fe ⁺	211,5 (17680)
	Co ²⁺	250,0 (20800)

Fonte: Adaptação de Referência [WULFSBERG, 2000].

A magnitude de Δ eleva-se com o aumento da carga iônica do metal, uma vez que este, manifestando uma carga positiva maior, atrai os ligantes aniônicos com mais força, intensificando desta forma a interação eletrostática entre os elétrons dos ligantes e os elétrons nos orbitais d. Ao passar de um período para outro, em uma mesma família, ou seja, $3d < 4d < 5d$, aumenta-se a magnitude de Δ . O resultado desta tendência é que os compostos de coordenação dos metais dos segundo e terceiro períodos da tabela periódica possuem a capacidade de formarem complexos de spin-baixo em relação aqueles da primeira série de transição. Como visto anteriormente, a magnitude de Δ depende do número de ligantes e se seu arranjo em torno da espécie central, de tal forma quanto maior o número de ligantes,

mais forte será o campo. Por conseguinte, um complexo com geometria tetraédrica apresenta um valor de Δ_t de aproximadamente 50% do valor de Δ_o de um complexo octaédrico. Outro fator que influencia no grau de desdobramento dos orbitais d são os ligantes. Tendo essa informação como base, foi possível ordenar um grande número de ligantes de acordo com os valores de Δ em uma série denominada de série espectroquímica: $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N^{3-}$, $F^- < \text{uréia}, OH^- < O^{2-} < H_2O < NCS^- \ll py, NH_3 < en < bipy, phen < NO_2 < CH_3^-, C_6H_5^- < CN^- < CO$. Portanto, os fatores que afetam a magnitude de $10Dq$ correspondem ao estado de oxidação do íon metálico, natureza do íon metálico, número e geometria dos ligantes e a natureza dos ligantes [SHRIVER; ATKINS, 2008; WULFSBERG, 2000].

2.11.2 Hamiltoniano de campo cristalino

A representação e caracterização pormenorizada do modelo de campo cristalino reconhece os íons ligantes determinantes do campo cristalino eletrostático que pratica uma ação no íon dopante como cargas pontuais. Este sistema despreza a dimensão espacial das cargas dos ligantes e a sobreposição das funções de onda dos elétrons e dos ligantes, de tal forma que contempla na simetria da distribuição dos ligantes [HENDERSON; IMBUSCH, 1989]. Por conseguinte, quando o íon dopante é imerso em uma rede cristalina, este fica envolto pelos íons ligantes que integram esta rede. Consequentemente, induz-se ao hamiltoniano representado pela equação 10, que a partir do qual os termos são esclarecidos como:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_i} + \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{S}_i \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^n \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_l \frac{Z_l e^2}{|\vec{R}_l - \vec{r}_i|}. \quad (10)$$

- 1) O primeiro termo representa a energia cinética do i -ésimo elétron onde m é a massa do elétron;
- 2) O segundo termo representa a interação do i -ésimo elétron com o núcleo do íon, onde Z é o número atômico do íon dopante, e é a carga do elétron, ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo, e r_i a distância entre o elétron e o núcleo);

- 3) O terceiro termo representa a interação spin-órbita, ou seja, o acoplamento magnético entre o spin do elétron e o campo magnético originado do movimento orbital relativo entre o núcleo e o elétron onde \vec{l}_i é o momento angular orbital, \vec{S}_i é o spin e $\xi(\vec{r}_i)$ é o parâmetro de acoplamento spin-órbita);
- 4) O quarto termo representa a interação entre o i-ésimo elétron e os demais $n - 1$ elétrons que pertencem à camada d incompleta onde $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é a distância entre o i-ésimo e o j-ésimo elétron);
- 5) No quinto termo da equação 10, $Z_l e$ é a carga do íon ligante, e $|\vec{R}_l - \vec{r}_i|$ é a distância entre o ligante e os elétrons da camada d incompleta do dopante.

A equação 10 pode ser então descrita simplificadamente como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_{ee} + \mathcal{H}_{CF}. \quad (11)$$

onde \mathcal{H}_0 compreende as duas primeiras parcelas, ou seja, a energia cinética e a interação eletrostática dos elétrons com o núcleo; \mathcal{H}_{LS} representa a terceira fração, ou seja, a interação spin-órbita e \mathcal{H}_{ee} é a interação intereletrônica denotada pela quarta parcela) [MARFUNIN, 1979]. Um novo termo denominado \mathcal{H}_{CF} descreve o campo cristalino submetido a prova pelos elétrons do íon dopante, onde o efeito é retratado pelo potencial eletrostático, que contempla a equação de Laplace [HENDERSON; IMBUSCH, 1989]. O operador hamiltoniano das equações 10 e 11 trata os centros eletrônicos da qual as transições envolvem apenas mudanças dos elétrons mais externos da camada d incompleta. Conseqüentemente, os elétrons internos que ocupam as camadas fechadas não são afetados por estas transições.

A intensidade do parâmetro do campo cristalino D_q é determinada pela carga efetiva dos ligantes Z_{eff} , ou seja, a carga sentida pelo íon magnético, a carga dos elétrons e , o raio médio r dos elétrons no orbital d do metal e pela distância metal-ligante R , onde ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo de acordo com a expressão 12 [MARFUNIN, 1979]:

$$D_q = \frac{\Delta}{10} = \frac{1}{6} \frac{Z_{eff} e^2 \langle r^4 \rangle}{(4\pi\epsilon_0) R^5}. \quad (12)$$

Em consequência de sua intensidade vinculada aos demais termos do hamiltoniano na equação 11, o campo cristalino pode ser classificado em [MARFUNIN, 1979; HENDERSON; IMBUSCH,1989]:

- a) Campo cristalino fraco - $\mathcal{H}_{CF} < \mathcal{H}_{LS} < \mathcal{H}_{ee}$: à vista disso a intensidade do campo cristalino é muito mais fraca que os demais termos constituintes do hamiltoniano, e \mathcal{H}_{CF} pode ser analisado por meio de considerações da teoria da perturbação [HENDERSON; IMBUSCH,1989]. Esta situação se aplica principalmente aos íons de terras-raras 4f, uma vez que os elétrons opticamente ativos desta camada encontram-se parcialmente "blindados" pelas subcamadas mais externas $5s^25p^6$.
- b) Campo cristalino intermediário - $\mathcal{H}_{LS} < \mathcal{H}_{CF} < \mathcal{H}_{ee}$: neste sentido a intensidade do campo cristalino ainda é menor que a interação intereletrônica, porém já é maior que a interação spin órbita, dado que os elétrons d estão diretamente expostos ao campo cristalino. Nesta eventualidade estão os íons metais de transição do grupo do cobalto (3d).
- c) Campo cristalino forte - $\mathcal{H}_{LS} < \mathcal{H}_{ee} \leq \mathcal{H}_{CF}$: nesta configuração o campo cristalino dispõe da mesma ordem de grandeza da interação intereletrônica, e a interação spin-órbita é vertida como uma perturbação. Isso acontece para íons 4d e 5d (grupo do ródio e do irídio).

2.12 ESPECTRO ELETRÔNICO

No emprego da espectroscopia, a teoria do campo cristalino proporciona respostas para as geometrias O_h e T_d [SHARPE, 1996]. A intensidade do desdobramento do campo cristalino (Δ) corresponde as transições eletrônicas na absorção da radiação ultravioleta, visível e infravermelha. Afim de encontrar o valor de Δ a partir do espectro de absorção eletrônica de um composto de coordenação com mais de um elétron d, em princípio, deve-se verificar os espectros dos átomos livres e considerar as repulsões intereletrônicas, os estados de energia que os átomos adotam em um campo cristalino e finalmente obter uma forma de

representar essas energias (diagramas) para descrever o valor de Δ [SHRIVER; ATKINS, 2008].

2.12.1 Estados espectroscópicos

Em um composto coordenado, o centro metálico ou o átomo central é geralmente um íon metal de transição e sua configuração é assinalada pelos elétrons do orbital d (d^1 , d^2 , ... d^{10}). Considerando um íon elemento de transição com n elétrons d, temos que o número de estados energéticos possíveis será dado pela expressão 13, [NOVATSKI, 2006]:

$$N = \frac{10!}{n!(10 - n)!} \quad (13)$$

Por causa do acoplamento entre os elétrons, vários desses estados terão energias distintas. Frequentemente, os níveis são distribuídos em conjuntos por volta da mesma energia, denominados como multipletos. Neste orbital, os elétrons se organizam de acordo com o Princípio de Exclusão de Pauli, contanto que essas ordenações recebem o nome de microestados. Conseqüentemente, cada conjunto é caracterizado por um valor particular de L (momento angular total) e S (momento de Spin total). Numa boa aproximação, o hamiltoniano de um átomo ou íon permuta com o spin eletrônico S e o momento angular total L , assim como também muda com o momento angular eletrônico total, $J = L+S$. Esse modo de acoplamento é conhecido como acoplamento Russel-Saunders (LS), onde duas grandezas decretam a energia [SHRIVER; ATKINS, 2008]. A seguir são enunciadas as Regras de Hund [KITTEL, 2006]:

- 1) O número quântico momento angular total (L) é o valor absoluto da soma de todos os valores m_l para cada elétron dentro dos orbitais. O valor máximo do momento angular orbital L deve ser consistente com o valor S do spin total.
- 2) O número quântico momento angular de spin total (S) é o valor absoluto da soma de todos os valores de m_s para cada elétron dentro dos orbitais. O valor máximo do spin total S deve ser compatível com o princípio de exclusão de Pauli.

- 3) O valor do momento total J é igual a $|L - S|$ se a camada estiver preenchida a um valor menor que a metade, e igual a $|L + S|$ se a camada estiver preenchida com mais da metade do número total de elétrons. Se a camada tiver exatamente metade preenchida, então $L = 0$, e conseqüentemente $J = S$.

Sendo assim, para um íon livre o número quântico que caracteriza e define um nível de energia é dado por: $2S + 1L$. Desta maneira, os estados fundamentais dos íons $d^1, d^2, d^3, d^4, d^5, \dots$, serão ${}^2D, {}^3F, {}^4F, {}^5D, {}^6S, \dots$ recordando que L pode admitir os valores $L=0,1,2, 3$ e assim sucessivamente correspondendo a notações do tipo S, P, D, F, etc. Como se pode notar esses termos espectrais determina o estado de energia do íon magnético central antes da ação do campo cristalino. Contudo, a tabela 7 apresenta as configurações eletrônicas para o orbital d e os respectivos termos espectrais [FARIAS, 2009].

Tabela 7 - Termos espectrais para as configurações eletrônicas d^n em ordem crescente de energia.

Configuração d^n	Termos espectrais do íon (átomo) livre
d^1 e d^9	2D
d^2 e d^8	${}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$
d^3 e d^7	${}^4F, {}^4P, {}^2H, {}^2G, {}^2F, {}^2D, {}^2P$
d^4 e d^6	${}^5D, {}^3H, {}^3G, {}^3F, {}^3D, {}^3P, {}^1I, {}^1G, {}^1F, {}^1D, {}^1S$
d^5	${}^6S, {}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P, {}^2I, {}^2H, {}^2G, {}^2F, {}^2D, {}^2P, {}^2S$

Fonte: Referência [FARIAS, 2009; HOUSE, 2013].

A interação de íons paramagnéticos com o campo cristalino rompe o acoplamento entre os vetores L e S , não sendo mais possível identificar os estados como J , conseqüentemente os $2L + 1$ subníveis relacionados a L degenerados no íon livre, são desta forma desdobrados pelo campo cristalino, devido os elétrons expostos da camada d estarem diretamente sob a influência do campo elétrico produzido pelos vizinhos [KITTEL, 2006]. Portanto, semelhantemente aos orbitais que se desdobram perante a ação de um campo cristalino, os termos espectrais similarmente também se desdobram, em conseqüência de que os termos componentes guardam a multiplicidade de spin do termo original. A Tabela 8 exhibe esses desdobramentos.

Tabela 8 - Desdobramento dos termos espectrais (termos componentes) de íons livres sob a ação de um campo octaédrico.

Termo	Termos espectrais componentes
S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	$E_g + T_{2g}$
F	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	$E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$
I	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$

Fonte: Referência [FARIAS, 2009; HOUSE, 2013].

As regras que se aplicam a intensidade das transições eletrônicas, da qual se faz associada à probabilidade das mesmas ocorrerem, manifesta-se como uma transição de elétrons proibida ou permitida em relação a tal regra. No entanto, uma transição proibida não significa que a mesma não ocorra, mas que sua probabilidade é delimitada e, por conseguinte, sua intensidade é diminuída. Consequentemente, essas regras são chamadas de Regras de Seleção e estão relacionadas à paridade, conhecida como Paridade de Laporte [SAKURAI, 1994], e também às mudanças de multiplicidade de spin (proibida ou permitida por spin) [HARRIS; BERTOLUCCI, 1978]. Portanto, as transições entre os termos de mesma paridade $g \rightarrow g$ e $u \rightarrow u$ são proibidas. Em contrapartida, uma transição é proibida por spin se os estados eletrônicos inicial e final possuem multiplicidade de spin diferentes $\Delta S \neq 0$.

2.12.2 Parâmetros de Racah

Devido ao acoplamento spin-órbita, a repulsão eletrônica é diferente para os vários estados espectroscópicos do campo cristalino. Consequentemente, os diferentes termos de uma configuração possuem energias distintas por causa da repulsão. Para avaliar essas energias de repulsão entre os elétrons nos orbitais para uma dada configuração, congrega-se três combinações simbolizadas por A , B e C denominadas de parâmetros de Racah. O parâmetro A relaciona-se a uma média de repulsão elétron-elétron total e B e C corresponde a energias de repulsão entre os elétrons individualmente. Na Tabela 9 são listados os termos de energias de estados espectroscópicos para íons livres em termos dos Parâmetros de Racah.

Tabela 9 - Energias de Estados Espectroscópicos para Íons Livres em Termos dos Parâmetros de Racah.

Energias de Estados Espectroscópicos para Íons Livres em Termos dos Parâmetros Racah					
d^2, d^8		d^3, d^7		d^5	
1S	$22B + 7C$	2H	$9B + 3C$	4F	$22B + 7C$
1G	$12B + 2C$	2P	$9B + 3C$	4D	$17B + 5C$
3P	$15B$	4P	$15B$	4P	$7B + 7C$
1D	$5B + 2C$	2G	$4B + 3C$	4G	$10B + 5C$
3F	0	4F	0	6S	0

Fonte: Referência [BALLHAUSEN, 1979; HOUSE, 2013].

Analisando as equações, verifica-se que as mesmas não dependem do parâmetro A , desta forma desconsidera-se este, uma vez que o mesmo não contribui para a separação dos termos de energia. Já os valores de B e C através de medidas ópticas podem ser obtidos de forma indireta, possibilitando um valor para a intensidade da repulsão elétron-elétron. Os valores empíricos dos parâmetros B e C , assim como o de Dq , dependem fortemente do íon e do meio ao qual ele é inserido. Para elétrons d a razão entre os valores dos parâmetros C e B está em torno de 4,0 a 4,5 e não dependem do número atômico e da quantidade de elétrons da última camada [HENDERSON; IMBUSCH, 1989; SHRIVER; ATKINS, 2008; HOUSE, 2013]. Enfim, pode-se observar a partir da tabela 9 que todos os estados espectroscópicos excitados com uma multiplicidade que é diferente do estado fundamental, têm energias que são expressas em termos tanto de B como de C . Como vimos na seção 2.5.1, as transições permitidas por spin ocorrem apenas entre estados com a mesma multiplicidade. Portanto, na análise de espectros de complexos, apenas B deve ser determinado, uma vez que C aparece somente na expressão para estados que diferem quanto a multiplicidade de spin [BALLHAUSEN, 1979; SHRIVER; ATKINS, 2008; HOUSE, 2013].

O valor de B para íons em cristais são sempre menores do que os valores obtidos para o íon livre. Enquanto que, para o íon livre o valor de B expressa a intensidade da repulsão elétron-elétron, em cristais este parâmetro representa uma medida da covalência da ligação entre o íon magnético e os ligantes. Quanto menor o valor do parâmetro B em relação ao valor para o íon livre, mais covalente é o caráter desta ligação. Portanto, o parâmetro de Racah B tem o seu valor diminuído em relação ao íon livre, quando o íon de elemento de transição é inserido em um cristal. Porém, a razão C/B é aproximadamente constante [MILLER; DRILLON,

2002]. A tabela 10 apresenta valores experimentais de B para os íons livres da primeira série de transição.

Tabela 10 – Parâmetros de Racah B para íon livre 3d.

Parâmetro de Racah B para íons 3d					
Elementos	0	1+	2+	3+	4+
Ti	560	680	720		
V	580	660	765	860	
Cr	790	710	830	1030	1040
Mn	720	870	960	1140	
Fe	805	870	1060		
Co	780	880	1120		
Ni	1025	1040	1080		
Cu		1220	1240		

Fonte: Referência [MILLER; DRILLON, 2002].

As diferenças entre os estados de energia no campo cristalino estão relacionadas não apenas com os parâmetros de Racah, mas também com a magnitude de Δ (ou Dq). Como resultado, as energias para as bandas espectrais devem ser expressas em termos de Dq e dos parâmetros de Racah. Dado que as bandas espectrais observadas representam diferenças de energias entre estados com a mesma multiplicidade, apenas o parâmetro de Racah B é necessário. Mesmo assim, B não é uma constante, porque varia com a magnitude do efeito dos ligantes nos orbitais d do metal (o desdobramento do campo cristalino). Portanto, a análise do espectro para um complexo envolve a determinação do valor de Dq ($\Delta = 10Dq$) e B para um complexo [LEVER, 1984; HOUSE, 2013].

Com já mencionado anteriormente, os estados energéticos sentem uma mudança de energia segundo a intensidade do campo aplicado. Os valores de energia entre esses termos são obtidos a partir da perturbação do Hamiltoniano representativo do sistema [FIGGIS, 1966]. Para solucionar o sistema, atribui-se a aproximação de campo fraco onde a intensidade do campo é pequena e conseqüentemente pouco desdobramento é realizado, fazendo com que Δ seja pequeno quando correlacionado à energia de emparelhamento dos elétrons no sistema e relaciona-se a aproximação de campo forte onde o campo aplicado é muito intenso tendo como resultado um grande desdobramento, fazendo com que o valor de Δ torne-se maior do que a energia de emparelhamento dos elétrons do sistema. Conseqüentemente, anexo a cada uma dessas avaliações, é possível calcular a variação de energia em função de Δ assim como os parâmetros de

interação elétron-elétron. Deste modo, encontra-se constantes para cada tipo de configuração d^n . Assim sendo, por ter uma solução para cada tipo de aproximação, é necessário interligá-las para poder aumentar o campo sem causar problemas de continuidade na passagem do campo fraco para o campo forte. Enfim, isso é feito com a utilização de diagramas sugeridos por Tanabe e Sugano em 1954 [HORMANN; SHAW, 1987].

2.12.3 Diagramas Tanabe-Sugano

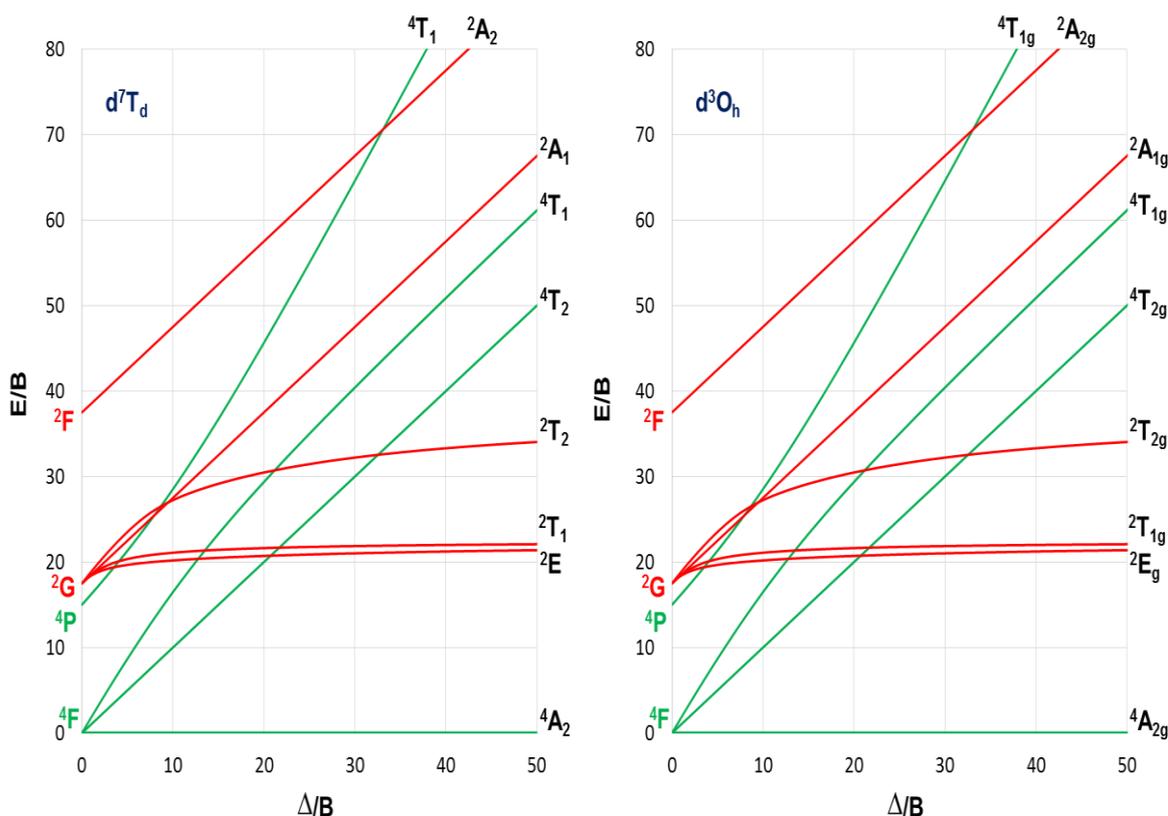
Os problemas associados ao parâmetro de Racah B com valores que dependem do desdobramento do campo cristalino, tornam difícil a preparação de um diagrama de nível de energia específico para um dado íon metálico. A partir disso, Y. Tanabe e S. Sugano contornaram parte deste problema preparando diagramas de níveis de energia baseados em energias espectrais e na intensidade do campo cristalino (Δ), mas eles prepararam os gráficos com E / B e Δ / B como variáveis. Quando plotada desta forma, a energia do estado fundamental se torna o eixo horizontal e as energias de todos os outros estados são representadas como curvas acima do estado fundamental. Assim, uma linha do diagrama corresponde a cada estado eletrônico. Portanto, o termo de menor energia (o estado fundamental) é posicionado como valor zero de referência [FIGGIS; HITCHMAN, 2000; HOUSE, 2013].

Mesmo que os eixos nos diagramas de Tanabe-Sugano tenham escalas numéricas eles ainda não são exatamente quantitativos. Uma razão para isso é que B não é uma constante e as energias desses estados são funções dos parâmetros de Racah B e C . No entanto, a relação C / B não é estritamente uma constante, e os cálculos que são realizados para produzir um diagrama de Tanabe-Sugano são baseados em um valor C / B específico, geralmente na faixa de 4 a 4,5 [FIGGIS; HITCHMAN, 2000; HOUSE, 2013].

Os diagramas de Tanabe-Sugano são diagramas de correlação que descrevem as energias dos estados eletrônicos dos complexos em função da força do campo cristalino. Tais diagramas são utilizados na química de coordenação para estudar as transições d-d que envolve os elétrons nos orbitais d do íon magnético central [SHRIVER; ATKINS, 2008].

A Figura 25 exibe o diagrama Tanabe-Sugano correspondente aos compostos com coordenação d^7 e d^3 com geometria tetraédrica (T_d) e octaédrica (O_h) respectivamente. Assim sendo, o diagrama para uma configuração d^n em coordenação O_h é semelhante ao diagrama d^{10-n} em coordenação T_d [TANABE; SUGANO, 1954]. Os símbolos que evidenciam os estados são utilizados para classificá-los conforme a simetria das funções de onda em um campo cristalino e são apanhados da teoria de grupos [MARFUNIN, 1979; HENDERSON; IMBUSCH, 1989]. Conseqüentemente, de modo equivalente temos diagramas para as configurações d^2 e d^8 , d^3 e d^7 , d^4 e d^6 e d^5 em geometria O_h ou T_d .

Figura 25 - Diagrama de níveis de energia de Tanabe-Sugano para a configuração eletrônica d^7 a esquerda e d^3 a direita, para as geometrias tetraédrica e octaédrica respectivamente. O eixo horizontal está em termos de Δ/B , onde $\Delta = 10Dq$ e B é o parâmetro de Racah. O eixo vertical está em termos de E/B , onde E é a energia da transição.

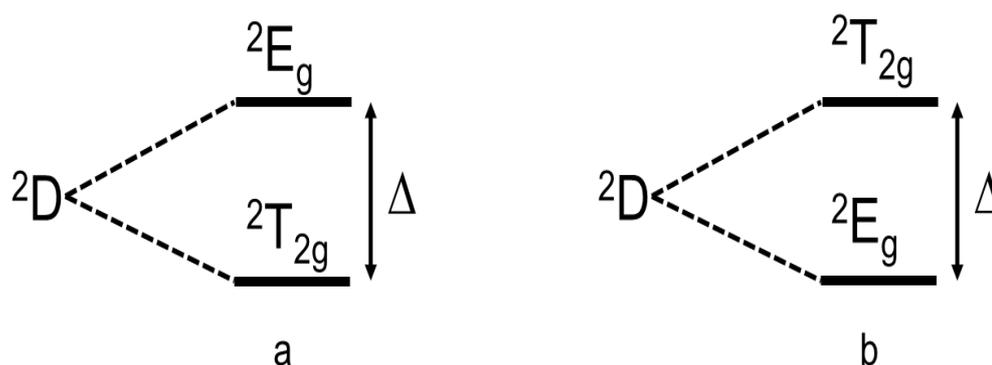


Fonte: Adaptação de Referência [SHRIVER e ATKINS,2008].

Para as configurações d^1 e d^9 , não existe diferença entre campos fraco e forte. Ocorre apenas uma transição permitida, e a energia associada a essa

transição, corresponderá a Δ conforme mostra a figura 26. Contudo, para a configuração d^{10} não existem transições eletrônicas em complexos metálicos, em razão dos orbitais d estarem completamente preenchidos. Desse modo, as bandas de absorção do espectro eletromagnético não são observadas em um diagrama Tanabe-Sugano [FARIAS,2009].

Figura 26 - Transição correspondente às configurações d^1 (a) e d^9 (b).



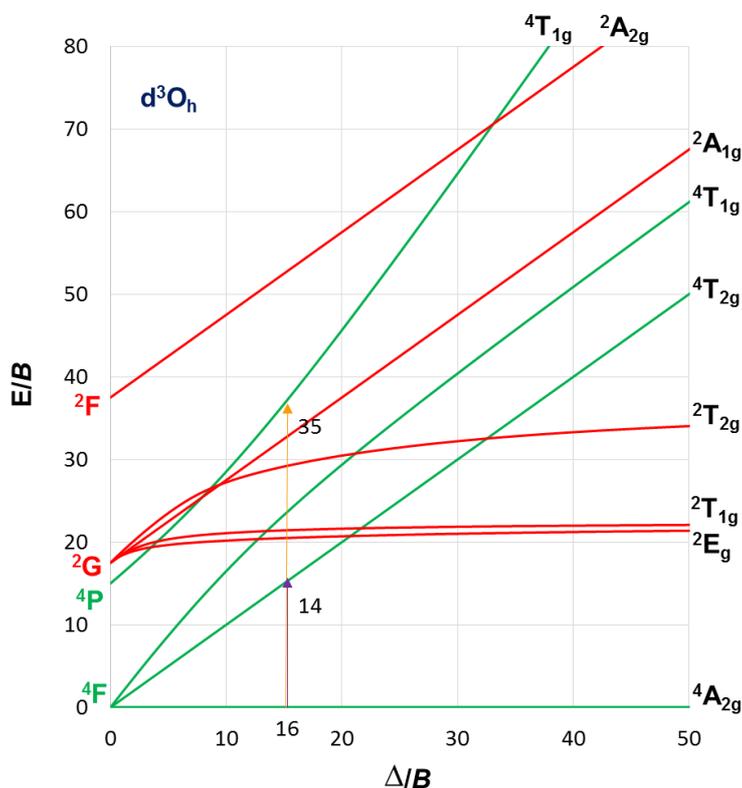
Fonte: Referência [FARIAS, 2009].

Os diagramas de Tanabe-Sugano são usados na química de coordenação para prever absorções eletromagnéticas de compostos de coordenação de metais com complexos tetraédricos e octaédricos. A análise derivada dos diagramas pode também ser comparada com dados espectroscópicos experimentais. Guarnecido com dados espectroscópicos, pode ser encontrada uma aproximação à energia de divisão do campo cristalino ($10Dq$), gerada por ligantes ligados a um centro metálico.

O uso de um diagrama de Tanabe-Sugano na análise espectral é relativamente simples. A Figura 27 mostra um diagrama simplificado de Tanabe-Sugano para um íon metálico d^3 . Suponha que um complexo $Cr(X)_6^{3-}$ tenha duas bandas de absorção, $\nu_1 = 11000 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_3 = 26500 \text{ cm}^{-1}$. Para este complexo a razão ν_3 / ν_1 é igual a 2,4, deste modo, a razão entre comprimentos das linhas que representam a terceira e primeira transições no diagrama da figura 27 deve ser aproximadamente equivalente a este valor. Como as linhas que representam os estados excitados divergem à medida que Δ muda, há apenas um ponto no eixo horizontal onde essa razão de 2,4 é satisfeita. Este valor de Δ / B pertencente as distâncias desde o estado fundamental (o eixo horizontal), até o primeiro e terceiro estados excitados, têm razão de 2,5 e indica um Δ / B de aproximadamente 16 de

acordo com o diagrama da figura 27. Portanto, como o valor de E / B pode ser lido diretamente do diagrama, B pode ser determinado devido ao fato de já se conhecer a energia E proveniente da banda do espectro. Assim, com B e Δ / B tendo sido determinados, Δ é prontamente obtido [SHRIVER; ATKINS, 2008; HENDERSON; IMBUSCH, 1989; FIGGIS; HITCHMAN, 2000; HOUSE, 2013].

Figura 27 - Diagrama de Tanabe-Sugano para um íon d^3 num campo octaédrico e sua utilização para determinar os parâmetros do campo cristalino no ponto $\Delta / B = 16$, $\nu_3 / \nu_1 = 35 / 14 = 2,50$, que é aproximadamente o valor correto. Portanto, 16 é aproximadamente o valor correto para Δ / B .

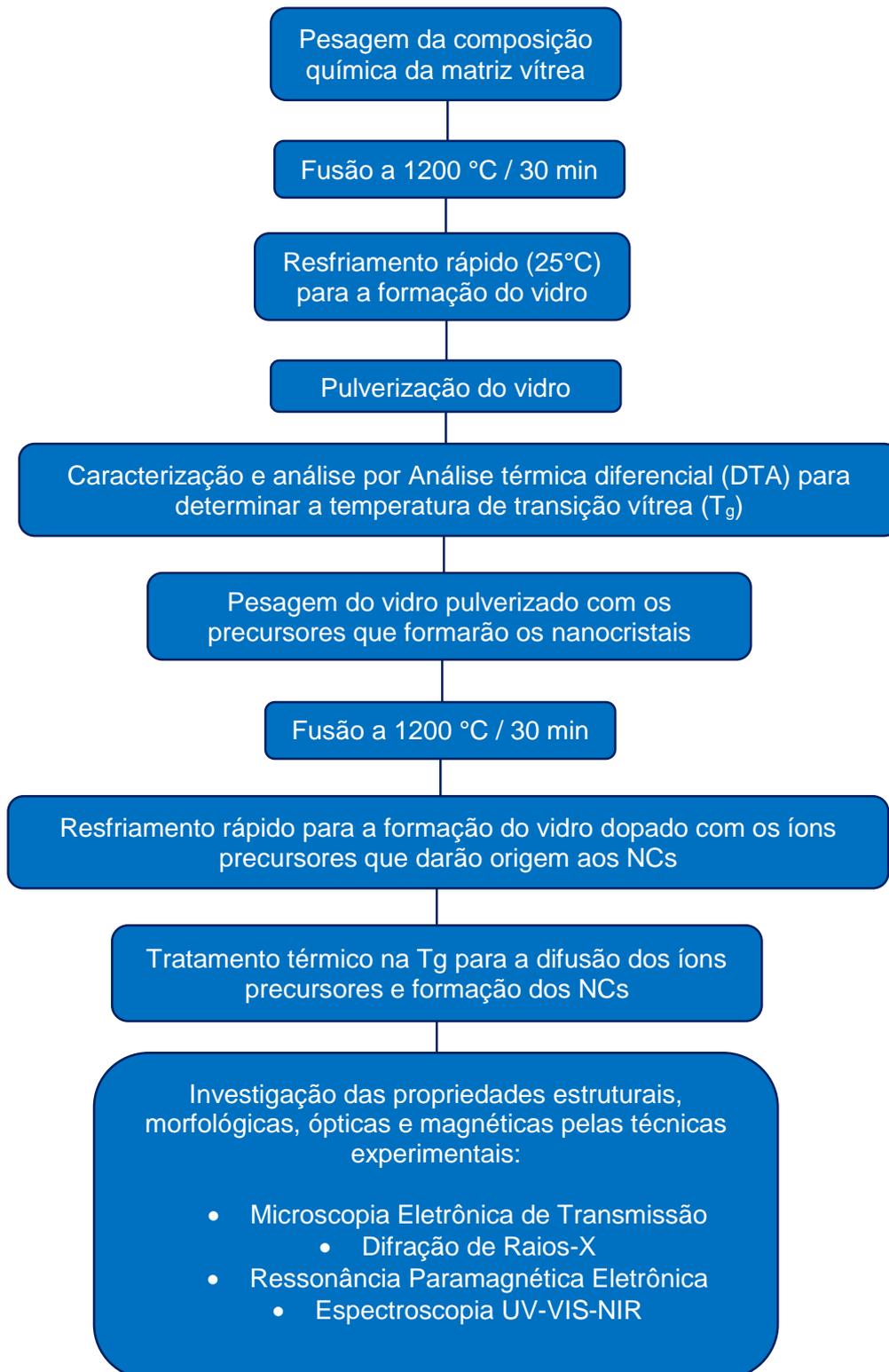


Fonte: Adaptação de Referência [SHRIVER; ATKINS, 2008; HOUSE, 2013].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são descritos os detalhes experimentais referente à síntese e as técnicas de caracterização utilizadas para a investigação do sistema vítreo SNAB: $45\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%), dopado com os precursores correspondentes para a formação dos nanocristais de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$. De acordo com o esquema 1, têm-se o fluxo simplificado do processo.

Esquema 1 – Síntese e caracterização de nanocristais em sistema vítreo



Fonte: O Autor.

3.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATRIZ VÍTREA

Com o intuito de selecionar uma composição química para matriz vítrea, realizou-se um estudo considerado das características e funções de cada composto que pudesse vir a formar a rede hospedeira. Selecionados os compostos de interesse e suas respectivas quantidades, as matrizes vítreas foram então sintetizadas. Conseqüentemente, observou-se a qualidade das mesmas estando-as livres de higroscopicidade (absorção de água), totalmente transparentes e sem a presença de bolhas. Estas propriedades das matrizes vítreas são indispensáveis para o crescimento de nanocristais. Sendo assim é apresentado a seguir a função que cada óxido exerce a respeito das propriedades da matriz vítrea do sistema denominado SNAB [SILVA, R., 2008]:

O SiO_2 é o formador do vidro, reduzindo o coeficiente de expansão, diminuindo a viscosidade e aumentando a temperatura de trabalho de vidros óxidos.

O Na_2CO_3 é um modificador de rede e é utilizado em matrizes vítreas à base de óxidos para diminuir o ponto de fusão e inibir a desvitrificação (cristalização indesejada).

O Al_2O_3 age como formador ou modificador de vidro, sendo, também, utilizado para reduzir a higroscopicidade, aumentar a resistência química e a capacidade de fusão.

O B_2O_3 é um formador de rede promovendo a estabilidade térmica e costuma ser adicionado as matrizes vítreas contendo SiO_2 para abaixar a temperatura de fusão e a transição vítrea.

Os reagentes químicos utilizados para a síntese das amostras vítreas dopadas com nanocristais de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ encontram-se com purezas entre 98 a 99,9 %, ou seja, relativamente altas e de acordo com as especificações da American Chemical Society (ACS). A tabela 11 mostra os reagentes químicos utilizados na síntese das amostras vítreas. Os cálculos efetuados para se obter as quantidades desejadas de cada composto químico presente na matriz vítrea SNAB são apresentados na tabela 12 junto com o ponto de fusão de cada composto químico.

Tabela 11 - Reagentes químicos utilizados na síntese das amostras vítreas.

Material	Grau de Pureza	Fornecedor
SiO ₂	99,90%	Sigma-Aldrich
Na ₂ CO ₃	≥ 99,5%	Sigma-Aldrich
Al ₂ O ₃	≥ 98%	Sigma-Aldrich
B ₂ O ₃	99,98%	Sigma-Aldrich
Bi ₂ O ₃	100,00%	Aldrich
Co	≥ 99%	Aldrich
S	99,80%	Aldrich

Fonte: O Autor

Tabela 12 - Cálculo da massa resultante referente à composição química da matriz vítrea SNAB e ponto de fusão de cada composto químico.

SNAB: 45SiO ₂ .30Na ₂ CO ₃ .5Al ₂ O ₃ .20B ₂ O ₃ .(mol%)						
Fórmula Química	mol %	Peso molecular (g/mol)	Ponto de fusão (°C)	Massa parcial (g)	Fator	Fator x Massa parcial = massa Resultante (g)
SiO ₂	45	60,080	1710	27,036	5	135,18
Na ₂ CO ₃	30	105,99	270	31,797	5	158,98
Al ₂ O ₃	5	101,96	2072	5,0980	5	25,490
B ₂ O ₃	20	69,620	450	13,924	5	69,620
Massa total parcial e resultante				77,855		389,27

Fonte: O Autor

3.2 MÉTODO DE FUSÃO

Os compostos na forma de pó são pesados, misturados e homogeneizados. Posteriormente, são fundidos em fornos de alta temperatura, manuseando cadinhos de alumina em atmosfera rica em carbono (barras de grafite). O melt resultante é vertido sobre uma chapa metálica à temperatura ambiente, para que seja possível atingir as taxas de resfriamento pertinentes. Desta forma, o melt solidifica-se, tornando um vidro (sólido não cristalino que apresenta a propriedade de transição vítrea). O esfriamento rápido, quenching, é feito para se evitar a cristalização do material. O esfriamento lento favorece a rápida nucleação dos cristais e torna impossível o controle do crescimento dos nanocristais.

A dopagem da matriz vítrea sintetizada pelo método de fusão é efetuada, refundindo-a matriz pulverizada com a adição do dopante. Adotando o mesmo procedimento de resfriamento, o melt da matriz vítrea dopada é disperso sobre uma chapa metálica a uma temperatura apropriada aos objetivos da pesquisa, obtendo-se, deste modo, um vidro dopado com compostos químicos pré-determinados. O resfriamento rápido evita a precipitação dos íons precursores (Bi^{3+} , S^{2-} e Co^{2+}), assim como o crescimento descontrolado das nanoestruturas [SILVA, R., 2008].

3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

No procedimento adotado afim de sintetizar os nanocristais (NCs) de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ na matriz vítrea hospedeira SNAB, os dopantes Bi_2O_3 e S foram acrescentados com percentual em peso relativo à matriz vítrea. A concentração de Co foi calculada de acordo com o percentual em peso relativo ao Bi presente em Bi_2O_3 , uma vez que para a formação dos NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$, os íons de Co^{2+} substituem os íons de Bi^{3+} na estrutura cristalina do Bi_2S_3 . Desta forma, espera-se que por esta metodologia os íons de Co^{2+} sejam inseridos nos NCs de Bi_2S_3 formando os NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$. A Tabela 13 descreve as composições químicas das amostras sintetizadas com o objetivo de formar NCs de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$.

Tabela 13 - Composições das amostras vítreas SNAB (mol%) + 2,0 Bi_2O_3 (% massa em gramas de SNAB) + 2,0 S (% massa em gramas de SNAB) + xCo (% massa em gramas de Bi presente no Bi_2O_3), com x = 0,005; 0,010; 0,050; 0,100, para obter NCs: Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$.

Composição Química					
(45 SiO_2 .30 Na_2CO_3 .5 Al_2O_3 .20 B_2O_3) (mol %) + 2,0 Bi_2O_3 (% massa em gramas de SNAB) + 2,0 S (% massa em gramas de SNAB) + xCo (% massa em gramas de Bi presente no Bi_2O_3)					
Concentração	Massa (g)				
X	SNAB	S	Bi_2O_3	Bi em Bi_2O_3	Co
0,000	8,0000	0,1600	0,1600	0,1435	0,0000
0,005	8,0000	0,1600	0,1600	0,1435	0,0007
0,010	8,0000	0,1600	0,1600	0,1435	0,0014
0,050	8,0000	0,1600	0,1600	0,1435	0,0072
0,100	8,0000	0,1600	0,1600	0,1435	0,0145

Fonte: O Autor

3.3.1 Pesagem e síntese da matriz vítrea

De acordo com a tabela 12 pesou-se utilizando uma balança analítica a referida composição da matriz vítrea. Misturou-se e homogeneizou-se bem todos os compostos desta matriz em um recipiente limpo e seco. Levou-se o material a fusão em uma temperatura de 1200°C por um tempo de 30 min em um forno de alta temperatura, utilizando um cadinho de alumina. Em seguida verteu-se o melt sobre uma placa de aço inox à temperatura ambiente e o prensou com outra placa de aço inox com temperatura semelhante obtendo deste modo, placas de vidro com espessura em torno de 2 mm.

3.3.2 Pulverização da matriz vítrea

Pulverizou-se a matriz vítrea sintetizada, fazendo uso de um almofariz e um pistilo de porcelana.

3.3.3 Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g)

A amostra vítrea de composição 45SiO₂.30Na₂CO₃.5Al₂O₃.20B₂O₃(mol%) pulverizada com almofariz e pistilo de porcelana para formar um pó bem fino, foi separada granulometricamente em peneira de plástico de 53µm, obtendo dessa forma a amostra para análise. A determinação da temperatura de transição vítrea da matriz vítrea SNAB foi obtida pela técnica de análise térmica diferencial, com razão de aquecimento de 20°C/min na faixa de 30 a 900°C, utilizando a alumina como material de referência. Mais informações no itens 3.4.1 e 4.1.

3.3.4 Pesagem e dopagem

De acordo com a tabela 13, pesou-se utilizando uma balança analítica diferentes massas de dopantes e os colocaram separadamente em cadinhos de porcelana limpo e seco. Em seguida, adicionou-se a matriz vítrea pulverizada em cada massa de dopante, misturando e homogeneizando todos os compostos presentes.

3.3.5 Fusão da matriz vítrea dopada

Fundiu-se a matriz vítrea pulverizada com os dopantes a uma temperatura de 1200°C por um tempo de 30 min. Em seguida verteu-se o melt sobre uma placa de aço inox à temperatura ambiente e o prensou com outra placa de aço inox com temperatura semelhante obtendo deste modo, placas de vidro dopada com os íons precursores de espessura em torno de 2 mm.

3.3.6 Tratamento térmico

Os vidros dopados foram submetidos a tratamento térmico, para o crescimento dos nanocristais (NCs) decorrente das diferentes dopagens. Esse tratamento térmico ocorreu a uma temperatura constante de 500°C por um período de 0 a 24h. Durante essa etapa é preciso verificar a temperatura e o tempo de tratamento térmico, pois ambos influenciam no tamanho e na dispersão dos NCs na matriz vítrea.

3.3.7 Polimento óptico e pulverização da matriz tratada termicamente

Depois do tratamento térmico, as amostras vítreas foram sujeitadas a um processo de polimento óptico cuidadoso, utilizando lixas d'água, com os correspondentes abrasivos, na ordem de 400, 600 e 1500 para diminuir a rugosidade da superfície vítrea. Essas amostras polidas foram analisadas utilizando a técnica de caracterização por espectroscopia de absorção óptica UV-VIS-NIR. Já, para as medidas de difração de raios-x, microscopia eletrônica de transmissão e ressonância paramagnética eletrônica foram utilizadas amostras na forma de pó, previamente pulverizadas e separadas granulometricamente com peneira de plástico de 53µm (270 mesh).

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A seguir são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas na investigação das propriedades físicas dos nanocristais de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$, pela

qual consiste em análise térmica diferencial, absorção óptica, microscopia eletrônica de transmissão, difratometria de raios X e ressonância paramagnética eletrônica.

3.4.1 Análise térmica diferencial

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma das mais populares técnicas de análise térmica, que integra o estudo de diversas propriedades dos materiais em função da temperatura. De modo geral, um experimento de análise térmica equivale em observar as propriedades do material analisado, à medida que se varia a temperatura [SAMPAIO, 1997]. O equipamento de DTA utiliza um pequeno forno, para o aquecimento da amostra a ser investigada, e uma referência, sujeita a um regime de temperatura idêntico. Conseqüentemente, é possível analisar a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, em função da temperatura [AYTA et al., 2011; SERQUEIRA, 2010].

Para a obtenção dos termogramas de DTA foi utilizado um analisador Shimadzu DTA-50 e as medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

3.4.2 Espectroscopia de absorção óptica UV-VIS-NIR

Com a utilização da técnica de espectroscopia UV-VIS-NIR é possível então acompanhar a cinética de crescimento de nanocristais em matrizes vítreas, verificando a evolução da (s) banda (s) de absorção em relação a sua posição, forma e largura em função de tratamentos térmicos prévios, aos quais as amostras dopadas são submetidas. A energia e a intensidade das transições fornecem informações sobre a estrutura eletrônica e o ambiente químico. Os espectros de absorção óptica (AO) de uma determinada amostra são conseguidos através da absorção da radiação eletromagnética numa frequência característica, a partir de espectrômetros apropriados para cada região espectral de interesse [SILVA, R., 2012; SHRIVER; ATKINS, 2008].

No espectro de AO pode-se ter a absorbância em função do comprimento de onda ou em função da energia dos fótons incidentes. A energia está relacionada com o comprimento de onda pela equação 13 a seguir:

$$E(eV) = \frac{1239,8}{\lambda(nm)} . \quad (13)$$

Neste trabalho, os espectros de AO foram registrados com um Espectrofotômetro UV-VIS-NIR da marca Shimadzu, modelo UV-3600 que opera entre 190-3300 nm (6,53 a 0,38 eV). Estes foram obtidos no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

3.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) consiste de um feixe de elétrons que atravessa uma amostra, passando por diversos tipos de espalhamento que dependem das características do material. Esta técnica permite adquirir imagens com resolução muito superior às obtidas com microscópios ópticos comuns, em virtude da utilização de elétrons para a formação das imagens [WILLIAMS; CARTER, 2009]. Tal característica concede a examinar os mínimos detalhes da amostra como, por exemplo o tamanho e a morfologia. Por conseguinte, dependendo da resolução do equipamento, pode-se obter até mesmo à distância d entre os planos cristalográficos dos nanocristais (NCs).

Para obtenção das imagens dos NCs crescidos na matriz vítrea foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão em colaboração com o Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução, do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, modelo JEM-2100 (JEOL, 200 kV).

3.4.4 Difração de raios X

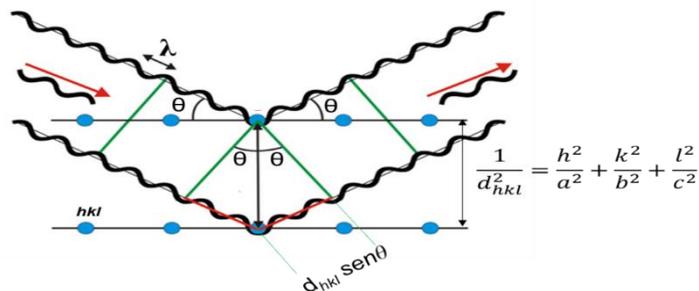
As propriedades cristalográficas dos nanocristais incorporados em vidros podem ser mensuradas pela técnica de difração de raios X (DRX). A difração é um fenômeno que acontece quando as ondas passam através de um orifício ou contornam um objeto, da qual a dimensão possui a mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda. Os feixes difratados são formados no momento em que as reflexões procedentes dos planos paralelos dos átomos geram uma interferência construtiva [KITTEL, 2006]. Os planos paralelos da rede são separados por uma

distância interplanar d . A diferença de caminho entre os feixes incidente e difratado é $2d\sin\theta$, onde θ é o ângulo medido a partir do plano de átomos. A interferência construtiva da radiação, resultante de planos sucessivos, realiza-se quando a diferença desse caminho for igual a um número inteiro de comprimentos de onda (λ), podendo ser relatada conforme equação 14 como:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda. \quad (14)$$

A equação 14 representa a lei de Bragg, onde, hkl , são os índices de Miller da orientação de um plano cristalino [KITTEL, 2006]. A lei de Bragg é, portanto, o resultado direto da periodicidade da rede cristalina. A figura 28 ilustra a lei de Bragg da DRX por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância d .

Figura 28 - Representação da difração de raios X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância d .



Fonte: Adaptação de Referência [KITTEL, 2006].

A técnica de DRX é portanto a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais vítreos. Esta possibilidade acontece devido a maior parte dos sólidos cristalinos possuírem átomos que se arranjam em planos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Assim, ao incidir um feixe de raios X em um cristal ocorre um espalhamento dos fótons de raios X, dando origem ao fenômeno da difração. As vantagens da técnica de DRX para a caracterização das fases inclui a simplicidade e a confiabilidade dos resultados adquiridos, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e até mesmo uma análise quantitativa destas fases [SILVA, R., 2008].

Nesta pesquisa, utilizou-se a técnica de DRX pelo método de pó e as medidas foram realizadas em um difratômetro XRD-6000 Shimadzu, empregando a radiação monocromática Cu-K α 1 ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com passo angular de 0.02° na faixa de 20° a 50° . A identificação das fases cristalinas presente nos difratogramas foi realizada com auxílio das tabelas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Estas medidas de DRX foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.4.5 Ressonância paramagnética eletrônica

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é usada para estudar compostos que possuem elétrons desemparelhados, em particular os que contêm um metal d. É uma técnica utilizada na investigação de materiais com propriedades paramagnéticas inseridos na presença de um campo magnético, baseado na absorção da radiação eletromagnética, usualmente na região de frequências de microondas. O fenômeno da ressonância ocorre no momento em que se têm a frequência natural de precessão dos momentos magnéticos. Isto é verificado na presença de um campo magnético estático com frequência de excitação gerada pela aplicação de um campo magnético oscilante perpendicular ao estático. Desta forma, as frequências de ressonância associadas aos spins nucleares e spins eletrônicos encontram-se nas faixas de rádio frequências (MHz) e microondas (GHz), respectivamente [SILVA, R., 2008]. O método convencional de registro de um espectro de RPE consiste em utilizar um espectrômetro de onda contínua, na qual a amostra é irradiada com uma frequência constante [SHRIVER; ATKINS, 2008].

As medidas de RPE foram realizadas na banda X com frequência aproximada de 9,75 GHz, usando um espectrômetro Bruker ST ER4102. Estas medidas de RPE foram realizadas no Instituto de Física da USP de São Paulo.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

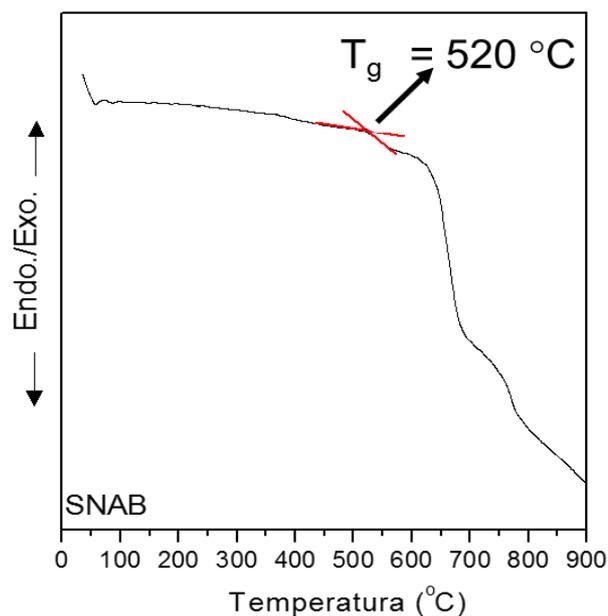
Neste capítulo, são apresentados os resultados e as discussões obtidas por meio de técnicas de caracterizações que consistem na investigação das

propriedades térmicas por análise térmica diferencial, estruturais e morfológicas por difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão, magnéticas por ressonância paramagnética eletrônica e ópticas por espectroscopia de absorção óptica no UV-VIS-NIR de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ crescidos no sistema vítreo SNAB. A teoria do campo cristalino foi utilizada para estudar os efeitos do campo cristalino de íons Co^{2+} em nanocristais de Bi_2S_3 .

4.1 - DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

A figura 29 apresenta o termograma da análise térmica diferencial (DTA) da matriz vítrea SNAB, no qual se adquiriu o valor da temperatura de transição vítrea (T_g), por volta de $T_g = 520^\circ\text{C}$.

Figura 29 - Termograma de DTA da Matriz Vítrea SNAB, aquecida a taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. A curva da DTA da Matriz Vítrea SNAB, em linha sólida, mostra o fenômeno de transição vítrea (T_g), com valor em torno de 520°C .



Fonte: Dados da pesquisa.

Constata-se, através dos termogramas de DTA da matriz vítrea SNAB que não há a ocorrência de pico de cristalização. Diante deste resultado, mostra que essa matriz vítrea é termicamente estável e apresenta uma alta resistência mecânica. Além disso, durante o evento endotérmico dentro da amostra, verificou-se diante da primeira deflexão da curva de temperatura a T_g encontrada para as

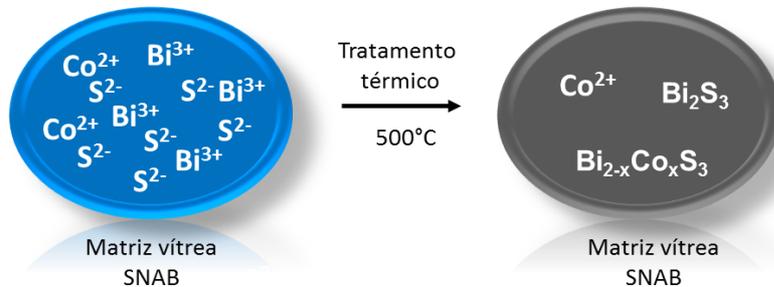
amostras. Assim, nesta temperatura tem-se a capacidade de desenvolver a difusão dos íons precursores de Bi^{3+} , S^{2-} e Co^{2+} que estão inseridos na matriz vítrea, visando a formação e o crescimento dos nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$. A determinação do valor da T_g da Matriz Vítrea é importante para o tratamento térmico, uma vez que este ocorre em valores em torno desta temperatura, permitindo a formação e o crescimento dos NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$. Este valor pode ser considerado, também, para a referida Matriz quando dopada. Isto devido às concentrações destes dopantes serem relativamente pequenas para que ocorram mudanças significativas no valor da T_g .

4.2 - TRATAMENTO TÉRMICO PARA O DESENVOLVIMENTO DE NANOCRISTAIS DE $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$

Os métodos cinéticos abrangidos no desenvolvimento de nanocristais (NCs) semicondutores em uma matriz vítrea possui grande importância. O alcance de um sistema com peculiares características de confinamento quântico é factível exclusivamente por meio do domínio das dimensões das nanoestruturas, uma vez que estas possuem uma conexão direta com o tratamento térmico ao qual a matriz vítrea dopada é submetida. O processo de formação dos NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ é controlado pela difusão dos íons Bi^{3+} , Co^{2+} e S^{2-} na matriz vítrea quando a mesma encontra-se submetida a determinados tratamentos térmicos em torno da temperatura de transição vítrea (T_g). Por conseguinte, estabeleceu-se a temperatura de 500°C por diferentes intervalos de tempos, para favorecer a formação e o crescimento de NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ tendo como base o valor da T_g encontrada no termograma da figura 29. A formação do $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ ocorre quando o Co^{2+} é incorporado substitucionalmente na estrutura do Bi_2S_3 no lugar do íon Bi^{3+} . Na figura 30 temos o esquema demonstrando a formação dos NCs de Bi_2S_3 , $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ e dos íons Co^{2+} livres na matriz vítrea. Os primeiros indícios da formação de NCs em matrizes vítreas se deve a mudança de cor das amostras quando submetidas a tratamentos térmicos em torno da T_g . Na figura 31 têm-se imagens da matriz vítrea SNAB não tratadas termicamente em (a) sem dopagem, (b) dopada com íons de Bi^{3+} e S^{2-} apresentando uma coloração amarela e (c) dopada com íons de Bi^{3+} , S^{2-} e Co^{2+} apresentando uma coloração azul. Já a matriz SNAB tratada a 500°C por 24 horas

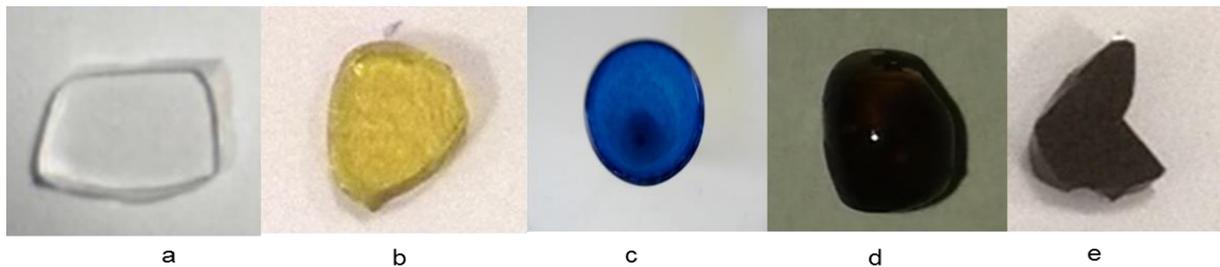
com os dopantes, apresenta uma coloração escura com a formação de NCs de (d) Bi_2S_3 e (e) $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$.

Figura 30 - Formação dos NCs de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ e íons Co^{2+} livres na matriz vítrea.



Fonte: O autor

Figura 31 – Fotografias da matriz vítrea SNAB sem tratamento térmico em a) SNAB sem dopagem, b) SNAB dopada com íons de Bi^{3+} e S^{2-} e c) SNAB dopada com íons de Bi^{3+} , S^{2-} e Co^{2+} . E matriz vítrea SNAB tratada a 500°C por 24 horas (d) SNAB com NCs de Bi_2S_3 e e) SNAB com NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$.



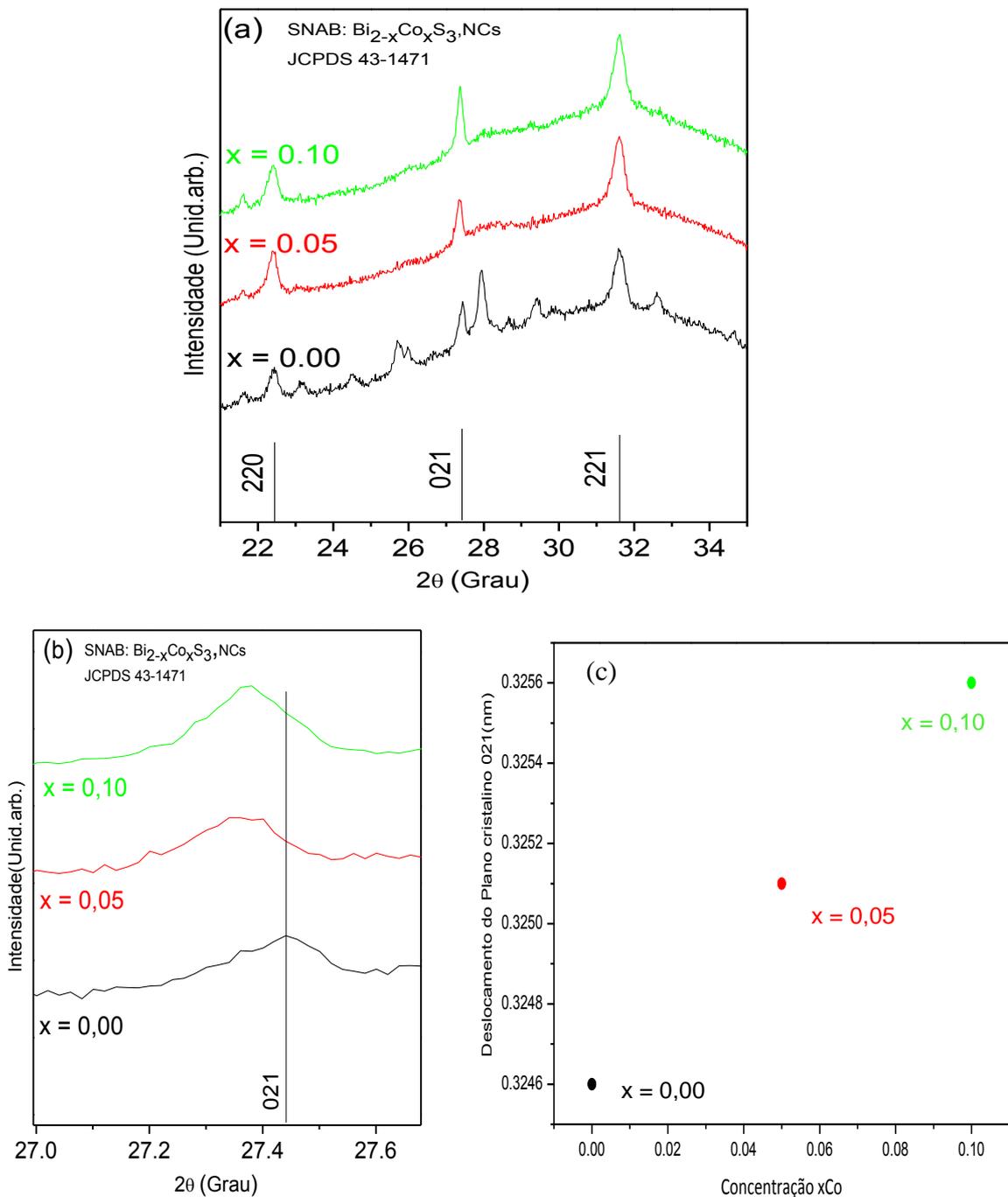
Fonte: O Autor

4.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise das amostras vítreas na qual foram crescidos nanocristais (NCs) de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ por difração de raios X (DRX), possibilita estudar a formação desses NCs, bem como a incorporação dos íons Co^{2+} na estrutura cristalina dos NCs de Bi_2S_3 . As medidas de DRX dos NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ são apresentadas na figura 32 (a) para $x = 0,00$; $0,05$ e $0,10$ (tratados a 500°C por 24 horas). Os picos de difração verificados correspondem aos planos cristalinos identificados pelo padrão JCPDS 43-1471, característico da fase ortorrômbica do Bi_2S_3 . Essa estrutura é conservada pelos NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ em razão da reduzida concentração de Co^{2+} . Em geral, os picos de difração de NCs em matrizes vítreas são difíceis de serem observados em virtude da fase amorfa do vidro. Os picos de DRX referentes aos planos cristalinos

dos NCs de Bi_2S_3 na matriz vítrea hospedeira são identificados por (220), (021), (221).

Figura 32 – (a) Difratogramas de raios X de NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ crescidos na matriz vítrea SNAB para $x = 0,00$; $0,05$ e $x = 0,10$ (tratados a 500°C por 24 horas); (b) Deslocamento para menores ângulos do pico de difração (021) de NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ com o aumento da concentração de Co; (c) Estimativa do espaçamento d entre os planos cristalinos vizinhos (021) de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ crescidos na matriz vítrea SNAB utilizando a Lei de Bragg.



Fonte: Dados da pesquisa.

Na figura 32 (b) é mostrado o deslocamento para menores ângulos de difração do pico (021) com o acréscimo da concentração do Co de $x = 0,00$ para $x = 0,10$. Este deslocamento é provocado por uma mudança na constante de rede (a, b, e c), de forma análoga ao valor do espaçamento dos planos cristalinos (d), dando fortes indícios da incorporação substitucional de íons Co^{2+} ao Bi^{3+} em NCs de Bi_2S_3 .

A figura 32 (c) apresenta a dependência experimental dos valores do espaçamento d do plano cristalino (021) para as concentrações $x_{\text{Co}} = 0,00$; $0,05$ e $0,10$ onde verifica-se uma linearidade no aumento de d a medida em que aumenta a concentração de Co, confirmando que o processo segue a lei de Vegard. Conseqüentemente, a mudança do espaçamento do plano cristalino é atribuída à substituição de íons Bi^{3+} ($1,03 \text{ \AA}$) por Co^{2+} ($0,75 \text{ \AA}$) substitucionalmente na estrutura cristalina ortorrômbica do Bi_2S_3 . A estimativa do espaçamento d do plano cristalino foi realizada utilizando a Lei de Bragg dada pela equação 14, por meio do comprimento de onda de raios X ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,154 \text{ nm}$).

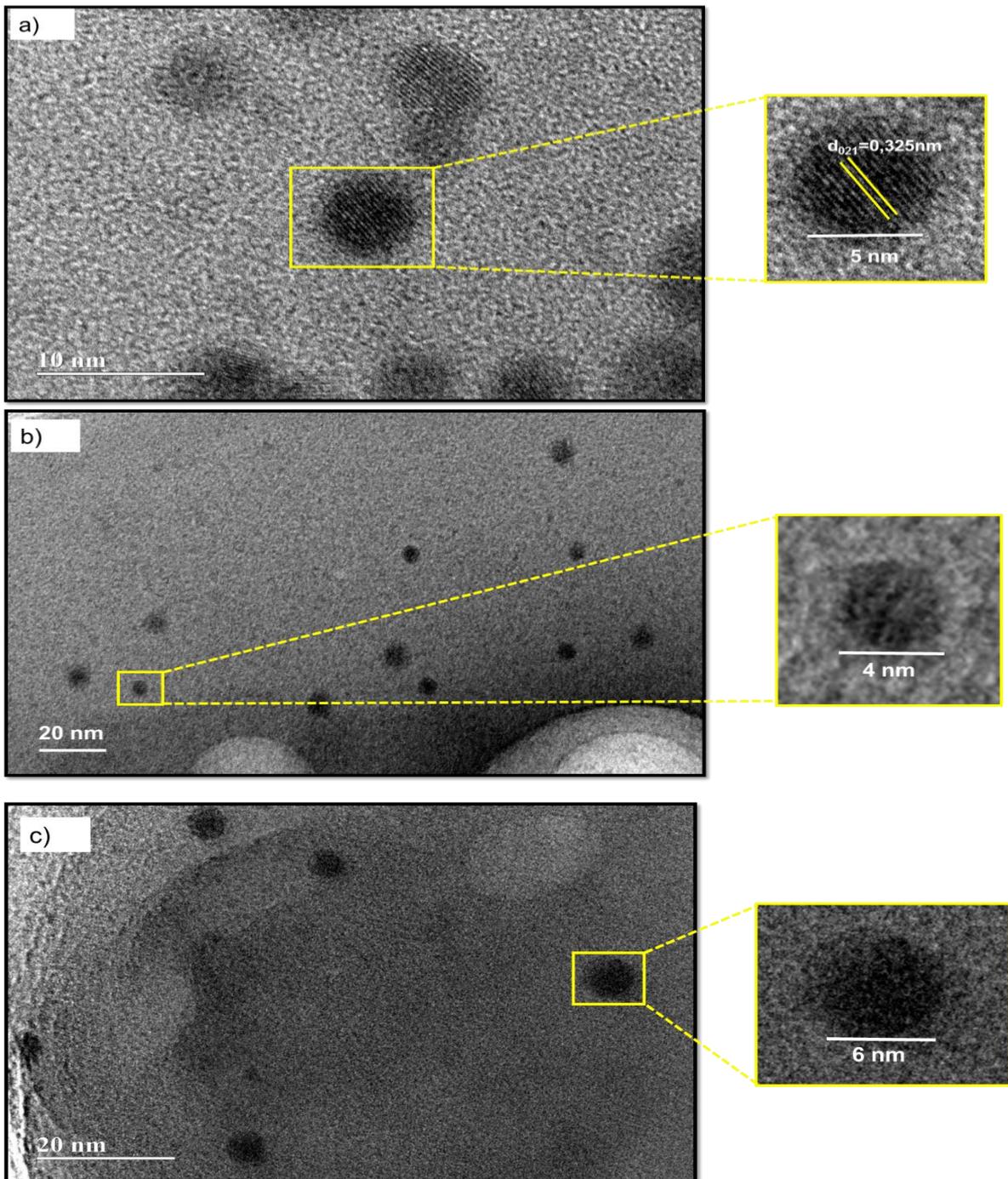
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Afim de constatar a formação dos nanocristais (NCs) de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ na matriz vítrea SNAB, medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas e apresentadas perante as imagens da figura 33. Nesta, encontra-se as amostras tratadas termicamente a 500°C por 2 horas com concentração x de Co em a) $x = 0,00$ (amostra denominada Bi_2S_3), b) $x = 0,05$ e c) $x = 0,10$ com amplificação quadrada na região onde se analisou os NCs cultivados. As regiões mais escuras (elétron densas) é o local onde os elétrons ficam absorvidos na amostra e corresponde aos NCs formados na matriz vítrea hospedeira. As imagens de MET mostraram os NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ quase que esféricos, de tamanho uniforme, e monodispersos na matriz vítrea. Os diâmetros desses NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ observados, são de aproximadamente: a) $D \approx 5 \text{ nm}$, b) $D \approx 4 \text{ nm}$ e c) $D \approx 6 \text{ nm}$, indicando pontos quânticos ($a_{\text{Bexc}} = 24 \text{ nm}$, no bulk).

A micrografia das imagens informaram a cristalinidade dos NCs, evidenciando-as pelos planos da rede. A distância d medida entre os planos cristalográficos dos NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ é de aproximadamente $0,325 \text{ nm}$, podendo ser visualizado na imagem da figura 33 (a). A distância d_{021} é concedido ao plano cristalino (021), que refere-se ao pico de difração observado nas medidas de DRX. A

análise das imagens, o diâmetro médio e a estimativa do espaçamento d entre os planos cristalinos foram realizadas utilizando o programa software Image J [RASBAND, 2016].

Figura 33 - Imagens de MET das amostras vítreas tratadas termicamente a 500°C por 2 horas, contendo NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$, com concentrações (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,05$ e c) $x = 0,10$. Essas imagens ilustram a morfologia das amostras contendo pontos quânticos com diâmetros médios de aproximadamente 5 nm.



Fonte: Dados da pesquisa.

4.5 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Um dos estudos das propriedades magnéticas do cobalto em matrizes hospedeiras pode ser realizado a partir da técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Os estudos por essa técnica, em razão dos resultados obtidos, confirmam que o estado de oxidação do Co é 2+, sendo os íons Co^{2+} pertencentes ao período 3d. Os íons livres desse grupo apresentam em sua configuração fundamental a camada 3d incompleta, sendo essa camada responsável pelo paramagnetismo. Sendo assim, na presença de uma rede cristalina os íons Co^{2+} passam a ter os níveis eletrônicos desdobrados pelo campo cristalino. Contudo, este desdobramento faz diminuir a contribuição do movimento orbital no momento magnético, sendo o magnetismo destes íons atribuído fundamentalmente ao spin do elétron.

Para analisar os resultados de RPE de íons Co^{2+} em nanocristais (NCs) de Bi_2S_3 , pode-se considerar a Hamiltoniana de spin com simetria axial, que é representada pela equação 15 [BEERMAN, 2005]:

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{S} g \vec{H} + \vec{S} A \vec{I}. \quad (15)$$

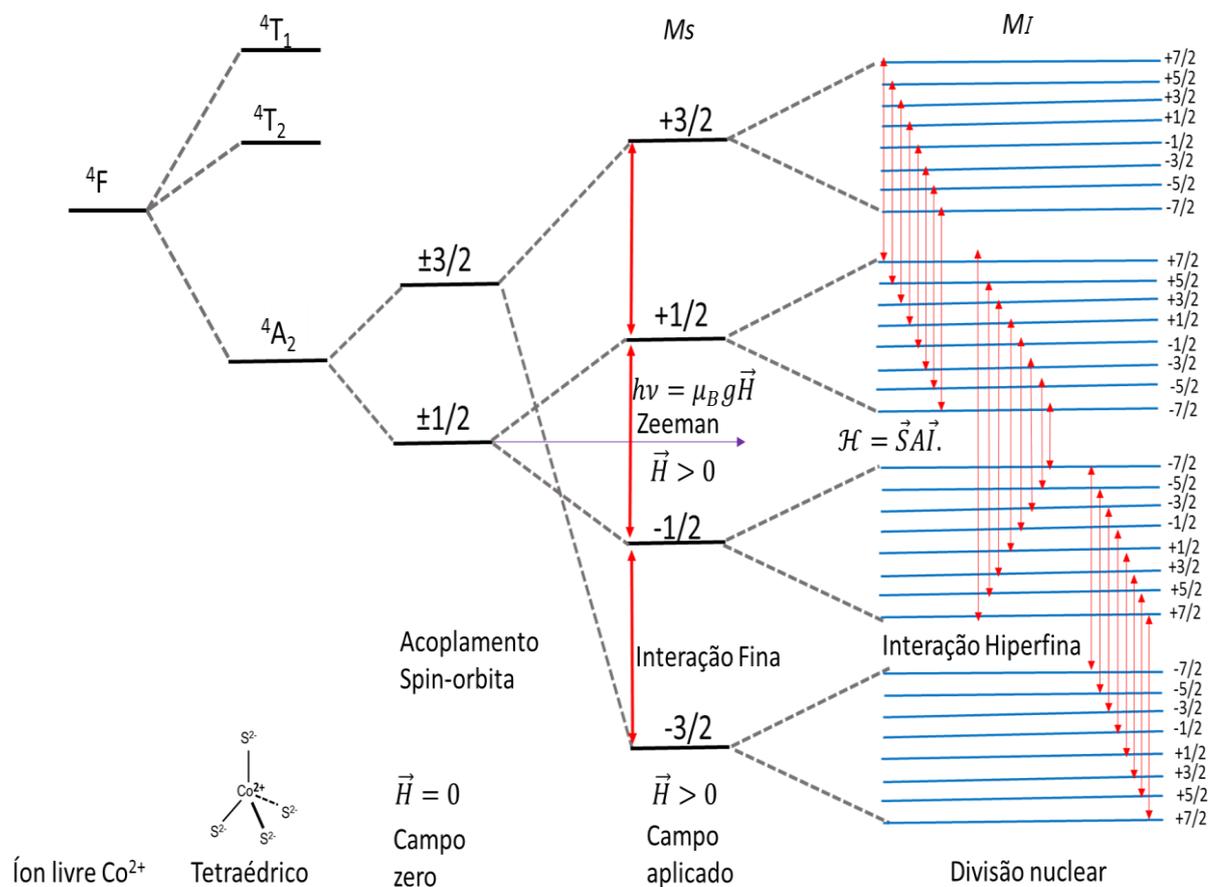
O hamiltoniano representado pela equação 15, tem seus termos descritos como:

- 1) O primeiro termo da Hamiltoniana de spin corresponde à interação Zeeman eletrônica com o campo magnético externo H aplicado e ocorre quando se satisfaz a condição de ressonância.
- 2) O segundo termo corresponde à estrutura hiperfina devido à interação magnética entre o spin do elétron (S) e o spin do núcleo (I).

As constantes μ_B (magnéton de Bohr é $9,2741 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$), g (fator giromagnético do elétron) e A (interação hiperfina) são fatores para cada uma das interações, que podem ser determinados a partir do espectro experimental. Assim, a absorção de energia ocorre sempre que o vetor da componente magnética da radiação seja perpendicular com o campo magnético estático. Para um elétron livre, $g = 2,00232$. Porém, para um elétron num cristal os valores medidos podem ser diferentes porque, os estados eletrônicos (e as transições) são afetadas pelo efeito do campo cristalino e a interação de spin – órbita.

Na investigação de um íon paramagnético (Co^{2+}) em NCs de Bi_2S_3 pela RPE, deve se levar em consideração a presença do íon magnético em um campo cristalino tetraédrico, onde o estado fundamental $4F$ do íon livre se desdobra levando a um estado fundamental $4A_2$ na presença do campo cristalino. Neste estado fundamental têm-se o desdobramento de campo zero. Se este desdobramento de campo zero for muito grande, algumas transições podem não ser observadas, mas geralmente as transições correspondente entre os estados $M_S = \pm 1/2$ são sempre observadas. O acoplamento spin – órbita em um nível de campo zero remove a degenerescência do estado fundamental $4A_2$, produzindo dois estados de spin duplamente degenerados. Cada um deles desdobra-se em dois singletos (efeito Zeeman) pela aplicação do campo magnético, produzindo 4 níveis de energia. Como resultado espera-se 3 transições de estruturas finas $-3/2 \rightarrow -1/2$, $-1/2 \rightarrow +1/2$ e $+1/2 \rightarrow +3/2$. Enfim, estes níveis são desdobrados pela interação hiperfina do ^{59}Co e o espectro de RPE pode ser observado (ver figura 34).

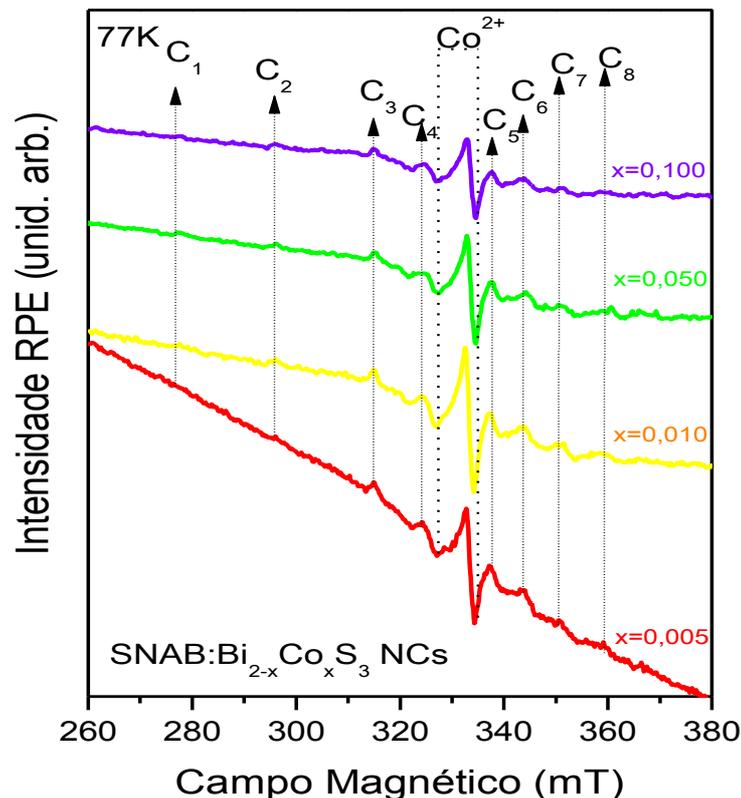
Figura 34 - Desdobramento fino e hiperfino das linhas de absorção ressonante de íons Co^{2+} , que possui $S = 3/2$ e $I = 7/2$.



As interações decorrentes do spin do elétron ($S = 3/2$) com o spin nuclear ($I = 7/2$) para íons Co^{2+} , geram os desdobramentos hiperfinos, onde cada subnível eletrônico M_s é desdobrado em $(2I + 1)$ subníveis nucleares M_I . Assim, para íons Co^{2+} com configuração $3d^7$, a presença da interação hiperfina faz com que cada nível vinculado ao número quântico magnético eletrônico $M_s = \pm 3/2$ e $M_s = \pm 1/2$ se fracione em oito níveis adicionais, identificados como números quânticos magnéticos nucleares, $M_I = \pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ [LUO et al., 2006; FREITAS NETO et al., 2013]. O desdobramento das linhas do espectro RPE de íons Co^{2+} , na qual cada uma das linhas da estrutura fina divide-se em oito linhas adicionais hiperfinas pode ser visualizado na figura 34. Portanto, o número total de níveis de energia refere-se a $(2S + 1)x(2I + 1)$, resultando em 32 níveis com 24 transições permitidas, equivalentes a $\Delta M_s = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$.

A Figura 35 apresenta os espectros RPE obtidos nas melhores condições a 77K e 9,75 GHz para amostras vítreas (tratadas a 500°C por 24 horas) contendo nanocristais (NCs) de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$, com concentração x_{Co} variando de $x = 0,005$ a 0,100.

Figura 35 - Espectros RPE de amostras contendo NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$, com concentrações de Co variando de $x = 0,005$ à $x = 0,100$.



Fonte: Dados da pesquisa.

Observa-se pela figura 35 que os espectros de RPE são constituídos por 2 sinais distintos simbolizados por um sinal central intenso em ($g \approx 2,005$, $\Delta H \approx 8$ mT) e um grupo de sinais em $\Delta H \approx 100$ mT formados por oito sinais classificados como C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7 e C8. O valor da constante A pode ser considerada como aproximadamente, $A \approx 8$ mT (militesla) e corresponde à separação entre as linhas do espectro RPE C3-C4 e C5-C6. A linha central intensa do espectro de RPE da figura 35 condiz aos íons Co^{2+} dispersos na matriz vítrea, porém isolados e não incorporados em nenhum ponto do material. De forma anexa, o grupo composto por oito sinais está associado a uma estrutura constituída de oito subníveis.

O grupo de sinais de oito linhas (C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7 e C8), reconhece apenas as transições relacionados com níveis $M_S = +1/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$. Esta, pode ser associada as transições entre o octeto definido pelos sub-níveis de MI dos íons Co^{2+} quando os mesmos estão posicionados em um campo cristalino específico. Contudo, a peculiaridade anisotrópica das oito linhas e suas formas semelhantes para todas as concentrações de $x\text{Co}$ insinua que as impurezas magnéticas estão localizadas em sítios distorcidos. Dessa forma, este comportamento é plausível com uma região onde existe um amplo campo cristalino não homogêneo, devido à falta de interface entre a matriz vítrea hospedeira e as nanopartículas cristalinas.

Tanto quanto é do nosso conhecimento, os sinais de RPE não foram observados com bastante nitidez em campos magnéticos típicos (por exemplo, banda X), possivelmente devido ao tempo de relaxação curto. A relaxação é tão eficiente para o íon Co^{2+} que os espectros são muito largos para serem detectados. Por esta razão as amostras são resfriadas com nitrogênio, pois quando congeladas diminui a mobilidade da rede (átomos e moléculas) para que as ressonâncias sejam observadas. Portanto, com base nos resultados e na discussão, podemos concluir que o tempo de relaxação dos spins nos íons Co^{2+} colocados na interface entre a matriz vítrea hospedeira e as nanopartículas cristalinas foi o suficiente para produzir o grupo de oito linhas sinalizadas no espectro de RPE em banda X observado na Figura 35. Além disso, a localização das oito linhas de ressonância em torno da linha central intensa ($g = 2,005$) sugere que o acoplamento spin-órbita pode ser negligenciado devido a um campo cristalino não-homogêneo na interface matriz vítrea hospedeira e as nanopartículas cristalinas [FREITAS NETO et al., 2013].

Por fim a RPE demonstra que íons Co^{2+} estão incorporados substitucionalmente em NCs de Bi_2S_3 , contribuindo para o comportamento paramagnético dos NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$. Então, o parâmetro de interação hiperfina pode ser inferido a começar pelos campos da quarta e quinta linhas ressonantes [SILVA, R. et al., 2007] e o fator-g é entendido segundo o valor do campo magnético condizente ao centro do espectro. Portanto, essa técnica bem como pode contribuir para verificar o estado de oxidação de um íon metal de transição na rede de um semicondutor hospedeiro e ainda revelar a existência de interações de troca magnética entre íons dopantes. Assim, o estado de oxidação pode ser identificado pelo número de transições permitidas por spin e pelo fator-g informados pelo espectro RPE (LAKSHMI et al., 2009).

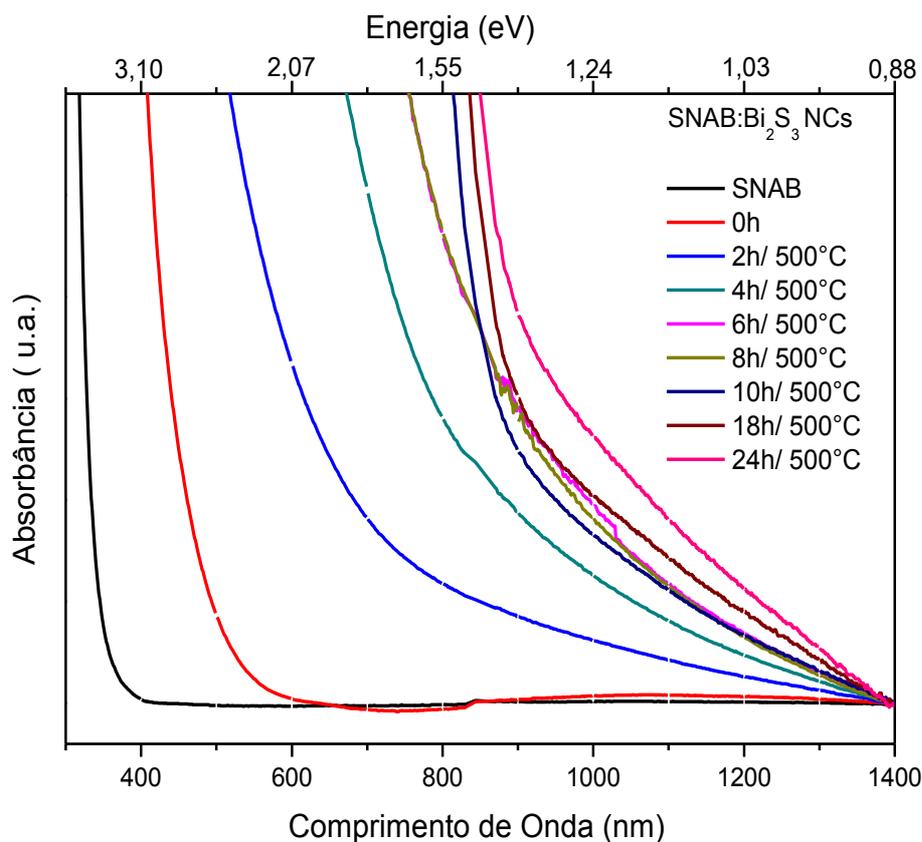
4.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA UV-VIS-NIR

A caracterização por absorção óptica (AO) é um mecanismo fundamental no estudo de nanocristais (NCs), pois a partir desta análise é possível acompanhar a cinética de crescimento dos mesmos. A formação e o crescimento de NCs podem ser acompanhados quando uma banda do espectro de AO desloca-se para regiões de maiores comprimentos de ondas com o acréscimo do tempo de tratamento térmico. Isto acontece em virtude da energia de confinamento quântico diminuir com o crescimento do NC, passando este a absorver em regiões de menores energias, ou seja, maiores comprimentos de ondas.

A figura 36 apresenta os espectros de AO da matriz vítrea SNAB (linha inferior) e da mesma contendo NCs de Bi_2S_3 antes e após submeter a 500°C por 2, 4, 6, 8, 10, 18 e 24 h. Ao que tudo indica, a matriz vítrea SNAB é transparente na região do ultravioleta (UV) ao visível (VIS), que concerne à região espectral onde os NCs de Bi_2S_3 absorvem ou emitem fóton. Portanto, a matriz vítrea foi decisiva para observar opticamente o controle do crescimento dos NCs de Bi_2S_3 segundo os espectros de AO. Constata-se, idem no espectro de AO da matriz vítrea SNAB dopada com Bi_2O_3 e S, a formação dos NCs de Bi_2S_3 mesmo antes de sujeitá-los ao tratamento térmico. Este, pode ser visto pela borda da banda promovida em torno de 460 nm (2,69 eV), como exhibe a linha assinalada em 0h. Isto demonstra nitidamente que a taxa de resfriamento em que o “melt” foi ressignado, não foi o bastante para evitar a difusão de íons de Bi^{2+} e S^{2-} e o crescimento de NCs de Bi_2S_3 . A borda da

banda de AO, em torno de 460 nm (2,69 eV) desloca-se para maiores comprimentos de onda (“redshift”), com o acréscimo do tempo de tratamento térmico. Portanto, esta é uma evidência nítida do efeito de confinamento quântico em NCs de tamanho crescente. Como se pode observar, o crescimento dos NCs chega até a região espectral próxima ao band gap da estrutura bulk do Bi_2S_3 (1,32 eV; 939 nm). Enfim, a figura 36 não apresenta nos espectros de AO, bandas em torno de 327, 371, 400 e 485 nm, que são características do óxido de bismuto [BATAL, 2007]. Uma vez que, a banda centrada em torno de 485 nm (2,6 eV) corresponde energia de gap do Bi_2O_3 bulk. Desta maneira, a ausência deste resultado é um forte indício da inexistência desses NCs no sistema vítreo em estudo, e portanto, confirma ainda mais a formação dos NCs de Bi_2S_3 .

Figura 36 - Espectros de AO, à temperatura ambiente, de NCs de Bi_2S_3 crescidos na matriz vítrea SNAB. O tempo de tratamento térmico controla o tamanho médio dos pontos quânticos na amostra.



Fonte: Dados da pesquisa.

A partir do espectro de AO da figura 36 e utilizando o modelo da aproximação da massa efetiva realizou-se uma estimativa dos raios médios dos pontos quânticos

(PQs) do Bi_2S_3 . Estes, foram calculados adotando um regime de confinamento forte do qual a energia de confinamento é dada pela equação 5, onde E_g é o gap do material bulk, μ_{eb} é a massa efetiva reduzida e E_{Conf} é a energia da borda da banda de AO apresentada nos espectros. Sendo assim, a tabela 14 apresenta a estimativa para os raios médios dos PQs de Bi_2S_3 ao substituir na equação 5 os parâmetros e dados apresentados pelos espectros de AO da figura 36. Portanto, observa-se na tabela 14 que o raio médio de cada PQ cresce à medida que o tempo de tratamento térmico aumenta, diminuindo a energia do confinamento quântico. Este resultado é compatível com as imagens de microscopia eletrônica de transmissão da figura 33, uma vez que a solução da equação 5 dá um diâmetro de aproximadamente 4 nm para amostras tratadas a 500°C por 2 horas.

Tabela 14 – Estimativa de raios médios de PQs de Bi_2S_3 crescidos na matriz vítrea SNAB, sintetizados pelo método de fusão submetidos a intervalos de tempo de tratamento térmico crescente.

Tempo de tratamento térmico	Borda da banda de AO (eV)	Raio Médio (nm)
0 h	2,69	1,32
2 h	1,96	1,93
10 h	1,38	6,30
24 h	1,35	8,90

Fonte: Dados da pesquisa

O cobalto é um metal de transição do grupo do ferro e seu íon bivalente possui 7 elétrons na última camada (configuração d^7). Estes, por conseguinte são os elétrons que sentem os efeitos do campo cristalino. Em simetria tetraédrica (T_d) os sete elétrons preenchem os cinco orbitais, sendo 4 elétrons emparelhados(e) e 3 elétrons livres (t_2). O número quântico orbital para com este átomo é $L = |\sum m_l| = |0 + 1 + 2| = 3$ (estado F). Com os três elétrons desemparelhados, o spin total é $S = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$, e a multiplicidade de spin é igual a $2S + 1 = 2 \times (3/2) + 1 = 4$. Deste modo, o termo fundamental do íon Co^{2+} livre é o 4F . O valor de J, que concede o acoplamento spin-órbita, pode atingir os valores de $J = (L+S) = (3+3/2) = 9/2$ até $J = (L - S) = (3 - 3/2) = 3/2$, ou seja, $J = 9/2, 7/2, 5/2$ e $3/2$. Por consequência, os níveis multipletos para a configuração d^7 são conceituados por: $^4F_{9/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2}$ e $^4F_{3/2}$. Como a camada d está ocupada até mais da metade, de acordo com a terceira regra de Hund, o valor do momento total J para o íon Co^{2+} é dado por $|L + S| = 3 + 3/2 = 9/2$. As principais informações sobre o íon Co^{2+} pode ser visto na tabela 15.

Em trabalhos de vidros dopados com Co [LAKSHMINARAYANA; BUDDHUDU, 2006] sugere-se que a valência do cobalto é 2+ (Co^{2+}) com bandas característica entre 501, 557 e 635 nm [SUZDAL et al., 2003]. Portanto, é sugerido que, devido aos níveis de energia, a configuração eletrônica seja $3d^7$ e a coordenação T_d [TERCZYŃSKA-MADEJ et al., 2011].

Tabela 15 - Números quânticos, configuração eletrônica e termos do íon Co^{2+} .

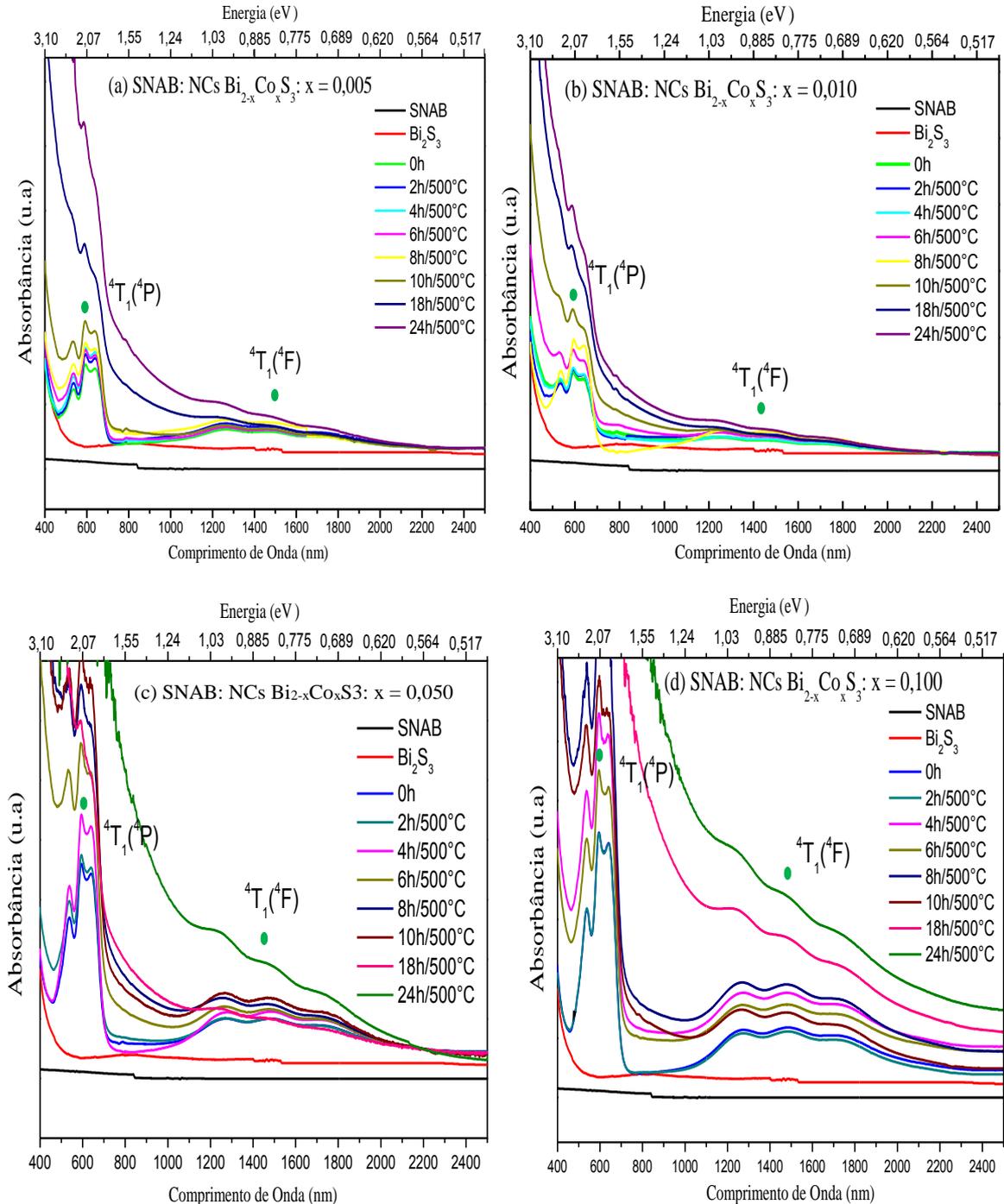
Configuração eletrônica	$3d^7$
Elétrons d^n	7
Número quântico orbital (L)	3
Número quântico de Spin (S)	$3/2$
Número quântico total (J)	$9/2, 7/2, 5/2, 3/2$
Multiplicidade de Spin ($2S + 1$)	4
Termo do estado fundamental	$^4F_{9/2}$

Fonte: O Autor

No momento em que o elemento de transição é imerso em um campo cristalino de simetria T_d , o estado fundamental 4F do Co^{2+} desdobra-se em três estados: $^4A_2(e^4t_2^3)$, fundamental e independente de Dq e nos estados $^4T_2(e^3t_2^4)$ e $^4T_1(e^3t_2^4)$, que dependem da intensidade do campo cristalino, elevando a energia com o aumento de Dq . O primeiro estado excitado do íon livre 4P , transforma-se no estado $^4T_1(e^2t_2^5)$, dependente de Dq .

Na figura 37 são apresentados os espectros de AO referentes às amostras de SNAB com NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$, para os valores de x (a) 0,005; (b) 0,010; (c) 0,050 e (d) 0,100, submetidas a tratamentos térmicos de 500°C por intervalos de tempos crescentes (0-24h). Em comparação com o espectro de AO da figura 36 ($x = 0,000$), observa-se uma mudança de absorção óptica que é atribuída a interação de troca entre os elétrons dos orbitais sp do semiconductor hospedeiro (Bi_2S_3) e os elétrons dos orbitais d do metal dopante (Co). Portanto, encontra-se na figura 37 da SNAB dopada com $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$, bandas características de absorção em torno de 500 a 700 nm e 1200 a 2000 nm, evidenciando a presença de íons Co^{2+} na matriz vítrea. Por conseguinte, o crescimento dos NCs de Bi_2S_3 em função do tratamento térmico faz com que a borda da banda de condução do semiconductor se superpõe as bandas de energia características do íon Co^{2+} na região espectral VIS.

Figura 37 - Espectros de Absorção Óptica referentes às amostras SNAB com NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$, para x (a) 0,005; (b) 0,01; (c) 0,05 e (d) 0,10, submetidas ao tratamento térmico em 500°C de 2 à 24 h, além da amostra sem tratamento (0h). O espectro de Absorção Óptica da Matriz Vítreá SNAB é também mostrado na parte inferior do painel para comparação.

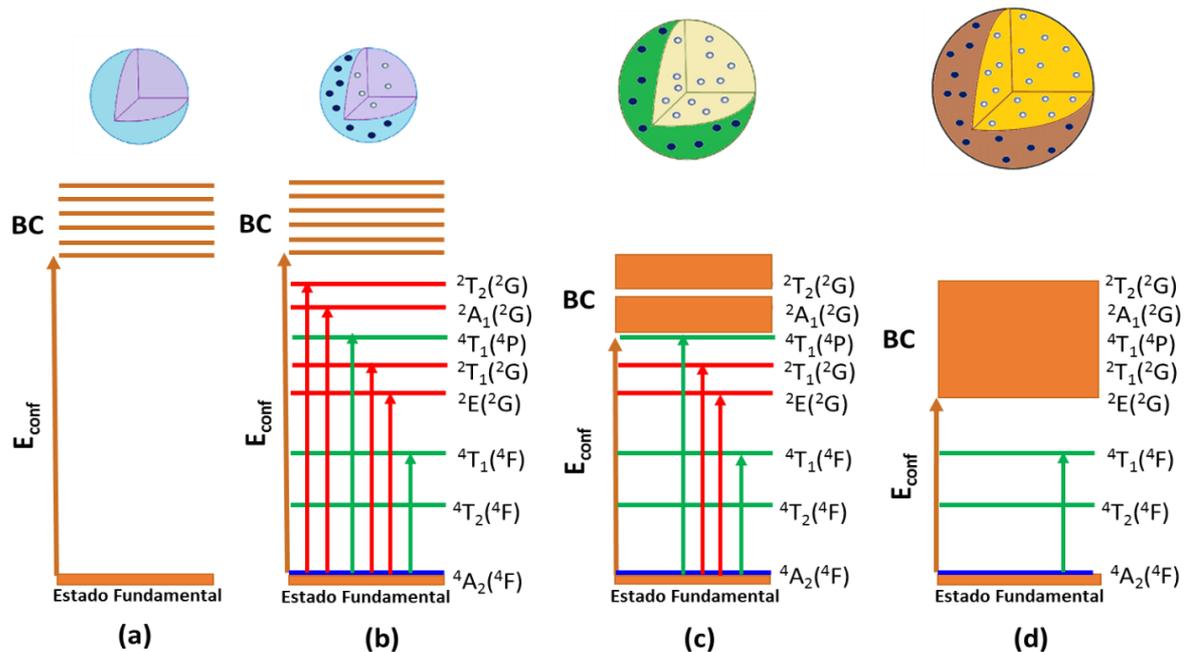


Fonte: Dados da pesquisa.

A figura 38 apresenta a esquematização do efeito de confinamento quântico em NCs de Bi_2S_3 e Bi_2S_3 dopado com Co, com seus respectivos termos energéticos e transições eletrônicas específicas, para poder explicar a superposição dos níveis

de energia dos íons de Co^{2+} na região VIS pela borda da banda de condução de AO do semiconductor Bi_2S_3 . Em 38(a) mostra-se os NCs de Bi_2S_3 com propriedades de pontos quânticos do qual o estado fundamental e a BC estão separados pela energia de confinamento (E_{conf}) dos átomos. Em 38(b) os NCs de Bi_2S_3 com propriedades de pontos quânticos estão dopados com Co^{2+} , essa informação está representada nos níveis de energia dos termos energéticos e suas transições características decorrentes das bandas de absorção dos íons Co^{2+} na região VIS e NIR que ocorre entre a BC e o estado fundamental [${}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$] do íon Co^{2+} quando imerso em um sítio tetraédrico. Assim, em função do campo cristalino e do tamanho dos NCs, os níveis do íon Co^{2+} ficam desta forma localizados no band gap do Bi_2S_3 , modificando completamente as propriedades ópticas em relação ao semiconductor puro. À medida que o tamanho do NC aumenta, a E_{conf} quântico diminui aproximando os estados discretos, transformando-os em bandas de energia de gap na direção do estado bulk (ver figura 38(c) e (d)). Portanto, durante a diminuição da E_{conf} do NC de Bi_2S_3 , ocorre a superposição dos níveis de energia dos íons de Co^{2+} na região do VIS pela BC do Bi_2S_3 , constatando nos espectros de AO quase que somente as transições do íon Co^{2+} que ocorrem no NIR [BHARTI et al., 2016].

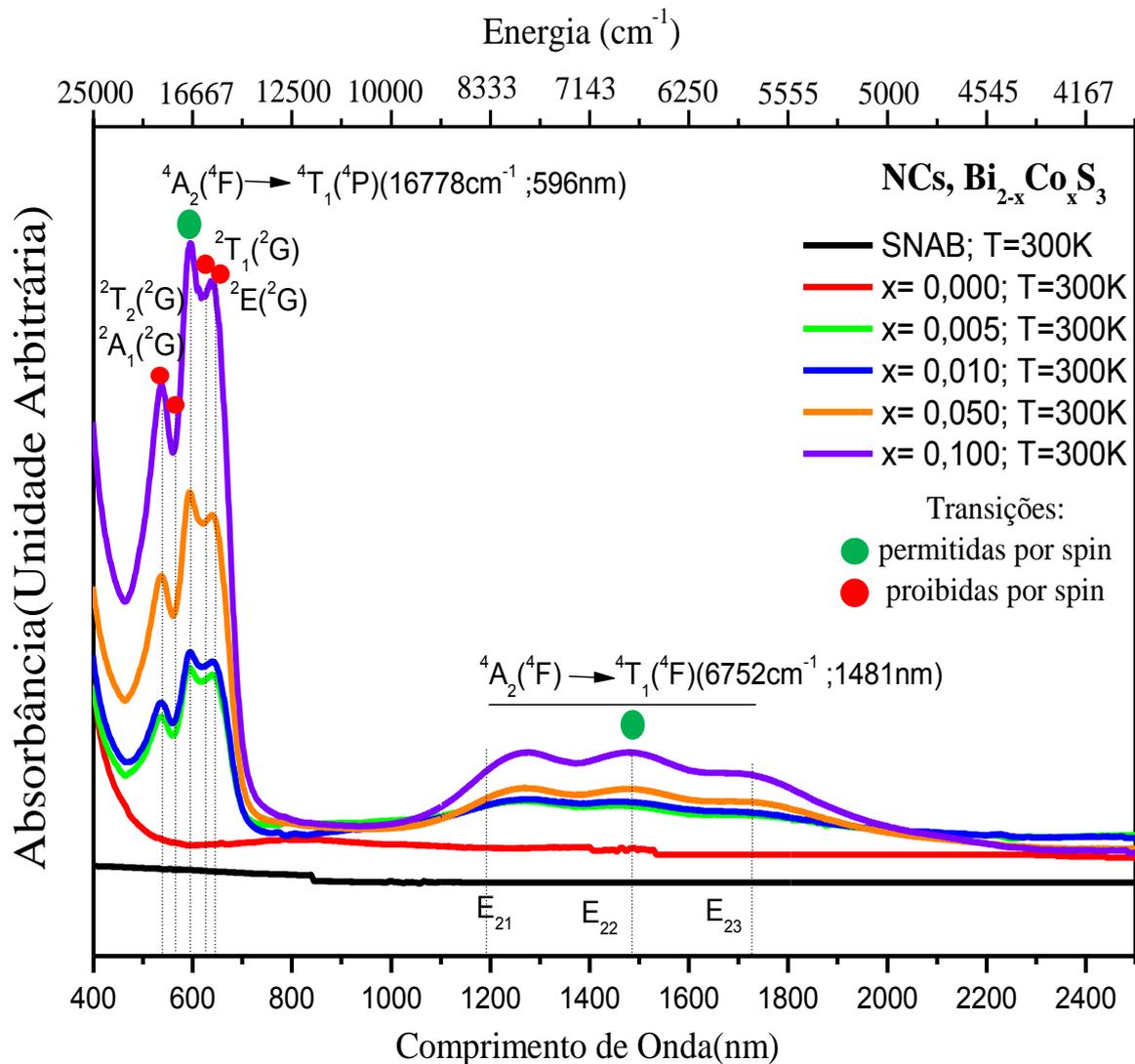
Figura 38 – Esquematização dos efeitos de confinamento quântico observados em NCs de Bi_2S_3 (a) sem dopagem e dopado com Co em (b), (c) e (d) com a superposição dos níveis de energia dos íons de Co^{2+} pela BC do semiconductor, devido ao aumento do tamanho dos NCs.



Fonte: O Autor.

A figura 39 apresenta os espectros de AO da matriz vítrea SNAB dopada com NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$, para $x = 0,000; 0,005; 0,010; 0,050$ e $0,100$ à 300K , na faixa espectral de 400 a 2500 nm mostrando as transições permitidas e proibidas por spin do Co^{2+} ($3d^7$), bem como detalhadas em níveis de energia decorrentes de simetria T_d . Em geral, amostras contendo NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ ($x \neq 0,000$) demonstram absorções nas regiões do VIS e NIR, e a intensidade dessas bandas crescem com o aumento da concentração x de Co. Este desempenho está agregado ao acréscimo de íons Co^{2+} localizados em sítios T_d de NCs de Bi_2S_3 .

Figura 39 - Espectros AO da matriz vítrea SNAB contendo NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$, com diferentes concentrações de $x\text{Co}$ variando de $0,005$ a $0,100$, na faixa de 400 a 2500 nm .

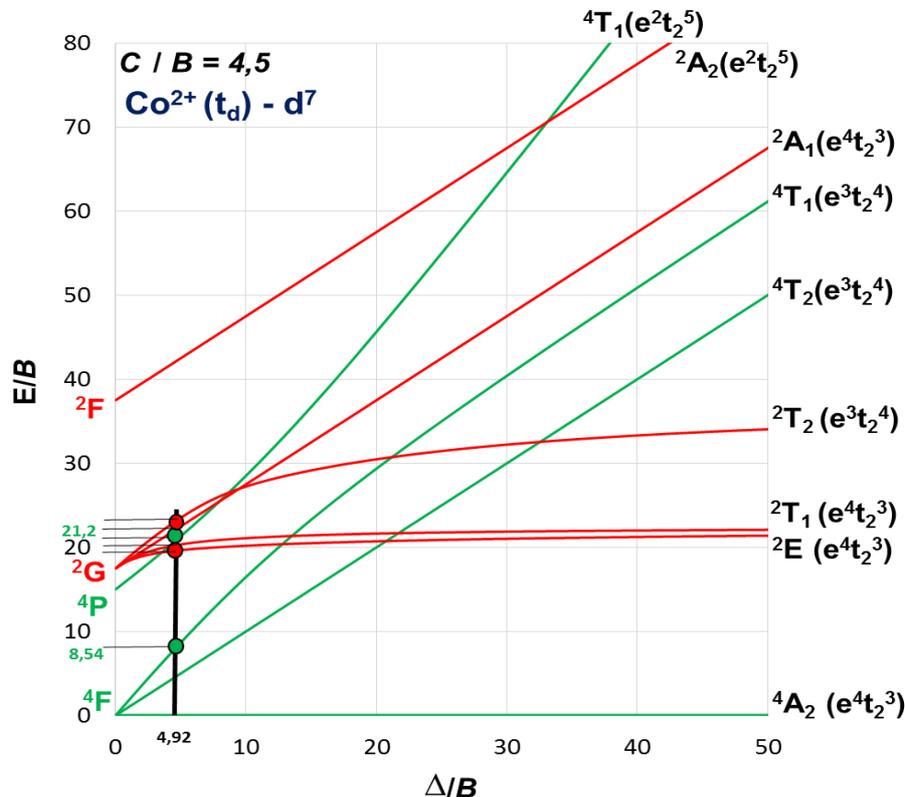


Fonte: Dados da pesquisa.

São observadas cinco bandas de AO características na faixa espectral de 500-700 nm, bem como, três bandas de AO específicas na região de 1200–2000 nm, para todas as amostras dopadas com Co ($x \neq 0,000$). Tais bandas de AO, encontradas na região do espectro eletromagnético VIS e NIR podem ser analisadas fundamentando-se na teoria do campo cristalino (TCC) com o auxílio do diagrama Tanabe-Sugano. As cinco bandas na faixa espectral do VIS observadas nos espectros AO da figura 39, são consequências de uma transição permitida por spin ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ localizada em torno de uma energia $E(\nu_3)$ equivalente a 596nm (16778cm^{-1}) e de quatro transições proibidas por spin denominadas de ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2T_2({}^2G)$ (540 nm), ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2A_1({}^2G)$ (564 nm), ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2T_1({}^2G)$ (622 nm) e ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2E({}^2G)$ (643 nm). A banda de absorção no NIR, situada em meio a uma energia $E(\nu_2)$ consiste em 1481 nm (6752cm^{-1}), sendo atribuída à transição permitida por spin ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ [DONDI et al., 2014; TORRES et al., 2007]. Por conseguinte, tais bandas de absorção são pertencentes às transições $d-d$ de íons Co^{2+} com coordenação T_d [GHOSHAL; KUMAR, 2008].

Fazendo-se uma distribuição normal para as duas bandas observadas no espectro de absorção referente a faixa no VIS e no NIR, encontra-se o valor de energia dos baricentros relacionado as transições permitidas por spin ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ e ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$. De acordo com o espectro de absorção da figura 39, a razão destas frequências ($E(\nu_3)/E(\nu_2)$) é 2,48. Em concordância, a razão obtida com o diagrama de Tanabe-Sugano (ver figura 40) para $(E(\nu_3)/B)/(E(\nu_2)/B)$ equivale a (21,2 / 8,54). Essa razão, encontra-se em $\Delta / B = 4,92$ e está representada pela linha sólida vertical, em região de campo ligante de íons Co^{2+} , de acordo com o diagrama Tanabe-Sugano $d^7 (T_d)$ para $C / B = 4,5$ (NATAF et al., 2012). À vista disso, sendo $(E(\nu_3)/B) = 21,2$, têm-se que o valor do parâmetro de Racah B corresponde a $B = 791\text{cm}^{-1}$ e o desdobramento do campo cristalino Δ equivale a $\Delta = 3892\text{cm}^{-1}$. Este valor é consistente com um complexo do tipo $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ [SHRIVER; ATKINS, 2008]. Com base no programa Spectrum simulator (o que pode ser verificado em: <http://www.chem.uwimona.edu.jm/courses/Tanabe-Sugano>) obteve-se os dados de plotagem do diagrama da figura 40.

Figura 40 - Diagrama dos desdobramento dos níveis de energia de Tanabe-Sugano para a configuração eletrônica d^7 do íon Co^{2+} em arranjo tetraédrico representando as transições permitidas(verde) e as proibidas(vermelho).



Fonte: Dados da pesquisa

Com a aproximação de quatro ligantes (4 íons de enxofre (S^{2-})), ao redor do íon Co^{2+} em sítios T_d , ocorre o desdobramento dos orbitais d . Com isto, a energia de estabilização do campo cristalino (EECC) da nova configuração eletrônica ($e^4t_2^3$), comparada a energia da configuração eletrônica deste íon no estado livre (d^7), é maior em 4670 cm^{-1} . Ou seja, a nova configuração eletrônica do íon Co^{2+} é menos estável em 4670 cm^{-1} , quando comparada a configuração eletrônica do íon Co^{2+} livre. Isto acontece em virtude dos orbitais t_2 (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) de mesma energia, possuírem 3 elétrons desemparelhados. Sendo assim, a sua EECC é igual $1,2 \Delta$ e o sinal positivo do nível eletrônico t_2 indica que o mesmo está acima do nível eletrônico do íon livre. Em complemento, a energia de emparelhamento dos elétrons ($P = 20800 \text{ cm}^{-1}$) é maior que o Δ (3892 cm^{-1}), isso demonstra que os elétrons estão em região de campo fraco com configuração de spin alto, típicos de Co^{2+} coordenados por ligantes em sítios T_d .

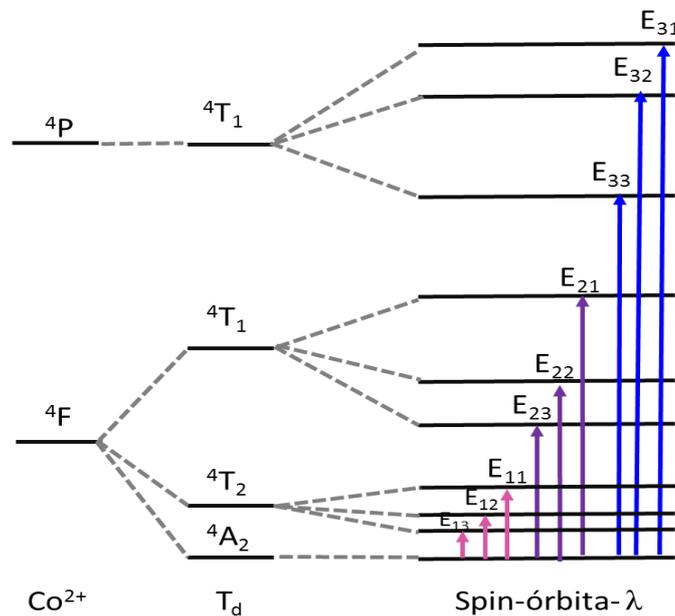
O valor de $B = 791\text{cm}^{-1}$, compreende 70,6% do valor do íon livre Co^{2+} (1120cm^{-1}), indicando que as repulsões eletrônicas são mais fracas no composto coordenado do que no íon livre, uma vez que os orbitais moleculares ocupados estão deslocalizados sobre os ligantes e distantes do metal aumentando a separação média dos elétrons, reduzindo a repulsão mútua e contribuindo para o caráter covalente significativo das ligações no complexo T_d .

A partir dos espectros AO da figura 39 determinou-se Δ e B em princípio, utilizando a razão do baricentro das bandas do VIS e NIR, contemplando as mesmas através do diagrama de Tanabe-Sugano. Salienta-se consideravelmente que a teoria de Tanabe-Sugano foi desenvolvida para estudar as transições que acontecem em linhas, e não em bandas. Ou seja, quando se utiliza esta teoria lidando-se com bandas, não é possível determinar com completa acurácia a precisão e posição de uma transição. Desta forma, os resultados obtidos na espectroscopia de absorção óptica são aproximações consideradas satisfatórias, para evidenciar a incorporação do íon magnético com os ligantes em sítios T_d , coerentes com a região de desdobramento do campo cristalino fraco.

Atribuída à transição permitida por spin ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$, a banda de absorção localizada no NIR em torno de uma energia $E(\nu_2)$ equivalente a 1481 nm (6752cm^{-1}), pode ser explicada por uma interação de acoplamento spin-órbita que divide o estado excitado ${}^4T_1({}^4F)$ em três sub estados. A Figura 39 mostra a energia de absorção óptica envolvida neste estado desdobrado em uma tríplice de energias designadas de E_{21} , E_{22} e E_{23} [TORRES et al., 2007]. A energia dos estados eletrônicos do Co^{2+} ocorre em função da intensidade do campo cristalino Δ e dos parâmetros de Racah B e spin-órbita λ . Deste modo, a energia é calculada seguindo o procedimento do qual: $E_{21} = E\nu_{2(\text{esperado})} - 1,5\lambda$; $E_{22} = E\nu_{2(\text{esperado})} + \lambda$; $E_{23} = E\nu_{2(\text{esperado})} + 2,5\lambda$; [DONDI et al., 2014; TORRES et al., 2007]. Por conseguinte, de acordo com o espectro de absorção da figura 39 as frequências de E_{21} , E_{22} e E_{23} são respectivamente 8377, 6752 e 5777 cm^{-1} . Portanto, o valor do parâmetro de spin-órbita calculado a partir dos espectros de AO é igual a $\lambda = -650\text{cm}^{-1}$ para NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$. Este valor está próximo aos valores de $\lambda = -613\text{cm}^{-1}$ obtidos para outros sistemas em matriz vítrea (CoAl_2O_4) [TORRES et al., 2007]. Sendo assim, a $E\nu_{2(\text{esperado})}$ seria de 7402 cm^{-1} , porém isso não acontece devido ao acoplamento spin-órbita.

De um modo geral, as transições permitidas por spin são divididas três vezes devido ao forte acoplamento spin-órbita resultante da configuração eletrônica d^7 do íon Co^{2+} e a simetria do sítio T_d (ver figura 41). Por isso que, a energia inicialmente é determinada pelo método do baricentro. Consequentemente, a divisão da banda (λ) foi estimado apenas para a transição ν_2 , uma vez que, em ν_3 às características extremamente complexas da transição, impedem uma resolução adequada e precisa das três sub-bandas, impossibilitando o cálculo de E_{33} , E_{32} e E_{31} .

Figura 41 - Diagrama esquemático da divisão do nível de energia de Co^{2+} numa simetria T_d .

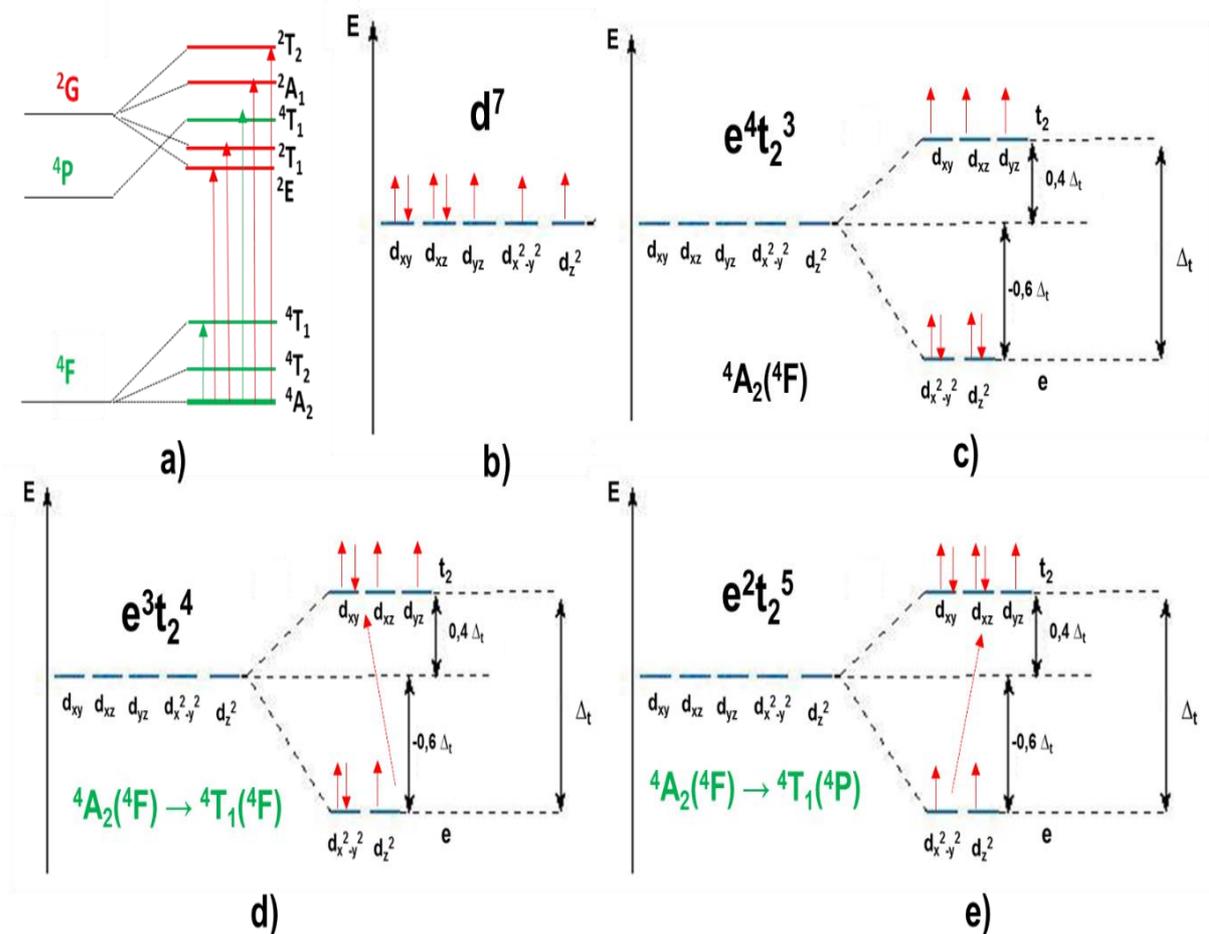


Fonte: O autor

Além das transições permitidas por spin mencionadas ($4A_2(4F) \rightarrow 4T_1(4P)$ e $4A_2(4F) \rightarrow 4T_1(4F)$), existe uma terceira transição permitida por spin denominada $4A_2(4F) (e^4t_2^3) \rightarrow 4T_2(4F) (e^3t_2^4)$ que dá origem a uma banda na região do NIR, porém menos intensa e de baixa energia, $E(\nu_1) = 10Dq$. Esta corresponde a transição de um elétron entre os dois níveis em questão, sendo então de difícil observação pela pequena diferença de energia envolvida. Sua divisão tripla em outras sub-bandas (E_{13} , E_{12} e E_{11}), caem fora da faixa de comprimento de onda investigada. Motivo pelo qual, não foi possível determinar a intensidade do campo cristalino pela energia média do triplete $4A_2 \rightarrow 4T_2$.

A figura 42 demonstra por meio de diagramas, a configuração eletrônica d^7 do Co^{2+} como íon livre e em um arranjo tetraédrico, mostrando as transições permitidas e proibidas por spin.

Figura 42 – Representação de diagramas para a configuração eletrônica d^7 do íon Co^{2+} em arranjo tetraédrico para a) Transições de spin permitidas (setas verde) e proibidas (setas vermelha), b) Estado fundamental do íon livre no estado gasoso, c) Estado fundamental do íon imerso em campo cristalino, d) Transição permitida por spin do estado fundamental do íon livre imerso em campo cristalino, e) Transição permitida por spin do estado fundamental ao primeiro estado excitado do íon livre imerso em campo cristalino.

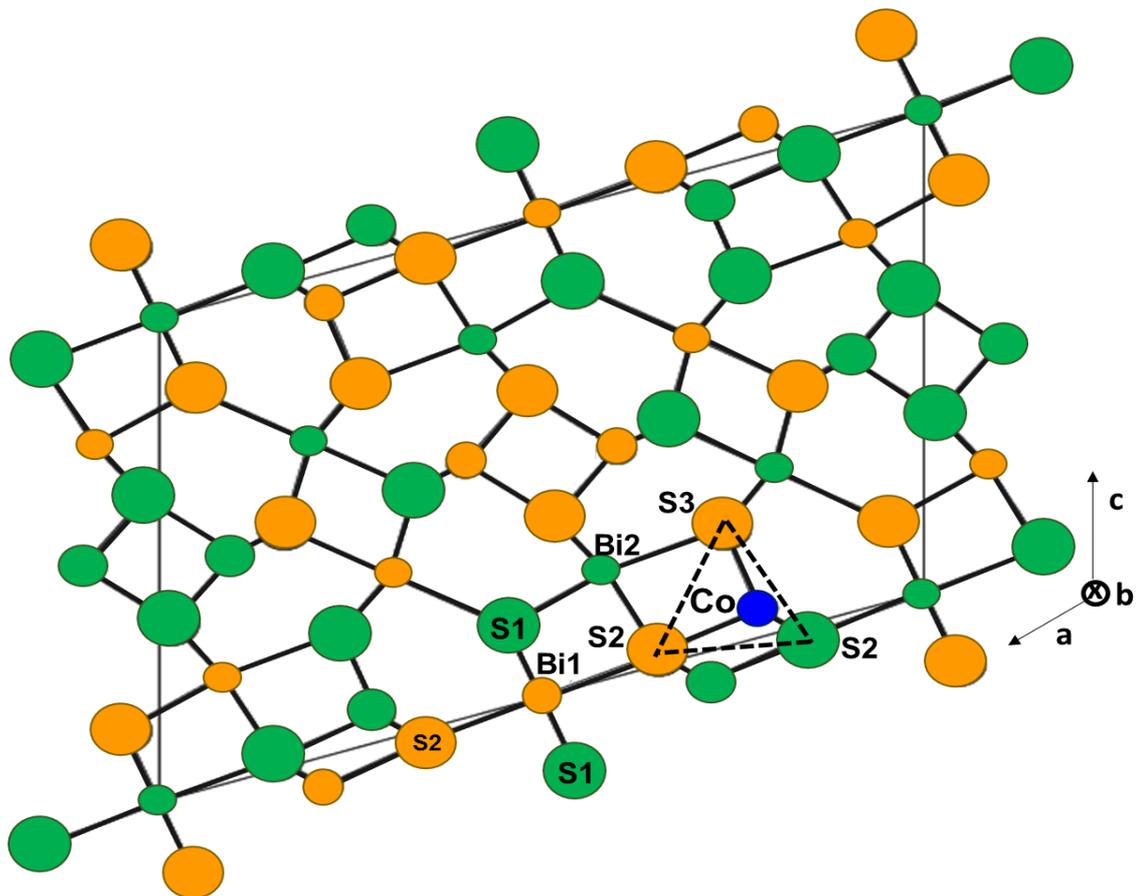


Fonte: O Autor

Na literatura encontra-se a presença de íons Cu^{2+} localizados em sítios T_d de cristais de Bi_2S_3 [OLSEN et al., 2010]. Consequentemente, os resultados apresentados e discutidos estão de acordo com o constatado em outros materiais (NATAF et al., 2012) e sustenta a substituição de íons Bi^{3+} por Co^{2+} em sítios T_d , uma vez que as posições dessas energias são específicas desse sítio em particular.

Portanto, compreende-se que com baixas concentrações de Co ($x \leq 0,100$) em NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ ocorre a incorporação de íons Co^{2+} introduzidos em sítios T_d . Por sua vez, o menor raio iônico do Co^{2+} (0,75 Å) em relação ao raio do Bi^{3+} (1,03 Å) facilita a dopagem substitucional nos sítios tetraédricos da rede ortorrômbica do Bi_2S_3 conforme mostra a figura 43.

Figura 43 - Íons Co^{2+} incorporados substitucionalmente em locais tetraédricos dos NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ em baixas concentrações de Co ($x \leq 0,100$). Os círculos verde representam átomos sobre o plano do espelho ($y = 0$) e os círculos laranja representam átomos sobre o plano do espelho ($y = 0,5$).



Fonte: Adaptação de Referência [OLSEN et al., 2010].

Enfim, os resultados de AO estão coerentes com os resultados de difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e ressonância paramagnética eletrônica, evidenciando a incorporação substitucional de uma fração de íons Co^{2+} ao Bi^{3+} em sítios T_d do Bi_2S_3 com o tratamento térmico (500°C), sendo a outra fração iônica de Co^{2+} permanecendo livre na matriz vítrea.

5 CONCLUSÕES

São apresentados nesta seção a conclusão dos resultados da pesquisa em que foram sintetizados pelo método de fusão, nanocristais (NCs) de Bi_2S_3 dopados com diferentes concentrações de íons Co^{2+} em matriz vítrea denominada SNAB com a composição: $45\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.5\text{Al}_2\text{O}_3.20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%). A matriz foi sintetizada a 1200°C por 30 minutos e resfriada a temperatura ambiente. Para a formação e o crescimento dos NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ foram realizados tratamentos térmicos a 500°C por um período de 24 horas. Várias técnicas experimentais, tais como a microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX), ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e espectroscopia de absorção óptica (AO) no UV-VIS-NIR como também a teoria do campo cristalino (TCC) foram utilizadas neste estudo a fim de obter um entendimento compreensivo das referidas propriedades desses NCs, visando assim orientar as suas possíveis aplicações nanotecnológicas.

Os espectros de AO da matriz vítrea SNAB mostraram que a mesma é transparente na faixa do visível e infravermelho próximo, correspondendo à região espectral onde os NCs de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ absorvem ou emitem fóton. Portanto, esta matriz vítrea foi determinante para observar opticamente o controle do crescimento desses NCs, a partir de espectros de AO. O “redshift” observado nos espectros de AO das amostras com NCs de Bi_2S_3 indica que o tratamento térmico permitiu o crescimento dos pontos quânticos de Bi_2S_3 , cujo tamanho médio aumenta em função do tempo de tratamento térmico para maiores comprimentos de onda. Comparando os espectros de AO do Bi_2S_3 com os espectros de AO do $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$, verificou-se uma mudança devido as transições eletrônicas d-d característico do íon Co^{2+} em arranjo tetraédrico, sendo este, proporcionado pela interação de troca sp-d entre os elétrons do S^{2-} provenientes do Bi_2S_3 e os elétrons do Co^{2+} respectivamente, dando novas propriedades ópticas em relação ao semicondutor puro. O tempo de tratamento térmico e o crescimento dos NCs de Bi_2S_3 levou a uma superposição dos níveis de energia provenientes das transições d-d do íon Co^{2+} na região do visível, pela borda da banda de condução dos NCs de Bi_2S_3 . Os espectros de AO analisados com base na TCC e por meio do diagrama de Tanabe-Sugano, evidenciaram que íons Co^{2+} estão incorporados em sítios tetraédricos de NCs de Bi_2S_3 , substituindo os íons Bi^{3+} , devido às transições características desses íons

Co^{2+} na região espectral do visível e infravermelho próximo. Portanto, a TCC pode ser a mais primitiva, porém fez um apanhado essencial da estrutura eletrônica do material estudado. Por conseguinte, as imagens de MET revelaram o tamanho e confirmaram o crescimento de NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ com diâmetros de aproximadamente 4, 5 e 6 nm. Conseqüentemente, os difratogramas de raios X constataram a formação de picos de difração característicos de NCs de Bi_2S_3 e o deslocamento para ângulos menores com o aumento da concentração de Co. Enfim, os espectros RPE reproduziram o bem conhecido octeto de linhas hiperfinas de íons Co^{2+} , prova da presença de íons Co^{2+} incorporados em sítios tetraédricos de NCs de Bi_2S_3 , coerente aos espectros de AO devido à forte influência do campo cristalino, demonstrando o comportamento paramagnético dos NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$.

Diante dos resultados obtidos comprova-se pela primeira vez que NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ foram crescidos, com sucesso, em um sistema vítreo pelo método de fusão, quando submetido a determinados tratamentos térmicos.

FUTUROS TRABALHOS

Para a continuidade do trabalho, propomos:

- Realizar medidas de espectroscopia por dispersão de energia de raios X, para verificar a concentração de Co nos nanocristais;
- Estudar as propriedades luminescentes das amostras vítreas contendo NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ a partir da técnica de fotoluminescência;
- Caracterizar as amostras por medidas de magnetização como a Magnetometria de Amostra Vibrante e microscopia de força magnética;
- Caracterizar e estudar as amostras por espectroscopia Raman;
- Dopar NCs de Bi_2S_3 com outros íons metais de transição, íons terras raras e estudar suas propriedades físicas;
- Crescer SMD quaternários como, por exemplo, $\text{Bi}_{2-2x}\text{Co}_x\text{Cr}_x\text{S}_3$, e aplicar as teorias do orbital molecular, campo cristalino e campo ligante para estudar as transições características de cada metal de transição, bem como processos de transferência de energia.

REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W.; **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: Wiley, 1990.
- AHIRE, R. R.; SANKPAL, B. R.; LOKHANDE, C. D. Preparation and characterization of Bi₂S₃ thin films using modified chemical bath deposition method. **Mater. Res. Bull.**, v. 36, p. 199, 2001.
- APURVA, R.; CHANDAN, S.; KATKAR, A.; SHINDE, P. Spintronics: A New Nanoelectronics Adventure. **International Journal of Advanced Computer Research**, v. 3(8), p. 295-300, 2013.
- ARCHER, P. I.; SANTANGELO, S. A.; GAMELIN, D. R. Direct Observation of sp-d Exchange Interactions in Colloidal Mn²⁺ and Co²⁺ Doped CdSe Quantum Dots. **Nano Letters**, v. 7, p. 1037-1043, 2007.
- ARCHER, P. I.; SANTANGELO, S. A.; GAMELIN, D. R. Inorganic Cluster Syntheses of TM²⁺-Doped Quantum Dots (CdSe, CdS, CdSe/CdS): Physical Property Dependence on Dopant Locale. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 9808-9818, 2007.
- ARIVUOLI, D.; GNANAM, F. D.; RAMASAMY, P. Growth and microhardness studies of chalcogenides of arsenic, antimony and bismuth. **Journal of materials science letters**, v. 7, p. 711-713, 1988.
- AYTA, W. E. F.; SILVA, V. A.; DANTAS, N. O. Thermoluminescence, structural and magnetic properties of a Li₂O-B₂O₃-Al₂O₃ glass system doped with LiF and TiO₂. **Journal of Luminescence**, v. 131, p. 1002-1006, 2011.
- BALLHAUSEN, C. J. **Molecular Electronic Structure of Transition Metal Complexes**. New York: McGraw-Hill, 1979.
- BATAL, F. H. E. Gamma ray interaction with bismuth silicate glasses. **Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B**, v. 254, p. 243-253, 2007.
- BHARTI, B.; KUMAR, S.; LEE, H.; KUMAR, R. Formation of oxygen vacancies and Ti³⁺ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment. **Scientific Reports**, v. 6, 32355, p. 1-12, 2016.
- BEAULAC, R.; ARCHER, P. I.; OCHSENBEIN, S. T.; GAMELIN, D. R. "Mn²⁺-Doped CdSe Quantum Dots: New Inorganic Materials for Spin-Electronics and Spin-Photonics. **Advanced Functional Materials**, v. 18, p. 3873-3891, 2008.
- BEERMAN, P. A. G., 2005, **Synthesis and spectroscopic characterization of manganese doped zinc sulfide quantum dots nanocrystals**, Tese de Doutorado, Universidade Western Michigan, Kalamazoo-Michigan, Estados Unidos, 2005.

BERRY, L. G. Studies of mineral sulpho-salts: IV galenobismutite and lillianite. **Amer. Min.**, v. 25, p. 726–734, 1940.

BINNING, G.; ROHRER, H.; GERBER, Ch.; WEIBEL, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. **Phys. Rev. Lett.**, p. 49- 57, 1982.

BLACK, J.; CONWELL, E.M.; SEIGLE, L.; SPENCER, C.W. Electrical and optical properties of some $M_2V_6N_3$ semiconductors. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 2, p. 240-251, 1957.

BRADLEY, J.; TESCHE, B.; BUSSER, W.; MAASE, M.; REETZ, M. Surface spectroscopic study of the stabilization mechanism for shape-selectively synthesized nanostructured transition metalcolloids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122(19), p. 4631, 2000.

BRADY, G. S.; CLAUSER, H. R.; VACCARI, J. A. **Materials handbook: [foundation for the science of metallurgy; compares the advantages and disadvantages of different manufacturing processes; comprehensive in approach]**. New York: McGraw-Hill, 2002.

BRAJATO, P., 2010. **Síntese e caracterização do sistema vítreo B_2O_3 -BaO-SiO₂-Al₂O₃**, Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, Brasil.

BUHRO, W. E.; COLVIN, V. L. Semiconductor nanocrystals - shape matters. **Nature Materials**, v.2, p. 138-139, 2003.

BURNS, R. G. **Mineralogical Applications of Crystal Field Theory**: 2 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1993.

CADEMARTIRI, L.; SCOTOGNELLA, F.; O'BRIEN, P. G.; LOTSCH, B. V.; THOMSON, J.; PETROV, S.; KHERANI, N. P.; OZIN, G. A. Cross-linking Bi₂S₃ ultrathin nanowires: a platform for nanostructure formation and biomolecule detection. **Nano letters**, v. 9(4), p. 1482-1486, 2009.

CALZIA, V., 2015, **Atomistic Investigation of Morphology and Optoelectronic Properties of Bismuth Sulfide Nanostructures**, Tese de Doutorado, Università degli Studi di Cagliari, Cagliari, Itália.

CAO, Y. L.; LIU, Z. T.; CHEN, L. M.; TANG, Y. B.; LUO, L. B.; JIE, J. S.; ZHANG, W. J.; LEE, S. T.; LEE, C. S. Single-crystalline ZnTe nanowires for application as high performance Green/Ultraviolet photodetector. **Opt. Express**, v. 19, p. 6100-6108, 2011.

CARACAS, R.; GONZE, X. First-principles study of the electronic properties of A_2B_3 minerals, with $A=Bi, Sb$ and $B=S, Se$. **Phys. Chem. of Miner.**, v. 32(4), p. 295-300, 2005.

CHANG, R. **Físico-Química: Para as Ciências Químicas e Biológicas**: v 2. 3 ed. São Paulo. AMGH Ed.Ltda, 2010.

DANTAS, N. O.; FANYAO, Q.; DAUD, S. P.; ALCALDE, A. M.; ALMEIDA, C. G.; DINIZ NETO, O. O.; MORAIS, P. C. The effects of external magnetic field on the surface charge distribution of spherical nanoparticles. **Microelectronics Journal**, v. 34, p. 471-473, 2003.

DANTAS, N. O.; FERNANDES, G. L.; BAFFA, O.; GOMEZ, J. A.; SILVA, A. C. A. Controlling Densities of Manganese Ions and Cadmium Vacancies in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ Ultrasmall Quantum Dots in a Glass Matrix: x-Concentration and Thermal Annealing. **J. Phys. Chem. C**, v. 119 (30), p. 17416–17420, 2015.

DANTAS, N. O.; PELEGRINI, F.; NOVAK, M. A.; MORAIS, P. C.; MARQUES, G. E.; SILVA, R. S. Control of magnetic behavior by $Pb_{1-x}Mn_xS$ nanocrystals in a glass matrix. **Journal of Applied Physics**, v. 111, p. 064311-1–064311-5, 2012.

DIETL, T.; OHNO, H. Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures. **Rev. Mod. Phys.**, v. 86, p. 187–251, 2014.

DING, M.; LU, C.; CAO, L.; HUANG, W.; NI, Y.; XU, Z. Transparent glass coatings incorporated with up conversion nanocrystals by laser cladding method. **Applied Surface Science**, v. 277, p. 176-181, 2013.

DONDI, M.; ARDIT, M.; CRUCIANI, G.; ZANELLI, C. Tetrahedrally coordinated Co^{2+} in oxides and silicates: Effect of local environment on optical properties. **American Mineralogist**, v.99 (8-9), p. 1736-1745, 2014.

DRAGO, R. S. **Physical methods for chemists**: 2 ed. Gainesville: Surfside Scientific Publishers, 1992.

DUAN, X. L.; YUAN, D. R.; CHENG, X. F.; SUN, Z. H.; SUN, H. Q.; XU, D.; LV, M. K. Spectroscopic properties of $Co^{2+}:ZnAl_2O_4$ nanocrystals in sol-gel derived glass ceramics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 64 (6), p. 1021-1025, 2003.

EFROS, A. L.; EFROS, A. L. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. **Sov. Phys. Semicond.**, v. 16, p. 772-775, 1982.

ERWIN, S. C.; ZU, L.; HAFTEL, M. I.; EFROS, A. L.; KENNEDY, T. A.; NORRIS, D. J. Doping semiconductor nanocrystals. **Nature**, v.436, p. 91–94, 2005.

EYCHMÜLLER, A. J. Structure and Photophysics of Semiconductor Nanocrystals. **Phys. Chem. B**, v.104, p. 6514-6528, 2000.

FAHLMAN, B. D. **Materials Chemistry**: 1 ed. New York: Springer, 2007.

FARIA, C. O. 2000, **Simulação da Cinética do Crescimento de Pontos Quânticos Semicondutores em Vidros**, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil.

FARIAS, R. F. **Química de Coordenação - Fundamentos e Atualidades**: 2 ed. Campinas: Átomo, 2009.

FERGUSON, J.; WOOD, D. L.; VAN UITERT, L. G. Crystal-Field spectra of $d^{3,7}$ ions. V. Co^{2+} in ZnAl_2O_4 Spinel. **Journal of Chemical Physics**, v. 51 (7), p. 2904-&, 1969.

FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v.1, p.60-66, 1992.

FIGGIS, B. N. **Introduction to Ligand Fields**: 1 ed. New York: Intersciences Publishers, 1966.

FIGGIS, B. N.; HITCHMAN, M. A. **Ligand Field Theory and Its Applications**. New York: Wiley, 2000.

FIGGIORE, A.; CHEN, J. X.; ILEGEMS, M. Scaling quantum-dot light-emitting diodes to submicrometer sizes. **Applied Physics Letters**, v. 81, p. 1756-1758, 2002.

FREITAS NETO, E. S.; DANTAS, O. N.; LOURENÇO, A. S. Carrier dynamics in the luminescent states of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nanoparticles: effects of temperature and x-concentration. **Physica Chemistry Chemical Physics**, v.14, p.1493-1501, 2012.

FREITAS NETO, E. S., 2009, **Sínteses, Caracterizações e Estudo de Pontos Quânticos de Calcogenetos de Cádmio**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, Brasil.

FREITAS NETO, E. S.; SILVA, A. C. A.; SILVA, S. W.; MORAIS, P. C.; GÓMEZ, J. A.; BAFFA, O.; DANTAS, N. O. Raman spectroscopy of very small $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ quantum dots grown by a novel protocol: direct observation of acoustic-optical phonon coupling. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 44, p. 1022, 2013.

FURDYNA, J. K. Diluted magnetic semiconductors. **J. Appl. Phys.**, v.64, p. R29-R64, 1988.

GAPONENKO, S. V. **Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals**. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.

GEBAUER, D.; KELLERMEIER, M.; GALE, J. D.; BERGSTRÖM, L.; CÖLFEN, H. Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallization. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, p. 2348-2371, 2014.

GE, Z. H.; ZHANG, B. P.; LI, J. F. Microstructure composite-like Bi_2S_3 polycrystals with enhanced thermoelectric properties. **Journal of Materials Chemistry**, v.22, p. 17589-17594, 2012.

GHOSHAL, S.; KUMAR, P. S. A. Process-dependent magnetic properties of Co-doped ZnO in bulk and thin film form. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320(12), p. L93-L96, 2008.

GRAHN, H. T.; **Introduction to Semiconductor Physics**. New York, World Scientific Publishing, 1999.

GRIFFITHS, D. J. **Introduction to Quantum Mechanics**. New Jersey, Prentice Hall, 2004.

GUO, D.; HU, C.; ZHANG, C. First-principles study on doping and temperature dependence of thermoelectric property of Bi₂S₃ thermoelectric material. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 1984–1988, 2013.

GUTZOW, I. S.; SCHMELZER, J. W. P. **The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization**: 2 ed. New York, Springer-Verlag, 2013).

HANG, L.; ZHANG, R.; CHEN, D.; YU, Y.; YANG, A.; WANG, Y. Tuning of multicolor emissions in glass ceramics containing Y-Ga₂O₃ and β-YF₃ nanocrystals. **J. Mater. Chem. C**, v. 1, p. 1804-1811, 2013.

HAN, T. P. J.; VILLEGAS, M.; PEITEADO, M.; CABALLERO, A. C.; RODRIGUEZ, F.; JAQUE, F. Low-symmetry T_d-distorted Co²⁺ centres in ceramic ZnO:Co. **Chemical Physics Letters**, v. 488 (4-6), p. 173-176, 2010.

HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. **Symetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy**. New York: Oxford University Press, 1978.

HARRISON, M. T.; KERSHAW, S. V.; BURT, M. G.; ROGACH, A. L.; KORNOWSKI, A.; EYCHMÜLLER, A.; WELLER, H. Colloidal nanocrystals for telecommunications. Complete coverage of the low-loss fiber windows by mercury telluride quantum dot. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, p. 295-307, 2000.

HENDERSON, B.; BARTRAM, R. H. **Crystal-Field Engineering of Solid State Laser Materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.

HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. **Optical Spectroscopy of Inorganic Solids**. New York: Oxford University Press, 1989.

HODGES, M. J.; FENTOM, J. L.; GRAY, L. J.; SCHAAK, E. R. Colloidal ZnO and Zn_{1-x}Co_xO tetrapod nanocrystals with tunable arm lengths. **Nanoscale**, v. 7, p. 16671-16676, 2015.

HORMANN, A. L.; SHAW, C. F. J. A widespread error in the d₆ Tanabe-Sugano diagram. **J. Chem. Educ.**, v. 64, p. 918, 1987.

HOUSECROFT, C. E. **Química Inorgânica**: volume 2. 4 ed. Rio de janeiro: LTC, 2013.

HOUSE, J. E. **Inorganic Chemistry**: 2 ed. Oxford: Academic Press, 2013.

HYUNSU, K.; CHANGHYUN, J.; SUNGHOON, P.; WAN, I. L.; IN-JOO, C.; CHONGMU, L. Structure and optical properties of Bi₂S₃ and Bi₂O₃ nanostructures

synthesized via thermal evaporation and thermal oxidation routes. **Chemical Engineering Journal**, v. 215-216, p. 151-156, 2013.

IBM Research. Disponível em: < [Http://www.almaden.ibm.com](http://www.almaden.ibm.com) > Acesso em: 26 abr. 2016.

JAIN, M. K. **Diluted Magnetic Semiconductors**: 1 ed. Singapore: World Scientific Pub. Co., 1991.

JAYANTI, K.; CHAWLA, S.; CHANDER, H.; HARANATH, D. Structural, optical and photoluminescence properties of ZnS:Cu nanoparticle thin films as a function of dopant concentration and quantum confinement effect. **Crystal Research and Technology**, v. 42(10), p. 976-982, 2007.

JOHNSON, M. Spintronics. **The journal of physical chemistry. B**, v. 109(30), p.14278-14291, 2005.

JIANG, J.; TSAO, S.; O'SULLIVAN, T.; ZHANG, W.; LIM, H.; SILLS, T.; MI, K.; RAZEGHI, M.; BROWN, G. J.; TIDROW, M. Z. High detectivity InGaAs/InGaP quantum-dot infrared photodetectors grown by low pressure metalorganic chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 84, p. 2166-2168, 2004.

KAPON, E. **Semiconductor Lasers II: Materials and Structures**. Lausanne: Academic Press, 1999.

KELTER, P.; MOSHER, M. D.; SCOTT, A. **Chemistry: The Practical Science**: media enhanced edition 1 ed. Boston: Cengage Learning, 2008

KYONO, A.; KIMATA, M. Structural variations induced by difference of the inert pair effect in the stibnite-bismuthinite solid solution series (Sb,Bi)₂S₃. **Am. Mineral**, v. 89, p. 932-940, 2004.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**: 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KLIMOV, V. I. Nanocrystal Quantum Dots From fundamental photophysics to multicolor lasing. **Los Alamos Science**, v. 28, p. 214-220, 2003.

KLIMOV, V. I. **Nanocrystal quantum dots**: 2 ed. New York. Taylor & Francis Group, 2010.

KOC, H.; OZISIK, H.; DELIGÖZ, E.; MAMEDOV, A. M.; OZBAY, E. Mechanical, electronic, and optical properties of Bi₂S₃ and Bi₂Se₃ compounds: first principle investigations. **Journal of Molecular Modeling**, v. 20, p. 2180, 2014.

KNOSS, R. W. Quantum Dots: Research, Technology and Applications. **Nova Science Publishers**, p. 691, 2009.

KUPCIK, V.; NOVAKOVA, V. Zur Kristallstruktur des Bismuthinits, Bi₂S₃. **Tschermaks Mineralogische Petrographische Mitteilunge**, v.14, p. 55-59, 1970.

LAKSHMINARAYANA, G.; BUDDHUDU, S. Spectral analysis of Mn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} : B_2O_3 - ZnO - PbO glasses. **Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 63(2), p. 295-304, 2006.

LAKSHMI, P. V. B.; RANGANATHAN, B.; RAJKUMAR, N.; RAMACHANDRAN, K. On the ferromagnetic phase transition in nano $ZnO:Mn$ by electron paramagnetic resonance. **Int. J. Mod. Phys. B**, v. 23, p. 3221-3229, 2009.

LEVER, A. B. P. **Inorganic Electronic Spectroscopy**: 2 ed. New York : Elsevier , 1984.

LIU, L.; YANG, L.; PU, Y.; XIAO, D.; ZHU, J. Optical properties of water-soluble Co^{2+} : ZnS semiconductor nanocrystals synthesized by a hydrothermal process. **Materials Letters**, v. 30 66 (1), p. 121-124, 2012.

LIU, X.; FURDYNA, J. K. Ferromagnetic resonance in $Ga_{1-x}Mn_xAs$ dilute magnetic semiconductors. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18(13), p. R245-R279, 2006, 18, R245.

LOURENÇO, S. A.; DANTAS, N. O.; SILVA, R. S. Growth kinetic on the optical properties of the $Pb_{1-x}Mn_xSe$ nanocrystals embedded in a glass matrix: thermal annealing and Mn^{2+} concentration. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v. 14, p.11040-11047, 2012.

LUNDEGAARD, L.; MAKOVICKY, E.; BOFFA-BALLARAN, T.; BALIC-ZUNIC, T. Crystal Structure and Cation Lone Electron Pair Activity of Bi_2S_3 between 0 and 10GPa. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 32, p. 578-584, 2005.

LUO, M.; GARCES, N. Y.; GILES, N. C.; ROY, U. N.; CUI, Y.; BURGER, A. Optical and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopies of Diffusion-Doped Co^{2+} : $ZnSe$. **Journal of Applied Physics**, v. 99, p. 073709, 2006.

MANSUR, H. S. Quantum dots and nanocomposites. **WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology**, v. 2, p. 113-129, 2010.

MARFUNIN, A. S. **Physics of Minerals and inorganic materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1979.

MARTI, X.; Fina, I.; JUNGWIRTH, T. Prospect for antiferromagnetic spintronics. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 51(4), p. 1-4, 2015.

MENDES JÚNIOR, D. R., 2004, **Crescimento e Caracterização de Nanocristais Semicondutores em Matrizes Vítreas, Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, Brasil.

MILLER, J. S.; DRILLON, M. **Magnetism: Molecules to Materials IV**. Weinheim: John Wiley & Sons, 2002.

NATAF, L.; RODRIGUEZ, F.; VALIENTE, R. Pressure-induced Co^{2+} photoluminescence quenching in MgAl_2O_4 . **Physical Review B**, v. 86, p.123-125, 2012.

NATURE NANOTECHNOLOGY. Bringing solar cell efficiencies into the light. **Nature Nanotechnology**, v. 9, p. 657, 2014.

NORRIS, D. J.; EFROS, A. L.; ERWIN, S. C. Doped Nanocrystals. **Science**, v. 319, p. 1776–1779, 2008.

NOVATSKI, A., 2006, **Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com TiO_2** , Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, Brasil.

OHNO, H. Making Nonmagnetic Semiconductors Magnetic. **Science**, v. 281, p. 951 ,1998.

OLIVEIRA, I. S.; **Física Moderna: Para Iniciados, Interessados e Aficionados**. Rio de Janeiro: CBPF, 487p. (2000).

OLSEN, L. A.; SOLANO, J. L.; GARCIA, A.; ZUNIC, T. B.; MAKOVICKY, E. Dependence of the lone pair of bismuth on coordinate on environment and pressure: An ab initio study on $\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ and Bi_2S_3 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, p. 2133-2143, 2010.

ORCHIN, M.; MACOMBER, R. S.; PINHAS, A.; WILSON, R. M. **Atomic Orbital Theory**., Wiley Online Library, 2005. Disponível em < <http://onlinelibrary.wiley.com/>> Acesso em: 24 jun. 2016.

OZGUR, U.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOC, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, 2005.

PAN, L.; PINGSHENG, H.; GANG, Z.; DAZHU, C. PbS/epoxy resin nanocomposite prepared by a novel method. **Materials. Letters**, v. 58, p. 176-178, 2004.

PEDRO, S. S., 2011, **Propriedades ópticas, magnéticas e estruturais de monocristais $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$ dopados com cromo trivalente**, Tese de Doutorado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

Programa Spectrum simulator. Disponível em: <[Http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/Tanabe-Sugano/TanSug](http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/Tanabe-Sugano/TanSug)>. Acesso em: 07 jul.2016.

PULIZZI, F. Spintronics. **Nature Materials**, v. 11(15), p. 367, 2012.

QIAO, B.; RUDA, H. E.; WANG, J. Multiqubit computing and error-avoiding codes in subspace using quantum dots. **Journal of Applied Physics**, v. 91, p. 2524-2529, 2002.

QI, H.; HOU, X.; LI, Y.; SUN, Y.; ZHANG, H.; WANG, J. Co²⁺: LaMgAl₁₁O₁₉ saturable absorber Q-switch for a flash lamp pumped 1.54 μm Er: glass laser. **Opt. Express**, v.15 (6), 3195-3200, 2007.

RASBAND, W. S. Image J, U. S. **National Institutes of Health**, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2016.

RATH, A. K.; BERNECHEA, M.; MARTINEZ, L.; KONSTANTATOS, G. Solution-Processed Heterojunction Solar Cells Based on p-type PbS Quantum Dots and n-type Bi₂S₃ Nanocrystals. **Advanced Materials**, v. 23(32), p. 3712-3717, 2011.

RAMANERY, F.; MANSUR, A.; MANSUR, H.; CARVALHO, S.; FONSECA, M. Biocompatible Fluorescent Core-Shell Nanoconjugates Based on Chitosan/Bi₂S₃ Quantum Dots. **Nanoscale Research Letters**, v.11(1), pp.1-12, 2016.

ROMANO, R., 2007, **Nanocompósitos e Nanoestruturas de Semicondutores das Famílias II-VI e IV-VI**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil.

SAKURAI, J. J. **Modern quantum mechanics**. Los Angeles: Addison Wesley, 1994.

SAMPAIO, J. A., 1997, **Investigação de Vidros Aluminato de Cálcio Dopados com íons Terras-Raras**, Dissertação de Mestrado, Universidade de Campinas, Campinas-SP, Brasil.

SAPEGA, V. F.; MORENO, M.; RAMSTEINER, M.; DÄWERITZ, L. & Ploog, K. Electronic structure of Mn ions in (Ga,Mn)As diluted magnetic semiconductor. **Phys. Rev. B**, v. 66, p. 075217, 2002.

SELVAKUMAR, M.; BHAT, D. K. Microwave synthesized nanostructured TiO₂-activated carbon composite electrodes for supercapacitor. **Applied Surface Science**, v.263, p.236, 2012.

SERQUEIRA, E. O., 2010, **Estudo de Parâmetros Espectroscópicos de Íons de Nd³⁺ no Sistema Vítreo SNAB (SiO₂ – Na₂CO₃ – Al₂O₃ – B₂O₃) Nanoestruturado com Nanocristais de CdS**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, Brasil.

SHALÍMOVA, K. V. **Física de los semiconductores**. Moscú. Mir, 1975.

SHARPE, A. G. **Química inorgânica**. Barcelona. Reverte, 1996.

SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**: 2.ed. New York: Royal Society of Chemistry, 2005.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**: 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVA, A. S., 2012, **Crescimento, Caracterizações e Estudo de Nanocristais de ZnTe e Zn_{1-x}Mn_xTe em Matrizes Vítreas**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, Brasil.

SILVA, A. S., 2015, **Estudo de Propriedades Físicas de Nanocristais de ZnTe e Zn_{1-x}A_xTe (A = Mn; Co) no Sistema Vítreo P₂O₅ – ZnO – Al₂O₃ – BaO – PbO**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, Brasil.

SILVA, R. S., BAFFA, F. O.; LOURENÇO, S. A.; CHEN, F.; DANTAS, N. O. Luminescence in semimagnetic Pb_{1-x}Mn_xSe quantum dots grown in a glass host: Radiative and nonradiative emission processes. **Chemical Physics Letters**, v. 567, p. 23-26, 2013.

SILVA, R. S.; FREITAS NETO, E. S.; DANTAS, N. O. Optical, Magnetic, and Structural Properties of Semiconductor and Semimagnetic Nanocrystals. In: Dr. Sudheer Neralla. (Org.). **Nanocrystals - Synthesis, Characterization and Applications**. 26 ed. Croácia: InTech, 2012. v. 3, p. 61-80.

SILVA, R. S.; MIKHAIL, H. D.; PAVANI, R.; CANO, N. F.; SILVA, A. C. A.; DANTAS, N. O. Synthesis of diluted magnetic semiconductor Bi_{2-x}Mn_xTe₃ nanocrystals in a host glass matrix. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 778-782, 2015.

SILVA, R. S.; MORAIS, P. C.; QU, F.; ALCALDE, A. M.; DANTAS, N. O.; SULLASI, H. S. L. Synthesis process controlled magnetic properties of Pb_{1-x}Mn_xS nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v. 90(25), p. 253114-1– 253114-3, 2007.

SILVA, R. S.; SILVA, J. T. T.; ROCHA, V. R.; CANO, N. F., SILVA, A. C.; DANTAS, N. O. Synthesis Process Controlled of Semimagnetic Bi_{2-x}Mn_xS₃ Nanocrystals in a Host Glass Matrix. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.118 (32), p. 18730–18735, 2014.

SILVA, R. S., 2008, **Síntese e Estudo das Propriedades Ópticas e Magnéticas de Pontos Quânticos de Pb_{1-x}Mn_xS Crescidos em Matrizes Vítreas**, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília-DF, Brasil.

SINGH, S.; FITZSIMMONS, M. R.; JEEN, H.; BISWAS, A.; HAWLEY, M. E. Temperature dependence of nanometer-size metallic phase texture and its correlation with bulk magnetic and transport properties and defects of a (La_{0.4}Pr_{0.6})_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ film. **Appl. Phys. Lett.**, v. 101(2), 2012.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. **SOLID STATE CHEMISTRY, An Introduction**: 3. ed. New York: Taylor & Francis Group, 2005.

SOUTO, E. S., 2006, **Propriedades de Spintrônica do Gás de Elétrons e Dinâmica do Íon Mn em Nano Estruturas Semicondutoras Magnéticas**, Tese Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília-DF, Brasil.

SUZDAL, N. V.; PROKHORENKO, O. A.; KHALILEV, V. D. Absorption spectra of cobalt-tinted alkaliborate glasses. **Glass and Ceramics**, v. 60(3), p. 71-74, 2003.

TANABE, Y.; SUGANO, S. On the Absorption Spectra of Complex Ions. I. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 9, n. 5, p. 753-765, 1954.

TANABE, Y.; SUGANO, S. On the Absorption Spectra of Complex Ions. II. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 9, n. 5, p. 766-779, 1954.

TARACHAND; SHARMA, V.; BHATT, R.; GANESAN, V.; OKRAM, G. S. A catalyst-free new polyol method synthesized hot-pressed Cu doped Bi₂S₃ nanorods and their thermoelectric properties. **Nano Research**, v. 9 (11), p. 3291-3304, 2016.

TERCZYŃSKA-MADEJ, A.; CHOLEWA-KOWALSKA, K.; LACZKA, M. Coordination and valence state of transition metal ions in alkali-borate glasses. **Optical Materials**, v. 33(12), p. 1984-1988, 2011.

THE ROYAL SOCIETY & THE ROYALI ACADEMY OF ENGINEERING. **Nanoscience and nanotechnologies**, July 2004.

TOMCZAK, N.; GOH, K. E. J. (EDS.). **Scanning Probe Microscopy**. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2011.

TORRES, F. J.; RODRIGUEZ-MENDOZA, U. R.; LAVIN, V.; DE SOLA, E. R.; ALARCON, J. Evolution of the structural and optical properties from cobalt cordierite glass to glass-ceramic based on spinel crystalline phase materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353 (44-46), p. 4093-4101, 2007.

VARSHNEYA, A.K. **Fundamentals of inorganic glasses**. San Diego: Academic Press, 1994.

VAZ, C. A. F.; MOUTAFIS, C.; QUITMANN, C.; RAABE, J. Luminescence-based magnetic imaging with scanning x-ray transmission microscopy. **Appl. Phys. Lett.**, v. 101, p. 083114, 2012.

VLASKIN, V. A.; BARROWS, C. J.; ERICKSON, C. S.; GAMELIN, D. R. Nanocrystal Diffusion Doping. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, p. 14380-14389, 2013.

Wikimedia Commons. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:DOS_multdim.jpg?uselang=pt-br>. Acesso em: 07 jul.2016.

WILAMOWSKI, Z.; WERPACHOWSKA, A. Spintronics in semiconductors. **Materials Science-Poland**, V. 24, No. 3, 2006.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy**: 2 ed. New York: Springer, 2009.

WISE, F. W. Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement. **Acc. Chem. Res.** V. 33, p. 773-780, 2000.

WISE, F. **OE Magazine**, p.24, October 2002.

WOGGON, U. **Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots**: 1. ed. Berlin: Springer, 1996..

WOJNAR, P.; JANIK, E.; BACZEWSKI, L. T.; KRET, S.; DYNOWSKA, E.; WOJCIECHOWSKI, T.; SUFFCZYNSKI, J.; PAPIERSKA, J.; KOSSACKI, P.; KARCZEWSKI, G.; KOSSUT, J.; WOJTOWICZ, T. Giant Spin Splitting in Optically Active ZnMnTe/ZnMgTe Core/Shell Nanowires. **Nano Lett**, v.12, p. 3404-3409, 2012.

WOLF, S. A.; AWSCHALOM, D. D.; BUHRMAN, R. A.; DAUGHTON, J. M.; VON MOLNÁR, S.; ROUKES, M. L.; CHTCHELKANOVA, A. Y.; TREGER, D. M. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. **Science**, v.294, p. 1488-1495, 2001.

WOLF, S. A.; CHTCHELKANOVA, A. Y.; TREGER, D. M. "Spintronics-A retrospective and perspective". **IBM Journal of Research and Development**, v. 5, p. 101-110, 2006.

WOLF, S. A.; TREGER, D. Spintronics: a new paradigm for electronics for the new millennium. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 36, p. 2748-2751, 2000.

WULFSBERG, G. **Inorganic Chemistry**. California: University Science Books, 2000.

XIN, F.; ZHAO, S.; HUANG, L.; DENG, D.; JIA, G.; WANG, H.; XU, S. Up-conversion luminescence of Er³⁺-doped glass ceramics containing β -NaGdF₄ nanocrystals for silicon solar cells. **Materials Letters**, v. 78, p. 75-77, 2012.

YAO, B.; WANG, P.; WANG, S.; ZHANG, M. Ce doping influence on the magnetic phase transition in In₂S₃:Ce nanoparticles. **Cryst. Eng. Comm**, v. 16, p. 2584-2588, 2014.

YOFFE, A. D. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. **Advances in Physics**, v. 42, p. 173-262, 1993.

YUKALOV, V. I.; HENNER, V. K.; BELOZEROVA, T. S.; YUKALOVA, E. P. Spintronics with magnetic nanomolecules and graphene flakes. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 29(3), p. 721-726, 2016.

ZACHARIASEN, W. H. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 54(10), p. 3841-3851, 1932.

ZARZYCKI, J. **Glasses and the Vitreous State**: 1.ed. New York: Cambridge University Press, 1991.

ZHANG, J. J.; YU, P.; CHEN, S.Y.; LI, Y.L.; ZHU, J.G.; XIAO, D.Q. Doping-induced emission of infrared light from Co²⁺ doped ZnSe quantum dots. **Research on Chemical Intermediates**, v. 37 (2-5), p. 383-388, 2011.

ŽUTIĆ, I.; Petukhov, A. Spintronics: Shedding light on nanomagnets. **Nat. Nanotechnol**, v.4, p. 623-625, 2009.