



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

Elis Regina Gonçalves

Crescimento e caracterização de nanocristais de Bi_2S_3 dopados com cromo em matrizes vítreas

Uberaba

2017

Elis Regina Gonçalves

**CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE Bi_2S_3 DOPADOS
COM CROMO EM MATRIZES VÍTREAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em
Química de Minas Gerais da Universidade
Federal do Triângulo Mineiro.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva

**UBERABA
2017**

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

G625c Gonçalves, Elis Regina
 Crescimento e caracterização de nanocristais de Bi_2S_3 dopados
 com cromo em matrizes vítreas / Elis Regina Gonçalves. -- 2017.
 92 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. Sulfeto de bismuto. 4. Cromo. 5. Semicondutores. 6. Teoria do
 campo cristalino. I. Silva, Ricardo Souza da. II. Universidade Fede-
 ral do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 620.3



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM
QUÍMICA DE MINAS GERAIS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO
Av. Dr. Randolfo Borges Júnior, 1400 – Univerdecidade
CEP: 38 064-200 – UBERABA – MG
Fone: (34) 3331-3130



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos dezesseis dias do mês de fevereiro do ano de dois mil e dezessete, das quatorze horas e trinta minutos às dezoito horas e trinta minutos, na sala B101 da Unidade II - Campus Univerdecidade, da Universidade da Federal do Triângulo Mineiro, foi realizada a apresentação e arguição da dissertação de mestrado da aluna **ELIS REGINA GONÇALVES**, cujo título do trabalho foi: "Crescimento e caracterização de nanocristais de Bi_2S_3 dopados com Cromo em matrizes vítreas".

A banca examinadora, composta pelos Professores Doutores Ricardo Souza da Silva, José Fernando Condeles e Jalles Franco Ribeiro da Cunha, após avaliação e deliberação, considerou a aluna Aprovado.

Eu, Ricardo Souza da Silva, presidente da banca examinadora e orientador da referente aluna, lavrei a presente ata que segue assinada por mim e demais membros:

Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof. Dr. José Fernando Condeles
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof. Dr. Jalles Franco Ribeiro da Cunha
Universidade Federal de Goiás

ELIS REGINA GONÇALVES

Crescimento e caracterização de nanocristais de Bi_2S_3 dopados com Cromo 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.

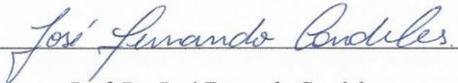
Uberaba, 16 de Fevereiro de 2017.

Banca examinadora:



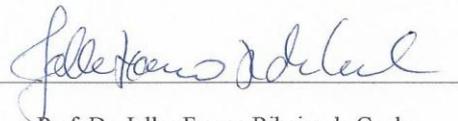
Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva

Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dr. José Fernando Condeles

Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dr. Jalles Franco Ribeiro da Cunha

Universidade Federal de Goiás

Dedico este trabalho a minha filha Agni Gonçalves, por fazer a minha vida ter sentido.

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente agradeço a Deus, por me amparar sempre e me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar os caminhos nas horas incertas, suprir todas as minhas necessidades e ser meu fiel companheiro de viagem.
- Ao meu pai e minha mãe que sempre me fizeram acreditar que a persistência está um passo a frente da inteligência e lutaram para que eu fosse sempre persistente. Vocês são meus verdadeiros heróis.
- Ao meu orientador, Professor Dr. Ricardo Souza da Silva, por seu apoio, sua competência, sua dedicação e paciência além de ter me concedido a oportunidade de conviver com uma pessoa iluminada.
- À minha família e principalmente à minha filha Agni, a vocês, que são minha base de sustentação, obrigada pelo carinho, paciência e incentivo. Perdão pelas ausências, o stress e as cansativas e repetitivas conversas.
- Ao meu marido Ronan, por ter permanecido ao meu lado, me apoiando (mesmo sem se pronunciar) a percorrer este caminho, por compartilhar angústias, dúvidas, momentos difíceis e inúmeras comemorações por cada sucesso alcançado.
- A minha amiga “irmã” Viviane Eugenio por me acolher em sua casa com tanto carinho. Sua ajuda foi essencial.
- Aos meus companheiros de viagens, sempre tão dispostos a me fazer companhia em seus momentos de folga. Ronaldo, Nathan, Agni, Nayane, Nathalya.... sou imensamente grata a todos vocês.
- A todos os colegas e professores da pós-graduação em Química do Programa Multicêntrico de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Triângulo Mineiro.
- A Técnica Dra. Tatiane Oliveira dos Santos do LabMic-UFG, pelo auxílio na obtenção das imagens de Microscopia de eletrônica de transmissão(TEM).
- A Profa. Dra. Anielle Christine de Almeida Silva e ao Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas do Instituto de Física da UFU pela colaboração científica nas medidas de Difração de Raios-X (DRX) e Absorção Ótica (AO).

- Aos meus alunos e colegas de trabalho que me acompanharam e me apoiaram nesta etapa.
- A Ângela, obrigada pela colaboração com o inglês.
- Às Irmãs Marina e Jovelina, obrigada pelas orações.
- A minha primeira professora, querida “Tia Consola”, que com seu carinho despertou em mim o gosto pelo saber.
- A minha querida amiga e ex-professora Elizete Moreira. Obrigada pela amizade e por seu exemplo de profissional dedicada e competente.
- Às minhas diretoras (Graça e Orosina) que contribuíram para que essa conquista se tornasse possível. Sou muito grata a vocês.
- Ao Éder, meu colega de orientação, por seu companheirismo e auxílio em várias situações.
- Enfim, a todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram para a conclusão deste trabalho, seja através de suas poderosas orações ou através de incentivos e ensinamentos. Vocês foram muito importantes.

“Hoje eu estou certo de que nós somos os senhores do nosso destino; de que a tarefa que foi colocada diante de nós não está acima das nossas forças; de que suas dores e provações não estão acima da nossa resistência. Enquanto tivermos fé na nossa causa e um desejo indestrutível de vencer, a vitória não nos será negada.”

Winston Churchill

RESUMO

Este estudo tem por objetivo apresentar resultados da síntese de nanocristais semicondutores de Bi_2S_3 e nanocristais semicondutores magnéticos diluídos de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ em matrizes vítreas. Para confirmar a formação desses nanocristais, foram realizadas medidas experimentais de Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia Uv-Vis.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para a 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%) + 2 Bi_2O_3 (%mt) + 2S (%mt) + xCr (%mt (Bi)), confirmaram o crescimento de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ e a identificação do tamanho desses nanocristais. Verifica-se também um aumento da distância interplanar com o aumento na concentração dos íons Cr^{3+} na amostra, modificando o espaçamento entre os planos cristalinos da estrutura cristalina referente ao Bi_2S_3 . Os picos de difração de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ deslocam-se para menores ângulos com o aumento da concentração de Cr^{3+} devido à mudança do parâmetro de rede da estrutura cristalina características do Bi_2S_3 , dando fortes evidências da incorporação desses íons na estrutura cristalina dos nanocristais de Bi_2S_3 . Os espectros de Uv-Vis mostram duas bandas de absorção atribuídas ao íon Cr^{3+} em sítios octaédricos, de acordo com a teoria do campo cristalino. Essas bandas de absorção sofrem deslocamento para maiores comprimentos de onda, menores energias, com o aumento na concentração de íons Cr^{3+} e com o tratamento térmico, indicando crescimento dos nanocristais e a incorporação desses íons na estrutura cristalina. As transições *d-d* observadas foram associadas com as linhas de correlação do diagrama de Tanabe Sugano possibilitando calcular os valores de Desdobramento do Campo Cristalino (Δ_0) e o Parâmetro de Racah (B) que fazem com que as transições observadas se ajustem ao diagrama.

Palavras – chave: Sulfeto de bismuto. Cromo. Nanocristais. Semicondutores magnéticos diluídos. Teoria do campo cristalino.

ABSTRACT

This study aims at presenting the results of the synthesis of nanocrystals semiconductors of Bi_2S_3 and nanocrystals magnetic semiconductors has been diluted in $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ in vitreous matrices. To confirm the formation and growth of these nanocrystals, were performed experimental measurements of x-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM) and Uv-Vis Spectroscopy.

The images of transmission electron microscopy obtained for the array of vitreous 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%) + 2 Bi_2O_3 (%wt) + 2S (%wt) + xCr (%wt (Bi), confirmed the growth of nanocrystals of $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ and the identification of the size of these nanocrystals. There is also an increase in the distance interplanar with increase in the concentration of ions Cr^{3+} in the sample, modifying the spacing between the crystal planes of the crystal structure for Bi_2S_3 . The $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ peaks of diffraction grating of nanocrystals of Bi_2S_3 moves to lower angles with the increase of the concentration of Cr^{3+} due to the change of the parameter of the crystal structure characteristics of Bi_2S_3 , giving strong evidence of the incorporation of these ions in the crystal structure of nanocrystals of Bi_2S_3 . The spectra of Uv-Vis show two bands of absorption conferred the ion Cr^{3+} in octahedral sites, according to the crystal field Theory. These bands of absorption are moving to higher wave lengths, lower energies, with the increase in the concentration of ions Cr^{3+} and with heat treatment, indicating growth of nanocrystals and the incorporation of these ions in the crystal structure. The transitions d-d observed were associated with the lines of correlation of diagram of Tanabe Sugano allowing to calculate the values of Δ_0 and B that make the transitions seen fit to the diagram.

Key words: Sulfide of Bismuth. Nanocrystals. Dilluted Magnetic Semiconductors. Crystal Field Theory.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Δ ou $10Dq$	Desdobramento do Campo Cristalino
a_B	Raio de bohr do éxciton
AO	Absorção Óptica
BC	Banda de Condução
B e C	Parâmetros de Racah
BV	Banda de Valência
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Differential Thermal Anlysis
E_g	Energia do gap
JCPDS	Número do Cartão Padrão de DRX
L	Número quântico momento angular total
LS	Acoplamento Russel-Saunders
m^*	Massa efetiva
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MT	Metais de transição
NCs	Nanocristais
NIR	Infravermelho próximo
O_h	Simetria Octaédrica
PQs	Pontos Quânticos
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
S	Número quântico momento spin total
SMD	Semicondutores Magnéticos Diluídos
SNAB	Sistema Vítreo $SiO_2 - Na_2CO_3 - Al_2O_3 - B_2O_3$
TCC	Teoria do Campo Cristalino
T_d	Simetria Tetraédrica
UV	Ultravioleta
VIS	Visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Nanociência, Tecnologia de Convergência. -----	10
Figura 2- Esquema de formação de um éxciton [par elétron (e^-) – buraco (h^+)] -----	18
Figura 3- Região de controle do <i>gap</i> de energia de vários semicondutores em função do tamanho do nanocristal. Em ●, tem-se o <i>gap</i> do “bulk”, em ▲, o <i>gap</i> dos PQs com raio de 10nm e, em ▼, <i>gap</i> de pontos quânticos com raio de 3nm. A faixa tracejada corresponde à região de comunicação óptica -----	19
Figura 4.1- Representação da densidade de estados em portadores sem confinamento quântico (<i>bulk</i>).-----	20
Figura 4.2- Representação da densidade de estados em portadores como um sistema bidimensional, (Poços Quânticos).-----	20
Figura 4.3- Representação da densidade de estados em portadores com confinamento quântico unidimensional (Fio Quântico).-----	21
Figura 4.4- Representação da densidade de estados em portadores com confinamento quântico zero-dimensional (Ponto Quântico).----	21
Figura 5- Variação de energia do éxciton em função do tamanho para nanocristais com propriedades de confinamento quântico e de bulk.(Adaptado)-----	23
Figura 6- Estrutura de banda do Bi_2S_3 na forma bulk. O zero da escala de energia corresponde ao topo da banda de valência.-----	24
Figura 7- Desenho esquemático resultado de uma dinâmica onde se visualiza uma estrutura cristalina na parte inferior e uma estrutura amorfa na parte superior. -----	25
Figura 8- Variação do volume específico em função da temperatura (l líquido; l_s líquido superesfriado; c cristal; v vidro).-----	26
Figura 9- Analogia bidimensional esquemática, segundo Zachariansen, para ilustrar a diferença entre: (a) a estrutura regular repetida de um cristal e (b) a rede caótica de um vidro -----	27
Figura 10- Estrutura Cristalina do NaCl. -----	28
Figura 11- Estrutura cristalina ortorrômbica do sulfeto de bismuto (Bi_2S_3), e célula unitária do Bi_2S_3 contendo 20 átomos (esferas menores representam átomos de S e esferas maiores representam átomos de Bi). A maior parte consiste em um padrão que se estende ao longo da direção (010).-----	31

- Figura 12-** Três tipos de semicondutores: (a) um semicondutor magnético, em que um conjunto periódico de elementos magnéticos está presente; (b) um semicondutor magnético diluído; e (c) um semicondutor não-magnético.----- **32**
- Figura 13-** Simetrias (a) tetraédrica e (b) octaédrica. ----- **37**
- Figura 14-** Sítios tetraédricos e octaédricos em cristais.----- **38**
- Figura 15-** (A) Em destaque sítio octaédrico distorcido em uma estrutura de sulfeto de bismuto (Bi_2S_3) com a substituição de um Bi^{3+} por um Cr^{3+} e (B) representação apenas dos sítios octaédricos distorcidos. ----- **39**
- Figura 16-** Orbitais d em simetria octaédrica, orbitais de maior energia - e_g (d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$) e orbitais de mais baixa energia - t_{2g} (d_{yz} , d_{xy} , d_{xz})----- **40**
- Figura 17-** Desdobramentos em orbitais d com simetria octaédrica, orbitais e_g (maior energia) duplamente degenerados e orbitais t_{2g} (menor energia) triplamente degenerados.----- **41**
- Figura 18-** Desdobramentos em orbitais d com simetria tetraédrica, orbitais e (menor energia) duplamente degenerados e orbitais t_2 triplamente degenerados (maior energia).----- **42**
- Figura 19-** Representação de transições eletrônicas permitidas por spin, para íons de Cr^{3+} em sítios octaédricos, entre os orbitais t_{2g} e e_g .----- **48**
- Figura 20-** Diagramas Tanabe-Sugano para configurações d^3 em campo octaédrico.----- **50**
- Figura 21-** Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente ----- **59**
- Figura 22-** Representação da difração de Raios-X por planos paralelos de átomos separados por uma distância d (A). Padrão de difração para amostra de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ ($x = 5\%$) em pó. Cada pico representa a difração de um feixe de raios-X por uma série de planos cristalinos).----- **61**
- Figura 23-** Termograma de DTA da matriz vítrea SNAB com valor em torno de $T_g = 520^\circ\text{C}$.----- **62**
- Figura 24-** Fotografias da matriz vítrea com nanocristais de Bi_2S_3 (a), matriz vítrea com nanocristais de Bi_2S_3 dopada com cromo sem tratamento térmico (b), matriz vítrea com nanocristais de Bi_2S_3 dopada com cromo com tratamento a 500°C por 10 horas (c).----- **64**

- Figura 25-** (a) Fotografia da matriz vítrea com nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ ($x = 0,05$), (b) Imagem de MET da amostra matriz vítrea com nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ ($x = 0,05$), (c) zoom no ponto quântico.----- 64
- Figura 26-** Imagem MET da amostras vítreas $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ não estão dopadas com Cr ($x = 0,000$).----- 65
- Figura 27-** Imagem MET da amostras vítreas $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ dopadas com Cr ($x = 0,050$).----- 66
- Figura 28 -** Imagens de MET indicando o tamanho de NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ na matriz vítrea SNAB, em concentração (A) $x = 0,05$. Essas imagens ilustram morfologias das amostras contendo pontos quânticos (PQs) com diâmetros determinados entre 3,86 e 9,34 nm.----- 67
- Figura 29-** Difrátogramas de raios-X de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ crescidos na matriz vítrea SNAB para $x = 0,00$ e $0,05$ (a) Deslocamento para menores ângulos do pico de difração (021) de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ (b).----- 68
- Figura 30-** Espectro de Absorção óptica (A) matriz SNAB dopada com NC de Bi_2S_3 e (B) $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ ($x=10\%$) ambas em tratamento térmico a 500°C por diferentes tempos(0h,2h, 4h, 6h, 8h, 10h 18h e 24h).----- 70
- Figura 31-** Diagrama representativo dos efeitos de confinamento quântico observados em nanocristais de Bi_2S_3 (a) sem dopagem e dopado em (b), (c) e (d) com a sobreposição dos níveis de energia dos íons de Cr^{3+} com o aumento do tamanho dos nanocristais. ----- 72
- Figura 32 -** Espectros AO da matriz vítrea SNAB, da matriz vítrea SNAB contendo NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$, com concentração de cromo 0,05 e 0,10 tratadas termicamente por 2horas. Transições permitidas e proibidas, características do íon cromo (Cr^{3+}) em sítios octaédricos.----- 73
- Figura 33-** Diagramas de níveis de energia Tanabe-Sugano de sistemas $3d^3$ (para $C/B = 4,50$).----- 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Cronologia de alguns fatos importantes na história da nanotecnologia -----	11
Tabela 2- Áreas de maior impacto da Nanotecnologia	12
Tabela 3- Configuração eletrônica dos metais de transição e seus distintos estados de oxidação com suas correspondentes cores geradas em vidros.-----	43
Tabela 4- Termos espectrais para as configurações eletrônicas d^n em ordem crescente de energia. -----	45
Tabela 5- Desdobramento dos termos espectrais (termos componentes) de íons livres sob a ação de um campo octaédrico ou tetraédrico.-----	45
Tabela 6- Números quânticos, configuração eletrônica e termos do íon Cr^{3+} .-----	47
Tabela 7- Reagentes químicos utilizados na síntese das amostras.-----	53
Tabela 8- Valores referentes aos cálculos das massas utilizadas na composição química da matriz vítrea SNAB-----	53
Tabela 9- Composições das amostras vítreas sintetizadas para a formação dos nanocristais de $Bi_{2-x}Cr_xS_3$.-----	56
Tabela 10- Transições d-d permitidas por spins observadas no espectro de absorção de nanocristais de Bi_2S_3 dopados com (0,05 Cr e 0,10 Cr) e os resultados mais significativos para a Teoria do Campo Cristalino. Os parâmetros Dq , B , C e $CFSE_{Cr^{3+}}$ calculados através do Diagrama de Tanabe-Sugano para o estado de coordenação d^3 de simetria octaédrica, com $C/B= 4,5$.-----	76

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	
1.1- NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA.....	8
2 – JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	14
2.1 - OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS-.....	15
3 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	17
3.1- PONTOS QUÂNTICO.....	17
3.2 - CONFINAMENTO QUÂNTICO.....	18
3.3- SÓLIDOS CRISTALINOS E AMORFOS.....	24
3.3.1- Sólidos Não Cristalinos	25
3.3.2- Sólidos Cristalinos	27
3.4- NANOCRISTAIS CRESCIDOS EM MATRIZES VÍTREAS.....	28
3.5 - MATERIAIS SEMICONDUTORES	30
3.6- SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS (SMD)	31
3.6.1- Origem do Magnetismo em SMD.....	33
3.7- Teoria Do Campo Cristalino (TCC)	34
3.7.1- Hamiltoniano de Campo Cristalino.....	34
3.7.2- Efeitos do campo cristalino em íons de metais de transição	37
3.7.3- Diagramas de Tanabe-Sugano	48
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATRIZ VÍTREA.....	52
4.2 - METODOLOGIA.....	54
4.2.1 - Método de Fusão	54
4.2.2 - Preparo das Amostras	55
4.2.2.1 - Primeira Etapa: Determinação da massa e Sintetização da Matriz Vítrea.....	55
4.2.2.2 - Segunda Etapa: Trituração da Matriz Vítrea.....	55
4.2.2.3 - Terceira Etapa: Determinação da massa e Dopagem	55
4.2.2.4 - Quarta Etapa: Fusão da Matriz Vítrea Dopada.....	56
4.2.2.5 - Quinta Etapa: Tratamentos térmicos.....	56
4.3 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	57
4.3.1 – Análise Térmica Diferencial (ATD)	57
4.3.2 - Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível	57

4.3.3 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	59
4.3.4 - Difração de Raios-X (DRX)	60
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
5.1- DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g)....	62
5.2- TRATAMENTOS TÉRMICOS PARA O DESENVOLVIMENTO DE NANOCRISTAIS DE Bi_2S_3 e $Bi_{2-x}Cr_xS_3$	63
5.3- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	64
5.4- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	67
5.5 - ABSORÇÃO ÓPTICA.....	69
6- CONCLUSÕES	77
6.1- TRABALHOS FUTUROS	78
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

CAPÍTULO 1

1 – INTRODUÇÃO

1.1- NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

Com a palestra intitulada “Há muito espaço lá embaixo”, proferida em 1959, pelo físico Richard Feynman no encontro da Sociedade Americana de Física, deu-se início a um marco histórico e científico que futuramente viria a ser chamado de Nanociência e Nanotecnologia (MARTINS, 2012).

A nanociência é o estudo de sistema e materiais em escala nanométrica e a nanotecnologia é a aplicação desse conhecimento para a criação de produtos, serviços ou processos que envolvam o controle da matéria na escala do bilionésimo do metro (10^{-9} m) (MARQUES, 2014; ALLHOFF,2010). A faixa de interesse da nanociência e da nanotecnologia se encontra em materiais ou estruturas com dimensões entre 1 a 100 nanômetros (nm), não sendo este limite máximo muito rígido. O objetivo da nanotecnologia, de acordo com a proposta de Feynman, é criar materiais e desenvolver produtos e processos baseados na capacidade da tecnologia moderna de ver e manipular átomos e moléculas. Nanotecnologia não é uma tecnologia específica(Figura 1), mas todo um conjunto de técnicas baseadas na Física, Química, Biologia, na Ciência e Engenharia de Materiais e na Computação, que visam estender a capacidade humana de manipular a matéria até os limites do átomo.

O desenvolvimento de equipamentos modernos, capazes e precisos, hoje disponíveis aos pesquisadores, permite manipular e obter imagens de materiais na escala nanométrica. Dentre eles podemos citar:

Microscópio de força atômica (AFM) no qual é possível obter imagens topográficas de uma superfície que contém nanoestruturas;

Microscópio de transmissão eletrônica (TEM), no qual a imagem é formada por elétrons que atravessam uma superfície muito fina;

Microscópio de transmissão eletrônica de alta resolução (HRTEM) com o qual é possível distinguir átomos individualmente.

O avanço nas técnicas de produção desses novos materiais também impulsiona a evolução das pesquisas nesta área (VALADARES, 2005; THE ROYAL SOCIETY & THE ROYAL ACADEMY OF ENGINEERING, 2004).

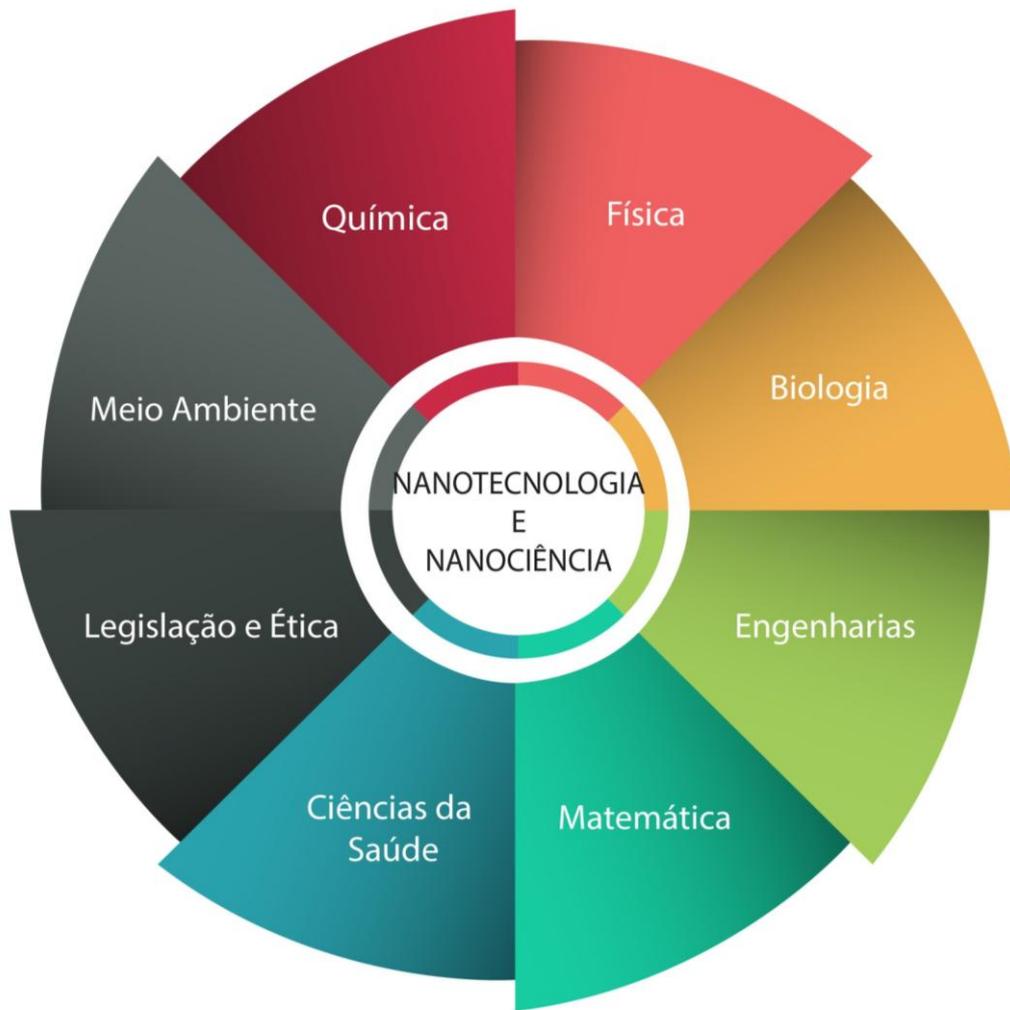
As propriedades físicas e químicas de materiais em escala nanométrica são de imenso interesse e crescente importância para aplicações nas diversas áreas da ciência como na medicina, odontologia, ciência da computação, semicondutores, engenharia de materiais, farmacologia, entre outras. Esta grande aplicabilidade nos diversos setores industriais fomenta inúmeras pesquisas e seus resultados podem gerar grande impacto ao desenvolvimento tecnológico e econômico (THE ROYAL SOCIETY & THE ROYAL ACADEMY OF ENGINEERING, 2004).

Materiais nanoestruturados geralmente apresentam diferentes propriedades, devido à escala nanométrica, com relação aos materiais bulk. A literatura apresenta diversos exemplos de como as propriedades magnéticas, ópticas, ponto de fusão, calor específico entre outras podem ser afetadas pelo tamanho da partícula. E ainda a adição de impurezas (dopantes) na estrutura de um material nanométrico provoca alterações em sua estrutura, devido principalmente a diferença nas características do átomo substituinte em relação às características do átomo a ser substituído (MACIEL, 2003; BUHRO, 2003).

A Nanociência é constituída de um agregado interdisciplinar de vários campos das ciências naturais e exatas, sendo cada uma altamente especializada em sua aplicação. Na Nanociência, atingiu-se um ponto no qual a linha que separa as disciplinas distintas se torna imprecisa, e é exatamente por esta razão que a Nanotecnologia é referida como uma tecnologia de convergência.

A Nanociência e Nanotecnologia são fortemente interdisciplinares envolvendo grandes áreas da ciência como a Física, Química, Engenharias, Biomedicina, Ciência dos Materiais, e estando presente em vários setores de serviços como: telecomunicações, automobilísticas, optoeletrônica, engenharia aeroespacial, farmacêutica, meio ambiente dentre outras inúmeras inovações tecnológicas. Essa interdisciplinaridade indica uma nova revolução tecnológica, oferecendo grandes oportunidades de desenvolvimento científico e industrial.

Figura 1 - Nanociência, Tecnologia de Convergência.



Fonte: nanotech.ica.ele.puc-rio.br/(modificado).

Embora a nanomanipulação não fosse factível devido às limitações de conhecimento e de equipamentos apropriados, a tecnologia em escala nanométrica vem sendo praticada há séculos, de forma indireta. Na realidade, o homem tem empregado nanomateriais desde tempos remotos quando estes utilizavam argila para confecção de utensílios domésticos ou incorporavam a vidros partículas finamente divididas para criação dos mais variados tipos de utensílios em cores (WILSON, 2002).

Atualmente, diversos materiais e/ou fenômenos em escala nanométrica têm sido estudados por nanocientistas do mundo inteiro. Alguns dos acontecimentos históricos mais importantes na era da nanotecnologia estão ilustrados cronologicamente na Tabela 1.

Tabela 1- Cronologia de alguns fatos importantes na história da nanotecnologia.

1959	Conferência de Richard Feymann na Reunião da Sociedade Americana de Física
1974	Norio Taniguchi cunha o termo nanotecnologia
1981	Trabalho de Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, criadores do microscópio de tunelamento (scanning tunnling microscopy)
1985	Descoberta dos fulerenos, por Robert Curl, Harold Kroto e Richard Smallerrey
1986	Publicação do livro de Eric Drexler, "Engines of Creation"
1990	Donald Eigler e Erhard Schweinzer moveram átomo de xenônio em uma superfície de níquel escrevendo o logo da empresa IBM.
1991	Descoberta dos nanotubos de carbono por Sumio Iijima (NEC).
2001	Crees Dekker, biofísico holandês, demonstrou que os nanotubos poderiam ser usados como transistores ou outros dispositivos eletrônicos.
2001	Equipe da IBM (USA) constrói rede de transistores usando nanotubos, mostrando mais tarde o primeiro circuito lógico à base de nanotubos.
2002	Chad Mirkin, químico da Northwestern University (EUA) desenvolve plataforma, baseada em nanopartículas, para detecção de doenças contagiosas.
2005	Cientistas da Universidade Rice, Estados Unidos, construíram o menor carro do mundo - um nanocarro de uma única molécula.
2013	Pesquisadores da Universidade de Stanford criaram um dos mais complexos circuitos a partir de nanotubos de carbono.
2016	Físicos das universidades de Bangor e Oxford descobriram que a seda de aranha funciona naturalmente como uma superlente, o microscópio vira efetivamente um nanoscópio.

Fonte: Durán, L.H.C. Mattoso e P.C.de Moraes, 2012- Adaptado

Dentre os materiais nanométricos, têm-se os semicondutores nanocristalinos, também chamados de pontos quânticos, que apresentam um espectro discreto de energia com propriedades de confinamento quântico que permite o estudo de emissões e absorções de energias em comprimentos de ondas específicos (ROGACH, 2008).

Apesar dos nanocristais semicondutores possuírem um arranjo de átomos igual ao seu bulk, podem apresentar propriedades diferentes devido ao efeito de confinamento quântico dos portadores de carga. O material bulk tem suas propriedades tanto físicas como químicas determinadas principalmente pelos átomos que o compõem e variações ocorridas nas suas dimensões não criam interferências nas suas propriedades.

A Nanotecnologia é uma área transversal a vários domínios científicos sendo também considerada um fenômeno global, portanto espera-se que esta seja um dos principais responsáveis pela evolução tecnológica do século XXI, devido à intensa investigação que tem sido realizada nesta área e às descobertas feitas por todo o mundo. (Tabela 2).

Tabela 2- Áreas de maior impacto da Nanotecnologia

ÁREA	APLICAÇÕES	OBSERVAÇÕES
Materiais	Poços quânticos e pontos quânticos, nanocristais, nanopartículas, nanotubos e monocamadas em automontagem	Dispositivos/Sistemas que conseguem explorar a nanoescala mecânica, elétrica, magnética, atômica e os efeitos quânticos para melhorar a funcionalidade.
Energia	Baterias avançadas, células fotovoltaicas, células de combustível e microfones de energia.	Dispositivos/Sistemas que aumentam o armazenamento de energia e a sua distribuição através do controle de materiais e superfícies ao nível atômico.
Biotecnologia	Biochips, biosensores, produto de distribuição de fármacos e descoberta de fármacos, diagnóstico e nanocirurgia.	Dispositivos/Sistemas que localizam ou identificam processos biológicos para melhorar o diagnóstico, a síntese e distribuição de fármacos.

Eletrônica	Bens inteligentes, nanoeletrônica, eletrônica pervasiva e sistemas de imagiologia.	Os sistemas eletrônicos têm dimensões tão reduzidas que são praticamente invisíveis e podem ser empregado em qualquer local.
Computação	Computadores quânticos, computadores moleculares, computadores ópticos, computadores de ADN	Sistemas que pretendem utilizar métodos alternativos aos eletrônicos para representar e processar dados a taxas mais elevadas ou de novas formas.

Fonte: "Nanotechnology in a Nutshell"

A pesquisa com sistemas nanoestruturados, que foi tema desta dissertação, visou à síntese e caracterização de nanocristais de Bi_2S_3 e de Bi_2S_3 dopados com Cromo em matrizes vítreas, buscando o entendimento de algumas propriedades físicas desses materiais, as quais possibilitam a observação do confinamento quântico tridimensional.

CAPITULO 2

2 – JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Neste capítulo são apresentadas as justificativas e os objetivos gerais e específicos para a investigação dos materiais de sulfeto de bismuto (Bi_2S_3) e sua dopagem com os íons magnéticos de Cr^{3+} .

Nanocristais de Bi_2S_3 têm sido sintetizados utilizando vários métodos, como: coloidal, hidrotermal (WANG, 2010); sonoquímica (MESQUITA, 2012) e filmes nanoestruturados crescidos a partir da técnica de Crescimento Epitaxial Molecular (MBE) a serem utilizados para possível aplicação como dispositivos termoelétricos. É de fundamental importância científica o desenvolvimento de novas metodologias de sínteses desses novos materiais, uma vez que suas propriedades podem ser controladas em função do tamanho e da concentração do íon impureza. Na área de semicondutores, o sulfeto de bismuto (Bi_2S_3) tem sido considerado um material promissor para ser aplicado no domínio da fotoeletricidade, sensores Termoelétricos (MESQUITA, 2013), dispositivos optoeletrônicos e fotocatalise (BAO, 2007) (KADAM, 2015), células solares de alta eficiência (MARTÍNEZ, 2014) e fotodetectores. (KONSTANTATOS, 2008) Diante de tantas possibilidades de aplicações em dispositivos diretamente relacionados à Nanociência e a Nanotecnologia, fica evidenciada a importância da síntese e caracterização dos nanocristais de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$, motivando o desenvolvimento desta pesquisa.

O interesse em desenvolver novos compostos com emissão e absorção na região do espectro visível e infravermelho próximo é justificado pelos recentes avanços nos lasers de estado sólido sintonizável e nas aplicações envolvendo transmissão de sinal, display, telas de plasmas, dispositivos ópticos etc. Deste modo, materiais dopados com íons metais de transição ou íons terras raras têm sido intensivamente estudados como meios ativos de matrizes vítreas. O Cr^{3+} é um íon com camada incompleta, 3d, bastante estudado (PEDRO, 2007; BENSCH, 1997), principalmente devido a forte absorção no visível e quando este é incorporado em uma matriz vítrea seus espectros ópticos são caracterizados por bandas largas de absorção e emissão, permitindo assim a sintonia do comprimento de onda de interesse (YANG, 2005). Portanto, 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 cromo. Perante uma diversidade de possibilidades de aplicações em dispositivos diretamente relacionados à nanociência e a nanotecnologia, fica demonstrada a importância dos nanocristais de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$, motivando o desenvolvimento desta pesquisa.

2.1 - OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

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

Os objetivos específicos da pesquisa são:

- Sintetizar nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$, adotando a nova 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 (% wt) + 1,0 S (% wt) + xCr (% wt Bi), com $x = 0,0; 0,01; 0,05$ e $0,10$.
- Realizar medidas de Análise Térmica Diferencial para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz vítrea SNAB.
- Submeter a matriz vítrea, previamente dopada, a tratamentos térmicos apropriados e em torno de sua T_g para favorecer a difusão controlada de íons Bi^{3+} , S^{2-} e Cr^{3+} e, conseqüentemente, formar nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$.
- Realizar caracterizações morfológicas dos nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).
- Verificar a formação e estimar o tamanho dos nanocristais de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ com base nas imagens de MET.
- Caracterizar opticamente os novos materiais a partir dos espectros de absorção óptica (AO).
- Analisar os espectros de AO e estimar o raio médio dos NCs com o auxílio de um modelo teórico bem como a cinética de crescimento dos NCs.
- Realizar caracterizações estruturais por Difração de Raios-X dos nanocristais de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$.

- Confirmar, a partir de difratogramas de raios-X, a estrutura cristalina dos nanocristais de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ e verificar se a mesma é modificada com a incorporação dos íons Cr^{3+} nesses nanocristais.

CAPÍTULO 3

3 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 - PONTOS QUÂNTICOS

Nos últimos 20 anos, pontos quânticos (PQs) ou Quantum dots (QD) de nanocristais semicondutores têm sido alvo de inúmeras pesquisas científicas em todo o mundo. Essas pesquisas permitiram o progresso tanto ao nível da síntese como também em relação ao conhecimento das propriedades óticas e eletrônicas desses PQs (ZHANG, 2012) (DRBOHLAVOVA, 2009).

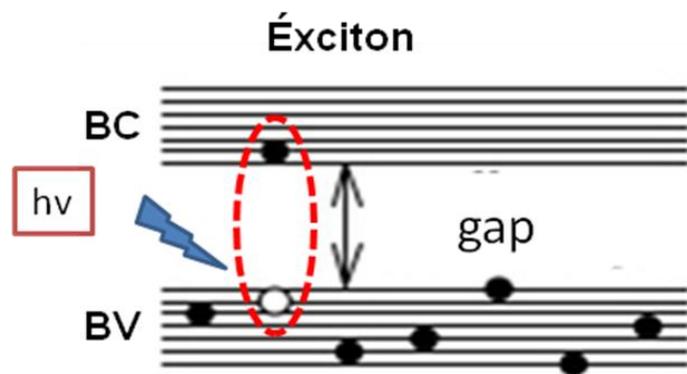
Um ponto quântico (PQ) semiconductor é um nanocristal (NC) que apresenta regime de forte confinamento quântico dos portadores de carga (elétrons e buracos) nas três dimensões espaciais. Desta maneira os elétrons e buracos terão sua energia quantizada em valores discretos, como em um átomo, podendo ser denominado “átomos artificiais”.

Considerando um átomo isolado o elétron possui estados quânticos estacionários caracterizados por níveis discretos e quantizados. O estado fundamental em um átomo com muitos elétrons é obtido distribuindo-se os vários elétrons nos níveis de menor energia possível, obedecendo ao Princípio de Exclusão de Pauli. No entanto, em um cristal onde um grande número de átomos se aglomera formando as estruturas cristalinas, os elétrons de cada átomo ficam sujeitos a interações com os átomos vizinhos e seus níveis de energia se interpolam formando bandas de energia. Essas bandas são separadas por regiões proibidas de energias denominadas gap. O gap é a energia necessária para ejetar um elétron da camada de valência para a de condução, que é simplesmente a diferença entre os estados de maior energia ocupados e os estados de menor energia da banda vazia. Geralmente utilizamos a unidade em elétron-volts (eV) para representar medidas desta natureza. O gap é considerado um parâmetro fundamental já que este determina a energia de absorção ou emissão do sistema.

Alterando-se a forma e o tamanho dos NCs torna-se possível controlar os estados de energia, possibilitando que eles absorvam ou emitam luz em toda a região do espectro eletromagnético visível. PQs semicondutores apresentam características óticas muito interessantes sendo, portanto um dos materiais mais promissores da era nanotecnológica (BUHRO, 2003) (DANTAS, 2003).

Os pontos quânticos semicondutores apresentam na sua estrutura química uma banda de valência, de menor energia, equivalente ao conjunto dos orbitais ligantes moleculares, e uma banda de condução, de energia superior, correspondente ao conjunto dos orbitais anti-ligantes (figura 2) que os diferencia do material Bulk. Quando se incide nestes materiais fótons de energia superior ao do gap, ocorre uma interação entre o fóton e um elétron da camada de valência, promovendo-o para a camada de condução, e deixando na camada de valência um buraco com carga positiva. A interação de natureza eletrostática entre o elétron, na banda de condução e o buraco na banda de valência, dá origem ao éxciton. Este éxciton tem um período curto de vida, acabando por perder a energia que absorveu através de perda não radiativa, em que a energia é dissipada pela ocorrência de choques ou geração de vibrações (este fenômeno é mais comum nos semicondutores macroscópicos). A perda da energia do éxciton também ocorre pela emissão de fótons com energia inferior ao fóton incidente e, portanto a um comprimento de onda maior que o do fóton absorvido (GAPONENKO, 1998).

Figura 2 - Esquema de formação de um éxciton [par elétron (e^-) – buraco (h^+)]



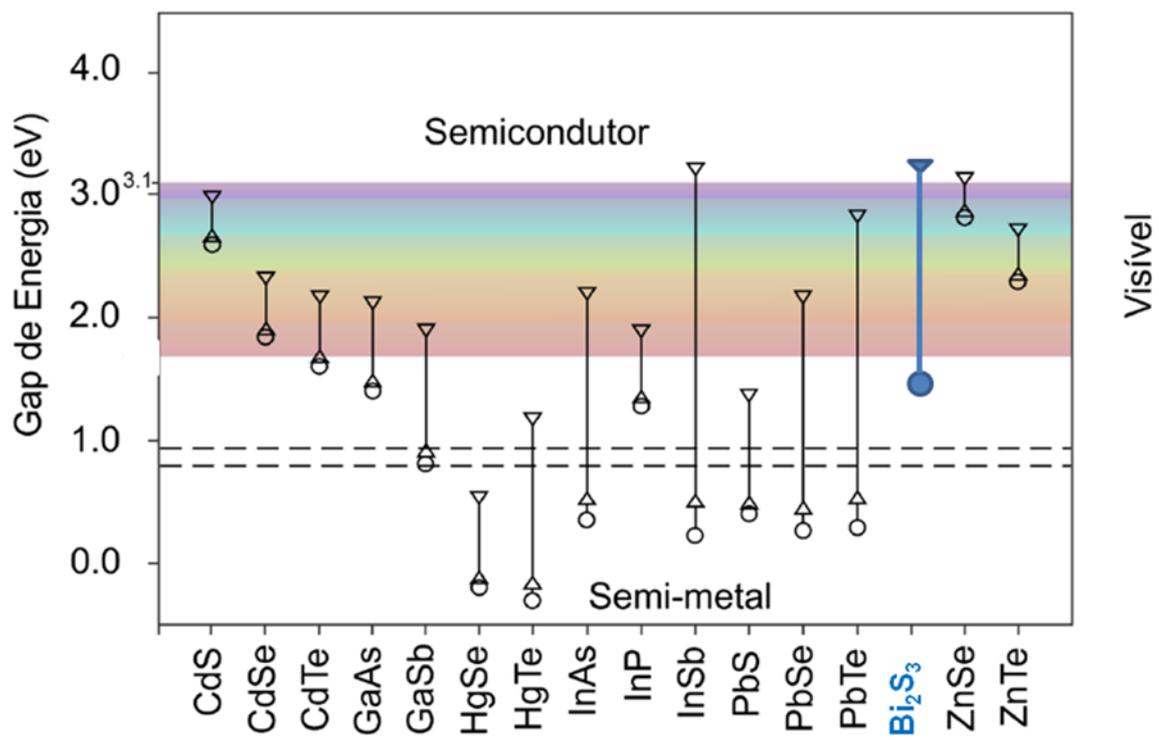
Fonte: Adaptado de Google imagens

3.2 - CONFINAMENTO QUÂNTICO

Em um material semicondutor bulk, o éxciton (par elétron – buraco) tem liberdade para migrar ao longo da estrutura cristalina. Entretanto, se as dimensões do cristal se reduzirem a tamanhos menores ou próximos ao a_B , as dimensões da partícula confinam a função de onda do éxciton devido à barreira de potencial de superfície,

ocasionando um aumento no valor do gap (MARTINS, 2012) (SCHMID, 2004). Provocando um efeito de confinamento quântico através de modificações no tamanho dos nanocristais pode-se ter uma mudança de sua energia, o que possibilita a criação de materiais com novas propriedades. Na figura 3 é apresentada a variação de energia atribuída à mudança de tamanho de alguns materiais semicondutores (SILVA, 2015). Variando-se o tempo ou a temperatura de tratamento térmico é possível crescer nanocristais de Bi_2S_3 variando seu gap de energia e desta maneira obter materiais que absorvam em toda região do visível, figura 3 (PANMAND, 2010) .

Figura 3 - 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 pontos quânticos com raio de 3nm.



Fonte: (HARRISON, 2000 Adaptado).

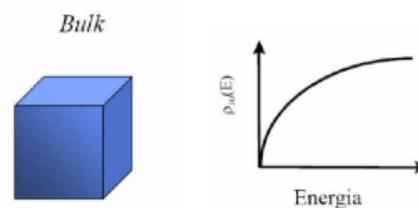
Limitando-se os movimentos dos portadores confinados ao interior de uma reduzida região gera-se um aumento da própria energia cinética, fazendo com que os estados permitidos de energia sofram deslocamentos entre si, determinando assim o deslocamento do gap de absorção para maiores energias (PRIERO, 1998). Quanto menor o tamanho do material, maior o afastamento dos níveis de energia e conseqüentemente maior a energia do gap. Esse afastamento proporciona um

desaparecimento de propriedades tipicamente observadas para o sólido bulk, e promove o surgimento de propriedades advindas de um fenômeno conhecido como quantização por tamanho ou confinamento quântico dos portadores de carga (EYCHMÜLLER, 2000; SILVA, 1999).

Comparando as dimensões de um sistema 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 (SILVA, 2008).

- **Bulk:** um material com propriedades de Bulk não apresenta confinamento quântico de seus portadores de carga (elétron e buraco) em nenhuma das três dimensões espaciais. A densidade de estados de portadores varia de modo contínuo.

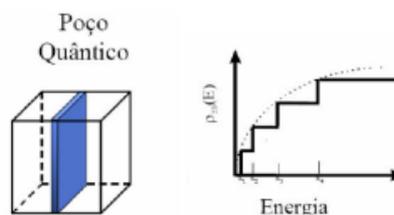
Figura 4.1 - Representação da densidade de estados em portadores sem confinamento quântico (*bulk*).



Fonte: CHIQUITO, 2001

- **Poços Quânticos** (Quantum Wells): apresentam confinamento quântico em apenas uma das dimensões espaciais, comportando-se como um sistema bidimensional.

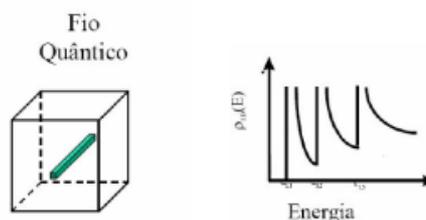
Figura 4.2 - Representação da densidade de estados em portadores como um sistema bidimensional, (Poços Quânticos).



Fonte: CHIQUITO, 2001

- **Fios Quânticos** (Quantum Wires) apresentam confinamento quântico em duas das dimensões espaciais, comportando-se como um sistema unidimensional.

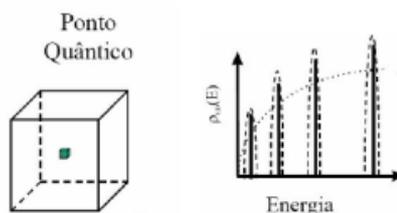
Figura 4.3 - Representação da densidade de estados em portadores com confinamento quântico unidimensional (Fio Quântico).



Fonte: CHIQUITO, 2001

- **Pontos Quânticos** (Quantum Dots): apresentam confinamento quântico em todas as dimensões espaciais, comportando-se como um sistema zero-dimensional.

Figura 4.4 - Representação da densidade de estados em portadores com confinamento quântico zero-dimensional (Ponto Quântico).



Fonte: CHIQUITO, 2001

Em 1982, EFROS & EFROS apresentaram o primeiro modelo de confinamento quântico tridimensional, assumindo um modelo de bandas parabólicas com massas efetivas m^* (e , b , respectivamente, para elétrons e buracos) e uma simetria esférica, para um ponto quântico de raio R , utilizando a aproximação de função envelope. Este modelo apresenta três casos de confinamento quântico, comparando-se o raio de Bohr do éxciton (par elétron-buraco) (a_B) do material semiconductor *bulk* com o raio do ponto quântico (SILVA, 2008), sendo:

- 1) Se $R \ll a_B$, tem-se um regime de confinamento forte e ocorre a quantização de elétrons e buracos;
- 2) Se $R \approx a_B$, tem-se um regime de confinamento intermediário e somente os elétrons têm o seu movimento quantizado;
- 3) Se $R \gg a_B$, obtém-se o regime de confinamento fraco e somente os éxcitons têm o seu movimento confinado.

À medida que o elétron se desloca orbitalmente ao redor do buraco, o par elétron – buraco translada na estrutura cristalina da rede semicondutora, formando assim um átomo hidrogenóide. O éxciton é análogo a um átomo de hidrogênio e pode ser comparado ao estado eletrônico menos excitado de um sólido.

A distância média entre os dois portadores durante o movimento destes na rede cristalina, é denominada raio de Bohr do éxciton (a_B). Essa grandeza física é definida como a distância do par elétron-buraco, a qual é inversamente proporcional à massa efetiva dos portadores, de acordo com a equação 3.1 (PRIERO,1998):

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty\hbar^2}{m_0e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*} \right) \quad (3.1)$$

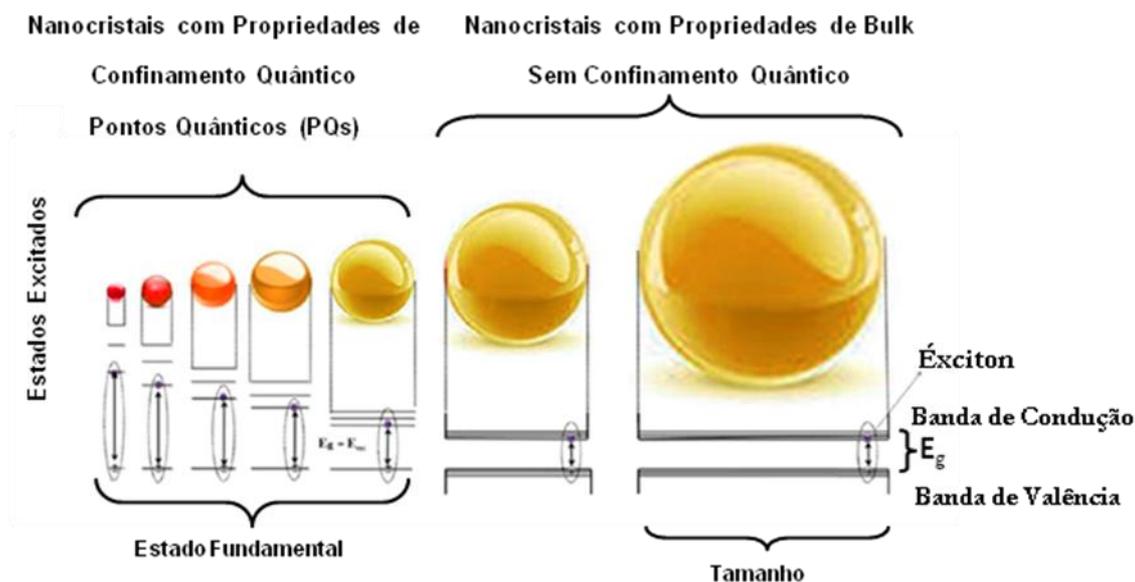
onde ϵ_0 = constante dielétrica no vácuo, ϵ_∞ = constante dielétrica no meio, m_e^* e m_b^* = massa efetiva do elétron e do buraco respectivamente, m_0 = massa do elétron em repouso. Cada material apresenta uma massa efetiva (m^*) e, conseqüentemente um determinado a_B . A partir de um determinado raio médio, menor que a_B , o NC começa a exibir propriedades diferentes de *bulk*, ou seja, com confinamento quântico. Em NCs com propriedades de *bulk*, os níveis de energia são próximos uns dos outros, formando bandas. Já, em pontos quânticos, os níveis de energia são discretizados.

A energia de confinamento quântico para os portadores de carga (elétron, buraco ou éxcitons) pode ser descrita pela equação 3.2:

$$E_{conf} = E_{gBulk} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu_{eb}R^2} \quad (3.2)$$

Observa-se, na Figura 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 semicondutor com propriedades de “bulk”, modificando completamente as suas propriedades físicas.

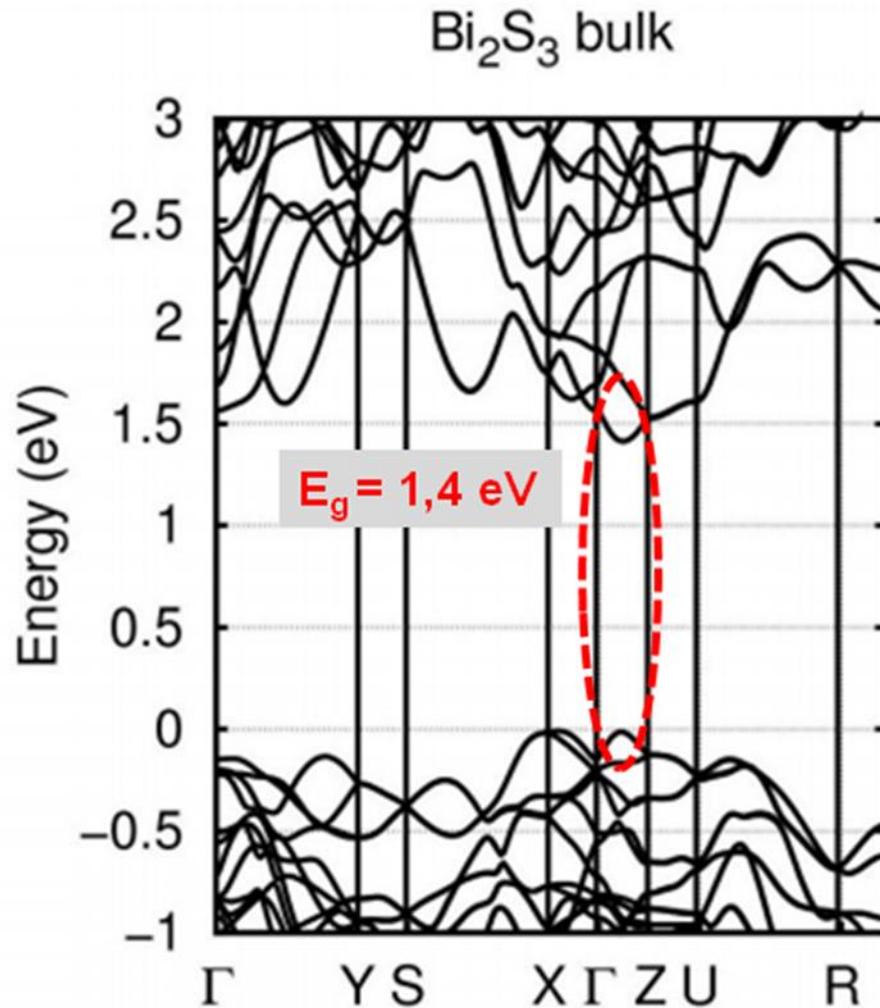
Figura 5 - Variação de energia do éxciton em função do tamanho da partícula para nanocristais com propriedades de confinamento quântico e de bulk.



Fonte: Adaptado SILVA, 2014.

Nos materiais semicondutores cristalinos, as bandas de condução (mais energética) e de valência (menos energética) são separadas por band-gaps que variam de 0,1 a 3,5 eV (KONSTANTATOS, 2008). A figura 6 corresponde à estrutura de bandas eletrônica do sulfeto de bismuto que é um semicondutor que possui energia de gap direto na faixa de 1,4 eV, localizado entre os pontos Γ e Z. (SILVA, 2015; CALZIA, 2015). Esta energia poderá ser aumentada reduzindo o tamanho dos nanocristais de Bi_2S_3 e desta forma pode-se atingir praticamente toda a região do visível. O sulfeto de bismuto faz parte da família de compostos do tipo A_2B_3 formados por metais(V) e calcogênios(VI) (sendo $A = \text{Sb}, \text{Bi}$. $B = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) que se destacam por suas propriedades semicondutoras e grande coeficiente de absorção (KONSTANTATOS, 2008). O sulfeto de bismuto (Bi_2S_3) é um semicondutor com raio de Bohr (a_B) de aproximadamente 24 nm (RAMANERY, 2016). Devido às características específicas, esse semicondutor pode ser utilizado em dispositivos optoeletrônicos, apresentando aplicações para a construção de células fotovoltaicas (RATH et al., 2011), fotocatalise (KADAM, 2015) e detecção biomolecular (CADEMARTIRI et al., 2009).

Figura 6 - Estrutura de banda reduzida do Bi_2S_3 na forma bulk. O zero da escala de energia corresponde ao topo da banda de valência.



Fonte: Referência (CALZIA, 2015).

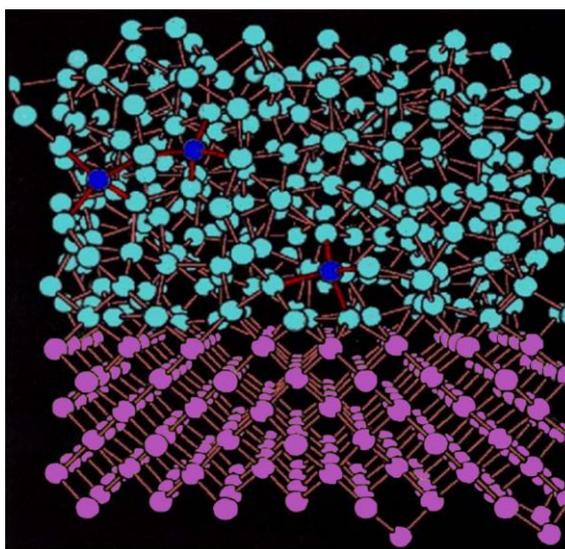
3.3 - SÓLIDOS CRISTALINOS E AMORFOS

Para se compreender a formação e cinética de crescimento de nanocristais em sistemas vítreos faz-se necessário primeiramente compreender o processo de síntese de sistemas vítreos e cristalinos.

Em um processo de produção de cristais ou vidros, à medida que o líquido (melt) vai resfriando as partículas que os compõem vão perdendo energia. Se o resfriamento for lento o suficiente para que as partículas se organizem de forma periódica a longas distâncias irá ocorrer a cristalização. Caso contrário, se o

resfriamento for rápido, as partículas se imobilizarão de forma a apresentar apenas um ordenamento a curtas distâncias, semelhante à estrutura de um líquido, se transformando em um sólido não cristalino ou amorfo. A figura 7 representa de forma esquemática a organização de estrutura cristalina e desorganização a longas distâncias em uma estrutura amorfa.

Figura 7 - Desenho esquemático resultado de uma dinâmica onde se visualiza uma estrutura cristalina na parte inferior e uma estrutura amorfa na parte superior.



Fonte: da autora (utilizando o programa chemaxon, disponível em www.chemaxon.com)

3.3.1- Sólidos Não Cristalinos

Vidros são sólidos não cristalinos que apresentam o fenômeno da transição vítrea, ou seja, apresenta modificação das propriedades do material amorfo que ocorre pela passagem progressiva e reversível a um estado cada vez mais fluido, à medida que ocorre a variação na temperatura (ZARZYCKI, 1991). Devido à capacidade de serem facilmente moldáveis quando submetidos a aumentos de temperatura o vidro apresenta uma série de aplicações nas mais diversas áreas (CALLISTER, 2012; PEREIRA, 2011).

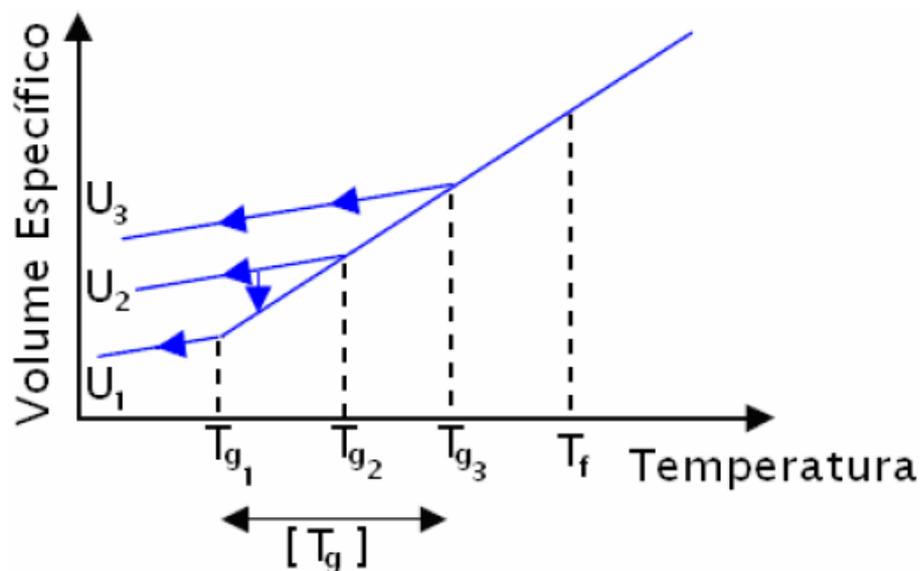
No processo de síntese de vidros com nanocristais, um resfriamento relativamente rápido favorece além da formação do sistema vítreo, certa estabilidade dos precursores responsáveis pela formação e crescimento dos nanocristais.

Durante o resfriamento os precursores podem se difundir no vidro até temperaturas próximas da T_g onde certa mobilidade é permitida.

Temperatura de transição vítrea (T_g) – (do Inglês glass transition temperature) corresponde a menor temperatura a qual se observa movimento molecular (MARMOLEJO,1995). Nos materiais cristalinos, ao resfriar, há uma diminuição descontínua no volume quando se atinge a temperatura de fusão (T_f), já no caso dos vidros o volume diminui continuamente em função de uma redução na temperatura.

Quando atinge a temperatura de transição vítrea (T_g) ocorre rápida solidificação e uma alteração no coeficiente angular de tal forma que a inclinação da curva se aproxima ou iguala a do sólido cristalino.

Figura 8 - Variação do volume específico em função da temperatura (l líquido; l_s líquido superesfriado; c cristal; v vidro).



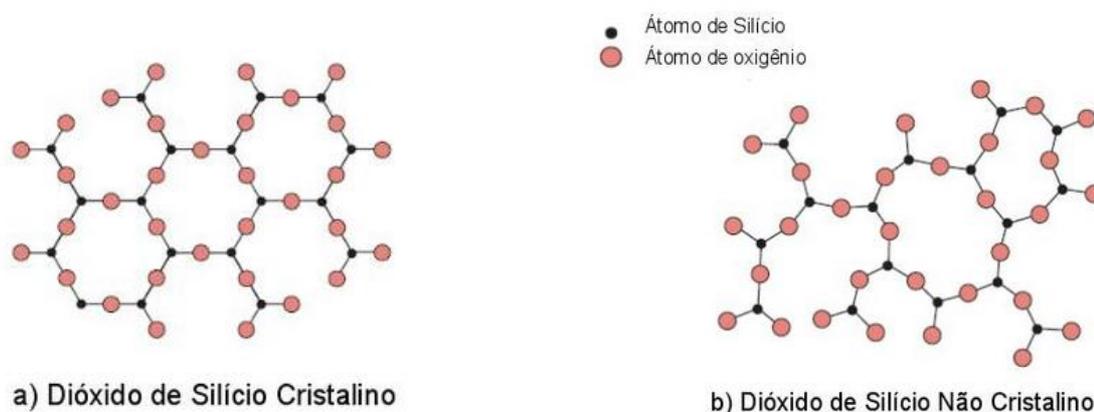
– Influência da taxa de resfriamento U sobre a posição do ponto de transição T_g , considerando $U_1 < U_2 < U_3$ (ZARZYCKI, 1991).

Uma substância no estado vítreo é formada resfriando-se o material em seu estado líquido normal. Na passagem para o estado vítreo, em qualquer temperatura, não ocorre uma variação descontínua tal como ocorre na cristalização, porém o estado vítreo é caracterizado por maior rigidez provocada pelo aumento acentuado da viscosidade (KITTEL).

Com a diminuição da temperatura um líquido superaquecido terá seu volume contraído e conseqüentemente um aumento na viscosidade resultando num congelamento progressivo até a sua solidificação final. Ao atingir o ponto de

solidificação (ou congelamento), dois fenômenos distintos podem ocorrer dependendo da forma de resfriamento, o que está de acordo com a figura 8. Um resfriamento rápido provoca perda da mobilidade dos átomos, íons ou moléculas para se ordenar dando origem ao vidro. Enquanto que um resfriamento lento permite a ordenação dos átomos, íons ou moléculas permitindo a cristalização do material. A figura 9 apresenta estruturas bidimensionais que representam a ordenação regular em cristais e a rede caótica de um vidro.

Figura 9 - Analogia bidimensional esquemática, segundo Zachariansen, para ilustrar a diferença entre: (a) a estrutura regular repetida de um cristal e (b) a rede caótica de um vidro.



Fonte: (KITTEL).

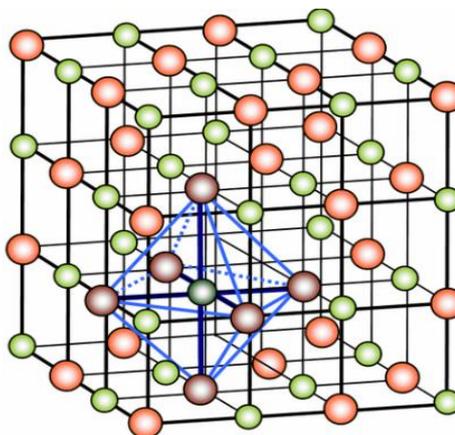
3.3.2- Sólidos Cristalinos

Apresentam uma ordenação geométrica a longas distâncias em seus átomos, moléculas ou íons, que se repete tridimensionalmente num padrão bem definido, denominada rede cristalina. Durante o resfriamento ocorrerá à cristalização de forma lenta, em termos energéticos, e sem perturbações, favorecendo assim a organização (arranjo) dos átomos (íons ou moléculas) numa mesma geometria que se repete a longas distâncias. Sendo essa regularidade na estrutura cristalina a propriedade mais importante de um cristal. Caso essa regularidade não exista a longas distâncias o sólido será um amorfo (PINHEIRO, 2012).

A rede cristalina consiste em um arranjo tridimensional de pontos que coincidem com as posições dos átomos (ou centros das esferas), como pode ser observado na figura 10. Uma rede cristalina é formada por uma unidade básica que se repete ordenadamente em todas as direções chamada de célula unitária, que é a

menor porção do cristal que ainda conserva as propriedades do mesmo. A célula unitária representa a simetria da estrutura cristalina (CALLISTER, 2012; OLIVEIRA, 2005).

Figura 10 - Estrutura Cristalina do NaCl.



Fonte: Disponível em: www.infoescola.com/quimica/estrutura-cristalina, 06/06/2015

Todos os metais, muitos materiais cerâmicos e certos polímeros formam estruturas cristalinas sob condições normais de solidificação (CALLISTER, 2012).

No processo de síntese de vidros com nanocristais, a taxa de resfriamento relativamente rápida favorece a formação do sistema vítreo e dá certa estabilidade aos precursores responsáveis pela formação e crescimento dos nanocristais, permitindo sua difusão no vidro em temperaturas acima da T_g , onde certa mobilidade é permitida.

3.4- NANOCRISTAIS CRESCIDOS EM MATRIZES VÍTREAS

O baixo custo de produção e o grande potencial para aplicações tecnológicas de nanocristais crescidos em uma matriz vítrea hospedeira são fatores que estimulam as crescentes pesquisas nessa área. O primeiro passo para se iniciar o processo é misturar os elementos que formarão os nanocristais semicondutores ao pó obtido pela trituração da matriz previamente preparada (SILVA, 2008).

Através da fusão ocorrerá a dissolução dos respectivos componentes formadores dos nanocristais na matriz vítrea, após a fusão se verte o melt (líquido constituído

dos componentes da matriz vítrea) sobre uma chapa metálica resfriada. Esse processo proporciona um rápido abaixamento na temperatura do melt, evitando a cristalização da matriz e o crescimento descontrolado dos nanocristais. Obtendo-se uma amostra vítrea dopada com íons. Tratamentos térmicos posteriores favorecem o crescimento de nanocristais, uma vez que fornece energia aos íons dos materiais semicondutores, permitindo a difusão, formação e crescimento de nanocristais. Dois parâmetros são de extrema importância nessa etapa: o tempo e a temperatura de tratamento, pois através deles pode-se ter um controle do tamanho dos nanocristais.

Os vidros dopados com pontos quânticos semicondutores são interessantes no estudo das propriedades físicas de estruturas de baixa dimensionalidade e de suas transições ópticas de elétrons confinados quanticamente (SILVA, 2012). O crescimento de nanocristais em vidros surgiu como uma das primeiras técnicas para a obtenção de efeitos de confinamento, muito viável principalmente pelo baixo custo de produção das amostras.

As primeiras evidências da existência de nanocristais em vidros submetidos a tratamento térmico foram dadas por Rocksby por volta de 1930. Em 1982, Efros iniciou um estudo mais profundo das propriedades desses materiais, publicando um artigo no qual o conceito de confinamento quântico e a distinção de mudança de coloração, através da estequiometria para as ligas ternárias ou pelo tamanho do nanocristal para os compostos binários, foi discutida (EFROS and EFROS, 1982). Na ocasião despertou-se uma controvérsia, em torno do deslocamento da banda para o vermelho, para nanocristais de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Poderiam estar ocorrendo dois fatores: nanocristais estariam crescendo e em consequência o confinamento quântico estaria diminuindo ou a incorporação de Se, na estequiometria da liga ternária $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, estaria diminuindo o *gap*. Em 1987, Borelli observou, através de difração de raios-X, que a mudança de coloração estava relacionada à variação das dimensões de nanocristais de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ (SILVA, 2008).

O Laboratório de novos Materiais Isolantes e Semicondutores da Universidade Federal de Uberlândia foi um dos grupos pioneiros no Brasil em estudos de novos materiais nanoestruturados crescidos em matrizes vítreas, com a síntese de nanocristais semicondutores de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ (MENDES JUNIOR et al), PbS (DANTAS et al), PbSe (SILVA et al, 2006) e ZnTe (DANTAS et al, 2010) e semicondutores magnéticos diluídos de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (NETO et al, 2012), $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (SILVA et al, 2007) e $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (SILVA et al, 2015).

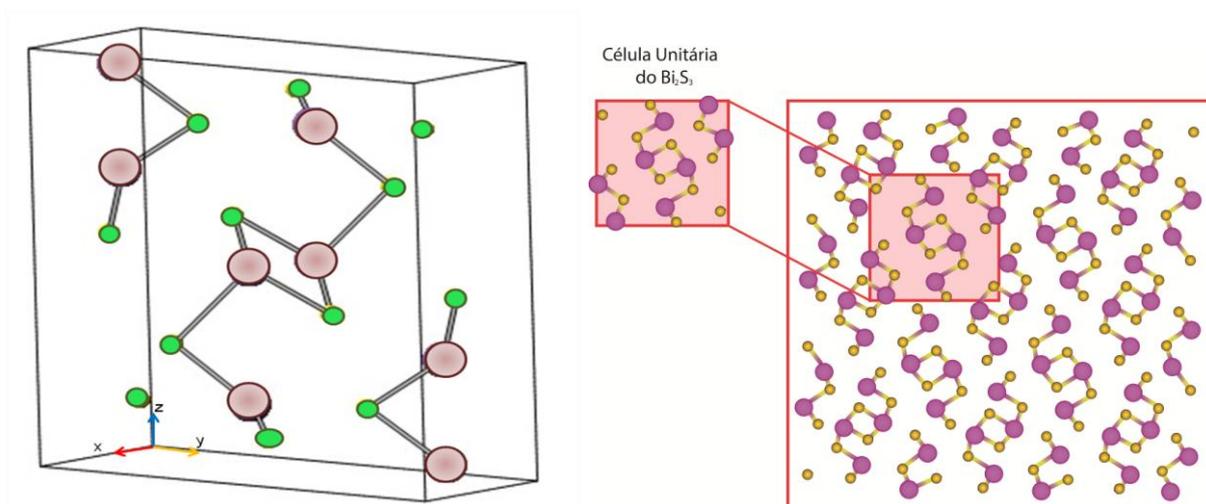
3.5 - MATERIAIS SEMICONDUTORES

Um material é classificado como semicondutores quando a temperatura ambiente, a magnitude da banda proibida de energia do seu diagrama de bandas for menor ou igual a 3,5 eV, dando a esse material propriedades intermediárias entre aquelas inerentes aos isolantes e aos condutores (WIRTH, 2013). Materiais semicondutores podem variar substancialmente sua condutividade elétrica pela alteração controlada de sua composição química ou estrutura cristalina.

Em semicondutores nanoestruturados a redução das dimensões desses materiais causa um aumento na energia de confinamento em que as excitações eletrônicas sofrem influência das limitações da partícula, alterando tanto seu espectro de energia quanto suas propriedades físicas e químicas. O fato do efeito de confinamento quântico estar diretamente ligado ao tamanho da partícula do nanocristal faz com que aumente o interesse na investigação desses materiais nanoestruturados semicondutores. Além do tamanho reduzido, as partículas nanométricas podem adotar diferentes formas geométricas e, dependendo da estrutura dessas nanopartículas, propriedades eletrônicas diferentes podem surgir (MACAK, 2007). Essas características tornam os semicondutores materiais bastante atrativos do ponto de vista da fabricação de componentes optoeletrônicos.

O sulfeto de bismuto (Bi_2S_3) é um semicondutor com estrutura cristalina ortorrômbica, bastante anisotrópica, com raio de Bohr de 24 nm para elétrons (RAMANERY, 2016) e energia do gap de aproximadamente 1,4 eV (SILVA, 2015). Apresenta célula unitária constituída de 20 átomos, ou seja, 4 moléculas com dois átomos de bismuto e três de sulfeto conforme apresentado na figura 11. Os parâmetro de rede ao longo dos sentidos x, y e z são respectivamente 11,269 Å; 3,9717 Å e 11,129 Å (LUNDEGAARD, 2005).

Figura 11 - Estrutura cristalina ortorrômbica do sulfeto de bismuto (Bi_2S_3), e célula unitária do Bi_2S_3 contendo 20 átomos (esferas menores átomos de S e esferas maiores átomos de Bi). A maior parte consiste em um padrão que se estende ao longo da direção (010).



Fonte: Disponível em: [www.pveducation.org/pvcdrom/materials/bismuth-trisulfide-Bi₂S₃](http://www.pveducation.org/pvcdrom/materials/bismuth-trisulfide-Bi2S3) - Adaptado (acesso: abril/ 2016)

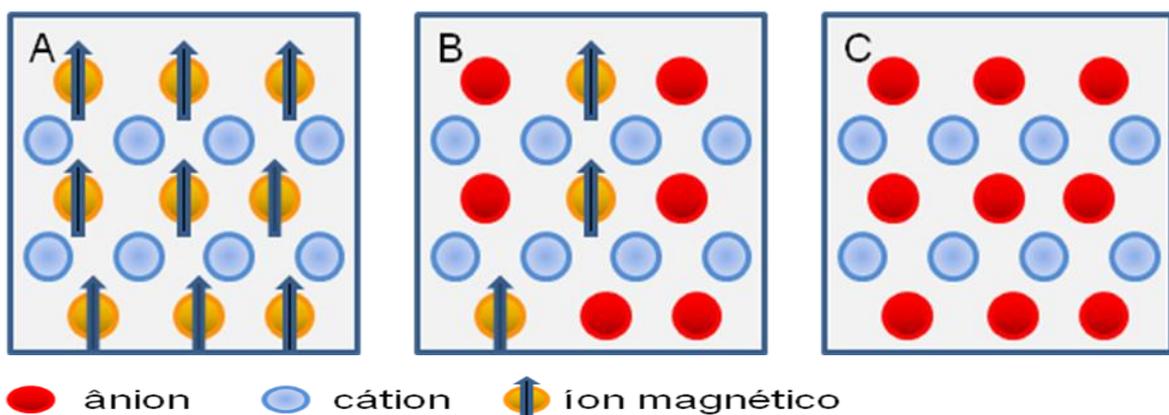
Neste trabalho, nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ foram crescidos pela primeira vez no sistema vítreo SNAB ($\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$) pelo método de fusão, quando submetido a tratamentos térmicos apropriados. O sistema vítreo SNAB foi utilizado principalmente pelo fato desta matriz vítrea ser transparente até a região espectral do UV próximo (SILVA, 2012), região onde NCs de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ apresentam transições de absorção e emissão. Essa característica facilita acompanhar o crescimento desses NCs quando a amostra é submetida a um tratamento térmico (SILVA, 2008). A matriz também apresenta aparente não absorção de água e não devitrificação. O processo de síntese do sistema vítreo, contendo nanocristais de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$, será descrito detalhadamente no Capítulo 4.

3.6 - SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS (SMD)

A capacidade de se controlar externamente o comportamento magnético de certos materiais tem se mostrado altamente desejável sob os aspectos científico e tecnológico. Os semicondutores magnéticos diluídos (SMD) possuem os orbitais d dos íons magnéticos parcialmente preenchidos de elétrons, que participa de interações com o subsistema eletrônico (sp). A possibilidade de uma interação de troca entre os elétrons dos orbitais dos subníveis sp do semicondutor hospedeiro e

os elétrons dos orbitais do subníveis d , provenientes do átomo magnético, incorporado propositadamente é a principal característica desses SMD (ARCHER,2007). Os estados de energia intermediários, entre as bandas de valência e de condução, criados pela incorporação de íons metais de transição em semicondutores hospedeiros, permite o controle simultâneo das propriedades semicondutoras e magnéticas desses SMD, e favorece aplicações tecnológicas promissoras (YAO, 2014). Em virtude deste fato, várias pesquisas têm sido feitas no intuito de investigar o ordenamento magnético em materiais semicondutores magnéticos diluídos (OHNO, 1998) com foco nas possíveis propriedades de transporte de spin, as quais apresentam potencialidades no que diz respeito à síntese de novos dispositivos. SMD tornam-se interessantes por aliarem as propriedades semicondutoras da matriz vítrea com as propriedades magnéticas e ópticas de dopantes e, desta forma agrega maior versatilidade ao produto final, otimizando suas propriedades. As modificações causadas por essas impurezas são muito insignificantes e não causam alterações nas propriedades elétricas do semicondutor. A exigência para que estes SMD sejam aplicáveis na Spintrônica é que apresentem propriedades de ferromagnetismo à temperatura ambiente, pois, é importante que sejam evitados gastos maiores com outros dispositivos isolantes ou reguladores de temperatura (IL'VES V.G., 2016).

Figura 12 - Três tipos de semicondutores: (a) um semicondutor magnético, em que um conjunto periódico de elementos magnéticos está presente; (b) um semicondutor magnético diluído; e (c) um semicondutor não-magnético.



Fonte: Adaptado de OHNO H.; Science, 1998.

A evolução tecnológica de circuitos integrados está intimamente ligado à possibilidade de controlar o spin e os elétrons em um mesmo material, possibilitando armazenar informações e processar dados simultaneamente em um

mesmo dispositivo. A razão para que este controle do spin e do elétron não tenha sido realizado com facilidade até agora é que os semicondutores utilizados em dispositivos, são semi-metais, cujos momentos magnéticos intrínsecos são nulos, não possuindo, portanto, propriedades magnéticas relevantes (TORQUATO,2013). Dopando semicondutores com elementos cujos momentos magnéticos intrínsecos sejam permanentes, ou seja, acrescentando aos semicondutores elementos com características magnéticas torna-se possível produzir materiais compatíveis com essa nova tecnologia (figura 12). Desta forma, o processo de dopagem em semicondutores não-magnéticos com íons de metal de transição tem produzido materiais com ferromagnetismo próximo ou acima da temperatura ambiente (COEY, 2005). Os SMDs dopados com metal de transição, onde íons não magnéticos da matriz semicondutora são substituídos por íons magnéticos, são ideais para a spintrônica, em função de apresentar ferromagnetismo acima da temperatura ambiente.

3.6.1 - Origem do Magnetismo em SMD

As propriedades magnéticas de SMD são determinadas basicamente por:

- A interação de troca $sp-d$ que envolve os íons dos subníveis d do metal de transição ($Cr^{3+} - d^3$) e os elétrons sp da banda de condução ou buracos sp da banda de valência do semicondutor hospedeiro.
- A interação de troca $d-d$ que ocorre entre íons MT (Cr-Cr) vizinhos mais próximos.
- O tipo de configuração do íon MT introduzido no SMD, neste caso os íons de Cr^{3+} com configuração ($3d^3$).
- As concentrações dos íons magnéticos, que influenciam os parâmetros de rede cristalina dos SMD e o seu comportamento magnético(SOUTO, 2006).

Em amostras dopadas com cromo a magnetização aumenta com o aumento das concentrações de Cr. Os efeitos combinados de defeitos estruturais e interações de troca entre os elétrons de valência do íon e os elétrons de valência do semicondutor hospedeiro talvez seja responsável pela magnetização na estrutura dopada com cromo conferindo comportamento ferromagnético (SARTIMAN,2013).

3.7 - TEORIA DO CAMPO CRISTALINO (TCC)

O comportamento dos íons em cristais é um fenômeno que pode ser explicado através de diversas teorias, como a teoria do orbital molecular, a teoria de bandas de energia e a teoria do campo cristalino. Em 1929, com a publicação de um artigo de Hans Beth intitulado “Termaufspaltung in Kristallen” surge a TCC, usada para descrever, analisar e compreender o processo de interação de íons com nuvens eletrônicas presentes na estrutura cristalina de diversos compostos. A TCC interpreta cada ligante num complexo como uma carga pontual negativa. Usando a existência de elétrons nos orbitais d no íon metálico, e a interação destes elétrons com os ligantes para explicar as propriedades magnéticas e ópticas do complexos, além de sua estabilidade termodinâmica (ATKINS, 2006).

Na TCC, supõe-se que a interação entre o íon central e os ligantes de um complexo é exclusivamente eletrostática. Os ligantes são considerados como cargas ou dipolos pontuais (HOUSECROFT, 2013). À medida que ocorre a aproximação dos ligantes serão os orbitais d íon dopante que sofrerão as influencias desses ligantes. O potencial eletrostático gerado é denominado campo cristalino, responsável pelo desdobramento dos níveis de energia do íon livre quando imerso em uma rede cristalina (POWELL, 2010). O tipo de íon ligante e a simetria formada pelo íon dopante dão a intensidade do campo cristalino. Já que apenas os íons com camada incompleta (particularmente MT) apresentam desdobramento em seus níveis de energia, pode-se dizer que a teoria de campo cristalino é a teoria que descreve o comportamento dos íons de MT em cristais e moléculas em geral.

3.7.1 - Hamiltoniano de Campo Cristalino

Um sistema atômico constituído por um íon livre, sem sofrer interferências externas pode ser descrito por um operador hamiltoniano H , que possui autoestados $|\psi\rangle$, com autovalores de energia dados por E_ψ . O hamiltoniano do íon livre, com n elétrons na camada incompleta pode ser escrito como:

$$H = \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_i} + \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^n \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0) |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.3)$$

onde na equação acima temos:

- a energia cinética do i-ésimo elétron (m é a massa do elétron) representada pelo primeiro termo;
- a interação do i-ésimo elétron com o núcleo do íon, no segundo termo (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);
- a interação spin-órbita no terceiro termo, que representa o acoplamento magnético entre o spin do elétron e o campo magnético originado do movimento orbital relativo entre o núcleo e o elétron (\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).
- a interação entre o i-ésimo elétron e os demais $n - 1$ elétrons que pertencem à camada incompleta no quarto termo ($|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$) é a distância entre o i-ésimo e o j-ésimo elétron); (PEDRO, 2011)

De forma simplificada podemos escrever a equação (3.4) como:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{SO} \quad (3.4)$$

onde H_0 engloba a energia cinética e a interação eletrostática dos elétrons com o núcleo (as duas primeiras parcelas);

H_{SO} representa a interação spin-órbita (terceira parcela);

H_{ee} representa a interação intereletrônica (quarta parcela).

O operador Hamiltoniano visto acima descreve os centros eletrônicos cujas transições envolvem apenas mudanças dos elétrons mais exteriores da camada incompleta; os elétrons internos que ocupam camadas fechadas não são afetados por estas transições. (HENDERSON, 1989) Como já mencionado, a descrição mais simples do modelo de campo cristalino considera os íons ligantes causadores do campo cristalino eletrostático que atua no íon dopante como cargas pontuais. Este

modelo despreza a extensão espacial das cargas dos ligantes e a sobreposição das funções de onda dos elétrons e dos ligantes, e reflete a simetria da distribuição dos ligantes. Desta forma, quando o íon dopante é imerso em uma rede cristalina, fica envolvido pelos íons ligantes que constituem esta rede. Assim, o Hamiltoniano descrito na equação (3.4) é acrescido de um novo termo H_{CC} , que descreve o campo cristalino experimentado pelos elétrons do íon dopante:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{SO} + H_{CC} \quad (3.5)$$

Dependendo de sua intensidade em relação aos demais termos do Hamiltoniano na equação, o campo cristalino pode ser classificado em:

- **Campo cristalino fraco** - $H_{CC} < H_{SO} < H_{ee}$: neste caso a intensidade do campo cristalino é muito mais fraca que os demais termos constituintes do Hamiltoniano, e H_{CC} pode ser estudado através de considerações da teoria da perturbação. Este caso se aplica principalmente aos íons de terras-raras 4f, pois os elétrons opticamente ativos desta camada encontram-se parcialmente "blindados" pelas subcamadas mais externas 5s²5p⁶. Os desdobramentos são da ordem de 50 - 400 cm⁻¹.
- **Campo cristalino intermediário** - $H_{SO} < H_{CC} < H_{ee}$: neste caso o efeito campo cristalino ainda é menor que a interação intereletrônica, mas já é maior que a interação spin-órbita, já que os elétrons d estão diretamente expostos ao campo cristalino. A este caso pertencem os íons de metais de transição do grupo do ferro (3d). Desdobramento é da ordem de 10000 - 20000 cm⁻¹.
- **Campo cristalino forte** - $H_{SO} < H_{ee} \leq H_{CC}$: nesta configuração o campo cristalino possui a mesma ordem de grandeza da interação intereletrônica, e a interação spin-órbita é tratada como uma perturbação. Isso ocorre para íons 4d e 5d (grupo do paládio e da platina). Desdobramento a cima de 20000 cm⁻¹ (PEDRO, 2011; SILVA, 2015).

As soluções da Hamiltoniana dada pela eq.(3.5) foram calculadas por Tanabe e Sugano (TANABE, 1954) para as transições ópticas dentro de uma configuração eletrônica dⁿ específica. Essas soluções são obtidas a partir da diagonalização das

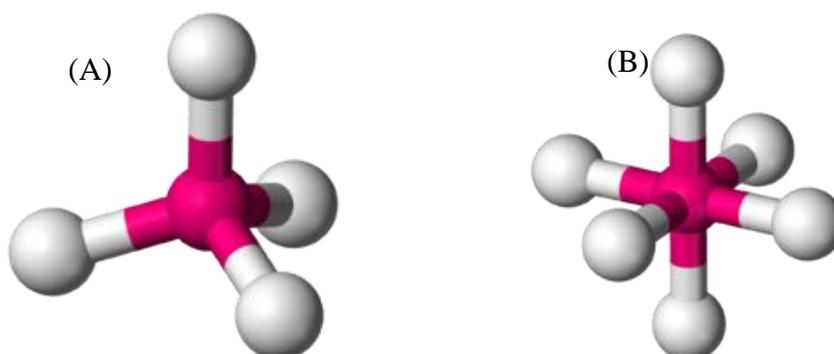
matrizes da configuração eletrônica, denominadas matrizes de Tanabe-Sugano, e são a base para a análise dos espectros de fotoluminescência de metais de transição em matrizes isolantes. Do mesmo modo, Tanabe e Sugano elaboraram para cada configuração eletrônica d^n diagramas de energia que facilitam enormemente a compreensão das transições ópticas entre os níveis desdobrados.

3.7.2 - Efeitos do campo cristalino em íons de metais de transição

Em um íon de metal de transição livre, isolado e no estado gasoso, os cinco orbitais d estão degenerados, sendo que cada um dos elétrons que ocupam esses orbitais possuem um momento angular de spin e um momento angular orbital próprio. Quando esse íon se encontra rodeado por moléculas, observa-se a quebra da degenerescência por causa da simetria do campo cristalino que se forma devido à aproximação dos ligantes. Os orbitais interagem de formas diferentes com os ligantes e desta maneira tem suas energias alteradas, formando dois grupos com energias diferentes.

Quando quatro ligantes se aproximam de um átomo central formando o arranjo estrutural da figura 13 (a), o campo cristalino gerado por essa configuração possui simetria tetraédrica. Neste arranjo, o campo cristalino é gerado por quatro cargas localizadas nos vértices de um tetraedro, com a impureza localizada no centro deste tetraedro.

Figura 13 - Simetrias (a) tetraédrica e (b) octaédrica.

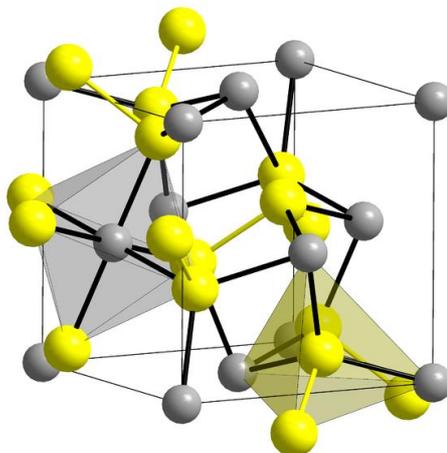


Fonte: Disponível em wikipedia.org. acesso em: 19/07/2016

O arranjo de seis ligantes dispostos de acordo com a figura 13 (b) possui simetria octaédrica. Portanto dizemos que o íon localizado na posição central ocupa um sítio

de simetria octaédrica. Nesta configuração, as seis cargas encontram-se posicionadas nos vértices de um octaedro.

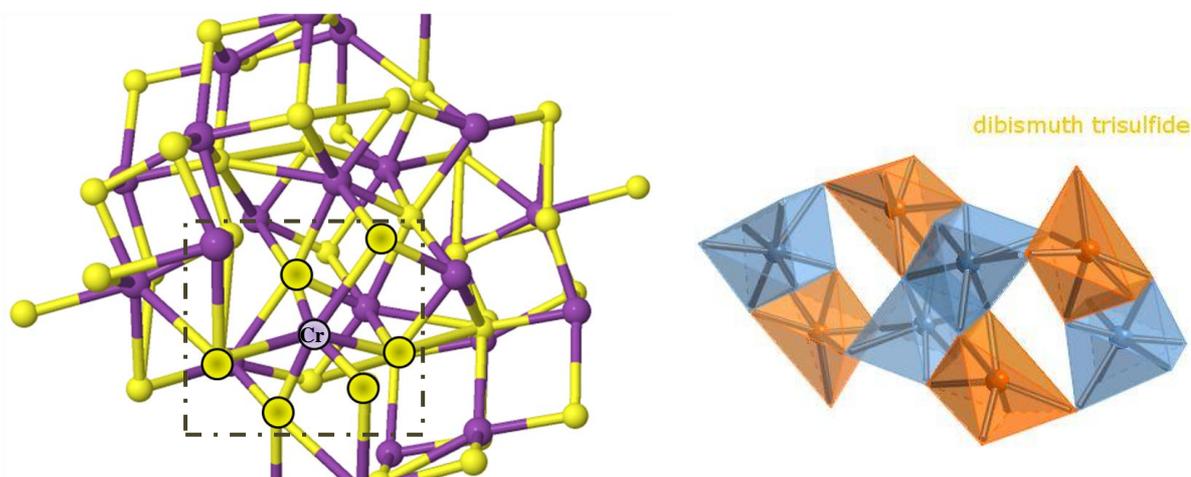
Figura 14 - Sítios tetraédricos e octaédricos em cristais.



Fonte: commons.wikimedia.org

O sulfeto de bismuto (Bi_2S_3) pode formar tanto sítios tetraédricos como em sítios octaédricos. A figura 14 apresenta ilustrativamente a estrutura de um cristal onde se visualiza claramente tanto sítios tetraédricos como sítios octaédricos. De acordo com (SHRIVER & ATKINS), íons de cromo (elemento do nosso estudo) tendem a ocupar preferencialmente sítios com simetrias octaédrica em cristais, sendo assim o trabalho dará mais ênfase a esta simetria. A figura 15 (B) apresenta o sulfeto de bismuto em simetrias octaédricos, posteriormente veremos que os íons de Cr^{3+} substituirão íons de Bi^{3+} nesses sítios como demonstrado na figura 15 (A).

Figura 15 - (A) Em destaque sítio octaédrico distorcido em uma estrutura de sulfeto de bismuto (Bi_2S_3) com a substituição de um Bi^{3+} por um Cr^{3+} e (B) representação apenas dos sítios octaédricos distorcidos.

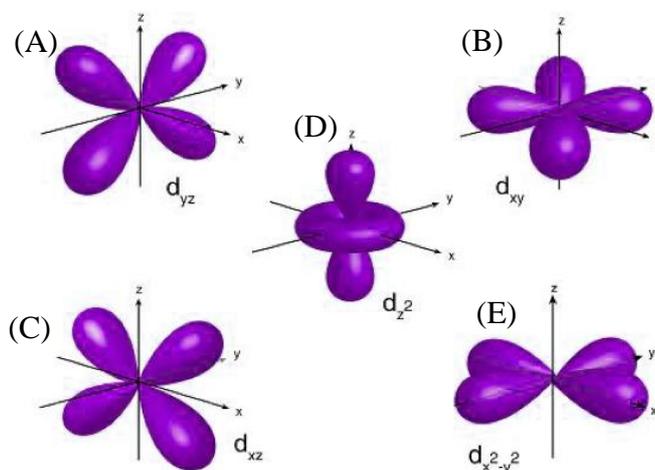


Fonte: Adaptado - chemtube3d.com.

www.webelements.com/_media/compounds/Bi/Bi2S3

A partir do tipo de simetria do campo cristalino, os níveis de energia dos íons impureza podem ser calculados em termos dos parâmetros de campo cristalino. Os cinco orbitais d de um átomo livre com simetria esférica são equivalentes, ou seja, degenerados, (orbitais d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}). Para a simetria octaédrica, os três primeiros orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , chamados de orbitais t_{2g} , possuem seus lóbulos apontando para uma direção entre os íons negativamente carregados, e todos estes orbitais serão afetados da mesma forma pelo campo cristalino (Figura 16 - A,B,C). Os demais orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , chamados de orbitais e_g , possuem lóbulos apontando em direção aos íons negativamente carregados, resultando em uma maior energia para estes orbitais do que os três anteriores (Figura 16 - D,E).

Figura 16 - Orbitais d em simetria octaédrica, orbitais de maior energia - e_g (d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$) e orbitais de mais baixa energia - t_{2g} (d_{yz} , d_{xy} , d_{xz}).

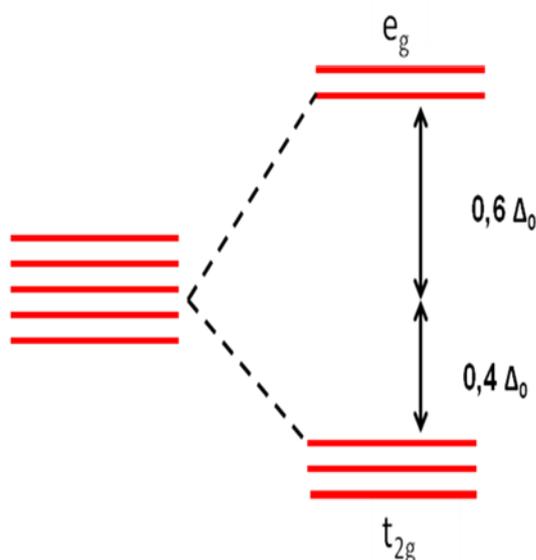


Fonte: Adaptado de Google imagem

Em simetria octaédrica o nível inferior ao baricentro por uma quantidade $4Dq$ ($\frac{2}{5}$ do Δ_o) é triplamente degenerado e o nível duplamente degenerado superior ao original por uma quantidade $6Dq$ ($\frac{3}{5}$ do Δ_o), onde Dq ou Δ_o é o parâmetro de campo cristalino, obtido a partir do termo H_{CF} do íon impureza na rede cristalina (equação 3.5). Este parâmetro descreve a energia do campo cristalino (POWELL, 2010) e estes novos conjuntos de orbitais são identificados agora por diferentes denominações: o nível triplamente degenerado é conhecido como t_{2g} e o nível duplamente degenerado é o nível e_g (Figura 17).

No caso do Cr^{3+} com três elétrons de valência (configuração d^3), apenas os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} são ocupados em coordenação octaédrica, para o íon livre. Quando imerso em um cristal o íon Cr^{3+} , íon impureza de carga positiva, também chamado dopante, situado no centro do poliedro (centro cristalino) diretamente ligado aos vizinhos (ligantes) carregados negativamente, sofre a ação do campo cristalino, o que causa o desdobramento dos seus níveis de energia. O tipo de ligante e a distância entre o dopante e os ligantes determinam a intensidade do campo ligante (NASSAU, 1983).

Figura 17 - Desdobramentos em orbitais d com simetria octaédrica, orbitais e_g (maior energia) duplamente degenerados e orbitais t_{2g} (menor energia) triplamente degenerados.



Fonte: Elaborado pela Autora

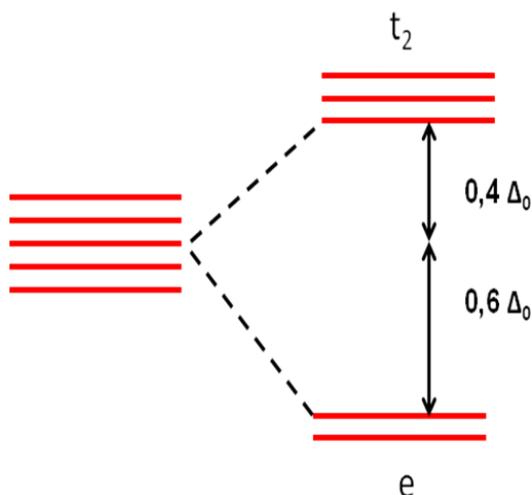
Numa estrutura tetraédrica o número de ligantes é menor que numa estrutura octaédrica e, nenhum dos orbitais nessa simetria está bem direcionado para o ligante, conseqüentemente o parâmetro de campo cristalino será menor.

$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o \quad (3.6)$$

Nesta orientação, os ligantes não interagem com os orbitais “e” (dz^2 e $dx^2 - y^2$), que estão sobre eixos cartesianos (na face do cubo), e interagem fracamente com os orbitais “ t_2 ” dxy , dxz e dyz que estão entre os eixos cartesianos.

Desta forma, tendo-se como base o centro de gravidade do sistema (baricentro), os orbitais t_2 elevam-se a $4 Dq$ ($\frac{2}{5}$ do Δ_t) enquanto os orbitais e tem suas energias reduzidas em $6 Dq$ ($\frac{3}{5}$ do Δ_t), (figura 18). O índice $_g$ desaparece na simetria tetraédrica porque o tetraedro não possui centro de simetria (ATKINS).

Figura 18- Desdobramentos em orbitais d com simetria tetraédrica, orbitais e (menor energia) duplamente degenerados e orbitais t_2 triplamente degenerados (maior energia).



Fonte: Elaborado pela Autora

Elementos do primeiro período de transição apresentam valores característicos de Δ_o na faixa entre 500 nm e 1000 nm para complexos octaédricos e aumentam em cerca de 1/3 da metade deste valor para cada série de transição subsequente (HENDERSON, 2000). Vários são os fatores que podem influenciar no parâmetro de Δ_o , entre eles podemos citar o desdobramento dos orbitais d, o número de elétrons nesses orbitais, o número de oxidação do metal de transição, a carga e a distância dos ligantes, além da própria natureza dos ligantes.

A intensidade do parâmetro de campo cristalino Dq é determinada pela carga efetiva dos ligantes Q (ou seja, a carga sentida pela impureza), pelo raio médio r do orbital d e pela distância metal-ligante R de acordo com a expressão (MARFUNIN, 1979):

$$Dq = K \frac{Q \langle r^4 \rangle}{R^5} \quad (3.7)$$

onde K é uma constante.

A magnitude do parâmetro Δ_o também pode ser medida de forma conveniente a partir da utilização da técnica de espectroscopia, no caso deste trabalho foi utilizado à espectroscopia Uv-Vis, que utiliza luz na faixa do visível, do Uv próximo e IV

próximo. Nessas faixas de energia ocorrem as transições eletrônicas permitidas por spin (ATKINS). Geralmente, os espectros de composto de metais de transição (d^n), são constituídos por um conjunto de bandas fracas e largas situadas em altos valores de λ (350 a 800nm). O íon de Cr^{3+} em sítios de coordenação octaédrico, apresenta tipicamente duas largas bandas de absorção em regiões em torno de 430 e 630nm no espectro de absorção (NAVAS, 2004). Tais bandas são atribuídas as transições d-d. Um composto de coordenação quando submetido à excitação luminosa absorve parte dessa energia, o que lhe confere uma cor, conforme pode ser visto na tabela 2.

Tabela 3 - Configuração eletrônica dos metais de transição e seus distintos estados de oxidação com suas correspondentes cores geradas em vidros.

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).

Os íons de MT do primeiro período de transição, por exemplo, apresentam camadas 3d incompletas por esse motivo têm um grande número de níveis de energia entre os quais as transições têm alguma probabilidade de ocorrer. Os elétrons de valência neste caso, não se encontram blindados por camadas eletrônicas mais externas, desta maneira interagem com os campos elétricos gerados pela vizinhança.

A configuração eletrônica do íon Cr^{3+} dada por: $1s^2 - 2s^2 - 2p^6 - 3s^2 - 3p^6 - 3d^3$, não fornece nenhuma informação sobre o momento angular e o momento spin.

No caso do Cr^{3+} ($3d^3$) a repulsão elétron-elétron tem grande influência possibilitando diferentes ocupações dos orbitais. Os três elétrons podem ocupar orbitais com orientações diferentes de momento angular. Da mesma forma, os spins eletrônicos podem ter diferentes orientações. Através dos microestados se conhece as diferentes formas que os elétrons podem ocupar os orbitais. Levando em conta as repulsões intereletrônicas, microestados que tenham diferentes distribuições espaciais de elétrons têm energias diferentes, microestados que possuem energias compatíveis entre si são agrupados, descrevendo os termos espectroscópicos (POWELL, 2010).

Considerando o efeito da repulsão eletrônica sobre os níveis de energia do íon livre temos cinco orbitais d , degenerados que ao sofrerem a ação de um campo cristalino se desdobram em dois grupos, um triplamente degenerado e outro duplamente degenerado. Para a configuração d^3 , três elétrons poderão ocupar dez spin-orbital ($2(2\ell+1)$) dentre os cinco orbitais que sofreram a ação do campo cristalino e desta forma apresentar-se em diferentes microestados. Através da equação 3.7 é possível calcular o número de microestados para um íon de Cr^{3+} :

$$N = \frac{n!}{p!(n-p)!} \quad (3.7)$$

Onde n corresponde a $2(2\ell+1)$, onde ℓ é o momento angular de um dos elétrons e p , o número de elétrons (NOVATSKI, 2006). Para íon de Cr^{3+} (d^3), $n = 10$, $p = 3$ temos $N = 120$, ou seja, existem 120 microestados de energia para o íon trivalente do cromo. Esses 120 microestados de energia estão agrupados em 8 termos espectroscópicos.

Os termos espectroscópicos são agrupados de acordo com energias compatíveis que são calculadas utilizando cálculos integrais capazes de quantificar a repulsão eletrônica através dos parâmetros de Racah.

Tabela 4 - 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	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P, ^2D$
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].

A tabela 4 apresenta o desdobramento dos termos espectrais diante da ação de um campo cristalino, devido ao fato que os termos componentes guardam a multiplicidade de spin do termo original.

Tabela 5 - Desdobramento dos termos espectrais (termos componentes) de íons livres sob a ação de um campo octaédrico ou tetraédrico.

Termo	Termos espectrais do íon (átomo) livre
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].

Esses termos componentes modificam a 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].

De acordo com a regra de Hund, enunciada abaixo, as configurações eletrônicas dos átomos no estado fundamental são tais que os elétrons tendem a ocupar orbitais de menor energia. Assim, a energia total do átomo é minimizada (ATKINS, 2006).

1. O valor máximo do spin total S deve ser compatível com o princípio de exclusão de Pauli;

2. O valor máximo do momento angular orbital L deve ser consistente com o valor S do spin total;

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 $J = S$ (KITTEL, 2006).

O cromo é um MT do grupo do ferro e seu íon trivalente apresenta três elétrons de valência (d^3), em simetria octaédrica esses três elétrons ocupam os orbitais t_{2g} , de menor energia. Os elétrons de valência do íon Cr^{3+} sofrem diretamente os efeitos do campo cristalino. Aplicação da regra de Hund, podemos encontrar o termo fundamental de energia a partir dos valores do momento angular atômico total (L) e os valores do momento spin (S). Desta maneira, teremos

$L = \left| \sum ml \right| = |(-2) + (-1) + 0| = 3$ (Termo momento angular F). O momento spin

total será definido pela soma dos três elétrons desemparelhados, sendo

$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$, e a multiplicidade de spin é igual a $(2S + 1) = 4$. Onde

temos a multiplicidade de spin igual a $2\left(\frac{3}{2}\right) + 1 = 4$. O termo fundamental de

energia do íon livre de Cr^{3+} é o 4F . O valor de J , que fornece o acoplamento spin-

órbita, pode assumir os valores de $J = (L + S) = \left(3 + \frac{3}{2}\right) = \frac{9}{2}$ a

$J = (L - S) = \left(3 - \frac{3}{2}\right) = \frac{3}{2}$, ou seja, $J = \frac{9}{2}, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}$ e $\frac{3}{2}$. Logo, os níveis

multipletos para a configuração d^3 são dados por: ${}^4F_{9/2}, {}^4F_{7/2}, {}^4F_{5/2}$ e ${}^4F_{3/2}$. Como a camada d está preenchida até menos da metade, de acordo com a terceira regra de

Hund o valor do momento total J para o íon Cr^{3+} é dado por $|L - S| = \left(3 - \frac{3}{2}\right) = \frac{3}{2}$.

A tabela 5 fornece um resumo das principais informações sobre o íon Cr^{3+} .

Tabela 6 - Números quânticos, configuração eletrônica e termos do íon Cr^{3+} .

Configuração eletrônica	$3d^3$
Elétrons d^n	3
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	${}^4F_{3/2}$

Fonte: da autora, 2016

O termo fundamental do íon Cr^{3+} (4F) ao sofrer influencia de um campo cristalino octaédrico se desdobra em 4A_2 (4F) estado fundamental, independente de Dq , e nos estados 4T_2 (4F) e 4T_1 (4F) que dependem fortemente da intensidade do campo cristalino. As transições eletrônicas entre esses estados geram sempre bandas largas de absorção.

Os parâmetros de Racah expressa os efeitos das repulsões elétron-elétron nas energias dos termos que surgem de uma configuração. Essas repulsões geram energias diferentes nos termos. Os parâmetros de Racah são simbolizados por A, B e C, onde A representa a média da energia total de repulsão intereletrônica; B e C representam as energias individuais de repulsão para cada elétron. Para cada configuração, cada termo possui uma energia que pode ser expressa como a combinação linear dos três parâmetros de Racah.

$$E({}^1S) = A + 14B + 7C \quad (3.8)$$

$$E({}^1G) = A + 4B + 2C \quad (3.9)$$

$$E({}^1D) = A - 3B + 2C \quad (3.10)$$

$$E({}^3P) = A + 7B \quad (3.11)$$

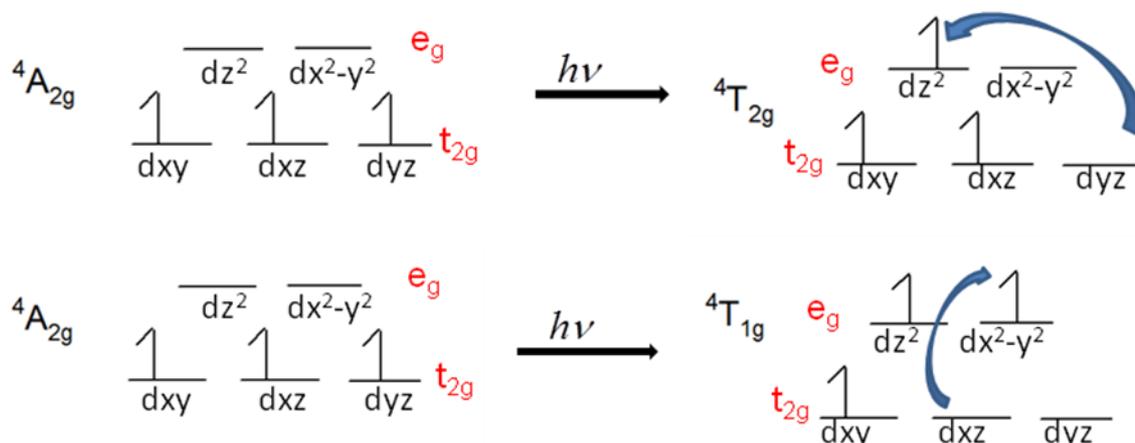
$$E({}^3F) = A - 7B \quad (3.12)$$

No caso pontual deste estudo, o parâmetro B é o mais importante para as interpretação dos níveis de energia e transições eletrônicas, já que C só aparece em expressões que diferem em multiplicidade do estado fundamental (proibidas por spin) e A está presente em qualquer termo (ATKINS).

3.7.3- Diagramas de Tanabe-Sugano

Os diagramas Tanabe-Sugano são utilizados na Química de Coordenação para estudar as transições dos centros metálicos envolvendo os orbitais *d*, denominadas de transições *d-d*. As propriedades eletrônicas de compostos de coordenação são em grande parte devido à presença de elétrons nas camadas que são sensíveis ao ambiente do íon metálico. Sob a influência de um campo ligante os orbitais *d* se desdobram em orbitais t_{2g} e e_g (em simetria octaédrica). Esses orbitais possuem energias diferentes e a passagem de um elétron de uma órbita t_{2g} para uma órbita e_g requer a absorção de uma gama de energia (POWELL, 2010). Na figura 19 podemos observar duas transições que serão apresentadas posteriormente nos espectros de absorção óptica das amostras sintetizadas contendo íons Cr^{3+} . Essas transições aparecem sob a forma de bandas largas, em regiões de diferentes energias no espectro, e são interpretadas como a passagem de elétrons de orbitais t_{2g} (${}^4A_{2g}$ - termo fundamental) para orbitais e_g (estados excitados ${}^4T_{2g}$ e ${}^4T_{1g}$).

Figura 19 - Representação de transições eletrônicas permitidas por spin, para íons de Cr^{3+} em sítios octaédricos, entre os orbitais t_{2g} e e_g .



Fonte: da autora, 2016

Uma transição corresponde à passagem de elétrons de um nível fundamental para um nível excitado. Nessa transição o elétron absorve um fóton cuja energia está de acordo com a diferença de entre os dois níveis.

O número de transições entre níveis originados de um termo na presença do campo cristalino (com mesma multiplicidade e, portanto gerando transições permitidas por spin) determina o número de bandas no espectro de absorção óptica.

Porém, quando o íon está ligado em uma rede cristalina, os seus estados de energia são desdobrados pelo campo eletrostático (chamado de campo cristalino) gerado pelos ânions ligantes. Este desdobramento dependerá da intensidade do campo cristalino, definida pelo parâmetro Dq e da repulsão intereletrônica, definida pelo parâmetro de Racah B . Os valores de Dq e B são encontrados pelas posições de energia do máximo de intensidade (baricentros) das bandas ${}^4T_2({}^4F)$ e ${}^4T_1({}^4F)$ respectivamente. Os valores tanto para Dq como para o parâmetro B de Racah podem ser obtidos a partir das equações 3.13 e 3.14, respectivamente.

$${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F) = 10Dq \quad (3.13)$$

$$B = \left[\frac{\left(\frac{\Delta E}{Dq} \right)^2 - 10 \left(\frac{\Delta E}{Dq} \right)}{15 \left(\frac{\Delta E}{Dq} - 8 \right)} \right] Dq \quad (3.14)$$

Através dos dados espectroscópicos de absorção óptica são determinadas as energias mencionadas acima, sendo que o valor ΔE corresponde a diferença entre a energia dos níveis 4T_1 e 4T_2 (HENDERSON, 1989). Com esses valores de energia e com as matrizes de Tanabe-Sugano para a configuração d^3 (TANABE, SUGANO, 1954), os parâmetros para Cr^{3+} foram calculados e estão relacionados na tabela 5.

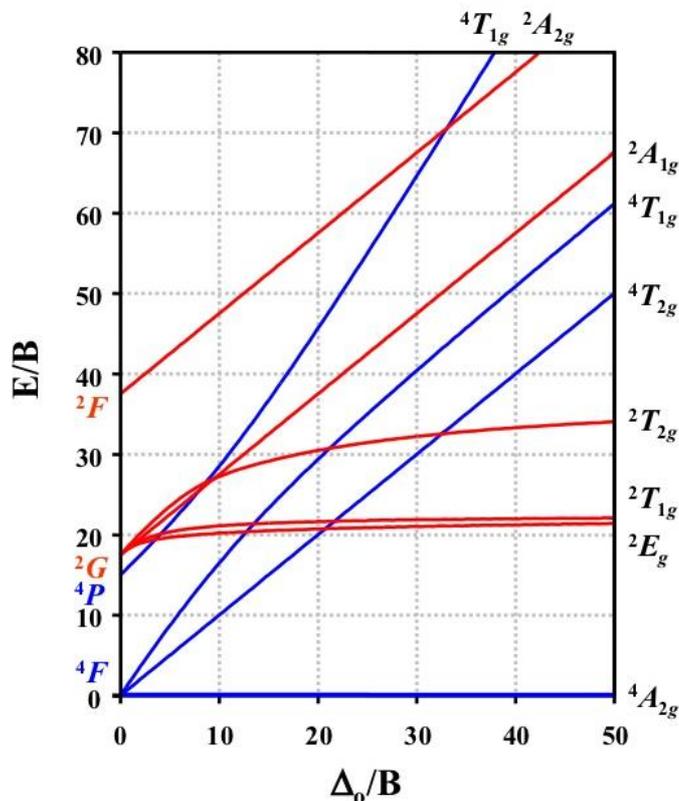
O termo 4F se desdobra, em ordem crescente de energia, nos estados ${}^4A_2({}^4F)$, ${}^4T_2({}^4F)$ e ${}^4T_1({}^4F)$. O segundo termo de energia é o 4P , que se desdobra no estado ${}^4T_1({}^4P)$. Em seguida vem o termo 2G , que se desdobra nos estados ${}^2E({}^2G)$, ${}^2T_1({}^2G)$, ${}^2T_2({}^2G)$ e ${}^2A_1({}^2G)$. O estado fundamental do Cr^{3+} é o ${}^4A_2({}^4F)$. Para valores $Dq/B < 2,3$ o campo cristalino é fraco e o primeiro estado excitado é o ${}^4T_2({}^4F)$. Para campos cristalinos fortes, com $Dq/B > 2,3$, o primeiro estado excitado é o ${}^2E({}^2G)$. Os estados ${}^4A_2({}^4F)$ e ${}^2E({}^2G)$ tem configuração eletrônica t_{2g}^3 enquanto os estados ${}^4T_2({}^4F)$ e ${}^4T_1({}^4F)$ tem configuração $t_{2g}^2 e_g^1$. Isto implica que transições entre

os estados ${}^4A_2({}^4F)$ e ${}^2E({}^2G)$ originam bandas estreitas no espectro, enquanto transições entre os estados ${}^4A_2({}^4F)$ e ${}^4T_2({}^4F)$ ou ${}^4A_2({}^4F)$ e ${}^4T_1({}^4F)$ originam bandas largas (TANABE, Y., SUGANO, S., 1954) (ENDERSON, 1989). Por isto associamos as bandas observadas nos espectros de AO às transições entre o estado fundamental ${}^4A_2({}^4F)$ e os estados excitados ${}^4T_2({}^4F)$ e ${}^4T_1({}^4F)$.

Dessa forma, podem-se prever absorções no espectro eletromagnético de vários compostos de coordenação.

No diagrama de Tanabe-Sugano o eixo x é expresso pelo parâmetro Δ e, o eixo y, pelas energias relativas dos termos. Os dois eixos são normalizados em relação ao parâmetro de Racah B. Uma linha do diagrama corresponde a cada estado eletrônico. O termo de menor energia (estado fundamental) é colocado como referência com valor zero. A Figura 20 apresenta o diagrama Tanabe-Sugano correspondente à configuração d^3 , que corresponde ao íon de cromo trivalente em sítio octaédrico.

Figura 20 - Diagramas Tanabe-Sugano para configurações d^3 em campo octaédrico.



Conhecer as regras que se aplicam a intensidade das transições eletrônicas é essencial para analisar corretamente os diagramas Tanabe-Sugano. Assim, a aplicação de qualquer norma que delimita a transição significa classificá-la como permitida ou proibida. Conseqüentemente essas regras são chamadas de Regras de Seleção e estão relacionadas à paridade e também às mudanças de multiplicidade de spin, (SAKURAI, 1994) (HARRIS, 1978). As transições que ocorrem entre estados com diferentes multiplicidades são proibidas por spin, já as transições entre os termos de mesma paridade $g \rightarrow g$ e $u \rightarrow u$ são proibidas por Laporte. Entretanto, se uma transição é proibida não significa que a mesma não ocorra, mas que sua probabilidade é limitada e, desta forma, sua intensidade é diminuída. Outra característica importante que pode ser considerada no diagrama de Tanabe-Sugano é a dependência dos estados desdobrados em função da intensidade do campo cristalino. Podemos observar claramente no diagrama que os estados ${}^2E({}^2G)$ e ${}^2T_1({}^2G)$ apresentam energias que são quase independentes da intensidade do campo cristalino (inclinação próxima à zero). A inclinação praticamente nula desses níveis de energia corresponde no espectro óptico a bandas estreitas. Na realidade, as emissões desses níveis de energia são transições proibidas por multiplicidade de spin, ou seja, $\Delta T \neq 0$ (FOX,2001).

CAPÍTULO 4

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são descritos os detalhes experimentais quanto à fabricação 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 correspondentes precursores para a formação dos nanocristais de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$.

4.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATRIZ VÍTREA

Para escolha da composição química da matriz vítreo SNAB, foi necessário um estudo a respeito das características e funções de cada composto. Selecionados os compostos de interesse e suas respectivas quantidades, as matrizes vítreas foram então sintetizadas. Em seguida, observou-se a qualidade das mesmas, em que apresentaram livres de higroscopicidade, totalmente transparentes e sem a presença de bolhas. Estas propriedades das matrizes vítreas são indispensáveis para o crescimento de nanocristais. A seguir é apresentado o papel que cada óxido exerce sobre as propriedades da matriz vítreo.

O SiO_2 é formador de vidro, reduzindo o coeficiente de expansão 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 reduzir o ponto de fusão.

O Al_2O_3 atua como formador ou modificador de vidro, sendo, também, utilizado para reduzir a higroscopicidade (absorção de água).

O B_2O_3 é, também, formador de rede e costuma ser adicionado a matrizes vítreas contendo SiO_2 , para abaixar sua temperatura de fusão.

Os reagentes químicos utilizados para a síntese das amostras vítreas dopadas com nanocristais de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ apresentam elevado grau de pureza, de acordo com as especificações da American Chemical Society (ACS). A tabela 7 apresenta cada um dos reagentes utilizados na síntese das amostras, indicando o grau de pureza e a marca específica de cada.

Tabela 7 – Reagentes químicos utilizados na síntese das amostras.

Material	Grau de Pureza	Marca
SiO ₂	99,9%	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	99,999%	Aldrich
Cr	≥ 99%	Aldrich
S	99,8%	Aldrich

Fonte: da autora, 2016

Na tabela 7 são apresentados os valores referentes à massa (g) de cada composto utilizado na produção da matriz vítrea SNAB, obtidos através de cálculos estequiométricos. As massas das substâncias foram aferidas em balança analítica de três casas decimais garantindo a precisão da pesagem.

Tabela 8 – Valores referentes aos cálculos das massas utilizadas na composição química da matriz vítrea SNAB.

Fórmula Química	mol %	Peso molecular (g/mol)	Massa parcial (g)	Fator	Fator x Massa parcial = massa Resultante (g)
SiO ₂	45	60,08	27,036	5	135,18
Na ₂ CO ₃	30	105,99	31,797	5	158,985
Al ₂ O ₃	5	101,96	1,0196	5	5,098
B ₂ O ₃	20	69,62	13,924	5	69,62
Total			73,7766		368,883

Fonte: da autora, 2016

4.2 - METODOLOGIA

Neste tópico é apresentado o modo de preparo para a síntese pelo método de fusão e as técnicas de caracterizações utilizadas para a investigação das propriedades físicas das amostras vítreas dopadas com nanocristais de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de Análise Térmica Diferencial (DTA), Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível (AO), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Raios-X (DRX).

4.2.1 - Método de Fusão

Os compostos na forma de pó são adequadamente pesados misturados e homogeneizados. Em seguida, são fundidos em fornos de alta temperatura, utilizando cadinhos de alumina. Essa fusão pode ser efetuada em diferentes condições atmosféricas apropriadas aos objetivos da pesquisa. Logo após a fusão da composição química, o *melt* resultante é entornado sobre uma chapa metálica à temperatura ambiente ou previamente aquecida ou resfriada a temperaturas pré-determinadas, para atingir taxas de resfriamentos apropriados. O esfriamento rápido, *quenching*, é feito para se evitar a precipitação dos íons Bi^{3+} , S^{2-} e Cr^{3+} e também o crescimento descontrolado das nanoestruturas. O esfriamento lento favorece a rápida nucleação dos cristais e torna impossível o controle do crescimento dos nanocristais.

Esse *melt* solidifica-se, tornando um vidro (sólido não cristalino que apresenta a propriedade de transição vítrea). A dopagem da matriz vítrea sintetizada, pelo método de fusão, é efetuada refundindo-a, já triturada, com a adição do dopante. Adotando-se o mesmo procedimento de resfriamento, o *melt* da matriz vítrea dopada é entornado sobre uma chapa metálica a uma temperatura apropriada aos objetivos da pesquisa. Obtendo-se, desta forma, um vidro dopado com compostos químicos pré-determinados. A seguir será explicado de forma detalhada o método de preparação das amostras estudadas neste trabalho.

4.2.2 - Preparo das Amostras

Na metodologia utilizada para a síntese de nanocristais de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ na matriz vítrea hospedeira SNAB, os dopantes foram acrescentados com percentual em massa relativo à matriz vítrea, de forma que se utilizou os dopantes Bi_2O_3 , S e Cr. A concentração de Cr foi calculada de acordo com percentual em massa relativo do Bi presente em Bi_2O_3 , variando de 0 a 10%, já que para a formação dos nanocristais de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ os íons de Cr^{3+} substituem os íons de Bi^{3+} na estrutura cristalina do Bi_2S_3 . Esta metodologia tem o objetivo de formar nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ e estudar a influência do cromo (Cr) na matriz SNAB dopada com Bi_2S_3 .

As etapas adotadas durante o processo de síntese das amostras estão descritas nas seções 4.2.2.1 a 4.2.2.5. Na seção 4.2.2.5 são apresentados os tipos de dopantes utilizados, a concentração dos mesmos em cada amostra vítrea e o respectivo tratamento térmico ao quais as amostras foram submetidas.

4.2.2.1 - Primeira Etapa: Determinação da massa e Sintetização da Matriz Vítrea

Aferiu-se a massa dos componentes da matriz vítrea. Misturou-se bem todos os compostos desta matriz em um recipiente limpo e seco. Fundiu-se o material previamente homogeneizado a 1200°C por 30 min em um forno de alta temperatura, utilizando um cadinho de alumina. Entornou-se o *melt* sobre uma placa de aço inox à temperatura ambiente, obtendo desta forma, placas de vidro com espessura em torno de 2 mm.

4.2.2.2 - Segunda Etapa: Trituração da Matriz Vítrea

Triturou-se a matriz vítrea sintetizada, utilizando um almofariz e um pistilo de porcelana.

4.2.2.3 - Terceira Etapa: Determinação da massa e Dopagem

Pesaram-se diferentes concentrações de dopantes e os colocaram separadamente em cadinhos de porcelana. Adicionou-se 8g de matriz vítrea a cada concentração de dopante.

4.2.2.4 - Quarta Etapa: Fusão da Matriz Vítreá Dopada

Fundiu-se o vidro triturado e dopado a 1200 °C por 30 min, entornou-se o *melt* da matriz vítreá em uma chapa de aço inox resfriada e o prensou com outra placa semelhante à mesma temperatura.

4.2.2.5 - Quinta Etapa: Tratamentos Térmicos

Submeteram-se os vidros dopados a tratamentos térmicos apropriados para o crescimento de nanocristais provenientes das diferentes dopagens. Esses tratamentos térmicos ocorreram a uma temperatura constante de 500 °C, a qual se encontra dentro da faixa de temperatura de transição vítreá (T_g) e de fusão (T_f).

Realizou-se o tratamento térmico das amostras por diferentes tempos (0h às 24h). A temperatura e o tempo de tratamento térmico foram controlados por serem parâmetros que influenciam diretamente no tamanho e na dispersão dos nanocristais na matriz vítreá. Procurou-se produzir estruturas nanocristalinas com menores tamanhos e dispersão possíveis. A Tabela 8 apresenta as composições químicas das amostras sintetizadas com o objetivo de formar nanocristais de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$.

Tabela 9 - Composições das amostras vítreas sintetizadas para a formação dos nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$.

Composição Química					Material
(45SiO ₂ .30Na ₂ CO ₃ .5Al ₂ O ₃ .20B ₂ O ₃) (mol %) + 2,0 S (% m. matriz) + 2,0 Bi ₂ O ₃ (% m. matriz) + xCr (% m. Bi)					NCs de Bi _{2-x} Cr _x S ₃
SNAB (g)	Massa (g)				
	S	Bi em Bi ₂ O ₃	Concentração		
X			Cr (g)		
8,0000	0,1600	0,1435	0,000	0,0000	Bi ₂ S ₃
8,0000	0,1600	0,1435	0,005	0,0007	Bi _{2-x} Cr _x S ₃
8,0000	0,1600	0,1435	0,010	0,0014	
8,0000	0,1600	0,1435	0,050	0,0072	
8,0000	0,1600	0,1435	0,100	0,0143	

Fonte: da autora, 2016

4.3 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A seguir são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas para a investigação das propriedades físicas dos nanocristais de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$.

4.3.1 – Análise Térmica Diferencial (DTA)

A determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz vítrea SNAB foi obtida pela técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA). A determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) é de fundamental importância para se adotar a temperatura adequada para o tratamento térmico da amostra vítrea que possibilitará a formação e crescimento dos NCs. 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, 2011; SERQUEIRA, 2010).

A amostra 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%) foi triturada para formar um pó bem fino com granulometria de $54 \mu\text{m}$ e com massa de 10 gramas para a análise.

Para a obtenção dos termogramas de DTA foi utilizado um analisador Shimadzu DTA-50, com uma taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

4.3.2- Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível (UV-Vis)

A espectroscopia Uv-Vis tem grande aplicabilidade na caracterização de determinadas propriedades de substâncias orgânicas e inorgânicas devido à dependência da estrutura molecular na absorção de energia e ao fato de estas substâncias absorverem determinados comprimentos de ondas da radiação Uv-Vis. Tendo em vista que os níveis energéticos das moléculas são quantizados, a absorção de energia pode ser considerada como um processo específico relacionado com a estrutura da espécie absorvente, a qual determina a energia envolvida na transição, e com a probabilidade de que esta ocorra. A incidência de fótons com comprimento de onda nesta região provocam excitações dos elétrons da camada de valência. Essas excitações são detectadas através do espectro de

absorção óptica (SILVA, 2008). Sobretudo, as transições eletrônicas ocorrem quando a diferença de energia entre os estados (fundamental e excitado) é absorvida (SKOOG, 2006).

Mudanças no espectro causando deslocamentos ou alargamentos das bandas são indicativos de formação de complexos. A formação do complexo desloca os pontos máximos em decorrência da proteção parcial dos elétrons excitáveis. A intensidade da radiação que incide na amostra pode ser medida e relacionada com a concentração da espécie absorvente (LYRA, 2010).

A caracterização óptica das amostras vítreas foi realizada por meio da espectroscopia UV-Vis, com objetivo de estudar as transições eletrônicas. Os espectros de Absorção Óptica (AO) foram obtidos por um espectrofotômetro ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-VI-NIR – 2600 SHIMADZU), ajustado para a região espectral de interesse, a fim de registrar adequadamente a amostra. A maioria dos espectrofotômetros registra diretamente a grandeza absorbância ou densidade óptica em função do número de ondas dos fótons incidentes na amostra. A absorção de radiação eletromagnética da região do ultravioleta (UV) (100-400 nm) e visível (Vis) (400-800 nm) por parte de moléculas, átomos ou íons associada a transições eletrônicas. Essas transições ocorrem quando, por interação da radiação eletromagnética com o meio absorvente, um elétron é promovido de um estado eletrônico de baixa energia para outro de energia mais elevada. A quantidade de luz absorvida quando um feixe de radiação monocromática atravessa o meio absorvente depende da concentração, do coeficiente de absorção molar da espécie absorvente e do percurso óptico da radiação.

A energia está relacionada com o comprimento de onda pela relação

$$E(eV) = \frac{1239,8}{\lambda(nm)} \quad (4.1)$$

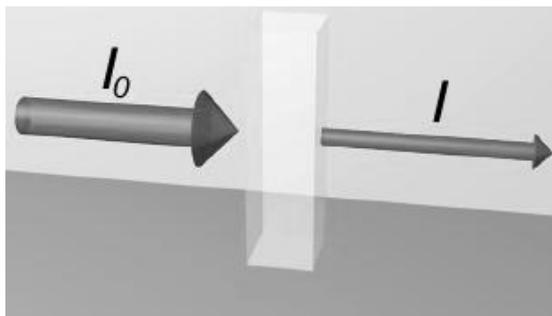
(EISBERG e RESNICK, 1994). A absorbância ou densidade óptica representa o decréscimo de intensidade de fótons ao atravessar a matéria (figura 21) e é governada pela lei de Beer (LAKOWICZ, 2006). A absorbância A (ou densidade óptica) tem como definição:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (4.2)$$

I_0 → intensidade da luz incidente.

I → intensidade da luz que atravessa a amostra.

Figura 21 - Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente.



Fonte: (wikiciencias.casadasciencias.org. Acesso em: 19 jun. 2016).

4.3.3- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A MET é uma técnica fundamental para caracterização de materiais, pois fornece informações morfológicas, estruturais, além de permitir a identificação de defeitos e a relação de orientação entre as fases. Um feixe de elétrons incididos sobre uma amostra preparada, ao atravessá-la sofrerá vários tipos de espalhamentos dependendo das características do material. A posição angular do feixe difratado irá obedecer à relação de Bragg e a intensidade transmitida em determinada posição é uma função da orientação do cristal.

Considerando o feixe transmitido, as diferentes formas de espalhamento definirão o tipo de contraste nas imagens de MET. Elétrons que sofrem pouco desvio formarão imagens de campo claro, já as imagens de campo escuro serão formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material.

Para a obtenção das imagens dos nanocristais 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).

Para a realização das medidas de MET as amostras vítreas de composição $45\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) + $2\text{Bi}_2\text{O}_3$ (% massa da matriz SNAB) + 1S (% massa da matriz SNAB) + $x\text{Cr}$ (em função da concentração de Bi), para $x = 0$ e 10% foram trituradas para formar um pó com granulometria de $54\mu\text{m}$ e em seguida foram dispersas em água ultrapura e sonificadas por 10 minutos em banho ultrassom. Após decantação por 10 minutos as partículas sobrenadantes são depositadas em uma tela de cobre revestida com carbono.

4.3.4 - Difração de Raios-X (DRX)

Os átomos de materiais cristalinos ordenam-se em planos separados entre si por distâncias de mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos Raios X. Devido a esse ordenamento típico, a técnica de DRX é bastante indicada para caracterizar e determinar fases cristalinas em um material. O feixe de Raios-X incidente sob um cristal interage com os átomos constituintes, constituindo a difração. (ALBERS,2002)

Difração é um fenômeno que ocorre com as ondas quando passam por um orifício ou contornam um objeto, cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda (KITTEL, 1968). Os feixes difratados são formados quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva (Figura 22-A) (KITTEL, 1968).

A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 4.3), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (4.3)$$

n: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

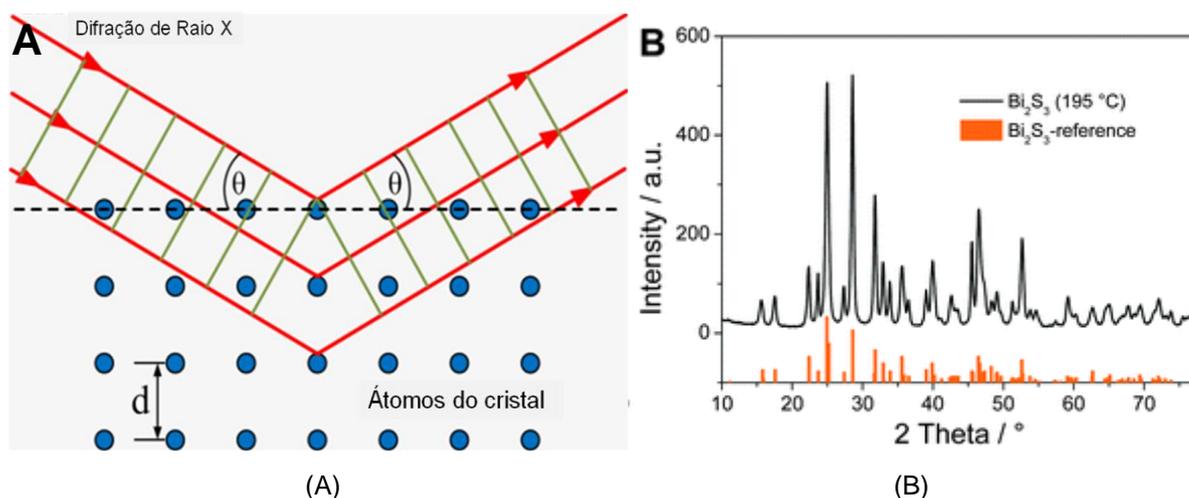
d: distância interplanar

θ : ângulo de difração

A técnica de DRX é uma técnica rápida e bastante confiável. A partir do difratograma, obtido pela interferência dos Raios-X refletidos pelos planos cristalinos da amostra (figura 22-B), compara-se a localização dos picos com os valores da

ficha padrão JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Figura 22 - (A) Representação da difração de Raios-X por planos paralelos de átomos separados por uma distância d ; (B) Padrão de difração Bi_2S_3 . Cada pico representa a difração de um feixe de raios-X por uma série de planos cristalinos.



Fonte: (A) (KITTEL – Adaptada), (B) The Royal Society of Chemistry 2013

Neste trabalho, as medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro XRD-6000 Shimadzu, utilizando a radiação monocromática $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com passo angular de $0,02^\circ$ na faixa de 20° a 50° . A identificação das fases cristalinas presente nos difratogramas foi realizada com ajuda das tabelas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Para a realização das medidas de DRX as amostras vítreas de composição $45\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) + $2\text{Bi}_2\text{O}_3$ (% massa da matriz SNAB) + 1S (% massa da matriz SNAB) + $x\text{Cr}$ (em função da concentração de Bi), para $x = 0, 1, 5$ e 10% foram trituradas para formar um pó bem fino com granulometria de $54 \mu\text{m}$. Estas medidas de DRX foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

CAPÍTULO 5

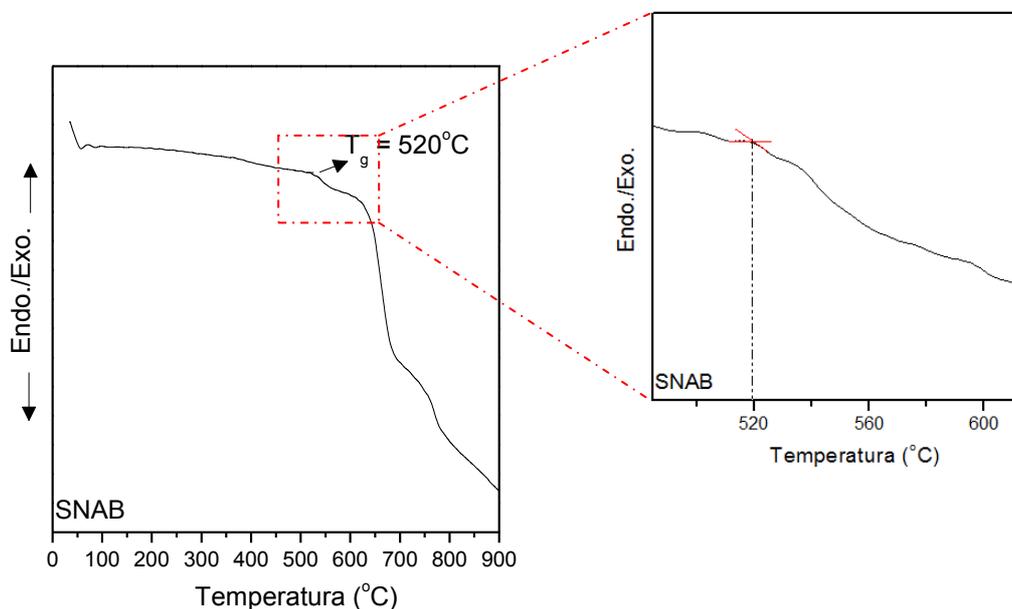
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico, estão apresentados os resultados e as discussões a partir das técnicas de caracterizações utilizadas. Essas consistem em análise estrutural por difração de raios-x (DRX), espectroscopia UV-Vis; morfológicas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) de nanocristais de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ crescidos em matrizes vítreas.

5.1 – DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTEA (T_g)

A Figura 23 mostra os termogramas de DTA da matriz vítrea SNAB no qual se obteve o valor da temperatura de transição vítrea em torno de $T_g = 520^\circ\text{C}$.

Figura 23 – Termograma de DTA da matriz vítrea SNAB com valor em torno de $T_g = 520^\circ\text{C}$.



Nos termogramas de DTA da matriz vítrea SNAB observa-se que não há nenhum pico de cristalização. Diante deste resultado, pode-se concluir que essa matriz é termicamente estável à temperatura ambiente. Isto é um forte indício de que esta nova matriz vítrea poderá apresentar uma alta resistência mecânica, podendo

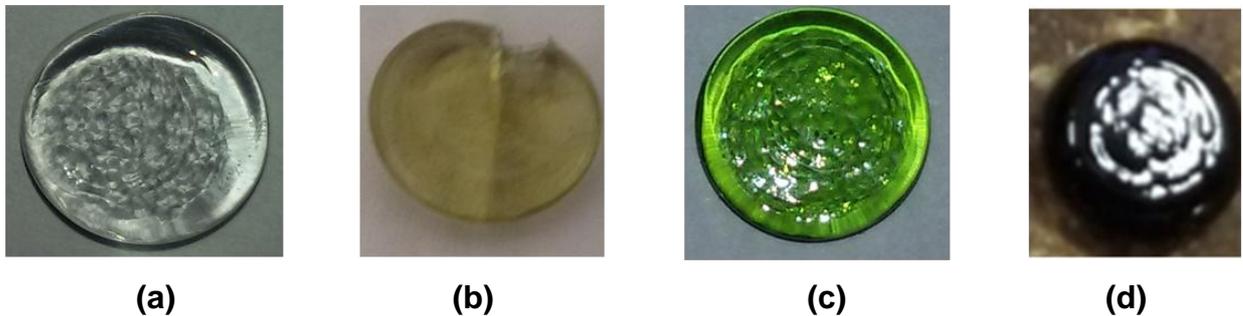
ser aplicada como meio ativo para laser. Além disso, diante da temperatura de transição vítrea encontrada para as amostras, em torno de 520 °C, foi possível confirmar que a temperatura de 500 °C é completamente adequada para o tratamento térmico das amostras vítreas. Assim, essas temperaturas, em torno de 520 °C são capazes de promover a difusão dos íons precursores Bi^{3+} , S^{2-} e Cr^{3+} , que estão inseridos na matriz vítrea, favorecendo a formação e o crescimento dos nanocristais de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$, sem que ocorra a cristalização da matriz vítrea SNAB.

5.2 - TRATAMENTOS TÉRMICOS PARA O DESENVOLVIMENTO DE NANOCRISTAIS DE Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$

Os processos cinéticos envolvidos no desenvolvimento de nanocristais semicondutores (pontos quânticos) em uma matriz vítrea são de grande importância. A obtenção de um sistema com características típicas de confinamento quântico é possível só através do controle das dimensões dessas nanoestruturas, que têm uma ligação direta com o tratamento térmico ao qual esses materiais dopados são submetidos. O processo é controlado pela difusão dos íons de Bi^{3+} , Cr^{3+} e S^{2-} na matriz vítrea quando submetida a determinados tratamentos térmicos, em torno da temperatura de transição vítrea (T_g). Portanto, conhecendo-se os valores de T_g , obtidas por calorimetria diferencial de varredura, das matrizes vítreas, adotou-se a temperatura de 500 °C, à qual foram submetidas, por intervalos de tempos crescentes, para favorecer o crescimento de pontos quânticos de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$.

Na figura 24 observa-se uma mudança na coloração da matriz vítrea que na ausência de dopantes apresenta-se totalmente transparente, com a adição de Bi_2S_3 adquire uma coloração amarronzada e torna-se esverdeada com a presença do cromo. A cor verde é característica da valência 3+ do cromo, as amostras produzidas neste trabalho apresentam cor verde antes dos tratamentos térmicos, indicando a valência 3+ do cromo. Ao serem submetidas a tratamentos térmicos as amostras inicialmente com coloração verde após o período de tratamento térmico alterou bruscamente sua cor para preta, como mostrado na Figura 24(d), dando indícios da formação de nanocristais.

Figura 24 – (a) Fotografias da matriz vítrea SNAB, (b) matriz vítrea SNAB com nanocristais de Bi_2S_3 , (c) matriz vítrea com nanocristais de Bi_2S_3 dopada com cromo sem tratamento térmico, (d) matriz vítrea com nanocristais de Bi_2S_3 dopada com cromo com tratamento a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 horas.

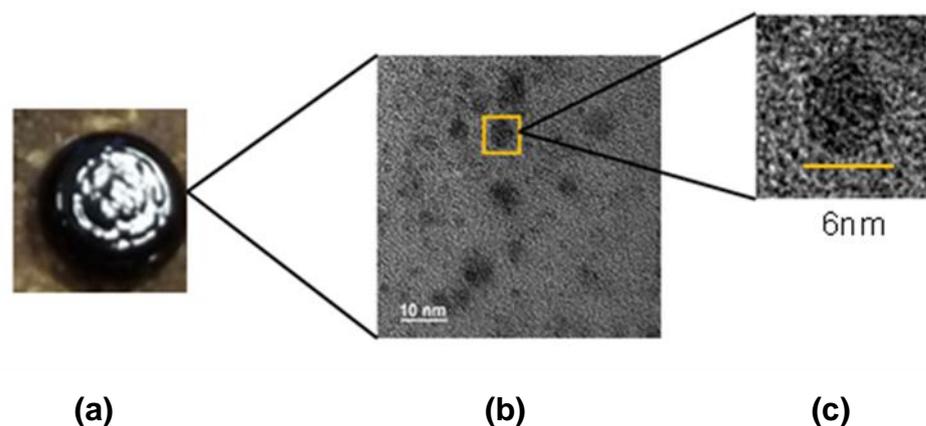


Fonte: da autora, 2016

5.3 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Para confirmar a formação de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ na matriz vítrea SNAB, foram realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão para amostras Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ com $x = 0,05$, tratadas termicamente por 10h. A partir da análise das imagens obtidas pelo MET foi possível identificar o diâmetro médio e a estimativa do espaçamento d entre os planos cristalinos.

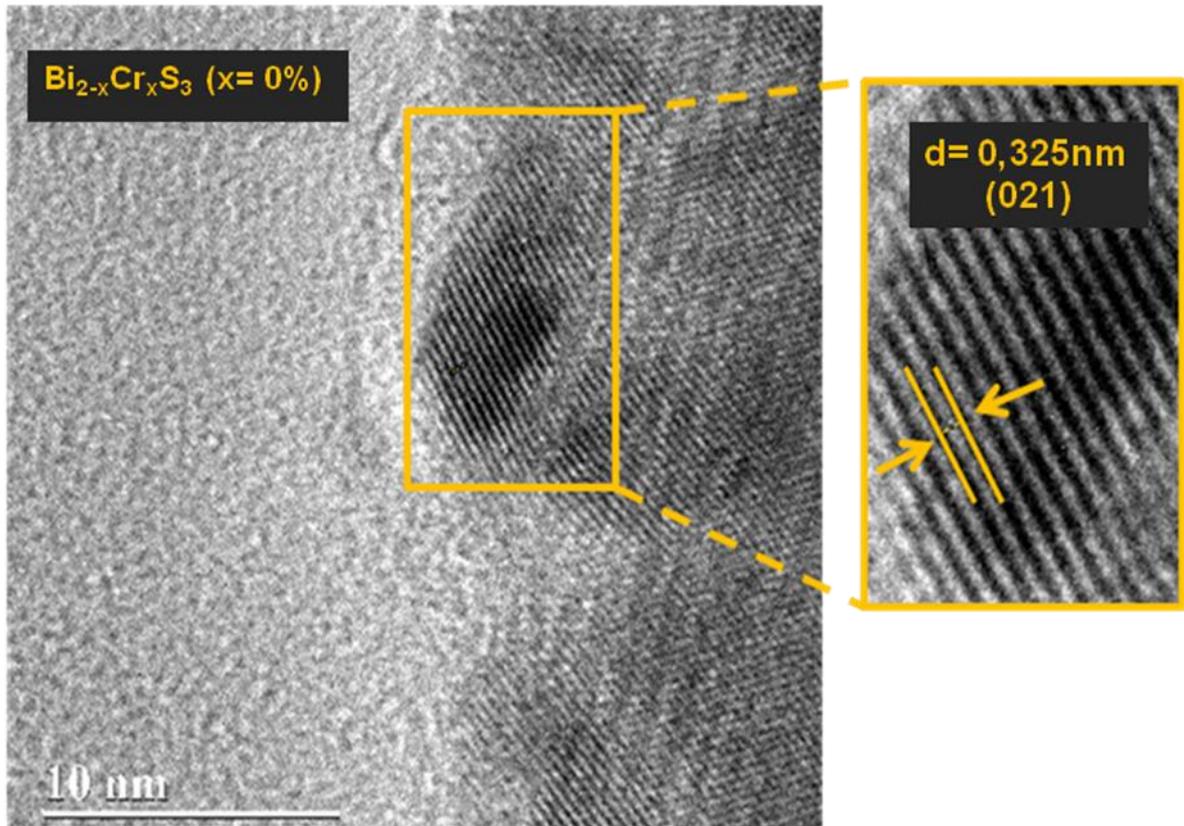
Figura 25 - (a) Fotografia da matriz vítrea com nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ ($x = 0,05$), (b) Imagem de MET da amostra matriz vítrea com nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ ($x = 0,05$), (c) zoom no ponto quântico.



A análise das imagens e a estimativa do espaçamento (d) entre os planos cristalinos foram feitas utilizando o programa ImageJ, a partir do qual se encontrou uma distância entre os planos da rede de aproximadamente $0,325\text{ nm}$ (figuras 26 e

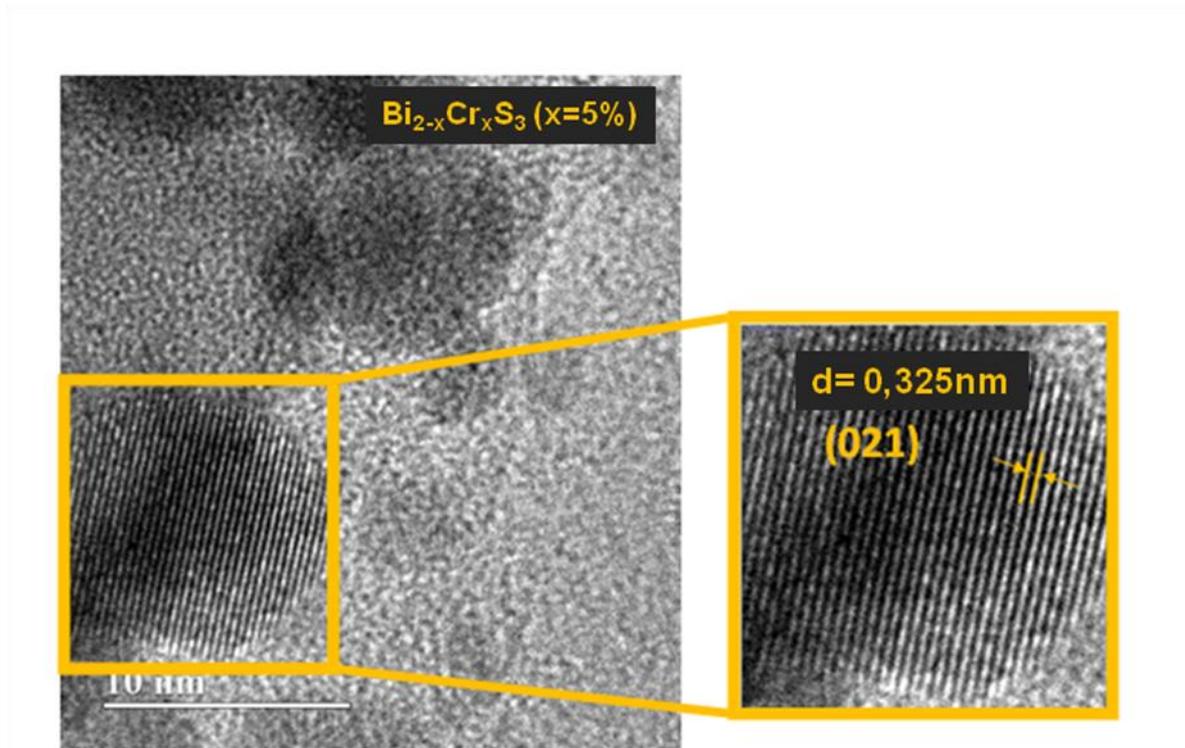
27). Valor consistente com o encontrado na literatura, d igual a 0,3253 nm, concedido ao plano cristalino referente ao índice de Miller (021), correspondente a NCs de Bi_2S_3 com estrutura ortorrômbica (JCPDS No. 43-1471). O plano cristalino (021) corresponde ao pico de difração observado nas medidas de DRX.

Figura 26 – Imagem MET de amostras vítreas $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ não dopadas com Cr ($x = 0,00$)



Fonte: Elaborado pela Autora, 2016

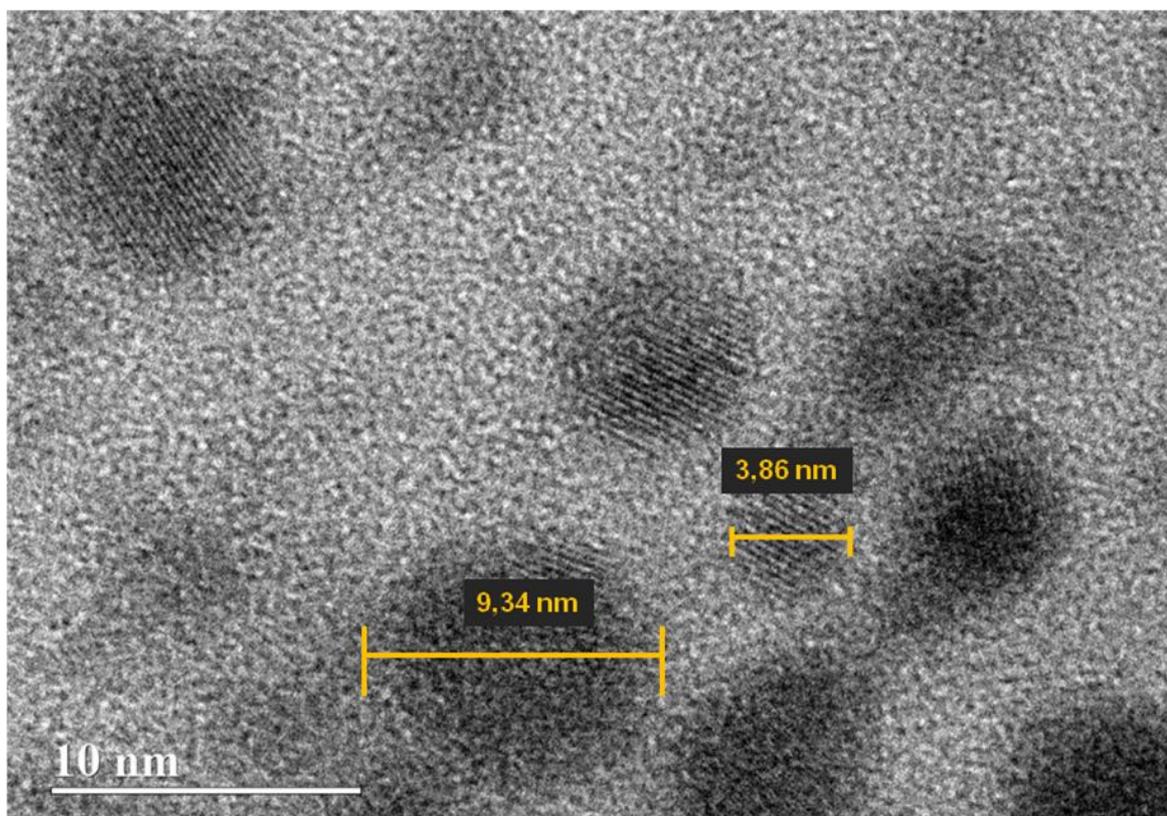
Figura 27 – Imagem MET de amostras vítreas $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ dopadas com Cr ($x = 0,05$)



Fonte: Elaborado pela Autora, 2016

A Figura 26 mostra imagens de TEM de amostras vítreas que contêm nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ em concentrações $X = 0,000$ tratadas termicamente por 4 horas. Quando as amostras não são dopadas com Cr ($x = 0,000$), a região amplificada da imagem TEM (Figura 26) mostra que a distância interplanar é de aproximadamente 0,325 nm. Este valor corresponde com o valor encontrado na literatura para o plano cristalino referente ao índice de Miller (021) de acordo com o padrão JCPDS N° 43-1471, espaçamento d (0,325 nm). No entanto, quando as amostras vítreas estão dopadas com Cr $x = 0.05$ também tratadas termicamente por 4 horas, (Figura 27) obtêm praticamente a mesma distância interplanar ($d \sim 0,325$) que a das amostras que contêm nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ ($x = 0,000$) incorporados na matriz. Isto sugere que a baixa concentração de íons dopantes não provoca uma alteração nos parâmetros de rede suficiente para ser detectado neste tipo de teste.

Figura 28 - Imagens de MET indicando o tamanho de NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ na matriz vítrea SNAB, em concentração (A) $x = 0,05$. Essas imagens ilustram morfologias das amostras contendo pontos quânticos (PQs) com diâmetros determinados entre 3,86 e 9,34 nm.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2016

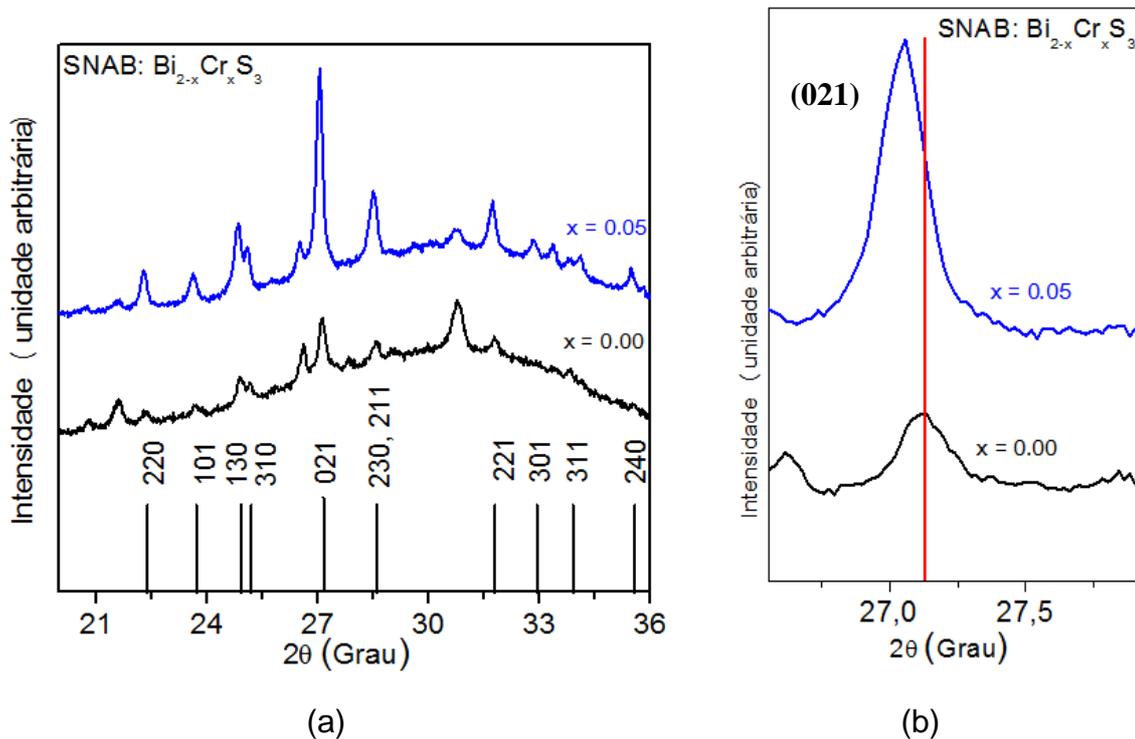
A comparação entre o raio de Bohr do Bi_2S_3 ($a_B = 24 \text{ nm}$) e os valores obtidos, utilizando o programa ImageJ, para os raios de nanocristais crescidos na matriz vítrea SNAB (figura 28) temos que, os raios dos nanocristais crescidos na matriz vítrea são bem menores que o seu raio de Bohr indicando regime de forte confinamento quântico, ($R \ll a_B$), ocorrendo à quantização de elétrons e buracos.

5.4 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A investigação das amostras vítreas no qual foram crescidos nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$, por DRX, permite averiguar a formação desses nanocristais como também a possível incorporação de íons de Cr^{3+} na estrutura cristalina dos nanocristais de Bi_2S_3 . Medidas de DRX de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ são mostradas na Figura 29 (a) para $x = 0,00$ e $0,05$. O pico de difração observado na figura 29 (b) é atribuído ao plano cristalino referente ao índice de Miller (021) e identificado pelo

padrão JCPDS No. 43-1471, característico da fase hexagonal de Bi_2S_3 . Em geral, os picos de difração de nanocristais em matrizes vítreas são difíceis de observar devido à fase amorfa do vidro. Já a incorporação de íons de Cr^{3+} na estrutura cristalina do Bi_2S_3 é atribuída pelo deslocamento do pico de difração (021) para ângulos menores, esse deslocamento pode ser observado na figura 29 (b).

Figura 29 – Difrátogramas de raios-X de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ crescidos na matriz vítrea SNAB para $x = 0,00$ e $0,05$ em (a), Deslocamento para menores ângulos do pico de difração (021) de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ em (b).



Fonte: Elaborado pela Autora, 2016

A estimativa do espaçamento d foi feita utilizando a Lei de Bragg dada pela equação (4.3), encontrando um valor de $d = 3,26 \overset{\circ}{\text{Å}}$, de acordo com os valores encontrados na literatura ($d = 3,253 \overset{\circ}{\text{Å}}$) e os valores fornecidos pela MET ($d = 3,250 \overset{\circ}{\text{Å}}$).

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (4.3)$$

Onde θ é ângulo de Bragg e λ é o comprimento de onda dos raios-x ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,154 \text{nm}$).

O pico de maior intensidade associado com a estrutura do Bi_2S_3 ocorre a $2\theta = 27,2^\circ$ e corresponde a uma distância interplanar de $d_{021} = 3,210 \text{ \AA}$ entre os planos (021). Os picos de difração mudaram para ângulos menores com o aumento na concentração de íons cromo dopantes. Sugerindo que os íons de Cr^{3+} foram incorporados substituindo sítios octaédricos ocupados por íons Bi^{3+} dentro dos NC de Bi_2S_3 evitando efeitos de compensação de cargas pelo fato de ambos possuírem mesma valência. Essa substituição provoca alterações no espaçamento entre os planos cristalinos provocando um deslocamento nos picos de difração.

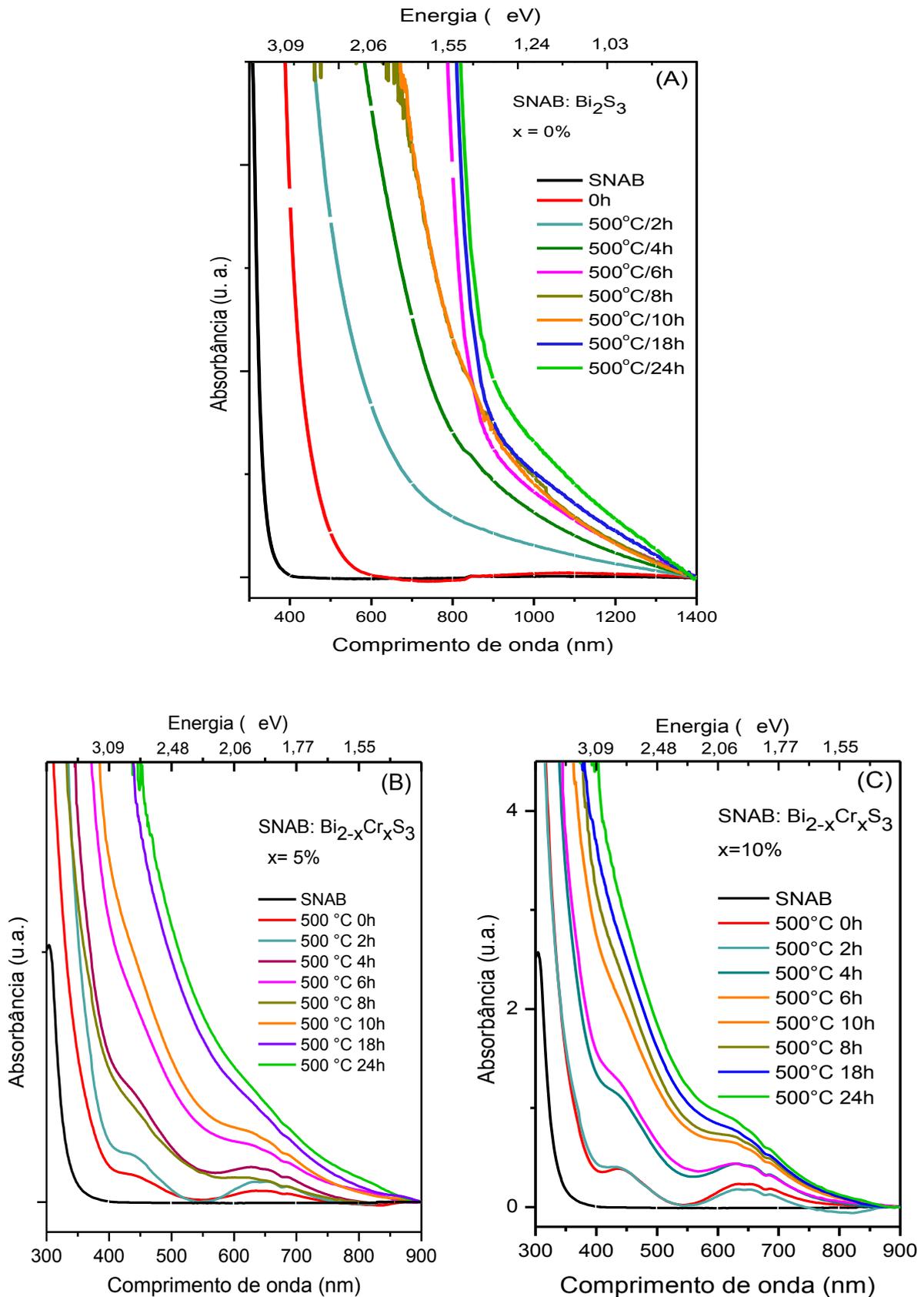
5.5 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

A partir de espectros de absorção óptica pode-se verificar o possível crescimento de pontos quânticos em matrizes vítreas analisando as bandas de absorção. Espera-se que com o aumento do tempo de tratamento térmico ao qual as matrizes vítreas dopadas são submetidas, os nanocristais aumentem de tamanho e a banda de absorção desloque-se para maiores comprimentos de onda (ou menores energias) (SILVA, 2006).

Na Figura 30 são apresentados os espectros de AO referentes às amostras de $45\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.5\text{Al}_2\text{O}_3.20\text{B}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) + 2\text{Bi}_2\text{O}_3$ (% massa da matriz SNAB) + 2S (% massa da matriz SNAB) + xCr (em função da concentração de Bi), para os valores de x (A) 0,00; (B) 0,05 e (C) 0,10, submetidas a tratamentos térmicos de 500°C por intervalos de tempos crescentes.

Esses espectros de absorção obtidos nas figuras 30 (A) e (B) exibem largas bandas características dos íons trivalentes de cromo em sítios de coordenação octaédrica. Uma banda na região do azul - 429 nm (23310 cm^{-1}) para amostras contendo 5 % de cromo e 435 nm (22988 cm^{-1}) para amostras contendo 10% de cromo também outra banda na região do vermelho - 634 nm (15772 cm^{-1}) para amostras contendo 5% de cromo e 635 nm (15748 cm^{-1}) para amostras contendo 10% de cromo.

Figura 30 - Espectro de Absorção óptica (A) matriz SNAB dopada com NC de Bi_2S_3 e (B) $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ ($x=5\%$) e (C) $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ ($x=10\%$) tratadas termicamente a 500°C por diferentes tempos (0h, 2h, 4h, 6h, 8h, 10h 18h e 24h).

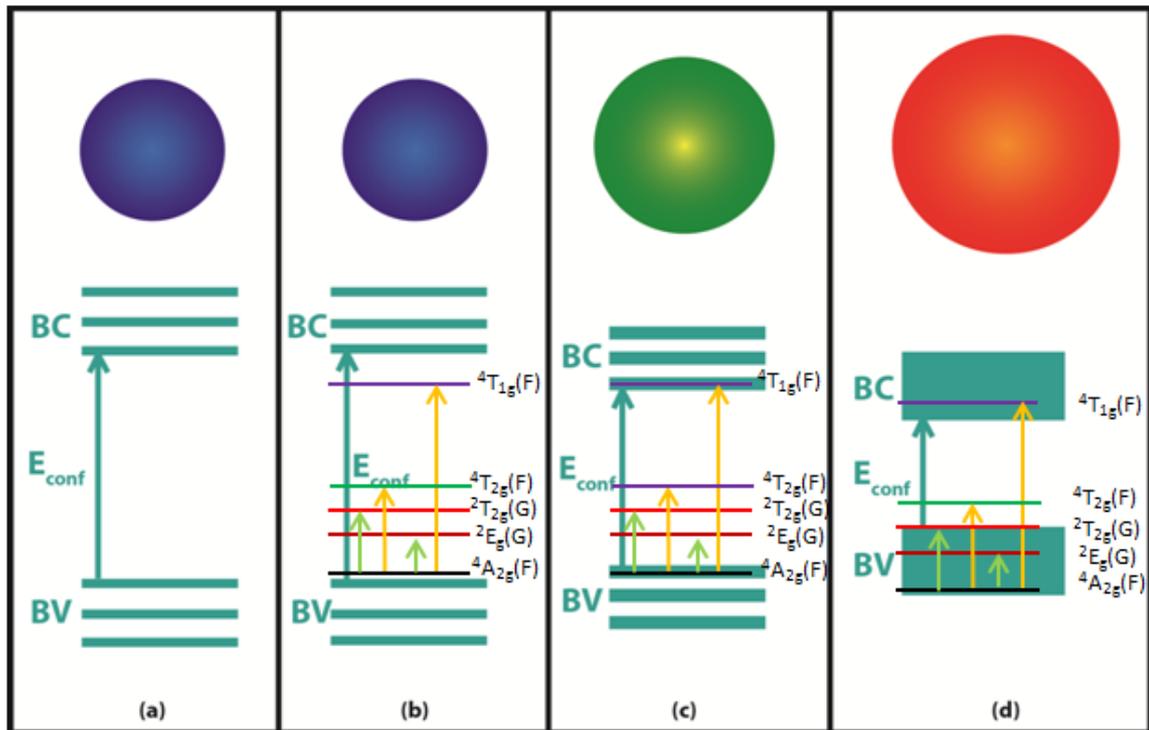


Fonte: Elaborado pela Autora, 2016

Observa-se um deslocamento das bandas de absorção para maiores comprimentos de ondas com o aumento do tempo de tratamento térmico no espectro da figura 30 (A), dando evidências do crescimento dos nanocristais. Não se observa a formação de uma banda característica para o óxido de bismuto na região de 480 nm. Comprovamos também que a matriz SNAB não absorve nesta faixa de energia e desta forma podemos inferir que as bandas que surgiram após a dopagem da amostra correspondem aos nanocristais crescidos e incorporados neste sistema vítreo. Nas figuras 30 (B) e (C) são exibidos os espectros obtidos para as amostras de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ com $x = 5\%$ e $x = 10\%$, respectivamente. Comparando estes dados com resultados da literatura, percebe-se que as posições espectrais e formatos das largas bandas observadas são característicos de transições do Cr^{3+} em sítios octaédricos (DEREN,1996; VEREMECHIK,2003). Sinalizando uma ocupação do íon Cr^{3+} , por substituição do Bi^{3+} , em alguns sítios octaédricos no Bi_2S_3 .

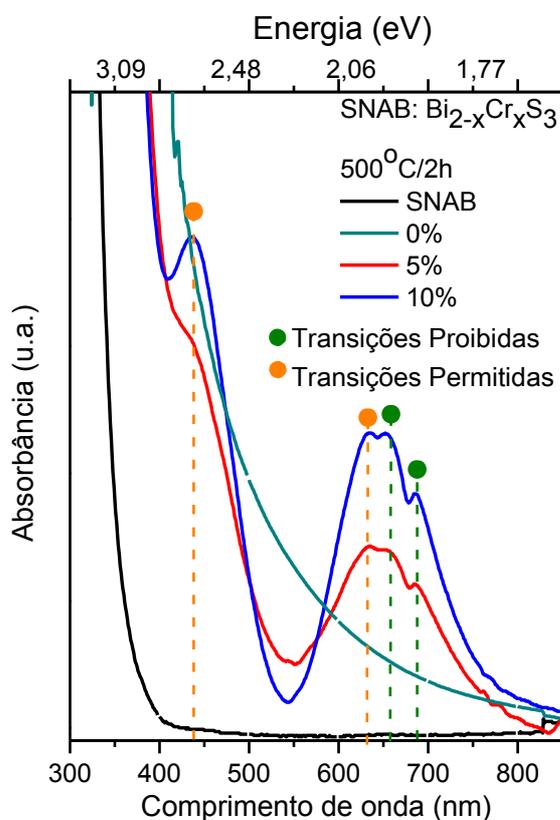
Na figura 31 tem-se um diagrama representando o efeito de confinamento quântico em nanocristais de Bi_2S_3 dopados com Cromo. Neste diagrama torna-se possível perceber a sobreposição dos níveis de energia dos íons de Cr^{3+} com as bandas de valência e condução do semiconductor Bi_2S_3 . À medida que o tamanho do nanocristal aumenta a sua energia de confinamento quântico diminui. Com a diminuição da energia de confinamento do nanocristal de Bi_2S_3 , ocorre a sobreposição dos níveis de energia dos íons de Cr^{3+} pela estrutura de bandas do semiconductor, desta maneira os níveis de energia sobrepostos não mais serão percebidas no espectro, como observado na figura 30 (B e C) que corresponde aos espectros de absorção óptica na região do visível. O aumento no tempo de tratamento térmico das amostras proporciona um aumento no tamanho do nanocristal, diminuindo o efeito de confinamento quântico, de maneira que ao atingir o tamanho bulk somente as bandas de condução e valência do material semiconductor serão percebidas no espectro de absorção.

Figura 31 - Diagrama representativo dos efeitos de confinamento quântico observados em nanocristais de Bi_2S_3 (a) sem dopagem e dopado em (b), (c) e (d) com a sobreposição dos níveis de energia dos íons de Cr^{3+} com o aumento do tamanho dos nanocristais.



Fonte: Adaptação elaborada pela Autora, 2016

Figura 32 - Espectros AO da matriz vítrea SNAB, da matriz vítrea SNAB contendo NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$, com concentração de cromo 0,05 e 0,10 tratadas termicamente por 2 horas. Transições permitidas e proibidas, características do íon cromo (Cr^{3+}) em sítios octaédricos.



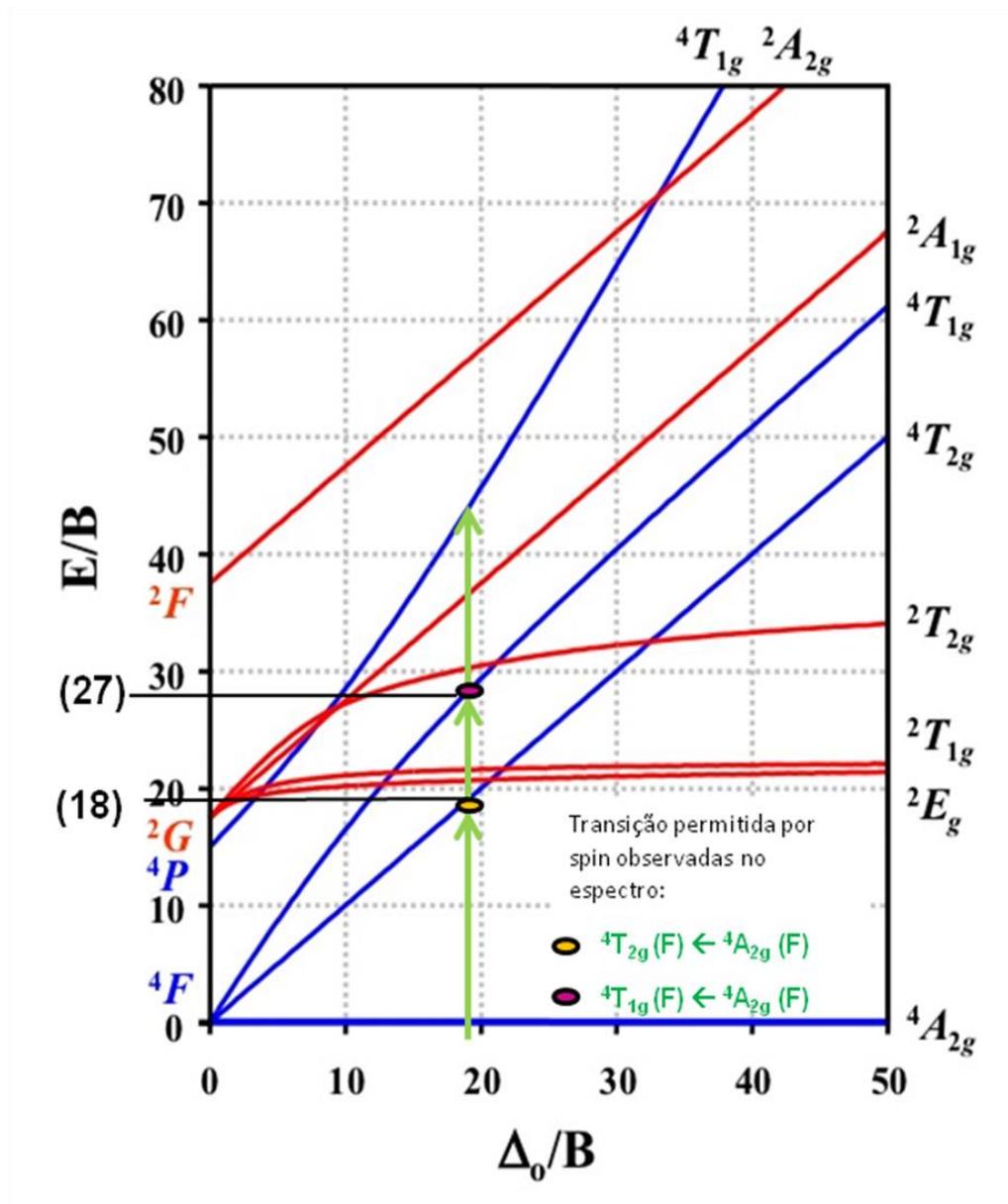
Fonte: Elaborado pela Autora, 2016

Para mostrar a diferença dos espectros de AO, analisamos, como exemplo, as amostras com tratamento térmico de 500°C por 2 horas. Nota-se claramente uma diferença entre as amostras com 0,00, 0,05 e 0,10 em relação a concentração de Cromo em nanocristais de Bi_2S_3 .

O espectro da matriz vítrea SNAB contendo NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$, com concentração de cromo 0,05 e 0,10 exibido na Figura 32 caracteriza-se principalmente por duas bandas de absorção amplas e intensas a 635,5 e 435,7 nm (15.735 e 22.951 cm^{-1}) que são típicas para Cr^{3+} octaedricamente coordenado, pressupondo a presença de Cr^{3+} na matriz vítrea (DONDI,2005). O Cr^{3+} em uma simetria octaédrica (Oh) mostra três transições permitidas por spin (largas e bandas intensas) sendo que uma dessas bandas está centrada em regiões de maior energia que as registradas neste trabalho.

Nota-se também a presença de dois ombros adjacentes à banda na região 635,5 nm, com baixa intensidade, que corresponde a possíveis transições proibidas por spin, em 656 nm transição ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2E_g(G)$ e em 687 nm transição ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2T_{1g}(G)$ (NAVAS, 2004). As transições d-d proibidas por spin ocorrem devido a mecanismos de relaxação (vibrações) principalmente relacionadas a acoplamentos núcleo-elétrons, sendo menos intensas que as d-d permitidas (HARRIS & BERTOLUCCI, 1978)

Figura 33 – Diagramas de níveis de energia Tanabe-Sugano de sistemas $3d^3$ (para $C/B = 4,50$)



Fonte: Adaptação elaborada pela Autora, 2016

A tabela 10 mostra as transições d-d do Cr^{3+} permitidas por spin, atribuídas a partir do espectro de absorção (figura 32), a intensidade do campo cristalino (Δ_o ou $10 Dq$), as repulsões intereletrônicas (parâmetro B e C de Racah) e a energia de estabilização do campo cristalino ($\text{EECC}_{\text{Cr}^{3+}}$). Todos os valores presentes na tabela 9 foram calculados utilizando o diagrama de Tanabe-Sugano para configuração d^3 com $C/B = 4,5$; com simetria octaédrica. Os valores do parâmetro B de Racah calculados para as amostras contendo íon Cr^{3+} (826 cm^{-1} para 5% de cromo / $762,4 \text{ cm}^{-1}$ para 10% de cromo) são menores que os valores obtidos para o íon livre (918 cm^{-1}). Os parâmetros B e C, chamados parâmetros de Racah, estão relacionados à hamiltoniana do íon livre e, devido à repulsão coulombiana entre os elétrons, eles representam uma medida da repulsão intereletrônica. Como os parâmetros de Racah B e C estão relacionados ao valor da energia de repulsão intereletrônica para o íon livre, eles fornecem uma medida do tipo de ligação predominante entre o íon dopante e os ligantes. Assim os parâmetros de Racah (B e C) denotam o grau de covalência da ligação entre os íons dopantes e os ligantes do cristal, sendo essa energia de repulsão intereletrônica originária da Hamiltoniana Hee. Enquanto que para o íon livre o parâmetro B corresponde à intensidade da repulsão intereletrônica, para o íon no cristal esse valor representa a covalência da ligação. Quanto menor o valor de B em relação ao valor de B para o íon livre, maior o caráter covalente da ligação entre o MT e ligante, dando indícios de que o íon do MT está sendo inserido no cristal (PEDRO,2011).

Tabela 10 – Transições d-d permitidas por spins observadas no espectro de absorção de nanocristais de Bi_2S_3 dopados com Cr (0,05 e 0,10 Cr) e os resultados mais significativos para a Teoria do Campo Cristalino. Os parâmetros Dq, B, C e $\text{CFSE}_{\text{Cr}^{3+}}$ calculados através do Diagrama de Tanabe-Sugano para o estado de coordenação d^3 de simetria octaédrica, com $C/B= 4,5$.

Transições d-d permitidas por spin	X = 0,05	X = 0,10
	Energia (cm^{-1})	
${}^4\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$	15.760	15.735
${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$	23.364	22.951
$\text{Dq} = \frac{\Delta_o}{10}$	1.576	1574,8
B	826	762,4
C	3.717	3.431
$\text{EECC}_{\text{Cr}^{3+}}$	18.912	18.897

Fonte: Elaborado pela Autora, 2016

6- CONCLUSÕES

Esta dissertação apresenta o estudo das propriedades ópticas, morfológicas, estruturais e magnéticas de NCs de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ crescidos no 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%), sintetizado pelo método de fusão, após submetê-lo a tratamento térmico apropriado. Este estudo foi motivado devido às possíveis aplicações desses NCs na área de nanotecnologia. Técnicas experimentais, como absorção óptica (AO), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X (DRX), e, também, a teoria do campo cristalino (TCC), foram utilizadas neste estudo a fim de obter um entendimento compreensivo das referidas propriedades desses NCs, visando orientar as suas possíveis aplicações nanotecnológicas. A matriz foi sintetizada a 1200°C por 30 minutos e resfriada a temperatura ambiente. Para a formação e o crescimento dos nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ foram realizados tratamentos térmicos a 500°C em tempos de 0 a 24 horas.

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 de absorção ou emissão dos NCs de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$. Sendo este, um parâmetro importante para observação e controle do crescimento dos NCs, a partir de espectros de AO. O “redshift” observado nos espectros de AO das amostras, com NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$, indica que o tratamento térmico permitiu o crescimento dos PQs, cujo tamanho médio aumenta em função do tempo de tratamento térmico para maiores comprimentos de onda. Os espectros AO, analisados com base na TCC, evidenciaram que íons Cr^{3+} estão incorporados substituindo íons de Bi^{3+} em sítios octaédricos de NCs SMD de Bi_2S_3 , devido às transições características desses íons em duas bandas principais de absorção na região do visível em 435 nm e 635 nm aproximadamente.

A partir das imagens de MET observa-se a formação de NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ ($x=5\%$), praticamente, com a mesma distância interplanar que a dos NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ ($x = 0,000$) na estrutura SNAB. Isto sugere invariância no parâmetro de rede dos NCs, com a incorporação substitucional. Imagens de MET mostram a formação de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$, para $x = 0,05$ com tamanhos entre 3,86 e 9,34 nm.

Difratogramas de raios-X mostram a formação de picos de difração característicos de nanocristais Bi_2S_3 e o deslocamento para ângulos menores com o aumento da concentração de Cr.

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

Enfatizamos que todos esses resultados podem ter impactos sobre possíveis aplicações nanotecnológicas que requerem a manipulação de diversas propriedades dos nanocristais.

6.1- FUTUROS TRABALHOS

Para a continuidade do trabalho, propomos:

- Realizar medidas de ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia por dispersão de energia de raios-X, fluorescência de raios X e espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, para estimar a concentração de Cr em nanocristais;
- Estudar as propriedades luminescentes das amostras vítreas contendo NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ a partir da técnica de fotoluminescência, e correlacionar, com base na TCC, as transições de emissão com as transições de absorção características, observadas a partir dos espectros AO;
- Caracterizar as amostras por medidas de magnetização como a Magnetometria de Amostra Vibrante;
- Caracterizar as amostras por espectroscopia Raman;
- Dopar NCs de Bi_2S_3 com outros íons metais de transição como Cu, Ni, Sc, Ti, Zn e Fe e estudar suas propriedades físicas;
- Dopar NCs de Bi_2S_3 com outros íons terras raras e estudar suas propriedades de transferência de energia;
- Crescer SMD quaternários como, por exemplo, $\text{Bi}_{2-2x}\text{Co}_x\text{Cr}_x\text{S}_3$, e aplicar a TCC para estudar as transições características de cada metal de transição, bem como processos de transferência de energia;
- Crescer outros NCs semicondutores, em outras matrizes vítreas para estudar suas propriedades físicas, bem como dopadas com metais de transição das camadas 3d, 4d e ou 5d.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica* [online]. 2002, vol.48, n.305, pp.34-37. ISSN 0366-6913. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132002000100008>.

ALLHOFF, Fritz; Lin, Patrick; Moore, Daniel (2010). What is nanotechnology and why does it matter: from science to ethics. John Wiley and Sons. pp. 3–5

ATKINS, PETER; JONES, LORETTA. Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente. 3.ed. Porto Alegre: BOOKMAN,2006.

AYTA, W. E. F.; et al. Thermoluminescence, structural and magnetic properties of a $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ glass system doped with LiF and TiO_2 . *Journal of Luminescence*, v. 131, p. 1002-1006, 2011.

BAO, H.; Cui, X.; Li, C.M.; Gan, Y.; Zhang, J.; Guo, J. J. *Phys. Chem. C*, v. 111, p. 12279, 2007.

BENSCH, W., O. Helmer, C. Nather, Determination and Redetermination of the Crystal-Structures of Chromium Tellurides in the Composition Range $\text{CrTe}_{1.56}-\text{CrTe}_{1.67}$ -Trigonal di-Chromium Tri-Telluride Cr_2Te_3 , Monoclinic Penta-Chromium Octa-Telluride Cr_5Te_8 , and the 5 Layer Superstructure of Trigonal Penta-Chromium Octa-Telluride Cr_5Te_8 . *Mater. Res. Bull.* 32 (1997) 305–318.

BUHRO, W. E.; COLVIN, V. L. *Nature Materials*, 2, 138-139 (2003)

CADEMARTIRI, L.; SCOTOGNELLA, F.; O'BRIEN, P. G.; LOTSCH, B. V.; THOMSON, J.; PETROV, S.; KHERANI, N. P.; OZIN, G. A. Cross-linking Bi_2S_3 ultrathin nanowires: a platform for nanostructure formation and biomolecule detection. *Nano letters*, v. 9(4), p. 1482-1486, 2009.

CALLISTER, Willian D; RETHWISCH, David G; CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS: Uma introdução – 2ª Edição. Rio de Janeiro; LTC, 2012

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

CHIQUITO A. J.; *Rev. Bras. de Ensino de Física*. 2001, 23, 159.

COEY, J. M. D., et al. Anisotropy of the magnetization of dilute magnetic oxide. *Journal of Magnetism and magnetic Materials*, v.3, p. 1405-1407, 2005

DANTAS, N. O.; et al. *Microelectronics Journal*, 34, 471-473 (2003).

DANTAS N. O., SILVA A. S., SILVA S. W., MORAIS P. C., SILVA M. A. P., MARQUES G. E. ZnTe nanocrystal formation and growth control on UV-transparent substrate. *Chemical Physics Letters*, 2010, 500, 46-48.

DEREN, P.J., et al. "Site selection spectroscopy of Cr³⁺ in MgAl₂O₄ green spinel", *Journal of Luminescence*, v. 68, n. 1-4, pp. 91-103 May 1996.

DONDI, M. et al. The Role of Counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-Doped Rutile Ceramic Pigments Part 2: Colour and Technological Properties, *Ceramics international*, 32: 393, 2005.

DRBOHLAVOVA, J. et al (2009), Quantum Dots – Characterization, preparation and usage in biological systems, *International Journal of Molecular Sciences*, pp. 656-673

DUARTE, M. F.; et al. Síntese e caracterização de nanocristais luminescentes baseados em semicondutores II-IV para fins de aplicação como biomarcadores. 2006. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

DURÁN, L.H.C. Mattoso e P.C.de Noraes. Nanotecnologia, Artliber, 2012. Editora Átomo, 2 ed., 2009.

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

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

FARIAS, R. F. Química de Coordenação - Fundamentos e Atualidades. ed.; Editora Átomo: Campinas, 2005.

FERREIRA, A.A.P. e YAMANAKA, Hideko. Microscopia de força atômica aplicada em imunoensaios. *Quím. Nova* [online]. 2006, vol.29, n.1, pp.137-142. ISSN 0100-4042. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000100024>.

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

FOX, Mark. Optical Properties of Solids. New York: Oxford University Press, 2001, 317p

GAPONENKO, S.V. "Optical Properties of Semiconductor nanocrystals" Cambridge, Cambridge University Press, 1998)

GHENO, S. M. et al. Domínios magnéticos em hexaferrita de bário magnetizada progressivamente. *Cerâmica* [online]. 2005, vol.51, n.318, pp.139-143. ISSN 0366-6913. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132005000200011>.

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

HENDERSON, B.; Bartram, R. H. *Crystal-Field Engineering of Solid State Laser Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. 398 p.

HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. New York: Oxford University Press, 1989. 645 p.

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

IL'VES V.G. (2016) et al Influence of Fe-Doping on the Structural and Magnetic Properties of ZnO Nanopowders, Produced by the Method of Pulsed Electron Beam Evaporation Journal of Nanotechnology Volume 2016 (2016), Article ID 8281247, 13 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2016/8281247>

J.P. Rourke, M.T. Weller e F.A. Armstrong), cap. 19 – Complexos dos metais do bloco d; cap. 20 – Química de coordenação: reações dos complexos.

KADAM, Sunil R. et al. A stable Bi₂S₃ quantum dot–glass nanosystem: size tuneable photocatalytic hydrogen production under solar light. RSC Advances, v. 5, n. 72, p. 58485-58490, 2015.

KITTEL, C. Introdução à Física do Estado Sólido - 5ª Edição. Rio de Janeiro. Guanabara Dois S.A. 1978. C 1,2

KONSTANTATOS, Gerasimos, et al. "Sensitive solution-processed Bi₂S₃ nanocrystalline photodetectors." *Nano letters* 8.11 (2008): 4002-4006.

LAKOWICZ, J. R.: Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3ª Edição. Springer, 2006.

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 Mn²⁺ 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 Bi₂S₃ between 0 and 10GPa. Physics and Chemistry of Minerals, v. 32, p. 578-584, 2005.

LYRA, M. A., et al. Ferramentas analíticas aplicadas à caracterização de complexos de inclusão fármaco-ciclodextrina. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada* 31.2 (2010): 117-124.

MACAK et al., 2007 Macak, J.M.; Tsuchiya, H.; Ghicov, A.; Yasuda, K.; et al. Curr. Opin. Solid. State Mater. Sci., v. 11, p. 3, 2007

MACIEL, Adeilton P. et al. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. *Quím. Nova* [online]. 2003, vol.26, n.6, pp.855-862. ISSN 0100-4042. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422003000600014>.

MARFUNIN, A. S. *Physics of Minerals and inorganic materials*. Berlin: Springer-Verlag, 1979. 340 p.

MARMOLEJO, E.M., Síntese e característicação do sistema vítreo 0,3 La₂S₃ – 0,7 Ga₂S₃. 1995, 67f. Dissertação (mestrado em física) – Instituto de Física gleb Wataghin, Unicamp 1995.

MARQUES, E. F. Da nanociência à nanotecnologia - A realidade do futuro. Revista de Ciência Elementar. 2014, vol.2, n.3

MARTÍNEZ, Luis. N-type bismuth sulfide colloidal nanocrystals and their application to solution-processed photovoltaic devices - Tese de Doutorado - ICFO Institut de Ciències Fotoniques, 2014.

MARTINS, M., Trindade T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico, Qui. Nova, v. 35, N° 7, pp. 1434-1446, 2012.

MENDES JUNIOR, D. R. FANYAO, Qu, ALCADE, A. M, DANTAS, N. O. Photoluminescence and optical absorption in CdSxSe1-x nanocrystals. Microelectronics Journal, 2003, .34, 643-645.

MESQUITA, P.R.R. A Fast Sonochemical Method to Prepare 1D and 3D Nanostructures of Bismuth Sulfide. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 24, No. 2, 280-284, 2013

MESQUITA, P.R.R. Síntese via Rota Sonoquímica e Caracterização de Nanopartículas de Sulfeto de Bismuto – Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2012. <http://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/13088>

NASSAU, K. The Physics and Chemistry of Color. New Jersey: John Wiley e Sons, 1983.

NAVAS, A. S. ; B. J. Reddy, F. Nieto, Spectroscopic study of chromium, iron, OH, fluid and mineral inclusions in uvarovite and fuchsite. Spectrochim. Acta A 60 (2004) 2261–2268.

NETO E. S. F., DANTAS N. O., LOURENCO S. A. Carrier dynamics in the luminescent states of Cd_{1-x}MnxS nanoparticles: effects of temperature and x-concentration. Physical Chemistry Chemical Physics 2012, 1493-1501.

NEVES, B. R. A.; et al. Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução. *Cerâmica* [online]. 1998, vol.44, n.290, pp.212-219. ISSN 0366-6913. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69131998000600002>.

NOVATSKI, A., 2006, Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com TiO₂, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, Brasil.

OHNO, H. "Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic", Science 281, 951-956 (1998)

OLIVEIRA, Ivan S.; JESUS, Vitor L. B.; INTRODUÇÃO À FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO - 1ª Edição, Editora Livraria da Física. 2005.

PANMAND, Rajendra P., et al. "Synthesis and characterization of Bi 2 S 3 nanocrystals in glass matrix." *Materials Science and Engineering: B* 168.1 (2010): 161-163.

PEDRO, S. S. and SOSMAN, L.P..Espectroscopia fototérmica e difração de raios x: técnicas complementares para a investigação do Cr³⁺ no sistema LiGaSiO₄-LiGa₅O₈-Li₅GaSi₂O₈. *Matéria (Rio J.)* [online]. 2007, vol.12, n.3, pp.453-461. ISSN 1517-7076. <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762007000300005>.

PEDRO, S. S. Propriedades ópticas, magnéticas e estruturais de monocristais Cs₂NaAlF₆ dopados com cromo trivalente Tese (Doutorado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares, 2011.

PEREIRA, Rodrigo. Caracterização estrutural e elétrica de vidros silicatos de lítio dopados com Nd₂O₃. 2011. Dissertação (mestrado) Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Cuiabá, 2011.

PINHEIRO, Carlos Basílio. 2012. Fragmentos de Cristalografia. Departamento de Física - Universidade Federal de Minas Gerais. Disponível em: morena.fisica.ufmg.br/cbpinheiro/Cursos/Cristalografia

POWELL, R. C., *Symmetry, Group Theory, and the Physical Properties of Crystals; Lecture Notes in Physics; Springer, 2010; Vol. 824.*

PRIERO, R. E. M. Dinâmica de femtossegundos em Pontos Quânticos de CdTe. Tese (doutorado). Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP . Instituto de Física Gleb Wataghin - 1998

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.

RAMANERY, F ; et al. Biocompatible Fluorescent Core-Shell Nanoconjugates Based on Chitosan/Bi₂S₃ Quantum Dots. *Nanoscale Research Letters*, 2016, Vol.11(1), pp.1-

ROGACH, A. L.; *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Application*, Springer Wien: New York, 2008, Cap. 1.

ROYAL SOCIETY and Royal Academy of Engineering (2004): "Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties". Acesso em março 2016, em: <http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm>

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

SARTIMAN, Santi Septiani, Nadia Febiana Djaja, and Rosari Saleh. "Chromium-Doped ZnO Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation: Chromium Effects." *Materials Sciences and Applications* 4.09 (2013): 528.

SCHMID, G (Ed). *Nanoparticles From Theory do Application*. Weinheim, WILEY VCH verlang GmbH & Co. KGaA, 2004)

SERQUEIRA, E. O. Estudo de Parâmetros Espectroscópicos de Íons de Nd³⁺ no Sistema Vítreo SNAB (SiO₂ – NaCO₃ – Al₂O₃ – B₂O₃) Nanoestruturado com Nanocristais de CdS, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, Brasil. 2010

SHRIVER & ATKINS – Química Inorgânica, Bookman, 2008, 4^a. Ed. (Tradução da 4^a. ed. - Oxford Univ. Press, 2006 - D.F. Shriver, P.W. Atkins , T.L. Overton,

SILVA R. S. et al. Synthesis of diluted magnetic semiconductor Bi_{2-x}Mn_xTe₃ nanocrystals in a host glass matrix. Journal of Alloys and Compounds, 2015, v. 648, p. 778-782.).

SILVA, Alessandra dos Santos - 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 (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física. 2015.

SILVA, F. O.. O Estado da Arte da Síntese de Semicondutores Nanocristalinos Coloidais. Quim. Nova, Vol. 33, No. 9, 1933-1939, 2010

SILVA, A. S., 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. 2012

SILVA, M.J. Crescimento e Caracterização de Pontos Quânticos de InAs Auto-Formados. Tese de Doutorado em Física. Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1999

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

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

SILVA R. S., MOARAI P. C., MILLA A. M. A., FANYAO, Qu ; MONTE A. F. G., ; DANTAS, N. O. Optical properties of PbSe quantum dots embedded in oxide glass. Journal of Non-Crystalline Solids 2006, 352, 3522-3524.

SKOOG, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8^a edição norte-americana, Editora Thomson, 2006.

SOUTO, E. S. Propriedades de Spintrônica do Gás de Elétrons e Dinâmica do Íon Mn em Nano Estruturas Semicondutoras Magnéticas. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física, Universidade de Brasília (UnB), 2006.

TANABE, Satoru Sugano. On the Absorption Spectra of Complex Ions II. Journal of the Physical Society of Japan, 9, (1954) 10.1143/JPSJ.9.766

TORQUATO, R. A.; Shirsath, S. E.; Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A. Dopagem do ZnO Com Co^{+2} para Obtenção de Semicondutores Magnéticos Diluídos (Smd) Utilizando A Síntese de Reação de Combustão. Revista Eletrônica de Materiais e Processos . 2013, Vol. 8 Issue 3, p118-122. 5p.

VALADARES, E.C.; Chaves, A. e Alves, E.G.; Aplicações da Física Quântica: Do Transistor à Nanotecnologia, Livraria da Física, São Paulo(2005) Yukito

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

VEREMECHIK, T.F., ZHARIKOV, E.V., SUBBATIN, K.K., “New laser crystals of complex oxides doped with ions of *d* elements with variable valence and different structural localizations review”, *Crystallography Reports*, v. 48, n. 6, pp. 974-988, Nov. 2003.

WILSON M., Kannangara K., Smith G., Simmons M., Raguse B. Nanotechnology: basic science and emerging technologies. UNSW Press: Sidney, 2002.

WIRTH, L.A.; Eletricidade e Eletrônica Básica/4a. Edição revisada. 4. ed. Rio de Janeiro/Brasil: Alta Books, 2013. 305p .

YANG, Su-hua; TU, Hwai-fu. Novel SrGa₂O₄ phosphor for tunable blue - White luminescence. Journal of the Electrochemical Society, New York, v. 152, n. 1, p. 1-5. Nov. 2005

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.

ZARZYCKI, J. *Glasses and the Vitreous State* Cambridge University. (1991) Press [S.I.] ISBN 0521355826.

ZHANG, Y., & Wang, T.-H. (2012). Quantum Dot Enabled Molecular Sensing and Diagnostics. *Theranostics*, 2(7), 631–654. <http://doi.org/10.7150/thno.4308>