



Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais



Roney Eustáquio Silva Melo

**Síntese e caracterização de nanocristais semicondutores magnéticos diluídos de
 $Pb_{1-x}Co_xS$ em matrizes vítreas**

Uberaba

2018

Roney Eustáquio Silva Melo

**Síntese e caracterização de nanocristais semicondutores magnéticos diluídos de
 $Pb_{1-x}Co_xS$ em matrizes vítreas**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva

Uberaba

2018

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

M486s Melo, Roney Eustáquio Silva
 Síntese e caracterização de nanocristais semicondutores magnéticos
 diluídos de $Pb_{1-x}Co_xS$ em matrizes vítreas / Roney Eustáquio Silva Melo.
 -- 2018.
 90 f. : il., fig., graf., tab.

 Dissertação (Mestrado em Química) -- Universidade Federal do Tri-
 ângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2018
 Orientador: Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva

 1. Nanotecnologia. 2. Materiais nanoestruturados. 3. Cobalto - Trata-
 mento térmico. 4. Sulfetos - Tratamento térmico. I. Silva, Ricardo Souza
 da. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 616.937

RONEY EUSTÁQUIO SILVA MELO

Síntese e caracterização de nanocristais semicondutores magnéticos diluídos de
 $Pb_{1-x}Co_xS$ 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.

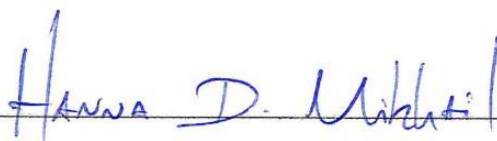
Uberaba, 17 de Maio de 2018.

Banca examinadora:



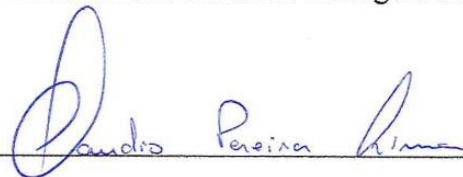
Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva

Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dr. Hanna Degani Mikhail

Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dr. Cláudio Pereira Lima

Centro Federal de Educação Tecnológica - Campus Araxá

Dedico este trabalho à minha família – em especial, a meus pais (em memória) – e aos meus amigos, pelo apoio, incentivo e motivação constantes.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelo dom da vida, pelas oportunidades que, continuamente, Ele proporciona-me ao longo dos anos e por sempre fortalecer-me na luta em favor dos meus objetivos.

Ao Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva, por acolher-me no instante que mais precisei. Quando tudo parecia acabado, encontrei este orientador amigo que, em todo tempo, incentivou-me e motivou-me, possibilitando inúmeros momentos de capacitação e de aprendizado. Com tranquilidade e atenção permanentes, ele mostrou-me o que é ser um educador. A este professor, um exemplo de pessoa, meu eterno agradecimento: não existem palavras que consigam descrever a minha gratidão.

À Profa. Dra. Anielle Christine de Almeida Silva e ao Prof. Dr. Noélio Oliveira Dantas. Ao técnico Guilherme, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), pela colaboração científica nas medidas e pelos inúmeros conhecimentos oferecidos.

Ao amigo, Eder Vinícius Guimarães, que nunca mediu esforços para auxiliar-me. Meu eterno reconhecimento pelas vezes que ele deixou suas atividades diárias para estudarmos: um ser encantador, sempre prestativo...

Aos amigos e incentivadores, Celso Júnior Silva, Janaina Valeriano, Patrícia Alexandrina e Simone Vasconcelos, pelo auxílio e pela assistência constantes, revelando o verdadeiro sentido da amizade.

Aos colegas de mestrado – particularmente, ao Uelitom G. Borges –, pelos ensinamentos, pelas colaborações e pelo compartilhamento de experiências durante as aulas. De forma única, meus agradecimentos ao Danilo, à Lara e ao Renato Pavani, sempre muito solícitos.

Aos meus familiares, Kelem, Daniel, Gabriel e Gustavo, obrigado por tanto carinho, paciência, compreensão, suporte e companheirismo, mostrando o verdadeiro sentido do amor.

Às amigas, Zulma Moreira, Carla Madalena, Márcia Prado, Isabel Fagundes, Irlane, Ilda, Rosa, Valéria e Neile, sempre me ajudando, apoiando e impulsionando. Ao Leandro Contato Guimarães, por contribuir com o término da formatação.

Às instituições de ensino, Escola Estadual Professor Luiz Antônio Correia de Oliveira (Polivalente) e Centro Universitário do Planalto de Araxá (Uniaraxá), sobretudo, à Vânia Ferreira, pelos préstimos e pela confiança.

A todos, o meu respeito e os meus sinceros agradecimentos: sem vocês esta conquista não seria possível!

“Se Deus encheu tua vida de obstáculos, é porque ele acredita na tua capacidade de passar por cada um”.

(Autor desconhecido)

RESUMO

O presente estudo trata-se da sintetização e caracterização nanocristais de PbS e de $Pb_{1-x}Co_xS$ em matrizes vítreas de composição química definida por $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.25B_2O_3.4PbO_2$ (mol%). Em vista disso, utilizaram-se os métodos de fusão-nucleação e de tratamento térmico em temperaturas de 500°C. Para confirmar a formação dos nanocristais, foram empregadas algumas técnicas de análise experimental, a saber: Análise Térmica Diferencial (DTA), Microscopia de Força Atômica (MFA)/Microscopia de Força Magnética (MFM), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)/Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Espectroscopia de Absorção Óptica UV-VIS-NIR (Ultravioleta-Visível-Infravermelho próximo). Na estrutura cristalina do PbS, observou-se o deslocamento para a direita de picos de difração de raios X, o que evidenciou a inserção dos íons Co^{2+} . A MET e a MFM forneceram resultados por meio de imagens topográficas e gráficos de EDS que confirmaram o crescimento de nanocristais de PbS e $Pb_{1-x}Co_xS$, com formação de ponto quânticos e magnetização na matriz vítrea de composição química $SNABP SiO_2.Na_2CO_3.Al_2O_3.B_2O_3.PbO_2$. Com o auxílio da técnica de Espectroscopia de Absorção Óptica UV-VIS-NIR, avaliou-se o crescimento dos nanocristais e o deslocamento dos picos para maiores comprimentos de onda em função do tratamento térmico, em temperatura de 500°C, para diferentes intervalos de tempo de trato térmico. A teoria do campo cristalino, juntamente ao diagrama Tanabe-Sugano, ofereceu respostas que evidenciam a incorporação dos íons Co^{2+} em sítios tetraédricos da estrutura cristalina do PbS.

Palavras-chave: Cobalto. Nanocristais. Pontos Quânticos. Sulfeto de Chumbo. Técnicas de Caracterização.

ABSTRACT

The present study synthesized and characterized PbS and $Pb_{1-x}Co_xS$ nanocrystals in vitreous matrices of chemical composition defined by $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.25B_2O_3.4PbO_2$ (mol%). In view of this, fusion-nucleation and heat treatment methods were used at temperatures of 500°C. In order to confirm the formation of the nanocrystals, the researcher applied some techniques of experimental analysis, such as Differential Thermal Analysis (DTA), Atomic Force Microscopy (MFA)/Magnetic Force Microscopy (MFM), X-Ray Diffraction (DRX), Transmission Electron Microscopy (MET)/Dispersion Energy Spectroscopy (EDS) and Optical Absorption Spectroscopy UV-VIS-NIR (Ultraviolet-Visible-Near infra-red). In the crystalline structure of PbS, X-ray diffraction peaks were observed to the right, which evidenced the insertion of Co^{2+} ions. MET and MFM provided results using topographic and EDS graphs that confirmed the growth of PbS and $Pb_{1-x}Co_xS$ nanocrystals with quantum dot formation and magnetization in the SNABP $SiO_2.Na_2CO_3.Al_2O_3.B_2O_3.PbO_2$ chemical composition glass matrix. With the aid of the UV-VIS-NIR Optical Absorption Spectroscopy technique, the growth of the nanocrystals and the displacement of the peaks at higher wavelengths were evaluated as a function of the thermal treatment, at a temperature of 500°C, for different time intervals of heat treatment. The crystalline field theory, together with Tanabe-Sugano diagram, provided answers that evidence the incorporation of Co^{2+} ions into tetrahedral sites of the PbS crystal structure.

Keywords: Characterization Techniques. Cobalt. Lead Sulfide. Nanocrystals. Quantum Dots.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – 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 pontos quânticos, com raio de 10nm; em ▼, o <i>gap</i> dos pontos quânticos, com raio de 3nm. A faixa tracejada corresponde à região de comunicação óptica	20
Figura 2 – Ilustração de diferentes semicondutores: (a) semicondutor não magnético, (b) semicondutor magnético diluído (c) semicondutor magnético	21
Figura 3 – Representações bidimensionais para um arranjo cristalino (a) e um arranjo não cristalino (ou amorfo) (b)	25
Figura 4 – Variação do volume específico com a variação de temperatura e temperatura de transição vítrea.....	26
Figura 5 – Taxa de resfriamento e sua influência sobre o intervalo de temperatura de transição vítrea considerando $TR1 < TR2 < TR3$	27
Figura 6 – Estrutura cristalina do cloreto de sódio, que é característica dos sais de chumbo. 28	
Figura 7 – Primeira zona de Brillouin para a rede cúbica de face centrada	28
Figura 8 – Estrutura eletrônica calculada utilizando-se o método LAPW para compostos PbS. O ponto Γ corresponde ao ponto $(0,0,0)2\pi/a$ e o ponto L a $(1,1,1)\pi/a$, sendo a o parâmetro de rede da estrutura cúbica de face centrada do PbS.....	29
Figura 9 – Esquema ilustrativo de uma matriz e átomos dispersos.....	31
Figura 10 – Variação da energia livre para a formação de um núcleo de raio R . As curvas mostram diferentes valores do tamanho do raio das partículas.....	31
Figura 11 – Potencial periódico em uma dimensão. Ao se dirigir da posição x para $x + a$, um elétron identificará a mesma vizinhança, portanto, o mesmo potencial.....	34
Figura 12 – Representação da formação de um éxciton, <i>band gap</i> , banda de condução e banda de valência	35
Figura 13 – Ilustração do modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio	36
Figura 14 – Movimento circular descrito pelo elétron ao redor do núcleo	36
Figura 15 – Representação dos tipos de densidades de estados que portadores podem apresentar, quando o confinamento passa do contínuo (<i>bulk</i>) – em que os estados de Bloch são quase-livres –, até um ponto quântico – onde são completamente localizados –, identicamente ao que ocorre com portadores em um átomo	38
Figura 16 – Esquema do potencial para a caixa unidimensional (a) e níveis de energia da partícula em uma caixa unidimensional (b).....	39

Figura 17 – Variação da energia do éxciton, em função do tamanho, para nanocristais com propriedades de confinamento quântico e de <i>bulk</i>	41
Figura 18 – Orbitais atômicos <i>d</i>	45
Figura 19 – Representações da geometria de coordenação tetraédrica (a) e a correspondente estrutura cristalina (b).....	45
Figura 20 – Coordenação dos cátions dos metais de transição de coordenação tetraédrica....	46
Figura 21 – Orientação dos cinco orbitais <i>d</i> em relação aos ligantes de um complexo tetraédrico, onde os orbitais e e t_2 são degenerados	46
Figura 22 – Variações de energia em orbitais <i>d</i> em campo tetraédrico.....	47
Figura 23 – Desdobramento dos níveis de energia do íon livre na presença de campo cristalino: simetria tetraédrica	47
Figura 24 – Diagrama de níveis de energia Tanabe-Sugano para a configuração eletrônica d^7 em geometria tetraédrica. No eixo horizontal, encontram-se os termos de Δ/B ; no eixo vertical, os termos de E/B	53
Figura 25 – Técnicas de preparação e caracterização da matriz vítrea	55
Figura 26 – Solidificação das amostras vítreas em chapa metálica de latão	58
Figura 27 – Amostras pulverizadas e trituradas	59
Figura 28 – Curva de Análise Térmica Diferencial característica de vidros.....	60
Figura 29 – Esquema do princípio de operação MFA/MFM (à direita) e imagem ampliada do sistema (à esquerda).....	61
Figura 30 – Representação da difração de raios X por dois planos paralelos de átomos, separados por uma distância <i>d</i> (à esquerda)	63
Figura 31 – Termograma de Análise Térmica Diferencial da matriz vítrea: SNABP (a) e SNABP + 2%S (b).....	67
Figura 32 – Montagem ilustrativa da formação dos nanocristais de PbS e $Pb_{1-x}Co_xS$ e íons Co^{2+} livres na matriz vítrea	68
Figura 33 – Difractogramas de raios X de nanocristais de $Pb_{1-x}Co_xS$ crescidos na matriz vítrea SNABP (para $x = 0,00; 0,10$ e $0,16$), tratados por 12 horas, em temperatura de $500^\circ C$	69
Figura 34 – Mudança do parâmetro de rede para diferentes valores da concentração de x_{Co} em nanocristais de $Pb_{1-x}Co_xS$	70
Figura 35 – Imagens de MET das amostras vítreas tratadas termicamente a $500^\circ C$, contendo nanocristais de PbS, com tamanhos de 4,2 nm (a) e 9,1 nm (c). Verifica-se a distribuição média	

do diâmetro dos nanocristais com $\sigma = 0,7$ nm, para nanocristais com tamanho de 4,2 nm (b), além da análise da composição por EDS (d) da área selecionada em (a)..... 71

Figura 36 – Imagens de MET das amostras vítreas tratadas termicamente a 500°C, contendo nanocristais de $Pb_{1-x}Co_xS$ (para $x = 0,10$), com tamanhos de 4,2 nm (a) e 6,3 nm (c). Verifica-se a distribuição média do diâmetro dos nanocristais com $\sigma = 0,3$ nm, para nanocristais com tamanho de 4,2 nm (d), além da análise da composição por EDS (d) da área selecionada em (a), mostrando a presença dos íons de Pb, S e Co..... 72

Figura 37 – Imagens de MET das amostras vítreas tratadas termicamente a 500°C, contendo nanocristais de $Pb_{1-x}Co_xS$, para $x = 0,16$, com tamanhos de 3,7 nm (a) e 5,7 nm (c). Verifica-se a distribuição média do diâmetro dos nanocristais com $\sigma = 0,3$ nm, para nanocristais com tamanho de 3,7 nm (c), além da análise da composição por EDS (d) da área selecionada em (a), mostrando a presença dos íons de Pb, S e Co..... 73

Figura 38 – Imagens de Microscopia de Força Atômica de nanocristais de $Pb_{1-x}Co_xS$ crescidos na matriz vítrea SNABP, tratada termicamente a 500°C, por 12 horas. As imagens de topografia são mostradas em (a), (c) e (d) e as revelações de contraste em (b), (d) e (f), para as concentrações: $x = 0$; $x = 0,10$ e $x = 0,16$, respectivamente..... 74

Figura 39 – Espectro de absorção óptica de nanocristais e PbS crescidos na matriz SNABP, a 500°C, por diferentes tempos de tratamento..... 75

Figura 40 – Espectro de absorção da matriz vítrea SNABP contendo NCs de $Pb_{1-x}Co_xS$, com concentrações $x = 0,10$ e $x = 0,16$, a 500°C, para os tempos de tratamento por 0, 2, 4, 7 e 12 horas 76

Figura 41 – Diagrama de desdobramento dos níveis de energia Tanabe-Sugano para a configuração eletrônica d^7 do íon Co^{2+} , em estrutura tetraédrica, representando as transições permitidas (verde) e proibidas (vermelho) 77

Figura 42 – Incorporação de íons Co^{2+} em estruturas tetraédricas dos NCs $Pb_{1-x}Co_xS$ em baixas concentrações de Co ($x \leq 0,16$) 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores da energia de <i>gap</i> do semicondutor PbS em diferentes valores de temperatura.....	29
Tabela 2 – Distribuições eletrônicas do Co e do S.....	30
Tabela 3 – Condutividades típicas de metais, semimetais, semicondutores e isolantes em temperatura ambiente.....	33
Tabela 4 – Classificação dos sólidos de acordo com sua energia de <i>gap</i> e densidade de estado em temperatura ambiente.....	33
Tabela 5 – Raios de Bohr dos éxcitons de alguns semicondutores.....	37
Tabela 6 – Configuração eletrônica de alguns metais de transição e seus distintos estados de oxidação, com suas correspondentes cores geradas em vidros silicatos.....	44
Tabela 7 – Energias de estabilização do campo cristalino.....	48
Tabela 8 – Energias de emparelhamento para alguns íons metálicos <i>3d</i>	48
Tabela 9 – Faixas em energia e comprimentos de onda aproximados do espectro visível.....	50
Tabela 10 – Termos espectrais para as configurações eletrônicas <i>dⁿ</i> em ordem crescente de energia.....	51
Tabela 11 – Desdobramento dos termos espectrais de íons livres sob a ação de um campo..	51
Tabela 12 – Energias de estados espectroscópicos para íons dispersos em matrizes vítreas em termos dos parâmetros de Racah.....	52
Tabela 13 – Parâmetros de Racah B para íons dispersos na matriz vítrea <i>3d</i>	52
Tabela 14 – Reagentes químicos utilizados na síntese das amostras vítreas e suas funções...	56
Tabela 15 – Composição química da matriz, peso molecular e ponto de fusão dos componentes da matriz vítrea SNABP.....	56
Tabela 16 – Composições das amostras vítreas SNABP (mol%) + 2,0 S (% massa em gramas de SNABP) + xCo (% massa em gramas de Pb presente no PbO), com x = 0,00; 0,10 e 0,16, para obtenção de nanocristais de PbS e de Pb _{1-x} Co _x S.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AO	Absorção Óptica
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CFC	Cúbica de face centrada
DRX	Difração de Raios X (<i>X-Ray Diffraction</i>)
DTA	Análise Térmica Diferencial (<i>Differential Thermal Analysis</i>)
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva (<i>Dispersion Energy Spectroscopy</i>)
EECC	Energia de estabilização do campo cristalino
IBM	<i>International Business Machines</i>
IV	Infravermelho
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LAPW	<i>Linearized Augmented Plane Wave</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
MFA	Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
MFM	Microscopia de Força Magnética (<i>Magnetic Force Microscopy</i>)
MT	Metal de transição
NCs	Nanocristais
NIR	Infravermelho próximo (<i>Near Infra-Red</i>)
PQs	Pontos quânticos
SMD	Semicondutores Magnéticos Diluídos
STM	Microscópio de Varredura por Tunelamento (<i>Scanning Tunneling Microscope</i>)
T	Temperatura
TCC	Teoria do Campo Cristalino
TR	Taxa de resfriamento
UFG	Universidade Federal de Goiás
UFTM	Universidade Federal do Triângulo Mineiro
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
UV	Ultravioleta (<i>Ultraviolet</i>)
VIS	Visível (<i>Visible</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

\AA	Ångström
θ	Ângulo de difração de Bragg
A_S	Área da secção transversal
b	Buraco
e	Carga do elétron
NaCl	Cloreto de sódio
Co	Cobalto
λ_B	Comprimento de onda de Broglie
λ	Comprimento de onda dos raios X
l	Comprimento do condutor
σ	Condutividade típica
h	Constante de Planck
ϵ_∞	Constante dielétrica relativa
\hbar	Constante reduzida de Planck
Δv	Descontinuidade de volume específico
Δ ou $10Dq$	Desdobramento do campo cristalino
ρ	Densidade de estado
d^2E	Derivada de 2ª ordem da energia em relação ao vetor de onda
dk^2	Derivada de 2ª ordem do vetor de onda
ΔE	Diferença de energia
eV	Elétron-volt
E_{conf}	Energia de confinamento quântico
P	Energia de emparelhamento dos elétrons
E_G	Energia de <i>gap</i>
$E_{G\text{bulk}}$	Energia de <i>gap</i> do sólido <i>bulk</i>
E	Energia do elétron livre
E_f	Energia do fóton
G	Energia livre de Gibbs
G_{NC}	Energia livre por átomo do nanocristal
G_{LS}	Energia livre por átomo dos átomos dispersos
S	Enxofre

d	Espaçamento interplanar
d_{hkl}	Espaçamento interplanar do cristal
ν	Frequência eletromagnética
\mathcal{H}	Hamiltoniano
hkl	Índices de Miller do plano
a	Largura da caixa unidimensional na direção x
L_S	Líquido super-resfriado
m	Massa do elétron
m^*	Massa efetiva
m_b^*	Massa efetiva do buraco
m_e^*	Massa efetiva do elétron
μ_{eb}	Massa efetiva reduzida de elétrons e buracos
SNABP	Matriz vítrea $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2$
μm	Micrômetro
L	Momento angular total
nm	Nanômetro
n	Nível de energia
N	Ordem da difração
$A, B \text{ e } C$	Parâmetros de Racah
a_s	Parâmetro de rede do semiconductor
V	Potencial periódico
SiO_2	Quartzo
kV	Quilovolt
R	Raio
R_C	Raio crítico
a_0	Raio de Bohr do átomo de hidrogênio
a_{Bexc}	Raio de Bohr do éxciton
R_{NC}	Raio do nanocristal
β	Razão Δ/B
R_{TE}	Razão entre as transições eletrônicas
r	Resistência
TD	Simetria tetraédrica
T_d	Sítios tetraédricos

PbS	Sulfeto de chumbo
T_c	Temperatura de cristalização
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
k	Vetor de onda
v	Volume específico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	23
2.1	OBJETIVO GERAL.....	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3	REVISÃO DA LITERATURA	25
3.1	VIDROS	25
3.2	ESTRUTURA CRISTALINA DO PbS	27
3.3	ESTRUTURA DE BANDAS DO PbS	28
3.4	DISTRIBUIÇÕES ELETRÔNICAS DO COBALTO E DO ENXOFRE	30
3.5	CINÉTICA DE CRESCIMENTO E FORMAÇÃO DE NANOCRISTAIS	30
3.6	SEMICONDUCTORES.....	32
3.7	MASSA EFETIVA.....	33
3.8	ÉXCITONS	35
3.9	RAIO DE BOHR DO ÉXCITON	36
3.10	CONFINAMENTO QUÂNTICO	37
3.11	SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS	41
3.12	ORIGEM DO MAGNETISMO EM SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS	42
3.13	TEORIA DO CAMPO CRISTALINO.....	43
3.14	EFEITO DO CAMPO CRISTALINO EM SIMETRIA TETRAÉDRICA.....	45
3.15	ESPECTROSCOPIA.....	49
3.15.1	Parâmetros de Racah	51
3.15.2	Diagramas Tanabe-Sugano	53
4	MATERIAIS E MÉTODO	55
4.1	COMPOSIÇÃO E DOPANTES DA MATRIZ VÍTREA.....	55
4.2	MÉTODO DE FUSÃO E PREPARAÇÃO DA MATRIZ VÍTREA.....	57
4.3	FUSÃO E PREPARAÇÃO DA MATRIZ VÍTREA DOPADA	58
4.4	TRATAMENTO TÉRMICO	59
4.5	MÉTODO DE POLIMENTO	59
4.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	60
4.6.1	Análise Térmica Diferencial	60
4.6.2	Microscopia de Força Atômica	61

4.6.2.1	Microscopia de Força Magnética	62
4.6.3	Difração de Raios X.....	62
4.6.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão	64
4.6.4.1	Espectroscopia de Energia Dispersiva	64
4.6.5	Espectroscopia de Absorção Óptica UV-VIS-NIR.....	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5.1	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL.....	67
5.1.1	Tratamentos térmicos para o desenvolvimento de nanocristais de $Pb_{1-x}Co_xS$...	68
5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	69
5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO ACOPLADA COM ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA.....	70
5.4	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA/MICROSCOPIA DE FORÇA MAGNÉTICA	74
5.5	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA UV-VIS-NIR	75
6	CONCLUSÕES	79
	REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO

Diante da evolução tecnológica, junto à dependência e à demanda de novos materiais, a Nanociência e a Nanotecnologia têm apresentado elevado incremento no mercado mundial revolucionando, assim, o mercado científico. Atualmente, o estudo da Nanociência tem atraído o interesse de grupos de pesquisas no mundo inteiro devido ao elevado potencial em aplicações nos mais variados setores industriais e ao impacto que seus resultados podem promover ao aperfeiçoamento tecnológico e ao avanço econômico (THE ROYAL..., 2004).

Com o uso de técnicas de nanotecnologia, fabrica materiais mais compactos, utilizando-se menos matérias primas, garantindo maior economia de materiais e de energia. Outro ponto destacável, é a melhoria da qualidade de produtos em que os átomos são colocados de modo preciso, reduzindo, por consequência, muitos problemas relacionados às impurezas e aos defeitos estruturais dos materiais (BHUSHAN, 2004).

Os nanomateriais oportunizam, também, o desenvolvimento de novos tipos de lasers (SAMUEL, 2017; ORTAÇ; ŞİMŞEK; KURŞUNGÖZ, 2012), de catalisadores nanométricos mais diversificados e eficientes, de materiais avançados para próteses e até anticorpos sintéticos capazes de encontrar e destruir vírus ou células cancerígenas, representando uma significativa conquista na atualidade (LU *et al.*, 2015), além do aumento das capacidades de armazenamento de dados digitais (GU; ZHANG; LAMON, 2016; CHANG *et al.*, 2011). O crescimento rápido e a expansão de materiais em escala nanométrica (1×10^{-9} m) têm ocorrido graças à presença de novas ferramentas de pesquisas e de técnicas experimentais, indicando um salto da civilização tecnológica. Áreas distintas da ciência (Física, Química, Engenharias, Nanobiotecnologias, Ciência dos Materiais e outras) utilizam da Nanociência e a Nanotecnologia na produção de novos materiais (KNOSS, 2009).

Devido essa escala, a Nanociência e a Nanotecnologia focam na investigação de novas estruturas e de componentes com exibição de propriedades e fenômenos físicos, químicos e/ou biológicos, novos e modificados, previstos na mecânica quântica (GRANITZER; RUMPF, 2014; SHRIVER; ATKINS, 2008). Isto representa uma contribuição positiva na minimização ou, até mesmo, na resolução de problemas de ordens sociais, econômicas e ambientais, propiciando, dessa forma, uma melhor qualidade de vida.

Um marco importante no desenvolvimento científico dessa área de estudo, considerado como ponto inicial da Nanotecnologia, foi a palestra proferida por Richard Feynman, no encontro da Sociedade Americana de Física (em 1959), na qual apresentou como proposta a

ideia de que os átomos poderiam ser manipulados individualmente (FEYNMAN, 1992). Em 1981, foi criado o Microscópio de Varredura por Tunelamento – ou *Scanning Tunneling Microscope* (STM) –, que passou a permitir a obtenção de imagens de átomos em uma superfície (BINNING *et al.*, 1982). Já em 1989, técnicos da *International Business Machines* (IBM) apresentaram a perspectiva de mover átomos individualmente.

Diante dos eventos apresentados, o domínio científico e tecnológico da escala nanométrica tem alcançado um vertiginoso progresso. As propriedades físicas e químicas dos sistemas nanoestruturados vêm sendo investigadas devido à capacidade dos portadores de carga (elétrons/buraco) sofrerem confinamento quântico, que gera propriedades ópticas, magnéticas e eletrônicas diferentes das encontradas para o material *bulk*. Tais propriedades são parâmetros que apresentam uma relação com o tamanho e com a forma geométrica da nanoestrutura (BURDA *et al.*, 2007; GAPONENKO, 1998).

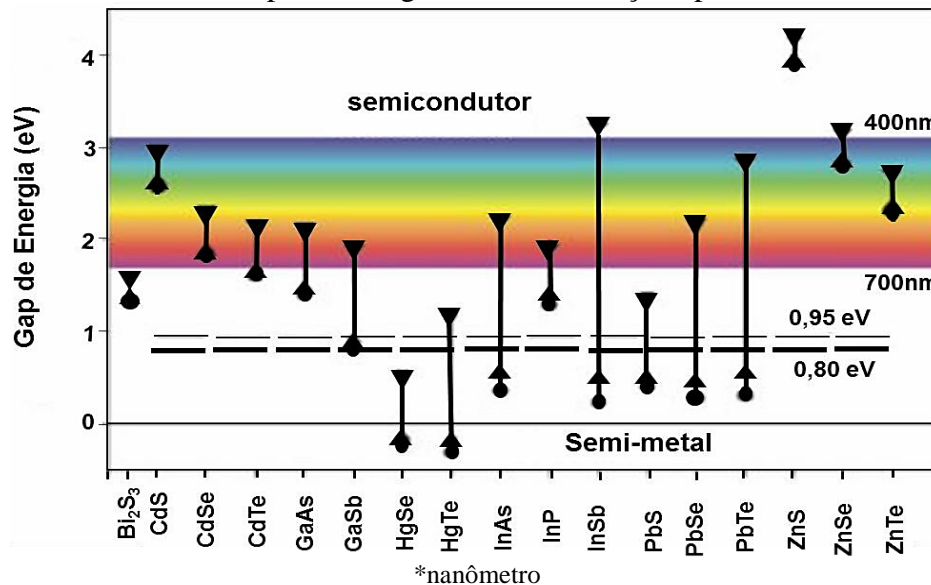
Por definição, os nanocristais (NCs) são cristais em escala nanométrica que apresentam o efeito de confinamento quântico dos portadores de carga em três dimensões espaciais. Esses materiais são conhecidos, também, como pontos quânticos (PQs). As propriedades supramencionadas dependem tanto do tamanho como da forma geométrica dessas nanoestruturas. Da mesma forma, a Nanociência analisa NCs semicondutores magnéticos e semicondutores magnéticos diluídos (SMD). O estudo destas nanoestruturas permite o desenvolvimento de materiais com propriedades específicas como lasers (KLIMOV, 2003) e células solares (BRINGING..., 2014).

Materiais semicondutores cristalinos apresentam bandas de condução (BC) e de valência (BV) que estão separadas por faixas energéticas (*band gap*) de 0,1 a 4,0 eV (elétrons-volt). O *band gap* de alguns semicondutores pode ser direcionado da região do ultravioleta (UV) ao infravermelho (IV), sendo que a região de comunicação óptica no infravermelho próximo (NIR) encontra-se entre 0,80 e 0,95 eV (GUIMARÃES, 2017). O confinamento quântico permite obter a energia do *gap* de uma grande variedade de semicondutores para a região do UV ao IV, conforme o diagrama de energia representado na figura 1 da próxima página.

Os NCs obtidos pela técnica de fusão e dopagem apresentam um custo relativamente baixo de produção e seu desenvolvimento ocorre em uma matriz vítrea hospedeira. Os tratamentos térmicos pós-fusão permitem que os íons precursores se difundam e formem NCs hospedados na matriz. Alguns parâmetros devem ser levados em consideração, tais como o tempo e a temperatura de tratamento térmico que permitem o controle do tamanho dos NCs semicondutores. Como exemplos de materiais obtidos por essa técnica, citam-se os vidros

dopados, que podem ser utilizados na fabricação de dispositivos ópticos, células solares (XIN *et al.*, 2012), *leds* (HANG *et al.*, 2013), lasers (DING *et al.*, 2013), dentre outras aplicações tecnológicas.

Figura 1 – Região de controle do *gap* de energia de vários semicondutores em função do tamanho do nanocrystal. Em ●, tem-se o *gap* do bulk; em ▲, o *gap* dos pontos quânticos, com raio de 10nm*; em ▼, o *gap* dos pontos quânticos, com raio de 3nm. A faixa tracejada corresponde à região de comunicação óptica.



Fonte: Adaptada de Harrison *et al.* (2000, p.299)

Uma técnica que permite o desenvolvimento de NCs SMD é a inserção controlada de íons magnéticos em NCs semicondutores. Esse procedimento, conhecido como dopagem com o uso de metais de transição incorporados em NCs, permite o controle de propriedades elétricas, ópticas e magnéticas (DANTAS *et al.*, 2012; ARCHER; SANTANGELO; GAMELIN, 2007; SILVA *et al.*, 2013).

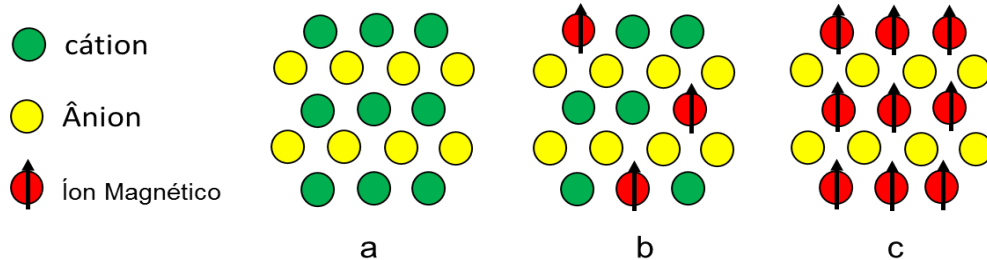
A presença de uma interação de troca entre o subsistema eletrônico e os elétrons provenientes das camadas parcialmente preenchidas *d*- ou *f*- dos íons magnéticos que constituem os SMD é uma propriedade notável desses novos materiais. Tal interação permite o controle das propriedades elétricas e ópticas através de campos magnéticos externos em regimes dificilmente alcançados em outros materiais (ARCHER; SANTANGELO; GAMELIN, 2007). Como exemplos de nanomateriais SMD tem-se: Bi_{2-x}Mn_xTe₃ (SILVA *et al.*, 2015), Bi_{2-x}Mn_xS₃ (SILVA *et al.*, 2014), Pb_{1-x}Mn_xSe (SILVA *et al.*, 2013) e Pb_{1-x}Mn_xS (SILVA *et al.*, 2007).

Outros estudos voltados para aplicações tecnológicas da utilização do *spin* de portadores de cargas, produzindo novas funções em dispositivos “spintrônicos”, podem ser encontrados

em trabalhos de outros pesquisadores (YAO *et al.*, 2014; JAYANTHI *et al.*, 2007; NA *et al.*, 2006; DIETL *et al.*, 2000; WOJNAR *et al.*, 2012).

Na sequência, a figura 2 apresenta exemplos esquemáticos de materiais formados por uma rede periódica com semicondutores magnéticos, SMD e semicondutores não magnéticos. O que define sua classificação é a concentração do dopante presente no sistema. Para obter os SMD, baixas concentrações dos íons dopantes foram incorporadas à matriz vítrea e estudados por Dantas *et al.* (2015) e demais publicações: $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ (SILVA *et al.*, 2015), $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{S}_3$ (SILVA *et al.*, 2014), $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ (SILVA *et al.*, 2013) e $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (SILVA *et al.*, 2007).

Figura 2 – Ilustração de diferentes semicondutores: (a) semicondutor não magnético, (b) semicondutor magnético diluído (c) semicondutor magnético.



Fonte: Adaptada de Ohno (1998, p.951)

Dois parâmetros influenciam a síntese dos NCs semicondutores e dos SMD: o tempo e a temperatura de tratamento térmico, com o propósito de facilitar o crescimento de forma controlada. O processo inicia-se com pesagem, mistura e homogeneização dos elementos que compõem a matriz vítrea, acompanhado dos elementos que formarão os NCs (semicondutores e semicondutores diluídos). A técnica de fusão dissolve os componentes, produzindo o *melt*, que é transferido sobre uma placa metálica para sofrer resfriamento rápido, a fim de dificultar sua cristalização. A partir dessa etapa, espera-se obter uma amostra vítrea dopada com íons precursores. Pelo tratamento térmico, os íons dos materiais semicondutores são difundidos pela matriz vítrea, favorecendo a formação e o crescimento dos NCs (SILVA, 2008).

Este estudo tem como proposta sintetizar NCs de sulfeto de chumbo (PbS) dopados com íons de cobalto (Co^{2+}). O PbS é um semicondutor de vastas aplicações em dispositivos optoeletrônicos, sendo um componente do grupo IV-VI. O íon Co^{2+} atua como centro paramagnético, em que os elétrons do subnível *d* realizam interações de troca com os elétrons dos subníveis *sp* do semicondutor hospedeiro (FURDYNA, 1988). Sendo assim, essa interação de troca *sp-d* passa a ter existência em SMD IV-VI. O trabalho de pesquisa sintetizou NCs de $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$, nos quais as suas propriedades ópticas, elétricas e estruturais são dependentes da concentração *x* de Co^{2+} .

Portanto, esse sistema apresenta uma característica interna de absorção/emissão *d-d* na série espectral visível (VIS) e no NIR, podendo ser utilizado em materiais para uma abrangente gama de aplicações, tendo como exemplos: pigmentos azuis ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Co}^{2+}$) (BURNS, 1993), optoeletrônica e spintrônica ($\text{ZnO}:\text{Co}^{2+}$) (OZGUR *et al.*, 2005; HAN *et al.*, 2010), lasers infravermelhos ($\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$) (QI *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2012) e NCs semicondutores de ($\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$) (LOURENÇO *et al.*, 2015).

A Nanociência e a Nanotecnologia apresentam inúmeras possibilidades de aplicações em dispositivos modernos utilizados na produção de novos materiais. Nesse sentido, a motivação da realização da investigação em tela é verificar a influência das propriedades estruturais, ópticas e elétricas causadas pela presença dos NCs de $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ em uma matriz vítrea hospedeira. A partir do estudo desse material, diversas aplicações na área de tecnologia poderão ser apresentadas. As técnicas de caracterização e de análise utilizadas na pesquisa foram: Análise Térmica Diferencial (DTA), Microscopia de Força Atômica (MFA)/Microscopia de Força Magnética (MFM), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)/Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Espectroscopia de Absorção Óptica UV-VIS-NIR.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Formar e crescer NCs de $Pb_{1-x}Co_xS$, em matrizes vítreas sintetizadas pelo método de fusão, passando por tratamentos térmicos e estudar as propriedades físicas (morfológicas, estruturais, magnéticas e ópticas) desses NCs.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar NCs de $Pb_{1-x}Co_xS$, adotando a matriz vítrea SNABP $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.25B_2O_3.4PbO_2$ (mol%) + 2,0 PbO (% massa em gramas de SNAB) + 2,0 S (% massa em gramas de SNABP) + xCo (% massa em gramas de Pb presente no PbO), com $x = 0,00; 0,10; e 0,16$, para obter NCs de PbS e de $Pb_{1-x}Co_xS$.
- Obter medidas de DTA para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz vítrea SNABP.
- Previamente dopada, realizar tratamentos térmicos na matriz vítrea, em torno da sua T_g , para favorecer a difusão controlada de íons Co^{2+} e consequentemente formar NCs de $Pb_{1-x}Co_xS$.
- Realizar as caracterizações morfológicas dos NCs de $Pb_{1-x}Co_xS$, por MET/MFM.
- Comprovar se houve a formação e estimar o tamanho dos NCs de $Pb_{1-x}Co_xS$, com base nas imagens de MET.
- Quantificar os elementos químicos presentes na amostra, mediante a EDS.
- Verificar a formação da fase magnética em NCs de $Pb_{1-x}Co_xS$, pelas imagens de MFM, para evidenciar a incorporação de íons Co^{2+} em NCs de PbS.
- Caracterizar estruturas por DRX dos NCs de PbS e de $Pb_{1-x}Co_xS$.
- Verificar a estrutura cristalina dos NCs de PbS e de $Pb_{1-x}Co_xS$, a partir de difratogramas de raios X. Nesses NCs, avaliar se a mesma é modificada com a incorporação dos íons Co^{2+} .
- Realizar as caracterizações ópticas dos NCs de PbS e de $Pb_{1-x}Co_xS$, por absorção óptica (AO).
- Obter os espectros AO dos NCs e estudar os efeitos de confinamento quântico e crescimento dos NCs de PbS e de $Pb_{1-x}Co_xS$.

- Compreender as transições eletrônicas de absorção dos íons Co^{2+} , incorporados nos sítios tetraédricos (T_d) do PbS, com auxílio da Teoria do Campo Cristalino (TCC) e com ajuda do diagrama Tanabe-Sugano, nos espectros de AO.

3 REVISÃO DA LITERATURA

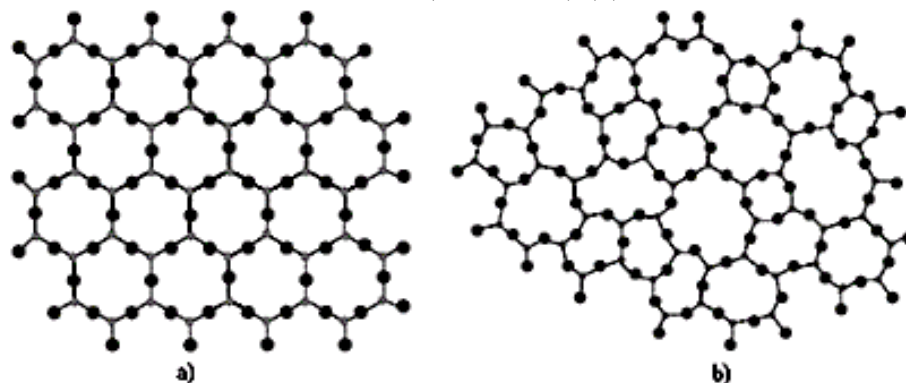
Nesta produção acadêmica, será discorrida, em síntese, uma revisão dos principais fundamentos teóricos aqui tratados, tais como: vidros, estruturas cristalina e de bandas do PbS, cinética de crescimento e formação de NCs, semicondutores, massa efetiva (m^*), éxcitons, raio de Bohr do éxciton (a_{Bexc}), Semicondutores Magnéticos Diluídos e Teoria do Campo Cristalino, efeito do campo cristalino em simetria tetraédrica (TD), espectroscopia, parâmetros de Racah (A, B e C) e diagramas Tanabe-Sugano. Conceitos e modelos teóricos serão analisados, com a intenção de facilitar o entendimento das técnicas de obtenção, análise e avaliação dos resultados obtidos na síntese de NCs de PbS, dopados com Co^{2+} , objetivando a produção de NCs semicondutores diluídos que apresentem PQs e propriedades magnéticas.

3.1 VIDROS

Uma infinidade de materiais inorgânicos encontra-se na forma sólida, podendo ser classificados como cristais ou amorfos (também conhecidos como não cristalinos), os quais apresentam diferenças significativas na organização e na estruturação atômica, acarretando características, propriedades químicas e físicas singulares.

Os cristais são caracterizados por apresentar uma regularidade nos átomos que formam a sua estrutura tridimensional, exibindo baixa concentração de impurezas e pouca irregularidade estrutural. Os amorfos (ou não cristalinos) ostentam completa desordem estrutural e ausência de periodicidade a longo alcance (KITTEL, 2006). Com o auxílio da técnica de DRX, é possível verificar os contrastes estruturais desses materiais. A figura 3 representa as distinções no arranjo bidimensional de materiais cristalinos e amorfos.

Figura 3 – Representações bidimensionais para um arranjo cristalino (a) e um arranjo não cristalino (ou amorfo) (b).

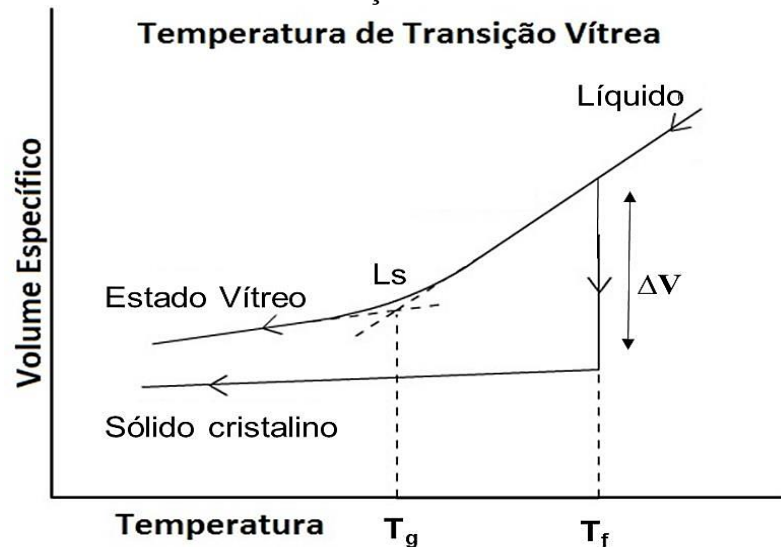


Fonte: Adaptada de Zachariasen (1932, p.3845 e 3846)

A ausência de fases cristalinas e a facilidade de passar progressiva e reversivelmente para o estado fluído, com a elevação da temperatura, são características marcantes de vidros (NASCIMENTO, 2000). Existem diversos conceitos científicos correlacionados para vidros, sendo um deles, considerados como materiais sólidos formados pelo resfriamento de um líquido sem a cristalização (ZARZYCKI, 1991). Ambas definições apresentam suas limitações.

O resfriamento rápido do material fundido é importante para evitar a cristalização e a nucleação do sistema. Com a redução da temperatura, a mobilidade de movimentação dos átomos diminui, dificultando a organização estrutural a longo alcance. A adoção desse procedimento garante a modificação das propriedades físicas e estruturais, obtendo-se uma redução do volume específico (v) desse amorfo. Essa modificação acontece em uma temperatura na T_g . O resfriamento lento leva à cristalização em temperaturas acima da temperatura de fusão (T_f); já o resfriamento rápido mantém as características de um sólido não cristalino de alta viscosidade em temperaturas menores que T_g (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001). A figura 4 ilustra o efeito da variação de temperatura sobre o v do material.

Figura 4 – Variação do volume específico com a variação de temperatura e temperatura de transição vítrea.



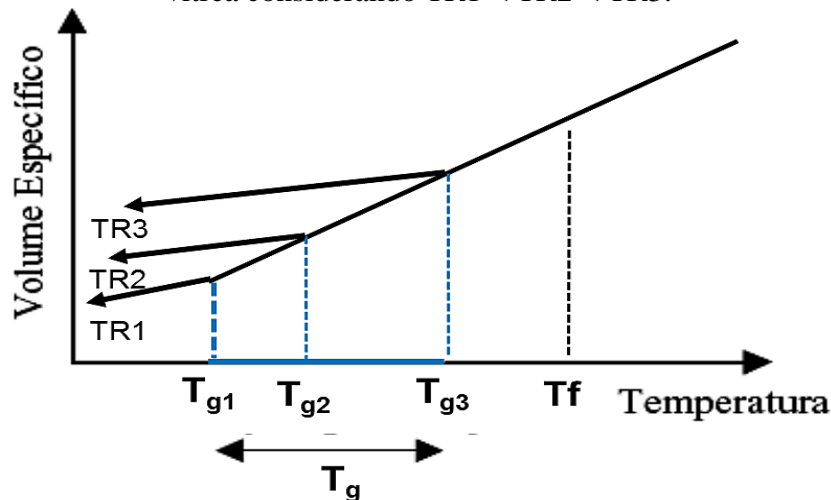
Fonte: Adaptada de Zarzycki (1991, p.11)

Nos líquidos obtidos em temperaturas elevadas, há uma descontinuidade de volume específico (Δv), quando submetidos a abaixamento de temperatura. Ao atingir a T_f , duas situações podem surgir. A primeira, seria a redução de volume e cristalização do material em um estágio denominado transição líquido/cristal: fenômeno ocorrido quando a taxa de resfriamento (TR) é lenta. A segunda ocorrência, seria a ausência de cristalização, em que o líquido atinge um estado super-resfriado. No caso, o material ignora a existência do ponto de

solidificação e com a redução da temperatura acontece a contração do líquido super-resfriado (L_S) e sua solidificação. Nessa etapa, dá-se um decréscimo do coeficiente angular, aproximando-se ou igualando-se ao do sólido cristalino (SILVA, 2012).

A menor temperatura que permite a movimentação molecular é a T_g , um parâmetro essencial na caracterização de vidros. Em pressões constantes, ela pode ser melhor representada como um intervalo de transição vítrea, que apresenta limites inferior e superior bem definidos. A TR é que direciona a T_g : resfriamento rápido, a T_g direciona para maiores temperaturas; resfriamento mais lento, a T_g dirige para temperaturas menores (SILVA, 2012). Pela figura 5, tem-se a ilustração do intervalo de transição vítrea e seus limites bem definidos.

Figura 5 – Taxa de resfriamento e sua influência sobre o intervalo de temperatura de transição vítrea considerando $TR1 < TR2 < TR3$.



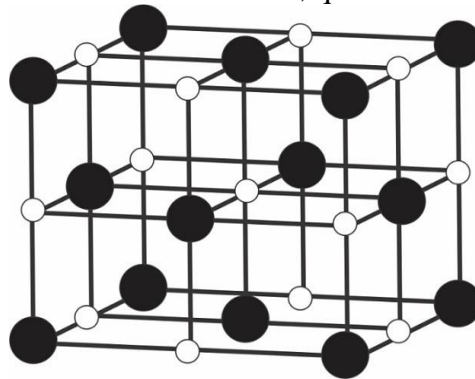
Fonte: Adaptada de Zarzycki (1991, p.12)

O controle da temperatura é um parâmetro determinante na produção de vidros. Quando a TR é baixa, as características de um amorfo são perdidas pelo sistema. Isto caracteriza uma desvitrificação, que consiste em uma cristalização do material, situação indesejada quando se intenta produzir um amorfo (ARAÚJO, 1997).

3.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO PbS

A ordenação interna regular e padrão dos átomos, em forma geométrica, constitui a estrutura cristalina. Este arranjo interno é uma característica do estado sólido. O PbS é um composto químico conhecido como sal de chumbo, sendo um material semiconductor do grupo IV-VI. Sua estrutura cristalina é semelhante ao cloreto de sódio (NaCl), ou seja, cúbica de face centrada CFC, conforme representa a figura 6.

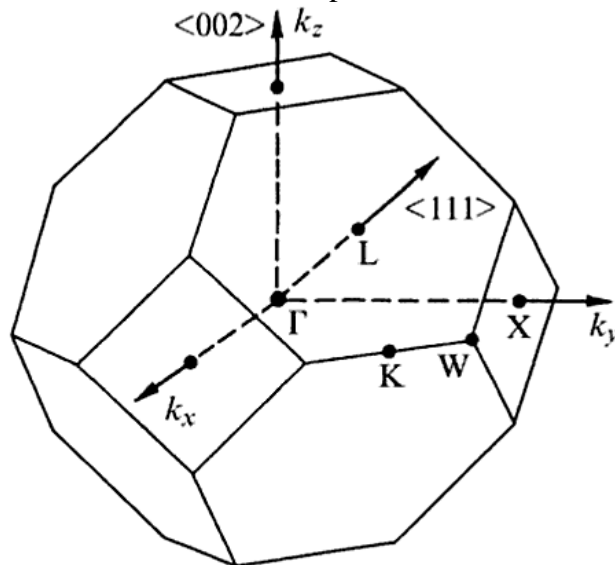
Figura 6 – Estrutura cristalina do cloreto de sódio, que é característica dos sais de chumbo.



Fonte: Adaptada de Ashcroft e Mermim (1976, p.80)

O PbS apresenta *band gap* na localização L da primeira zona de Brillouin, ponto central da face hexagonal na direção $\langle 111 \rangle$. Os pontos de simetria são referenciados a um sistema cartesiano k_x , k_y e k_z , com a origem no centro da rede recíproca da primeira zona de Brillouin, em conformidade com a figura 7.

Figura 7 – Primeira zona de Brillouin para a rede cúbica de face centrada.



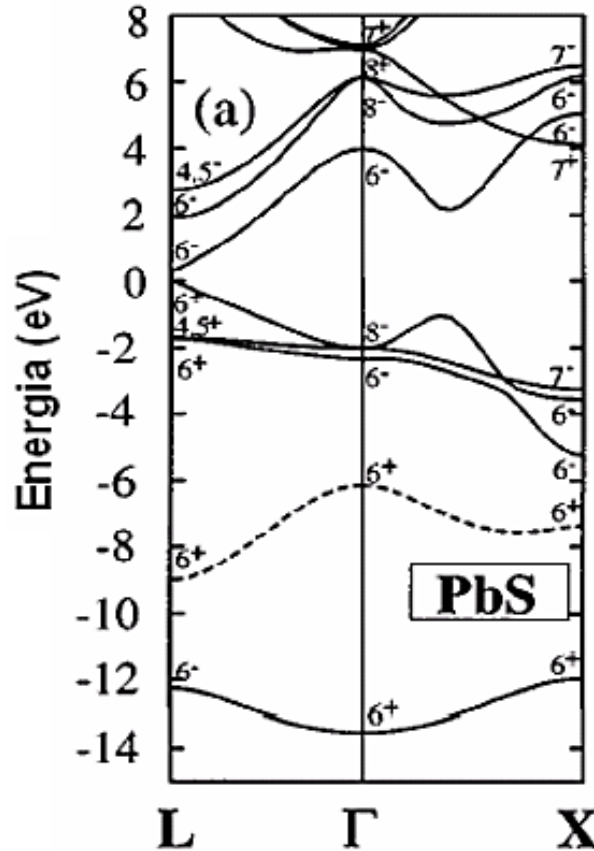
Fonte: Mizutani (2001, p.112)

3.3 ESTRUTURA DE BANDAS DO PbS

A estrutura de bandas eletrônicas fornece informações importantes utilizadas na caracterização e no desenvolvimento de novos dispositivos. Os materiais possuem uma BV e uma BC para os elétrons. Essa diferença de energia entre essas bandas recebe a denominação de região da banda proibida (*gap* de energia). O estudo das propriedades dos semicondutores é de extrema importância para a compreensão das energias do fundo da BC e do topo da BV. A

seguir, a figura 8 mostra os cálculos de estruturas de bandas dos sais de PbS (WEI; ZUNGER, 1996).

Figura 8 – Estrutura eletrônica calculada utilizando-se o método LAPW* para compostos PbS. O ponto Γ corresponde ao ponto $(0,0,0)2\pi/a$ e o ponto L a $(1,1,1)\pi/a$, sendo a o parâmetro de rede da estrutura cúbica de face centrada do PbS.



*LAPW: Linearized Augmented Plane Wave
Fonte: Adaptada de Wei e Zunger (1996, p.666)

O sal de chumbo (PbS) apresenta os estados de máximo da BV correspondente ao nível L^{6+} e o mínimo da BC ao nível L^{6-} dos *gaps* do ponto L da zona de Brillouin. A temperatura influencia no *gap* de energia de semicondutores de sais de chumbo, como expõe a tabela 1.

Tabela 1 – Valores da energia de *gap* do semicondutor PbS em diferentes valores de temperatura.

T (K)	E _G (eV)
12	0,286
77	0,307 ± 0,003
300	0,41; 0,42
373	0,44

Fonte: Adaptada de Dalven (1973, p.200)

3.4 DISTRIBUIÇÕES ELETRÔNICAS DO COBALTO E DO ENXOFRE

Para o composto formado por ligações entre o cobalto (Co) e o enxofre (S), os dois elétrons do orbital $4d$ do Co preenchem o orbital $3p$ do S, a última banda fica completa. A BV origina-se dos orbitais p e a BC origina dos orbitais d . A tabela 2 apresenta as distribuições eletrônicas do Co e S.

Tabela 2 – Distribuições eletrônicas do Co e do S.

Camada	Co	S
1	$1s^2$	$1s^2$
2	$2s^2 2p^6$	$2s^2 2p^6$
3	$3s^2 3p^6 3d^7$	$3s^2 3p^4$
4	$4s^2$	-

Fonte: Elaborada pelo autor (2018)

3.5 CINÉTICA DE CRESCIMENTO E FORMAÇÃO DE NANOCRISTAIS

Neste trabalho, foram sintetizadas amostras de materiais amorfos contendo NCs de PbS dopados com íons Co^{2+} . Torna-se pertinente citar alguns conceitos para o entendimento do processo cinético e da formação dos NCs em estruturas vítreas. As soluções são definidas como misturas homogêneas, constituídas por solutos e solventes, podendo-se encontrar nos três estados físicos da matéria. São classificadas como saturada, insaturada ou supersaturada, de acordo com a concentração do soluto (ATKINS; PAULA, 2008). A precipitação de soluções supersaturada de dopante por difusão em matrizes vítreas influencia na cinética de crescimento dos monocristais dopados com semicondutores (KELLERMANN, 2003).

A nucleação – formação de uma nova fase dentro de uma fase já existente – pode ocorrer em temperaturas facilitadoras da mobilidade dos íons dentro de um arranjo cristalino. Temperatura, pressão constante e força motriz são variáveis que interferem no crescimento do monocristal dentro da matriz vítrea. Como certifica a equação 1, essa força motriz é denominada de energia livre de Gibbs (G) entre as duas fases presentes no sistema:

$$\Delta G = G_{LS} + G_{NC} \quad (1)$$

onde:

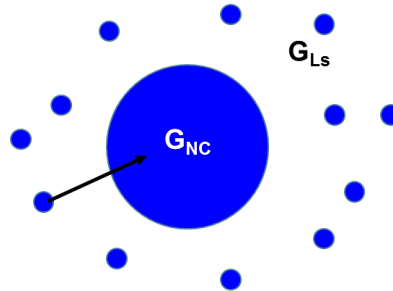
ΔG = variação da energia livre de Gibbs

G_{LS} = energia livre por átomo dos átomos dispersos

G_{NC} = energia livre por átomo do nanocristal

O tamanho do embrião (nanocristal de origem), a área de interface do embrião e a matriz influenciam no ΔG . Na figura 9, observa-se a representação dos átomos dispersos e dos átomos em um nanocristal.

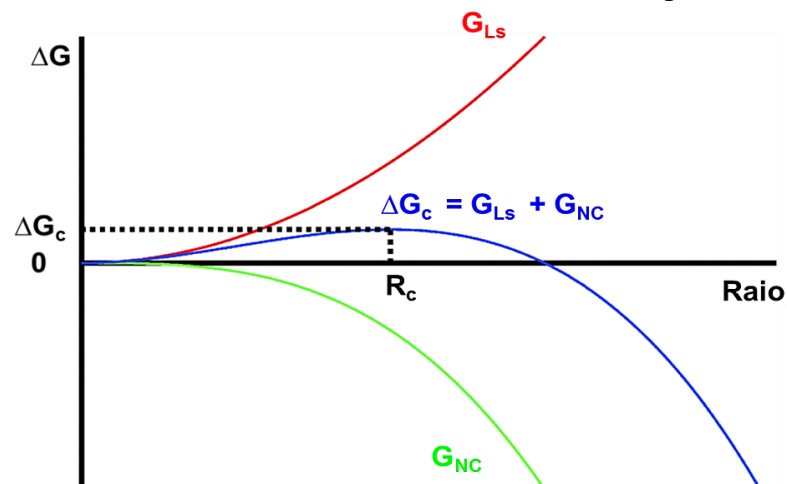
Figura 9 – Esquema ilustrativo de uma matriz e átomos dispersos.



Fonte: Guimarães (2017, p.13), adaptada de Faria (2000, p.16)

Dentro da fase cristalina, o tamanho que limita o crescimento do material é definido como raio crítico (R_c). Em situação de equilíbrio instável, também chamada de embrião, as partículas de diferentes raios podem apresentar o seguinte comportamento: a raios menores que o R_c , elas são redissolvidas no sistema; já embriões que apresentam raio maior que o R_c , eles apresentam estabilidade para desenvolver-se no sistema e formar os NCs na parte interna da matriz vítrea (GUTZOW; SCHMELZER, 2013). Nota-se, pela figura 10, a evolução da G na formação de um precipitado de raio R .

Figura 10 – Variação da energia livre para a formação de um núcleo de raio R . As curvas mostram diferentes valores do tamanho do raio das partículas.



Fonte: Guimarães (2017, p.14), adaptada de Gebauer *et al.* (2014, p.2350)

A cinética de crescimento dos NCs pode ocorrer a partir de duas etapas distintas: a) nucleação por crescimento normal dos embriões (NCs) que atingem o R_C e b) os embriões menores que o R_C são redissolvidos e dispersos na matriz vítrea. Já no processo de crescimento por coalescência (crescimento competitivo), há uma competição no sistema: os cristais maiores crescem a partir dos menores. No processo de crescimento real, em termos práticos, esses dois estágios ocorrem simultaneamente (ZARZYCKI, 1991).

3.6 SEMICONDUTORES

Primordiais no desenvolvimento da eletrônica moderna, os semicondutores são materiais muito presentes na vida contemporânea. Eles são empregados na construção de transistores, diodos, células fotovoltaicas, detectores etc. (MENDES JÚNIOR, 2004; ROMANO, 2007). Materiais com condutividade mais alta que os isolantes e mais baixa que os metais em temperatura ambiente são denominados de semicondutores (GRAHN, 1999). A diferença estrutural do nível de energia eletrônico é uma propriedade que permite classificar os materiais como: condutores, semicondutores e isolantes (SHALÍMOVA, 1975).

A temperatura em que o material se encontra é uma condição importante a ser observada, uma vez que, metais e semimetais apresentam condutibilidade em baixas temperaturas, ao passo que semicondutores se tornam isolantes em temperaturas muito baixas (GRAHN, 1999). Assim, metais e semicondutores são diferenciados pela dependência da condutividade com a temperatura. A lacuna *gap* entre estados ocupados e impurezas constitui um parâmetro importante na classificação desses materiais.

A equação 2 é utilizada para determinar a condutividade típica de um material e a posterior tabela 3 classifica os materiais de acordo com a sua condutividade.

$$\sigma = \frac{l}{rA_S} \quad (2)$$

onde:

σ = condutividade típica

r = resistência

A_S = área da secção transversal

l = comprimento do condutor

Tabela 3 – Condutividades típicas de metais, semimetais, semicondutores e isolantes em temperatura ambiente.

Tipo de Sólido	σ (cm⁻¹)	Exemplo
Metal	$10^5 - 10^{10}$	Au, Cu, Pb, Ag
Semimetal	$10^2 - 10^5$	Grafite (C), HgTe
Semicondutor	$10^{-9} - 10^2$	Si, Ge, GaAs, InSb, ZnSe
Isolante	$< 10^{-9}$	Quartzo (SiO ₂), CaF ₂

Fonte: Adaptada de Grahn (1999, p.2)

Para os metais, a sobreposição dessas bandas permite a existência de uma concentração elevada de elétrons em movimento, caracterizando-os como condutores de corrente elétrica. Esse afastamento entre a BV e a BC é mais acentuado para os isolantes. Verifica-se, pela tabela 4, a classificação dos sólidos de acordo com a energia do *gap*, junto à densidade de estado (ρ), em temperatura ambiente.

Tabela 4 – Classificação dos sólidos de acordo com sua energia de *gap* e densidade de estado em temperatura ambiente.

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

Fonte: Adaptada de Grahn (1999, p.3)

3.7 MASSA EFETIVA

O átomo é a menor partícula que forma a matéria, sendo constituído por prótons, nêutrons e elétrons. Elétrons são partículas de carga negativa e têm a facilidade de percorrer entre os cátions da estrutura cristalina, fazendo interações coulombianas. A interação íons e elétrons são denominadas de potencial cristalino. Se nos sistemas existisse um único íon, essa interação seria dada pela lei de Coulomb, proporcional ao produto das cargas e inversamente proporcional ao quadrado da distância. O sistema cristalino é um arranjo regular de íons, onde a periodicidade reflete-se no potencial cristalino, tornando-o uma função periódica da posição dos íons (OLIVEIRA, 2000).

Devido à presença de um campo elétrico, o elétron é acelerado em meio a esse potencial. Nessa situação, a massa do elétron (m) torna-se igual à sua m^* . A partir dessas informações, considera-se a carga deslocando dentro do cristal, o que deriva uma expressão para a massa,

denominada de m^* . Assim, a m^* de uma partícula na rede cristalina pode ser descrita consoante à equação 3 (KITTEL, 2006):

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} \quad (3)$$

onde:

m^* = massa efetiva

d^2E = derivada de 2ª ordem da energia em relação ao vetor de onda

E = energia do elétron livre

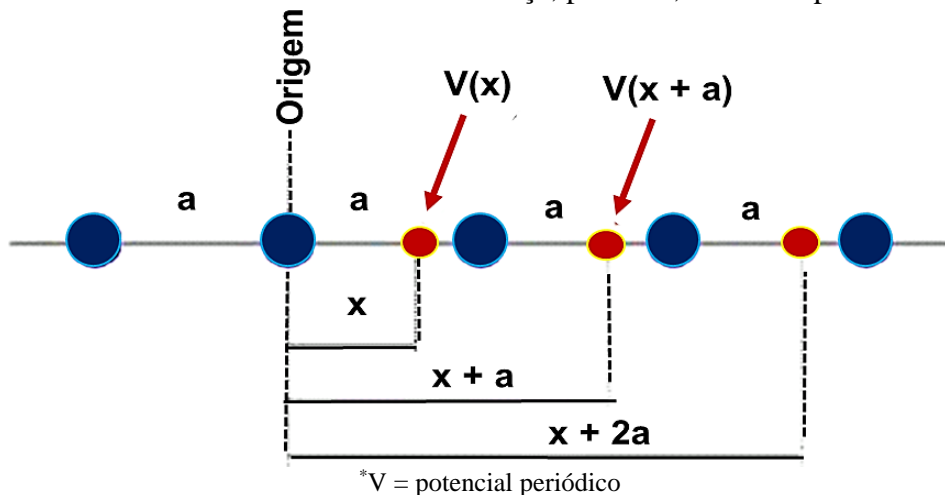
\hbar = constante reduzida de Planck ($h/2\pi$), em que h = constante de Planck = $4,14 \times 10^{-15}$ eV.s

dk^2 = derivada de 2ª ordem do vetor de onda

k = vetor de onda (medido a partir do limite da zona de Brillouin)

De forma simplificada, a m^* pode ser definida como massa efetiva do elétron (m_e^*) ou massa efetiva do buraco (m_b^*) e as interações entre o elétron e os íons da rede. A figura 11 mostra a posição dos íons e a sua periodicidade como influência no potencial cristalino.

Figura 11 – Potencial periódico em uma dimensão*. Ao se dirigir da posição x para $x + a$, um elétron identificará a mesma vizinhança, portanto, o mesmo potencial.



Fonte: Adaptada de Ashcroft e Mermim (2011); Kittel (2006) e Oliveira (2000)

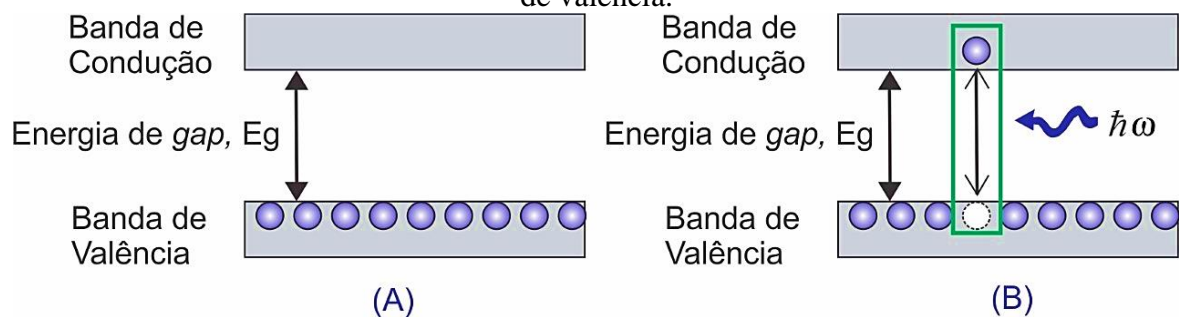
Em uma rede cristalina unidimensional, ao longo do eixo x , com os íons separados por uma distância a , considerando que o elétron desloque da posição x para a posição $x + a$, o potencial cristalino que o elétron “sente” em x será idêntico ao que ele “sentirá” em $x + a$, devido à sua periodicidade (OLIVEIRA, 2000; ASHCROFT; MERMIM, 2011; KITTEL, 2006). A m^* é a verdadeira massa de um objeto (ou seja, sua massa real) levando-se em

consideração a interação desse objeto com o meio em que está inserido. Para o sistema estudado, as interações entre as cargas positivas do metal Co^{2+} com os elétrons do sistema contribuem na formação da m^* , sendo esta, uma característica específica de cada banda de energia (KITTEL, 2006).

3.8 ÉXCITONS

A excitação de um determinado material por uma fonte de luz, seja ela igual ou superior à energia do *gap*, faz com que o elétron migra da BV para a BC. Como apresentado na figura 12, o local que o elétron ocupava é denominado de buraco (b). Devido à interação Colombiana entre cargas de sinais opostos elétron e próton, estes mantêm atraídos. Ademais, pode haver atrações eletrostáticas entre o b e o elétron, mantendo-se ligado. Elétron ligado ao b denomina-se éxciton, que modifica os espectros de AO em temperaturas baixas, formando uma estrutura para energias abaixo do *gap* do material, onde se imaginava não haver absorção (KITTEL, 2006).

Figura 12 – Representação da formação de um éxciton, *band gap*, banda de condução e banda de valência.



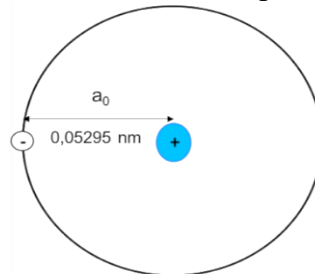
Fonte: Adaptada de Kittel (1978, p.330)

Os éxcitons são eletricamente neutros, contudo, são capazes de movimentar-se dentro de um cristal, transportando energia. De acordo com Kittel (2006), o éxciton pode ocorrer de duas formas distintas, dependendo das características e das propriedades do material: a) éxciton Frenkel: ocorre para semicondutores que evidenciam constante dielétrica pequena e interação forte entre o par elétron-buraco. Propaga-se no cristal como se fosse uma onda. b) éxciton Matt-Wannier: ocorre em semicondutores que denotam constante dielétrica grande. Para esse caso, a interação elétron-buraco é fraca.

3.9 RAIOS DE BOHR DO ÉXCITON

O modelo do físico dinamarquês Niels Bohr para o átomo de hidrogênio descreve o elétron em movimento no espaço livre a uma distância a_0 do núcleo, denominada de raio de Bohr do átomo de hidrogênio, como indica a figura 13.

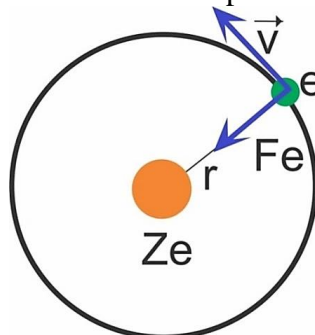
Figura 13 – Ilustração do modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio.



Fonte: Adaptada de Atkins e Jones (2012, p.24)

Nos postulados apresentados por Bohr e pela segunda lei de Newton, o elétron movimenta em órbitas circulares e estacionárias na qual o momento angular orbital é dado por $L = n \hbar$ ao redor do núcleo, conforme a figura 14. Esse princípio também pode ser aplicado para o éxciton, já que ele se assemelha a um átomo de hidrogênio. O a_{Bexc} pode ser definido como a distância média entre os portadores de carga quando eles movimentam na estrutura cristalina (PRIERO, 1998).

Figura 14 – Movimento circular descrito pelo elétron ao redor do núcleo.



Fonte: Adaptada de Atkins e Jones (2012, p.24)

A segunda lei de Newton diz que, sob a ação de uma força resultante, o corpo terá uma aceleração que possui mesma direção e o mesmo sentido dessa força. Considerando que as órbitas são estacionárias e a aceleração é nula, então a somatória das forças é nula (PRIERO, 1998).

O raio de Bohr resultante para os éxcitons em semicondutores é bem maior do que o de um átomo de hidrogênio – já que as massas efetivas dos portadores são menores que a de um elétron em repouso – e a constante dielétrica relativa (ϵ_{∞}) do meio onde se encontra o elétron e o buraco serem apreciavelmente maior que 1 para um semicondutor (MENDES JÚNIOR, 2004). Um material para ser classificado como nanocristal com PQs precisa apresentar uma relação entre o seu raio e o a_{Bexc} do material no tamanho *bulk*, a qual é dada pela equação 4:

$$a_{Bexc} = a_0 m e \epsilon_{\infty} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*} \right] \quad (4)$$

onde:

a_{Bexc} = raio de Bohr do éxciton

a_0 = raio de Bohr do átomo de hidrogênio

m = massa do elétron

e = carga do elétron

ϵ_{∞} = constante dielétrica relativa

m_e^* = massa efetiva do elétron

m_b^* = massa efetiva do buraco

A tabela 5 apresenta o raio de Bohr de alguns materiais.

Tabela 5 – Raios de Bohr dos éxcitons de alguns semicondutores.

Material	a_{Bexc} (nm)
CdSe	6
PbS	20
Bi ₂ S ₃	24
InSb	54

Fonte: Adaptada de Wise (2000, p.774)

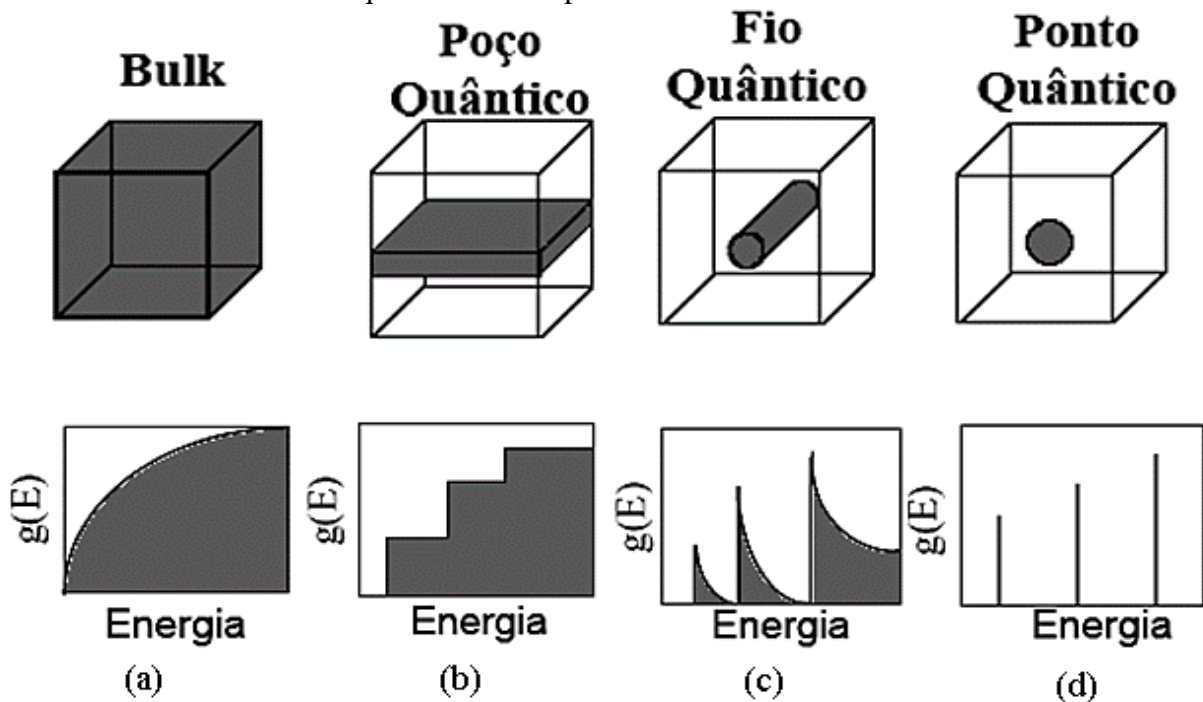
3.10 CONFINAMENTO QUÂNTICO

O confinamento quântico modifica significativamente as propriedades ópticas dos materiais, pois os conduz a formar uma estrutura eletrônica que consiste em estados discretos, fazendo-os semelhantes aos estados eletrônicos de átomos e moléculas, diferente dos “quase-contínuos” de energia presentes em semicondutores com propriedades de *bulk*. Materiais

confinados adquirem movimento limitado ao interior de uma região reduzida. Isto produz um aumento da energia cinética, fazendo com que os estados de energia sofram deslocamentos entre si, o que determina o deslocamento do *gap* de absorção para o azul (*blueshift*) (energias maiores). Em materiais menores, o afastamento entre os níveis de energia é maior, tornando-os discretos (MENDES JÚNIOR, 2004).

Quando as dimensões de um sistema são comparáveis ao comprimento de onda de Broglie (λ_B) de matéria (dualidade onda-partícula), o movimento de portadores torna-se quantizado, implicando em mudanças no espectro energético e nas propriedades dinâmicas de elétrons e de buracos no sistema. A quantização de energia é causada pelo confinamento quântico dessa redução da estrutura cristalina para uma escala nanométrica em uma das direções (x, y ou z), sendo contida por um segundo material que age como uma barreira de potencial. Em tal direção, a mobilidade dos portadores torna-se limitada, quantizando a energia em vários tipos de densidade de estado para elétrons e buraco. Essa alteração produz características importantes no crescimento tecnológico de semicondutores (CHIQUITO, 2001). Os diagramas da figura 15 revelam as diferentes possibilidades de “discretização”, de acordo com os vários tipos de confinamentos.

Figura 15 – Representação dos tipos de densidades de estados que portadores podem apresentar, quando o confinamento passa do contínuo (*bulk*) – em que os estados de Bloch são quase-livres –, até um ponto quântico – onde são completamente localizados –, identicamente ao que ocorre com portadores em um átomo.

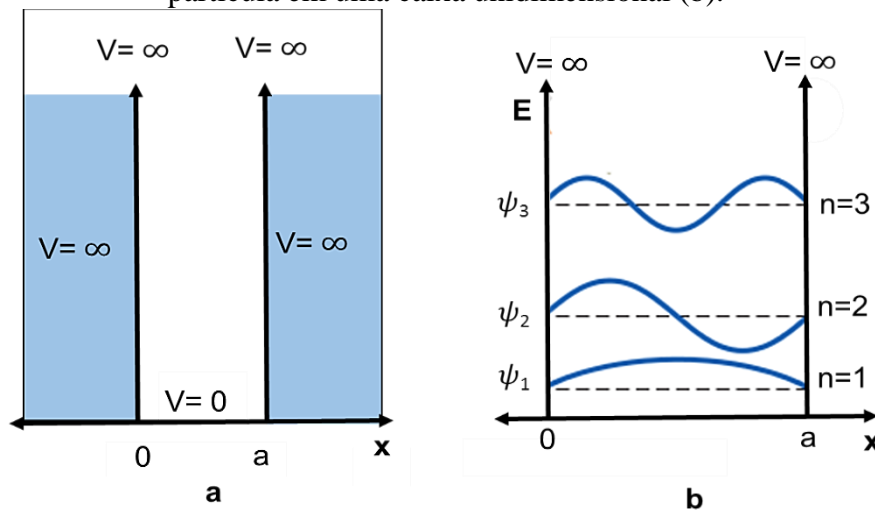


Fonte: Adaptada de Chiquito (2001, p.160)

A correlação do confinamento quântico com o tamanho pode ser comprovada utilizando-se um sistema bastante simples: o poço de potencial unidimensional. Considere o movimento de uma partícula em uma região, entre $x = 0$ e $x = a$, semelhante a uma molécula em uma caixa ou um elétron em um metal. Caso a energia do elétron seja pequena, se comparada à altura da barreira de potencial, permitirá que o elétron desenvolva um movimento livre no metal, mas não poderá escapar-se do mesmo.

Essa circunstância física poderá ser representada por um poço de potencial retangular de altura infinita (como exposto na figura 16), de forma que $V(x) = 0$, para $0 < x < a$. A partícula move-se livremente nessa região, fora da qual a energia potencial torna-se infinita. Devido às funções de onda serem nulas nessas regiões, seja qual for o valor da energia E , a partícula não poderá posicionar-se à esquerda de $x = 0$ e à direita de $x = a$ (SILVA, 2015).

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



Fonte: Silva (2015, p.11), adaptada de Griffiths (2004)

Para o poço de potencial infinito, a equação de Schrödinger mostra a dependência da energia com a largura do poço (na análise do ponto quântico de potencial infinito), obtendo a diferença de energia (ΔE) entre dois estados consecutivos, ou seja, n e $n + 1$, em concordância com a equação 5 (GRIFFITHS, 2004).

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \quad (5)$$

onde:

ΔE = diferença de energia

E = Energia do elétron livre

n = nível de energia

\hbar = constante reduzida de Planck

m = massa do elétron

a = largura da caixa unidimensional na direção x

No entanto, é possível observar um aumento do confinamento à medida em que a largura do poço diminui e a diferença entre os níveis de energia aumenta, dificultando a transição de um nível para outro (GRIFFITHS, 2004). Quando $a_s \ll R \approx a_{Bexc}$, um sistema pode ser considerado um ponto quântico de nanocristal esférico de raio R , em que a_s é o parâmetro de rede do semiconductor (SILVA, 2015).

Os diversos materiais apresentam m^* característica e um raio de Bohr. A partir de um determinado raio médio maior que a_{Bexc} , os níveis de energia, estando cada vez mais próximos uns dos outros, geram bandas em NCs com propriedades de *bulk*. Nos PQs, os níveis de energia são “discretizados”. A equação 6 descreve a energia de confinamento quântico (E_{conf}) para os portadores de carga (elétron, buraco ou éxcitons) (SMART; MOORE, 2005):

$$E_{conf} = E_{Gbulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu_{eb} R_{NC}^2} \quad (6)$$

onde:

E_{conf} = energia de confinamento quântico

E_{Gbulk} = energia de gap do sólido *bulk*,

\hbar = constante reduzida de Planck

μ_{eb} = massa efetiva reduzida de elétrons e buracos

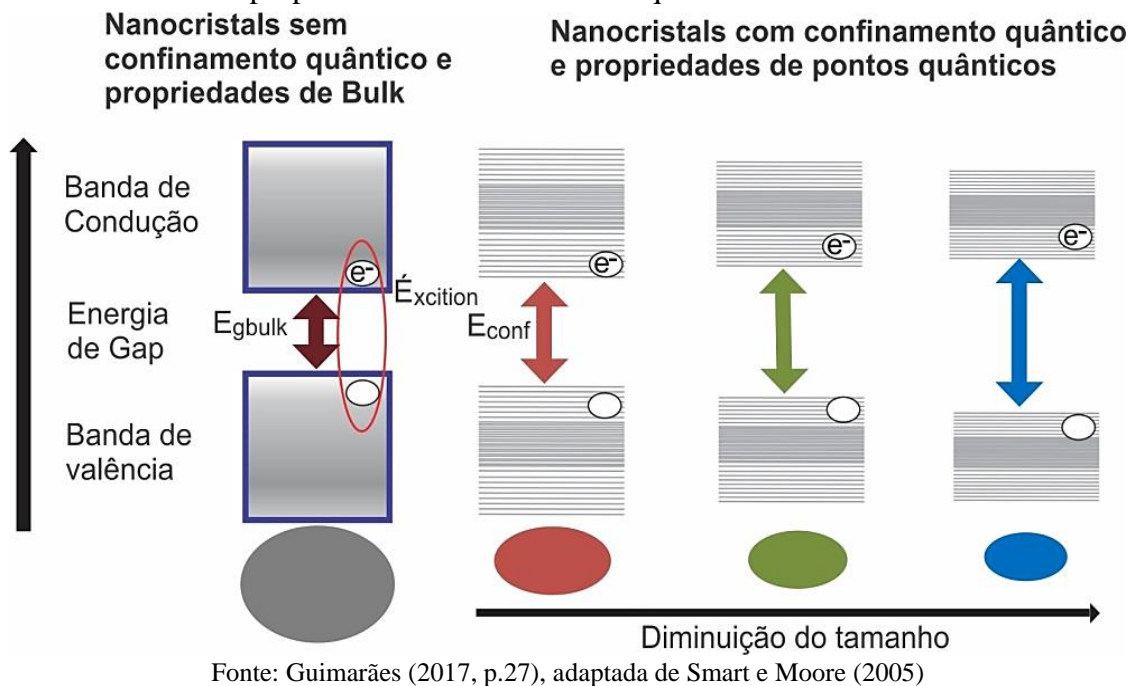
R_{NC} = raio do nanocristal

A figura 17 ilustra um esquema de representação de NCs que apresentam propriedades de confinamento quântico (os PQs) e de *bulk*, bem como, a variação da energia do éxciton com o tamanho do nanocristal. Efros e Efros (1982) desenvolveram o primeiro modelo de confinamento quântico tridimensional empregando um modelo de bandas parabólicas com massas m_e e m_b (correspondentes ao elétron e ao buraco, em respectivo), de simetria esférica, para um ponto quântico de raio R , aplicando a aproximação denominada função envelope. Para

esse modelo, há três tipos de confinamento quântico que comparam o a_{Bexc} do material semiconductor *bulk* com o tamanho do ponto quântico:

- se $R \ll a_{Bexc}$, tem-se um regime de confinamento forte;
- se $R \approx a_{Bexc}$, tem-se um regime de confinamento intermediário e
- se $R \gg a_{Bexc}$, obtém-se o regime de confinamento fraco (YOFFE, 1993).

Figura 17 – Variação da energia do éxciton, em função do tamanho, para nanocristais com propriedades de confinamento quântico e de *bulk*.



3.11 SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS

Os semicondutores dopados com átomos doadores de elétrons (a exemplo do Co^{2+}) ficam carregados de carga negativa com excesso de elétrons livres no cristal, melhorando, assim, a condutividade. Reafirmando, uma classe de materiais formados por uma pequena concentração de cátions estruturais substituídos por íons de metais de transição recebe a denominação de semicondutores magnéticos diluídos (SMD). Citam-se como amostras de SMD: $Bi_{2-x}Co_xS_3$ (GUIMARÃES, 2017), $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (DANTAS *et al.*, 2015), $Bi_{2-x}Mn_xTe_3$ (SILVA *et al.*, 2015), $Bi_{2-x}Mn_xS_3$ (SILVA *et al.*, 2014), $Pb_{1-x}Mn_xSe$ (SILVA *et al.*, 2013) e $Pb_{1-x}Mn_xS$ (SILVA *et al.*, 2007). Nestas fórmulas, x informa a fração de cátions magnéticos.

A possibilidade de uma interação de troca entre o subsistema eletrônico hospedeiro e os elétrons dos níveis d ou f – parcialmente preenchidos, de origem do átomo magnético –

introduzidos na estrutura é uma característica marcante desses novos materiais, que permite o controle das propriedades ópticas e magnéticas (ARCHER; SANTANGELO; GAMELIN, 2007).

3.12 ORIGEM DO MAGNETISMO EM SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS

O momento magnético intrínseco é um parâmetro importante de semicondutores, sendo conseguido pela adição de íons com características magnéticas na rede cristalina semicondutora. Os SMD apresentam quatro propriedades determinantes para a sua compreensão:

- a. interação de troca $sp-d$, que envolve os elétrons dos orbitais d de um metal de transição (MT) e os elétrons dos orbitais sp da BC, ou os buracos dos orbitais sp da BV do semicondutor;
- b. interação de troca MT-MT, ou de elétrons nos orbitais $d-d$, que ocorre entre os íons vizinhos mais próximos do MT;
- c. configuração do íon MT introduzido nos SMD (a exemplo da configuração eletrônica do Co para o SMD: $\text{Ar } 4s^2 3d^7 \rightarrow \text{Co}$ e $\text{Ar } 3d^7 \rightarrow \text{Co}^{2+}$) e
- d. concentrações dos íons magnéticos, que influenciam diretamente as temperaturas de Curie e os parâmetros da rede cristalina dos SMD, o que intervém justamente em seu comportamento magnético (SOUTO, 2006).

A incorporação dos íons magnéticos Co^{2+} na estrutura cristalina dos semicondutores IV-VI (como o PbS), promove a interação entre os elétrons d dos íons magnéticos e os estados s ou p da BC ou da BV, conhecida como interação de troca $sp-d$.

O Hamiltoniano para um éxciton em um semicondutor dopado (SMD), influenciado pela ação de um campo magnético externo, é dado pela equação 7 (BEAULAC *et al.*, 2008; SOUTO, 2006):

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int} + \mathcal{H}_{sp-d} + \mathcal{H}_{d-d} \quad (7)$$

onde:

\mathcal{H}_0 = energias cinéticas e potencial do éxciton em um cristal perfeito

\mathcal{H}_{int} = interação intrínseca do éxciton com o campo magnético externo

$\mathcal{H}_{\text{sp-d}}$ = interações de troca (*sp-d*) magnética entre elétrons e buracos e os dopantes magnéticos

$\mathcal{H}_{\text{d-d}}$ = interação entre os íons MT vizinhos que interagem através da chamada interação de dupla troca *d-d*

3.13 TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

Na organização da tabela periódica, os elementos classificados como pertencentes ao conjunto *d* (dos grupos 3 ao 12) possuem configuração eletrônica fundamental com camadas $(n-1)d$. Neste caso, *n* é o número quântico principal, portanto, igual a 4, para metais ou elementos de transição do grupo do Co. Nos MT, os átomos (íons) que possuem um subnível *d* incompleto ou, até mesmo, o subnível *d* completo (grupos 11 e 12), são os aqueles capazes de formar cátions (HENDERSON; BARTRAM, 2000).

O arranjo e o tipo de íon que forma um cristal iônico conferem propriedades particulares ao material. Em sistemas formados por metais de transição que formam cátions de cargas positivas, eles arranjam-se na parte central, diretamente ligados aos ânions de cargas negativas. Desse modo, o íon central recebe a denominação de dopante ou impureza. O comportamento dos íons em materiais pode ser avaliado a partir da TCC, que considera os ligantes como possuidores de cargas pontuais geradoras de um potencial eletrostático, sentido pelo íon dopante. O campo cristalino é o potencial eletrostático, sendo o responsável pelo desdobramento dos níveis de energia do íon livre quando inseridos em uma rede cristalina. Nota-se que a intensidade do campo cristalino depende do tipo de íon ligante e das distâncias entre o íon dopante (MARFUNIN, 1979).

Os íons com camada incompleta (particularmente, as subcamadas *d* e *f*), destacando-se os metais de transição e as terras-raras, apresentam desdobramento em seus níveis de energia. De forma simplificada, a TCC é aquela que descreve o comportamento dos íons de metais de transição e das terras-raras em cristais e moléculas em geral. Uma propriedade que pode ser interpretada a partir dos campos cristalinos é o espectro de absorção de um complexo de um elétron (MARFUNIN, 1979).

Para os MT, a repulsão entre os elétrons nos orbitais *s* é menor que nos orbitais *d*, propriedade que faz com que cada elemento nessa configuração tenha maior energia que os orbitais *s* na determinação seguinte, ou seja, os orbitais *3d* terão energia maior que os *4s*. Grande parte dos MT exhibe carga variável, adquirindo estados de oxidação distintos, dos quais formam compostos de coordenação com diferentes índices de coordenação, sendo frequente, os

complexos originados estamparem cores e paramagnetismo.

Na tabela 6, encontram-se as configurações eletrônicas de alguns dos MT e seus diferentes estados de oxidação, com suas correspondentes cores geradas em vidros silicatos.

Tabela 6 – Configuração eletrônica de alguns metais de transição e seus distintos estados de oxidação, com suas correspondentes cores geradas em vidros silicatos.

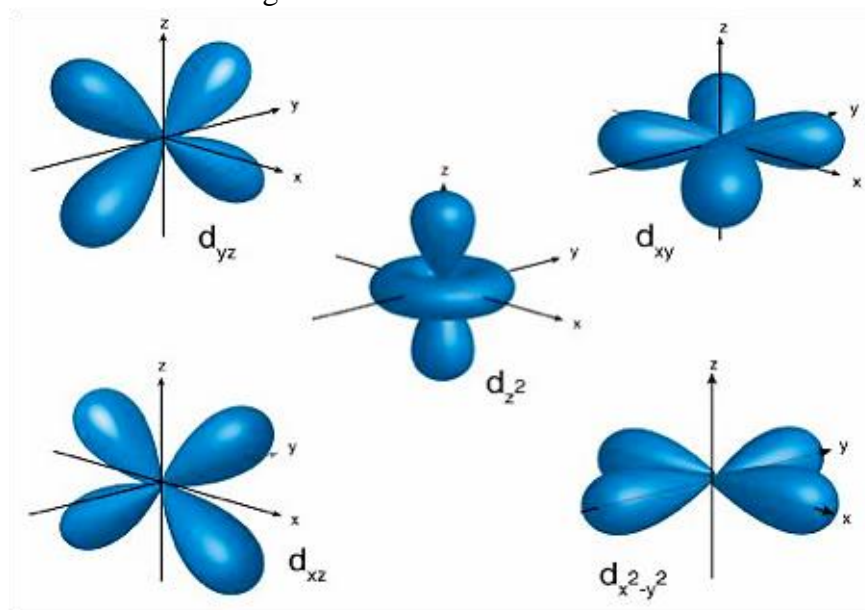
Configuração	Íon (cor)
d^2	V^{3+} (amarelo-verde)
d^3	Cr^{3+} (verde)
d^4	Cr^{2+} (azul claro), Mn^{3+} (roxo)
d^5	Mn^{2+} (luz amarela), Fe^{3+} (amarelo claro)
d^6	Fe^{2+} (azul-verde), Co^{3+} (amarelo claro)
d^7	Co^{2+} (azul)
d^8	Ni^{2+} (marrom-roxo)
d^9	Cu^{2+} (azul-verde)
d^{10}	Cu^+ (incolor)

Fonte: Varshneya (1994)

Uma abordagem na formação de compostos de coordenação é explicada pela TCC e descortina os efeitos causados pelos ligantes sobre os orbitais d do átomo central. Estes efeitos são importantes para o entendimento as propriedades espectroscópicas, magnéticas e termoquímicas de compostos com configuração eletrônica d^n ($n = 1, 2, \dots, 10$). A partir da teoria, enfatiza-se que a natureza da interação metal-ligante seja exclusivamente eletrostática (HOUSECROFT, 2013).

Para a mecânica quântica, os orbitais d podem existir em cinco classes, sendo elas: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , como registrados na figura 18. Eles são os estados estacionários da função de onda de um elétron, dados pela equação de Schrödinger, isto é, a função de onda do elétron (ORCHIN *et al.*, 2005). Esses orbitais d são designados pelo número quântico orbital ($l = 2$ e com $ml = +2, +1, 0, -1$ e -2) e são degenerados, ou seja, manifestam a mesma energia. Tal assertiva é válida para átomos ou íons isolados, entretanto, no caso de coordenarem com os ligantes, as energias dos referidos orbitais diferenciam-se. Para compostos formados nessas combinações, originam-se os campos cristalinos, que são determinados a partir da diferença de energia dos orbitais d (SILVA, 2015).

Os números de coordenação (NC) mais importantes e responsáveis pela maioria absoluta dos compostos de coordenação são 4 e 6. NC = 4 correspondem à geometria tetraédrica e quadrática plana e, NC = 6, correspondem à geometria octaédrica, um parâmetro importante na TCC (FARIAS, 2009; HOUSECROFT, 2013).

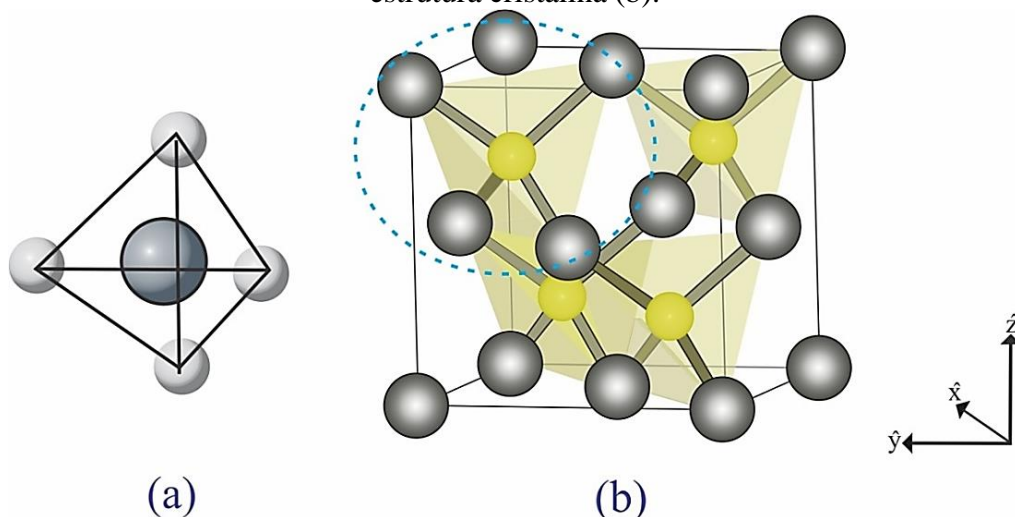
Figura 18 – Orbitais atômicos d .

Fonte: TFCChem (2015)

3.14 EFEITO DO CAMPO CRISTALINO EM SIMETRIA TETRAÉDRICA

Nos compostos que apresentam TD, as disposições dos quatro ligantes estão localizadas de forma simétrica. A figura 19 apresenta a estrutura de um composto com geometria de coordenação tetraédrica, ao lado de um exemplo de estrutura cristalina.

Figura 19 – Representações da geometria de coordenação tetraédrica (a) e a correspondente estrutura cristalina (b).

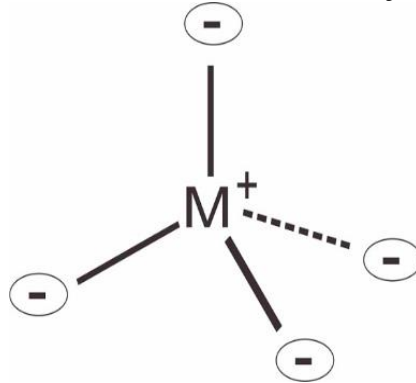


Fonte: Quimitube (2012)

Outra forma de representar a estrutura tetraédrica encontra-se na figura 20. Os ligantes posicionam-se ao redor de um cátion central, dando origem a um campo cristalino constituído

de cargas de magnitude-Ze, posicionadas nos vértices de um tetraédrico.

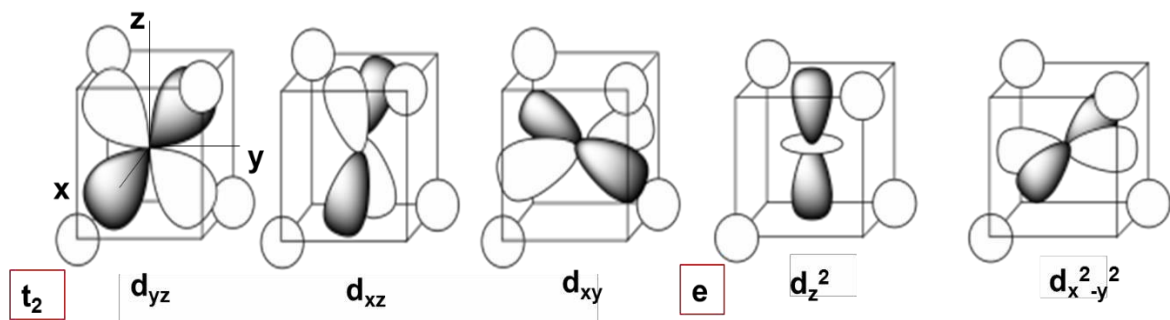
Figura 20 – Coordenação dos cátions dos metais de transição de coordenação tetraédrica.



Fonte: Guimarães (2017, p.35), adaptada de Chang (2010)

Na coordenação TD, os quatro ligantes do composto estão dispostos simetricamente em uma interação mais forte em torno do átomo central, entre os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} . Por sua vez, a interação dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} é mais fraca. A orientação dos cinco orbitais d , em relação aos ligantes de um complexo coordenado TD, encontra-se simbolizada na figura 21. Nela, os orbitais e ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}) e t_2 (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) são degenerados e formam dois conjuntos, dos quais o par de orbitais degenerados de geometria e , que aponta menos diretamente para os ligantes, encontra-se em energia mais baixa que o trio t_2 (GUIMARÃES, 2017).

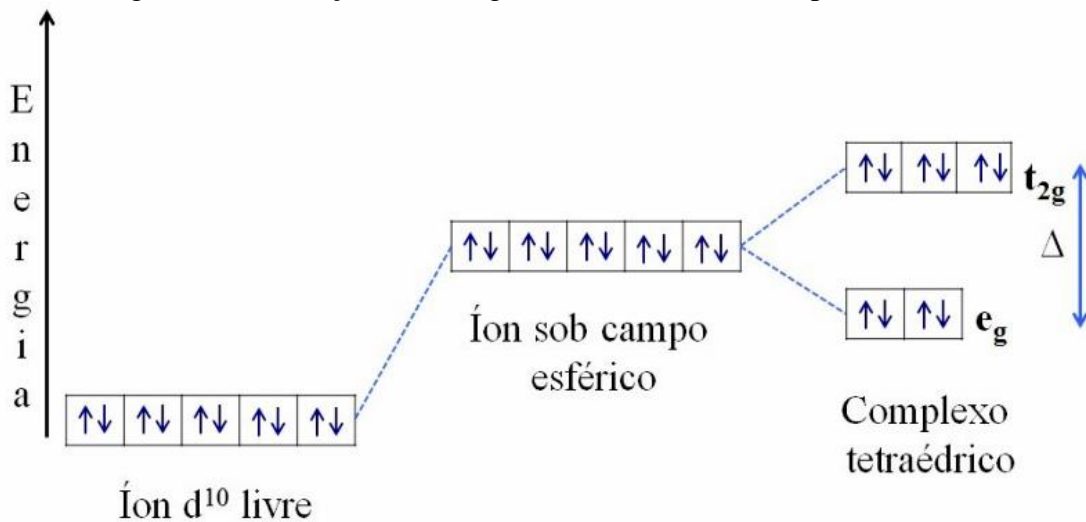
Figura 21 – Orientação dos cinco orbitais d em relação aos ligantes de um complexo tetraédrico, onde os orbitais e e t_2 são degenerados.



Fonte: Guimarães (2017, p.36), adaptada de Shriver e Atkins (2008)

Nos compostos com coordenação tetraédrica, os orbitais d desdobram-se conforme o diagrama encenado na figura 22. A diferença de energia entre os orbitais degenerados em t_2 e e é denominada desdobramento do campo cristalino (Δ ou $10Dq$). O nível de energia confere o ambiente de simetria esférica e a carga negativa dos ligantes é distribuída uniformemente, o que determina o baricentro dos conjuntos dos níveis de energia (CHANG, 2010).

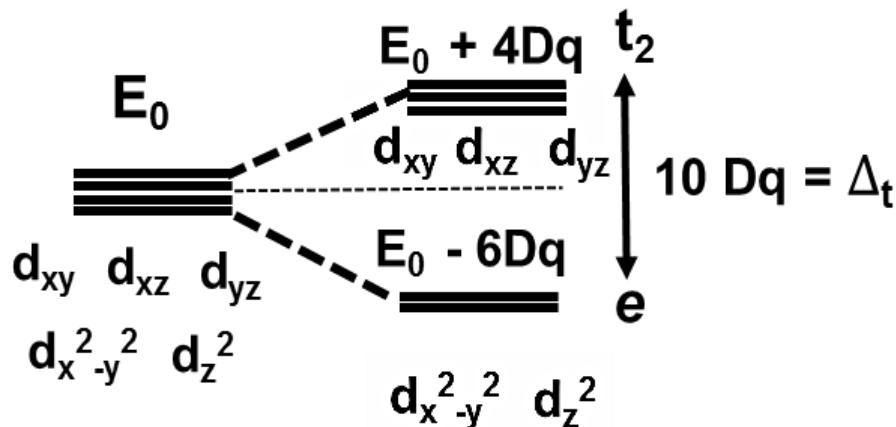
Figura 22 – Variações de energia em orbitais d em campo tetraédrico.



Fonte: Silva (2015, p.34), adaptada de Farias (2009)

Outra forma de representação do desdobramento dos orbitais d de TD é representada na figura 23:

Figura 23 – Desdobramento dos níveis de energia do íon livre na presença de campo cristalino: simetria tetraédrica.



Fonte: Guimarães (2017, p.37), adaptada de Chang (2010)

Pela coordenação TD, há quatro ligantes interagindo com elétrons de três dos orbitais d (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}), de forma que o valor de Δ seja elevado em razão de dois fatores: os ligantes ficarem mais próximos dos orbitais d e a presença de mais ligantes interagindo diretamente com menos orbitais do átomo central (SILVA, 2015).

A energia de estabilização do campo cristalino (EECC) é aquela resultante de uma configuração em relação ao baricentro. Nesse sentido, a tabela 7 elenca os valores de EECC para a configuração tetraédrica. No presente trabalho de pesquisa, tal configuração tem maior enfoque por ser a organização preferencial adotada para o Co em estruturas químicas. Em

princípio, a EECC é apenas uma pequena fração da interação total entre o átomo metálico e os ligantes (SHRIVER; ATKINS, 2008). Observa-se que um composto procura arranjar-se de forma que sua estrutura apresente a menor energia.

Tabela 7 – Energias de estabilização do campo cristalino.

d^n	Exemplo	Tetraedro	
		N	EECC
d^1	Ti ³⁺	1	0,6 Δ
d^2	V ³⁺	2	1,2 Δ
d^3	Cr ²⁺ , Mn ³⁺	3	0,8 Δ
d^4	Cr ²⁺ , Mn ³⁺	4	0,4 Δ
d^5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	5	0,0 Δ
d^6	Fe ²⁺ , Co ³⁺	4	0,6 Δ
d^7	Co ²⁺	3	1,2 Δ
d^8	Ni ²⁺	2	0,8 Δ
d^9	Cu ²⁺	1	0,4 Δ
d^{10}	Cu ⁺ , Zn ²⁺	0	0,0 Δ

Fonte: Adaptada de Guimarães (2017, p.38)

Os parâmetros Δ e energia de emparelhamento dos elétrons (P) são influenciados para um complexo em seu estado fundamental. Como exemplar de uma espécie com $3d^n$ (com n de 4 até 7), tem-se o Co²⁺, utilizado como dopante neste estudo. A tabela 8 descreve as energias de emparelhamento para alguns íons metálicos $3d$.

Tabela 8 – Energias de emparelhamento para alguns íons metálicos $3d$.

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

Fonte: Guimarães (2017, p.39), adaptada de Wulfsberg (2000)

Nas espécies $3d^n$ (com n de 4 a 7), podem surgir compostos com *spin* alto ou *spin* baixo,

para os casos de campo fraco ou campo forte, respectivamente. Metais das séries $4d$ e $5d$, geralmente, apresentam spin baixo. Quando o $\Delta < P$, há uma situação de campo fraco (complexo de *spin* alto), onde os elétrons ocuparão os orbitais de energia superior; se $\Delta > P$, ocorre uma situação de campo forte (*spin* baixo) e os elétrons ocuparão os orbitais de energia inferior (SHRIVER; ATKINS, 2008; WULFSBERG, 2000).

O aumento da carga iônica do metal faz com que uma carga positiva maior atraia os ligantes aniônicos de carga negativa mais fortemente, dessa forma, intensificando a interação eletrostática entre os elétrons dos ligantes e os elétrons nos orbitais d . Ao passar de um período para outro, em um mesmo grupo da tabela periódica (como exemplo, $3d < 4d < 5d$), ocorre um aumento da magnitude de Δ . O resultado dessa tendência é que os compostos de coordenação dos metais do segundo e terceiro períodos da tabela periódica apresentem a capacidade de formar complexos de *spin* baixo em relação àqueles da primeira série de transição. A magnitude de Δ depende do número de ligantes e do seu arranjo em torno da espécie central, de tal forma que, quanto maior o número de ligantes do sistema, mais forte será o campo (SHRIVER; ATKINS, 2008).

Outro fator que influencia o grau de desdobramento dos orbitais d são os ligantes do átomo metal. A seguir, são apresentados alguns ligantes, de acordo com os valores de Δ na série espectroquímica proposta pelo professor Ryutaro Tsuchida: $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N^{3-}$, $F^- < \text{ureia}, OH^- < O^{2-} < H_2O < NCS^- \ll py, NH_3 < en < bipy, phen < NO_2 < CH_3^-, C_6H_5^- < CN^- < CO$. De forma simplificada, pode-se enumerar alguns fatores que afetam a magnitude de $10Dq$ correspondente ao estado de oxidação do íon metálico, tais como: natureza do íon metálico, número e geometria dos ligantes e natureza dos ligantes (SHRIVER; ATKINS, 2008; WULFSBERG, 2000).

3.15 ESPECTROSCOPIA

A radiação absorvida, refletida, emitida ou espalhada por um determinado material é estudado por espectroscopia, uma técnica bastante completa para a obtenção de informações sobre as propriedades dos átomos em uma estrutura química. Os tipos de radiação e de material sugestionam as análises espectroscópicas. A espectroscopia, juntamente à TCC, é amplamente empregada na determinação do tipo de geometria (octaédrica ou tetraédrica) do material (SHARPE, 1996). A saber, o espectro eletromagnético está dividido em sete regiões (em ordem crescente de energia): ondas de rádio, microondas, IV, VIS, UV, raios X e raios gama.

A frequência e a intensidade do feixe incidente sobre um determinado material

permitem obter informações sobre centros emissores e absorvedores de uma determinada estrutura. Observando a tabela 9, veem-se as faixas espectrais correspondentes às diversas cores do espectro VIS.

Tabela 9 – Faixas em energia e comprimentos de onda aproximados do espectro visível.

Cor	Comprimento de onda (nm)	E _G (eV)
Violeta	390-455	3,18-2,73
Azul	455-492	2,73-2,52
Verde	492-577	2,52-2,15
Amarelo	577-597	2,15-2,08
Laranja	597-622	2,08-1,99
Vermelho	622-780	1,99-1,59

Fonte: Adaptada de Crouch, Holler e Skoog (2009)

As transições eletrônicas na absorção das radiações UV, VIS e IV podem ser obtidas a partir do Δ . Para determiná-lo, a partir dos espectros de absorção eletrônica para elementos que possuem mais de um elétron no subnível d , deve-se seguir os seguintes procedimentos: verificar os espectros dos átomos livres; considerar as repulsões intereletrônicas e os estados de energia que os átomos adotam em um campo cristalino; por fim, representar essas energias em um diagrama (SHRIVER; ATKINS, 2008).

O número de estados energéticos possíveis para um composto de coordenação – o átomo central (ou íon metálico) –, que comporta elétrons no subnível d (como o Co), pode ser determinado pela relação fatorial equivalente à equação 8 (NOVATSKI, 2006).

$$N = \frac{10!}{n!(10 - n)!} \quad (8)$$

O acoplamento dos elétrons origina distintos estados energéticos para o sistema, cujos níveis são distribuídos em grupos que apresentam energias próximas, denominados de multipletos. Os elétrons seguem o princípio de exclusão de Pauli, qualificado de microestado. Os estados fundamentais dos íons livres d^1 , d^2 , d^3 , d^4 , d^5 serão 2D , 3F , 4F , 5D , 6S etc., lembrando que o momento angular total (L) pode assumir os valores 0, 1, 2 e 3, em correspondência a s , p , d e f . Esses termos espectrais estão relacionados com a configuração eletrônica d , que especifica o estado de energia do íon magnético antes da ação do campo cristalino. Sendo assim, a tabela 10 mostra as configurações eletrônicas para o orbital d e seus respectivos termos espectrais (FARIAS, 2009).

Tabela 10 – Termos espectrais para as configurações eletrônicas d^n em ordem crescente de energia.

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

Fonte: House (2008, p.646)

Os elétrons expostos da camada d têm influência do campo elétrico dos elétrons vizinhos levando a um Δ (KITTEL, 2006). Os termos espectrais desdobram-se e mantêm a multiplicidade de *spin*, como listado na tabela 11.

Tabela 11 – Desdobramento dos termos espectrais de íons livres sob a ação de um campo.

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

Fonte: Adaptada House (2008, p.646)

Relacionadas à probabilidade de vir a acontecer, as regras de transições eletrônicas podem ocorrer de duas formas distintas: transição proibida e transição permitida. Vale ressaltar que as transições de mesma paridade são proibidas.

3.15.1 Parâmetros de Racah

Os termos de configuração possuem energias distintas devido ao acoplamento *spin-órbita* que produz repulsões, gerando três combinações simbolizadas por A, B e C, intituladas parâmetros de Racah. Conceitua-se o parâmetro A como média de repulsão elétron-elétron total), ao passo que os parâmetros B e C como energias de repulsão dos elétrons individuais. Os termos de estados espectroscópicos de íons livres dos parâmetros de Racah são vistos na tabela 12. Os valores de B e C podem ser determinados a partir de medidas ópticas; já o valor de A não contribui para a separação de termos de energia, sendo, assim, desconsiderado.

A partir da tabela 11 (com os conceitos já apresentados), pode-se inferir que as transições permitidas acontecem apenas em estados com a mesma multiplicidade. Para elétrons do subnível d , os valores de B e C estão em torno de 4,0 a 4,5. O valor de B deve ser determinado na análise de espectros e o de C verifica-se em estados que desvem diferentes multiplicidades de *spin* (BALLHAUSEN, 1979; SHRIVER; ATKINS, 2008; HOUSE, 2008).

Tabela 12 – Energias de estados espectroscópicos para íons dispersos em matrizes vítreas em termos dos parâmetros de Racah.

d^2, d^8		d^3, d^7		d^5	
1S	$22B + 7C$	2H	$9B + 3C$	4F	$22B + 7C$
1G	$12B + 2C$	2P	$9B + 3C$	4D	$17B + 5C$
3P	$15B$	4P	$15B$	4P	$7B + 7C$
1D	$5B + 2C$	2G	$4B + 3C$	4G	$10B + 5C$
3F	0	4F	0	6S	0

Fonte: House (2008, p.653)

O parâmetro B nos íons dispersos é sempre maior do que nos íons em cristais. No íon livre, ele retrata a intensidade de repulsão elétron-elétron; já no cristal, equivale à medida de covalência entre os ligantes e os íons metálicos. No caso de íons metálicos inseridos em cristais, o valor de B mostra-se reduzido em relação ao íon livre. Sendo assim, a razão C/B é aproximadamente constante (MILLER; DRILLON 2002). Valores experimentais do parâmetro B para alguns elementos na forma de íons dispersos na primeira série de transição são catalogados na tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros de Racah B para íons dispersos na matriz vítrea $3d$.

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

Fonte: Miller e Drillon (2002, p.384)

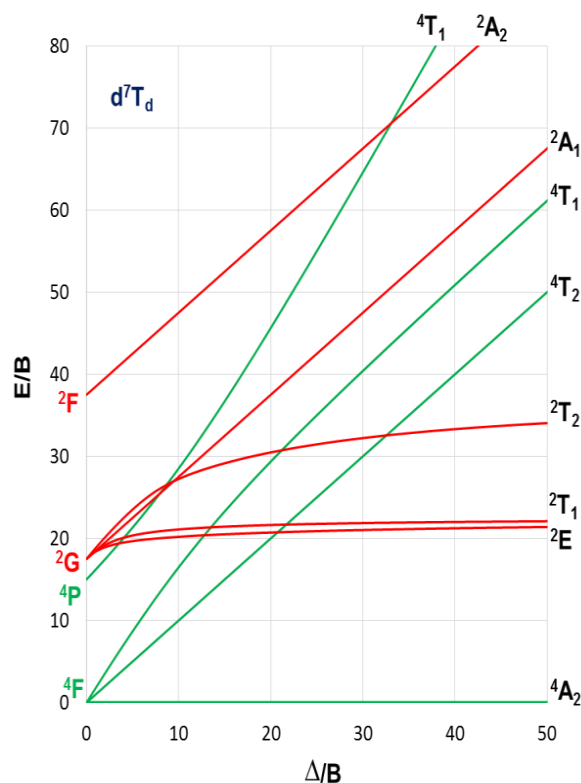
Outro parâmetro importante na avaliação dos diferentes estados eletrônicos é a magnitude do Δ também representada por Dq , já que os estados energéticos sofrem mudança de energia mediante a intensidade do campo aplicado. Quando o valor Δ é pequeno ocorre um

campo fraco, pouco desdobramento do campo. Para valor Δ maiores ocorre campo forte um grande desdobramento dos elétrons. A partir dos parâmetros discutidos para elementos de configuração d^n e com auxílio dos diagramas Tanabe-Sugano é possível determinar os valores de energia para um determinado sistema. Para aumentar o campo sem causar problemas de continuidade da passagem do campo fraco para campo forte utiliza-se o diagrama Tanabe-Sugano (HORMANN; SHAW, 1987).

3.15.2 Diagramas Tanabe-Sugano

Os diagramas Tanabe-Sugano são instrumentos que correlacionam e descrevem as energias dos espectros eletrônicos em função do campo cristalino. Apresentam níveis de energia baseados nas energias espectrais e na intensidade do campo cristalino com as variáveis E/B e Δ/B (sendo E , a energia da transição). Os diagramas têm grande aplicação na química de coordenação para estudar as transições $d-d$ dos elétrons do orbital d do íon magnético (SHRIVER; ATKINS, 2008). A figura 24 apresenta os compostos com coordenação d^7 da geometria tetraédrica do Co, o material utilizado no estudo em tela.

Figura 24 – Diagrama de níveis de energia Tanabe-Sugano para a configuração eletrônica d^7 em geometria tetraédrica. No eixo horizontal, encontram-se os termos de Δ/B ; no eixo vertical, os termos de E/B .



Fonte: Guimarães (2017, p.49), adaptada de Shriver e Atkins (2008)

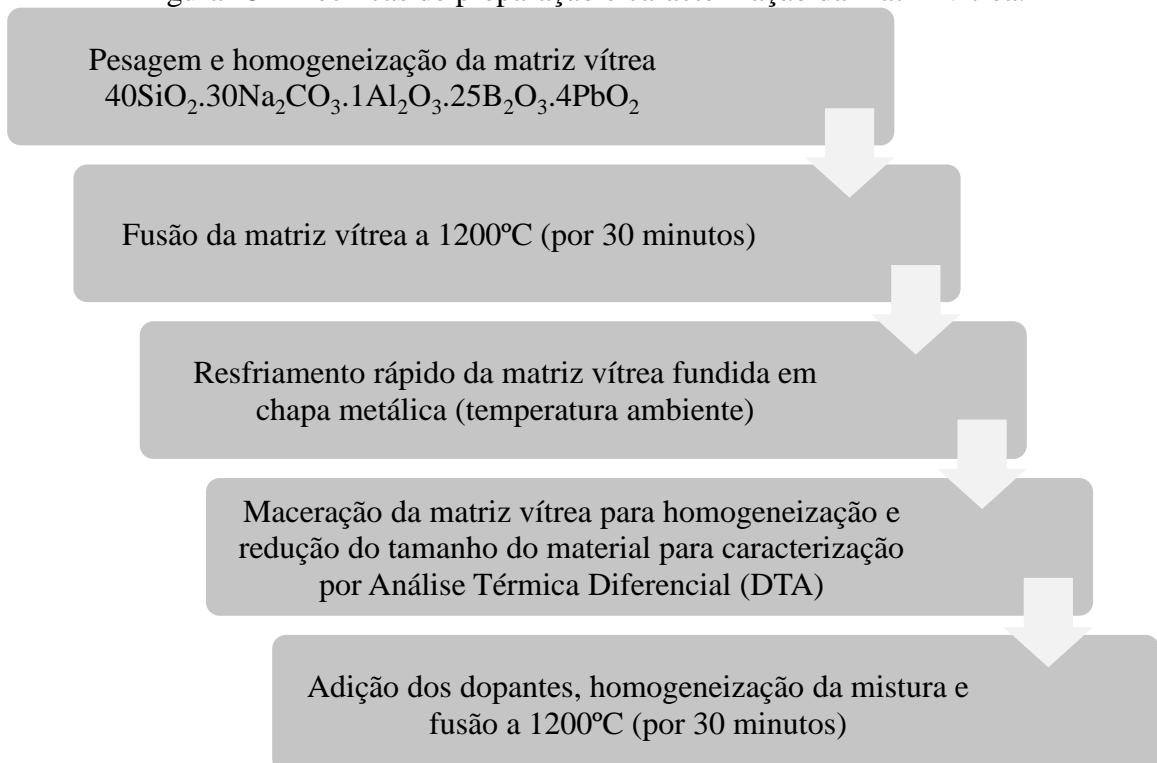
Com auxílio dessa ferramenta, é possível prever absorções no espectro eletromagnético de vários compostos de coordenação. O gráfico apresenta a seguinte organização e estruturação: no eixo x, plota-se o parâmetro Δ ; no eixo y, as energias relativas dos termos. Os dois eixos são normalizados em relação ao parâmetro de Racah B e Uma linha do diagrama corresponde a cada estado eletrônico. Finalizando, o termo de menor energia (estado fundamental) é colocado com o valor zero como referência.

4 MATERIAIS E MÉTODO

Este capítulo consiste na parte experimental do trabalho em que serão descritos os procedimentos e as técnicas realizados na preparação e na caracterização da matriz vítrea de composição química definida: $40\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}_2$ (mol%), + 2,0 PbO (% massa em gramas de SNABP) + 2,0 S (% massa em gramas de SNABP) + xCo (% massa em gramas de Pb presente no PbO), com as seguintes variações de x: 0,00; 0,10 e 0,16.

Destarte, a matriz vítrea recebeu a denominação de SNABP (SILVA, 2008). De início, serão traçadas as técnicas de preparação da matriz em questão. O item 4.1 tratará da escolha, composição e dos dopantes da matriz; o tópico 4.2 comentará sobre o método de fusão e preparação da matriz vítrea; já o 4.3, sobre a fusão e preparação da matriz vítrea dopada, além das unidades 4.4 e 4.5, que narrarão o tratamento térmico e o método de polimento, em respectivo. De forma simplificada, a figura 25 expõe as técnicas de preparação e caracterização da matriz vítrea.

Figura 25 – Técnicas de preparação e caracterização da matriz vítrea.



Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

4.1 COMPOSIÇÃO E DOPANTES DA MATRIZ VÍTREA

A composição da matriz vítrea foi baseada no estudo para a verificação das propriedades

químicas e físicas de materiais amorfos que fornecem aplicação industrial no ramo de novas tecnologias, também, na disponibilidade desses elementos. Outro aspecto analisado foi a capacidade de o material formar a rede hospedeira dos materiais dopantes. Algumas propriedades importantes para o crescimento dos monocristais foram avaliadas no material amorfo, tais como: não apresentar propriedades higroscópicas (absorção de água), transparência, homogeneidade e ausência de bolhas.

Cada óxido e sal empregado na produção do SNABP apresenta uma função e um grau de pureza, conforme indicado na tabela 14. Na sequência, a tabela 15 dispõe certas propriedades químicas e físicas de alguns dos componentes da matriz vítrea SNABP.

Tabela 14 – Reagentes químicos utilizados na síntese das amostras vítreas e suas funções.

Material	Grau de Pureza	Funções
SiO ₂	99,90%	Formador de vidros e diminuir o coeficiente de expansão
Na ₂ CO ₃	≥ 99,5%	Modificador de rede, abaixar o ponto de fusão e inibidor da cristalização indesejada
Al ₂ O ₃	≥ 98%	Formador e modificador de vidros, redutor de higroscopia e aumentar a resistência do amorfo
B ₂ O ₃	99,80%	Formador de rede, aumentar a estabilidade térmica, reduzir a T _f e transição vítrea
PbO ₂	99,90%	Aumentar o índice de refração e resistência mecânica

Fonte: Elaborada pelo autor (2018)

Tabela 15 – Composição química da matriz, peso molecular e ponto de fusão dos componentes da matriz vítrea SNABP.

Fórmula química	mol%	Massa molar (g/mol)	Ponto de fusão (°C)
SiO ₂	40	60,080	1710
Na ₂ CO ₃	30	105,99	851
Al ₂ O ₃	1	101,96	2072
B ₂ O ₃	25	69,620	450
PbO ₂	4	239,2	290

Fonte: Elaborada pelo autor (2018)

Na síntese dos NCs de PbS e de Pb_{1-x}Co_xS, na matriz vítrea hospedeira SNABP, os dopantes PbO e S foram adicionados com percentual em peso relativo à matriz vítrea sintetizada. A concentração de Co foi calculada de acordo com o percentual em peso relativo

ao Pb presente no PbO. Na formação dos NCs de $Pb_{1-x}Co_xS$, os íons de Co^{2+} ocupam as posições dos íons de Pb^{2+} na estrutura cristalina do PbS.

A tabela 16 relaciona as composições químicas das amostras sintetizadas para formar NCs de PbS e de $Pb_{1-x}Co_xS$. A quantidade de cada reagente foi pesada em balança eletrônica digital Shimadzu (modelo AY220), de 0,0001 grama de precisão.

Tabela 16 – Composições das amostras vítreas SNABP (mol%) + 2,0 S (% massa em gramas de SNABP) + xCo (% massa em gramas de Pb presente no PbO), com $x = 0,00; 0,10$ e $0,16$, para obtenção de nanocristais de PbS e de $Pb_{1-x}Co_xS$.

Composição química				
(40SiO ₂ .30Na ₂ CO ₃ .4PbO ₂ .1Al ₂ O ₃ .25B ₂ O ₃) (mol%)				
+ 2,0 S (% massa em gramas de SNABP)				
+ xCo (% massa em gramas de Pb presente no PbO)				
Massa (g)				
x% (Co)	SNABP	S	Pb em PbO	Co
0,00	8,000	0,1600	0,1435	0,000
10,0	8,000	0,1600	0,1435	0,0143
16,0	8,000	0,1600	0,1435	0,0229

Fonte: Elaborada pelo autor (2018)

4.2 MÉTODO DE FUSÃO E PREPARAÇÃO DA MATRIZ VÍTREA

Quando um sólido recebe calor, pode haver sua fusão. Neste estágio, o material passa do estado sólido para o estado líquido superaquecido, denominado *melt*. No estado líquido, os íons, átomos ou moléculas apresentam maior mobilidade para se organizarem, formando a sua estrutura cristalina. A técnica de fusão é adequada para a preparação de matrizes vítreas dopadas, sendo, portanto, adotada no trabalho desenvolvido.

Após homogeneização, as amostras dos materiais precursores sólidos foram colocadas em cadinhos de porcelana para fundição a temperatura de 1.200°C, por 30 minutos. Com esta finalidade, serviu-se de uma atmosfera rica em carbono, em forno da marca Kanthal, instalado no laboratório Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Os materiais fundidos foram transferidos para uma chapa metálica de latão (em temperatura ambiente) e submetidos a uma taxa de resfriamento rápida. Tal resfriamento evita a cristalização indesejada do material, facilitando, assim, a formação de partículas de vidros (SILVA, 2008). Para ilustrar a produção de matrizes vítreas de composições químicas definidas, o processo descrito está retratado na figura 26.

Figura 26 – Solidificação das amostras vítreas em chapa metálica de latão.



Fonte: Elaborada pelo autor (2018)

4.3 FUSÃO E PREPARAÇÃO DA MATRIZ VÍTREA DOPADA

A concentração do dopante adotada nesta investigação foi de 2% em peso. Estudos em matrizes vítreas de borossilicatos mostram que a concentração do dopante é muito importante no controle das propriedades dos pontos quânticos. Concentrações menores que 2% dificilmente formam pontos quânticos e superiores a 2% dificultam o controle desses pontos (ROJAS, 1998).

Depois de solidificada, a matriz vítrea foi triturada com o auxílio de almofariz com pistilo de porcelana, a fim de formar um material homogêneo de granulometria 53 μm (micrômetros). Ulteriormente, os íons dopantes (Pb^{2+} , S^{2-} e Co^{2+}) foram adicionados. Após a homogeneização, eles foram fundidos novamente em temperatura de 1.200°C, por 30 minutos. Em seguida, houve um resfriamento rápido, conforme a técnica adotada na preparação da matriz vítrea, o que levou à formação de placas em torno de 2 milímetros de espessura. A figura 27 exemplifica os materiais já dopados, macerados e triturados para as posteriores análises físicas, químicas,

estruturais e morfológicas.

Figura 27 – Amostras pulverizadas e trituradas.



Fonte: Elaborada pelo autor (2018)

4.4 TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico é uma etapa importante no processo de crescimento dos NCs dopados com Pb^{2+} , S^{2-} e Co^{2+}). O tratamento térmico foi feito com base na T_g , adotando a temperatura de 500 °C, referência que comprovada essa informação a partir da caracterização de DTA, por um período de tempo de 0 a 12 h no laboratório de física da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM). Nesta temperatura os íons apresentam maior mobilidade e difundem pela amostra facilitando o crescimento dos NCs e formação dos pontos quânticos.

4.5 MÉTODO DE POLIMENTO

Para a posterior efetivação das análises MFA/MFM e Espectroscopia de Absorção Óptica UV-VIS-NIR, foi necessário realizar o polimento das amostras. Com o intuito de retirar o excesso de material, aplicou-se uma politriz lixadeira, de velocidade variável (marca PVV), fazendo o uso de lixa d'água (grão 600 e 1200 μm). O objetivo do polimento é melhorar a estética das amostras, diminuir a rugosidade da superfície vítrea e deixar suas faces paralelas

para as caracterizações das supracitadas MFA/MFM e Espectroscopia de Absorção Óptica UV-VIS-NIR.

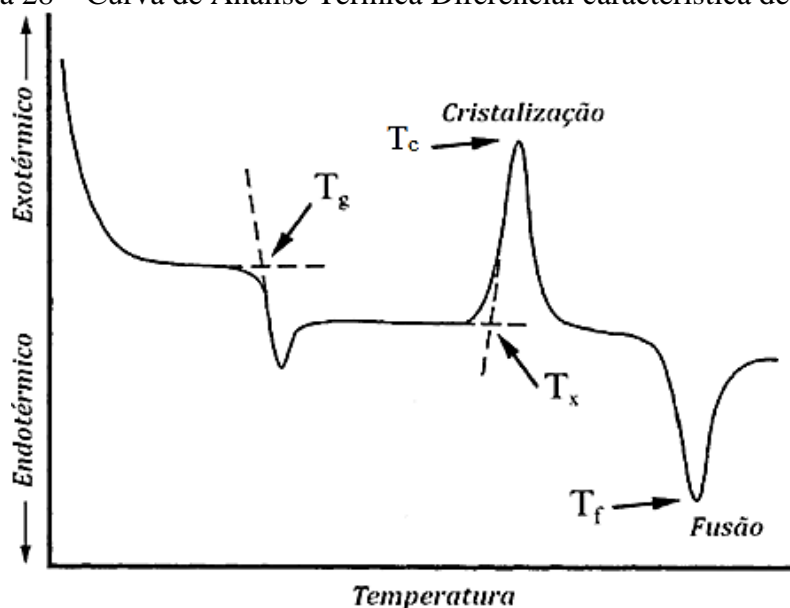
4.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.6.1 Análise Térmica Diferencial

A T_g e de temperatura de cristalização (T_c) das amostras vítreas foram conseguidas por DTA. Nesta técnica, emprega-se um material inerte de referência, o qual é aquecido junto à amostra analisada. O fluxo de calor é captado por sensores que fornecem um sinal. A partir deste estágio, é processada a medida da diferença de temperatura da amostra e do material de referência. Com as alterações de temperatura, avalia-se o estágio onde ocorre absorção ou liberação de energia em relação ao material de referência (SERQUEIRA, 2010).

As amostras das matrizes vítreas foram maceradas em almofariz com pistilo de porcelana até formar um pó homogêneo de granulometria 53 μm . No Instituto de Química da UFU, em temperaturas de 200 a 600°C, o produto foi transferido para cadinhos de materiais metálicos, os quais foram inseridos em um aparelho de DTA-50 (marca Shimadzu). A liberação de energia ocasionada pela perda de calor de um material pode levar à sua cristalização. A figura 28 esboça uma curva típica de caracterização de DTA para vidros, sendo possível avaliar as modificações das estruturas químicas em função da alteração da temperatura. Três pontos importantes são avaliados: T_g , T_c e T_f .

Figura 28 – Curva de Análise Térmica Diferencial característica de vidros.



Fonte: Adaptada de Shelby (2005, p.24)

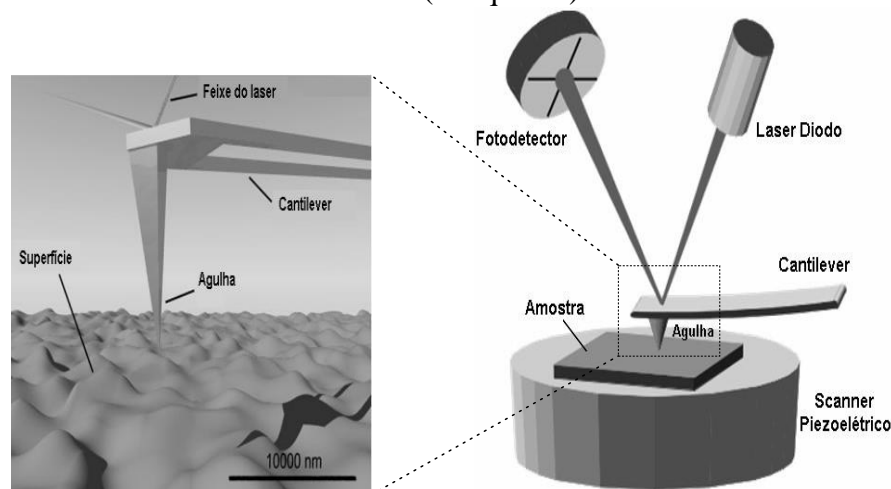
4.6.2 Microscopia de Força Atômica

As imagens de MFA das amostras permitem observar as estruturas, as morfologias, determinar o tamanho médio dos NCs, fora outras características. O processo baseia-se na varredura da superfície da amostragem por uma ponta piramidal (ponteira) de alguns micras de comprimento (100 a 200 μm), usualmente, com menos de vinte nanômetros de diâmetro, integrada em um cantilever flexível (braço com uma extremidade livre acoplada à agulha).

A força entre a ponta e a superfície da amostra faz com que o cantilever crie um movimento em que a ponta pode aproximar-se ou afastar-se. Essa deflexão é proporcional à força de interação entre o aparelho e a amostra (ZANETE, 2010). Quando a sonda se avizinha à superfície da amostra, as forças de interação sonda-amostra surgem e fazem a alavanca defletir. As deflexões são monitoradas por um detector à medida em que a sonda varre a superfície. O sinal de deflexão é acompanhado por um computador conectado ao aparelho que gera um mapa da sua topografia.

Durante a varredura é possível ajustar a posição vertical da amostra por um scanner piezoelétrico (dispositivo que se move em micrômetros quando uma tensão é aplicada entre seus eletrodos), de forma a manter a força (ou o sinal) no valor previamente estabelecido para o sistema. A oscilação da altura no scanner relaciona-se à variação topográfica da amostra. Assim, a sua morfologia é registrada (HENDRYCH; KUBINEK; ZHUKOV, 2007). A ilustração da caracterização MFA é esquematizada na figura 29, tendo como componentes: scanner piezoelétrico, laser, agulha, cantilever, fotodetector de posição, circuito de realimentação, computador para armazenamento e visualização das estruturas morfológicas.

Figura 29 – Esquema do princípio de operação MFA/MFM (à direita) e imagem ampliada do sistema (à esquerda).



Fonte: Freitas Neto (2009, p.96)

4.6.2.1 Microscopia de Força Magnética

Para avaliar a presença de momentos magnéticos em NCs semicondutores magnéticos diluídos dopados, aplica-se a técnica de detecção MFM, que se assemelha à MFA. Ela realiza uma investigação da topografia de amostras magnetizadas e obtém uma imagem topográfica e simultaneamente a distribuição de magnetização na sua superfície. Essa técnica apresenta mecanismo de funcionamento com o auxílio de uma ponta magnetizada em que o cantilever oscila de modo dinâmico sobre a superfície da amostra, obtendo, dessa forma, uma imagem topográfica. O cantilever é levantado a uma altura dz da superfície da amostra, seguindo exatamente o mesmo contorno topográfico, permitindo a formação de imagens com base na informação magnética obtida para a superfície da amostra (ZANETE, 2010).

No Instituto de Física da UFU, as análises MFM das amostras vítreas, contendo NCs de PbS e de $Pb_{1-x}Co_xS$, foram caracterizadas utilizando um Scanning Probe Microscope (SPM-9600) Shimadzu (figura 29). Empregou-se o modo dinâmico para obter a topografia da superfície da amostra e o modo dinâmico levantado (*lift mode*) para obter a fase magnética. No *lift mode*, a distância entre ponta-amostra variou em torno de dezenas a centenas de nanômetros, em amostras vítreas de composição $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.25B_2O_3.4PbO_2$ (mol%) + 2,0 PbO (% massa em gramas de SNABP) + 2,0 S (% massa em gramas de SNABP) + xCo (% massa em gramas de Pb presente no PbO), com x variando entre 0,00; 0,10 e 0,16 (em porcentagem). Para deixar suas faces sem ranhuras, elas foram polidas com lixa d'água (granulometria de 600 e 1500). Ao final, as imagens foram registradas para verificar a formação de NCs com fase magnética na matriz vítrea SNABP.

4.6.3 Difração de Raios X

A técnica DRX em cristais permite a investigação da estrutura da matéria. Quando atingem uma amostra, os raios X podem comportar-se da seguinte maneira: espalham-se sem perda de energia pelos elétrons dos átomos ou mudarem a direção de sua propagação, obedecendo ao λ da radiação incidente sobre a amostra (KAPLAN, 1978). Etapas de desenvolvimento e de crescimento de nanoestruturas cristalinas, seguidas das variáveis tempo e temperatura, podem ser acompanhadas e avaliadas pela técnica DRX.

Os raios X possuem uma natureza dual, ora comportando-se como onda, ora como partícula; seu desempenho vai depender do processo inserido (EISBERG; RESNICK, 1986). Originando um fenômeno denominado de difração, as ondas podem contornar um objeto ou

passar sobre um orifício. Quando as reflexões de origem dos planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva, elas formam feixes difratados (KITTEL, 2006). De acordo com a lei de Bragg (a equação 9), a interferência construtiva da radiação é proveniente de planos sucessivos, ocorrendo quando a diferença desse caminho for igual a um número inteiro de comprimentos de onda dos raios X (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; SANTOS, 2003).

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (9)$$

onde:

d_{hkl} = espaçamento interplanar do cristal

hkl = índices de Miller do plano

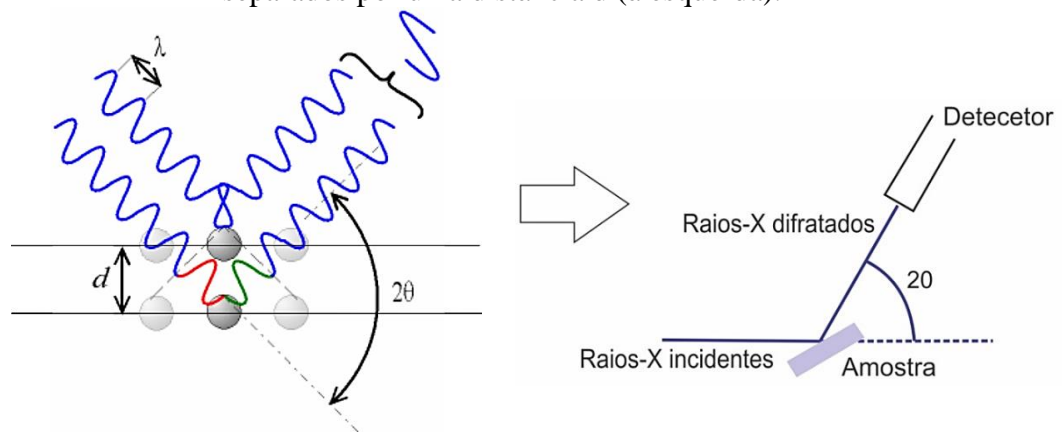
θ = ângulo de difração de Bragg

n = ordem da difração

λ = comprimento de onda dos raios X

A figura 30 representa a lei de Bragg da DRX, dois planos paralelos de átomos separados por uma distância d em que θ é o ângulo medido a partir do plano de átomos.

Figura 30 – Representação da difração de raios X por dois planos paralelos de átomos, separados por uma distância d (à esquerda).



Fonte: Adaptada de Santos (2006, p.14)

A técnica DRX é utilizada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais vítreos. O padrão de difração de raios X de um material amorfo difere de um cristalino pelo fato deste apresentar picos mais agudos em relação aos amorfos. No Instituto de Química da UFU, as medidas DRX foram realizadas com amostras fragmentadas em pó. Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se a radiação

monocromática Cu-K_{α1} ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com passo angular de $0,02^\circ$, na faixa de 20° a 50° . A identificação das fases cristalinas presentes nos difratogramas foi realizada com ajuda das tabelas do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) (JOINT..., 1970). Percebe-se que a simplicidade e a confiabilidade dos resultados adquiridos são algumas das vantagens apresentadas na técnica DRX (SILVA, 2008).

4.6.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

No Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução, do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (UFG), as imagens dos NCs crescidos na matriz vítrea foram registradas por um microscópio eletrônico de transmissão, modelo JEM-2100 (JEOL, 200 kV). Para a efetuação das medidas MET, as amostras vítreas foram trituradas com a intenção de formar um pó homogêneo, com granulometria de $53 \mu\text{m}$.

A MET é um procedimento utilizado na análise microestrutural de materiais, como cristalinidade e estruturas lamelares, que provê informações em níveis superficiais ou atômicos. É uma técnica que infere na morfologia, na composição química e nas informações cristalográficas de materiais. Nela, um feixe de elétrons atravessa a amostra sofrendo diversos tipos de espalhamento que dependem das características da matéria analisada. Imagens de campo claro são formadas pelos elétrons que sofrem pouco desvio, à medida que imagens de campo escuro são formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material. Interações do feixe com a amostragem geram raios X característicos, suprimindo informações sobre os elementos químicos presentes na estrutura (WILLIAMS; CARTER, 2009).

4.6.4.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva

A técnica EDS permite não apenas o conhecimento estrutural da amostra analisada, mas, também, o composicional. Esse mecanismo considera o princípio de que a energia de um fóton (E_f) está relacionada com a frequência eletromagnética (ν), dada pela relação apresentada na equação 10 (CAMEJO, 2017).

$$E_f(eV) = h\nu \quad (10)$$

onde:

E_f = energia do fóton

h = constante de Planck

ν = frequência eletromagnética

O detector é capaz de determinar a E_f que ele recebe. A partir dos dados coletados, é possível obter um gráfico em que a abscissa representa a E_f (keV) e a ordenada, o número de fótons recebidos (contagens) (CAMEJO, 2017). A EDS é um método simples de quantificação dos elementos químicos presentes na amostra, sendo considerada uma análise semiquantitativa. O seu princípio consiste em avaliar a superfície dos picos que é proporcional à quantidade de átomos que a raia produziu. É um meio não destrutivo e permite a análise sensível multielementar, a um custo relativamente baixo (MALISKA, 2012).

4.6.5 Espectroscopia de Absorção Óptica UV-VIS-NIR

Pela espectroscopia UV-VIS-NIR, permite-se acompanhar a cinética de crescimento de NCs na superfície interna de matrizes vítreas. Outrossim, ela permite avaliar a evolução da(s) banda(s) de absorção em relação à sua posição, forma e largura, em função de tratamentos térmicos realizados na matriz dopada. As informações sobre a estrutura eletrônica e o ambiente químico são obtidas a partir das energias e da intensidade das transições. Espectros de AO para uma determinada amostra são obtidos pela absorção da radiação eletromagnética para uma frequência característica, a partir de espectrômetros apropriados para cada região espectral de interesse (SILVA; FREITAS NETO; DANTAS, 2012; SHRIVER; ATKINS, 2008).

A transmissão, a absorção e a reflexão da luz inserida na superfície de amostras são analisadas com a técnica de AO. Por ela, permite-se avaliar a interação dos átomos e das amostras de materiais amorfos com base na incidência de luz sobre esses materiais. O artifício tem como princípio básico avaliar o comportamento em diferentes comprimentos de onda e as bandas de absorção em relação às estruturas químicas (SHRIVER; ATKINS, 2008).

O acréscimo de dopantes, co-dopantes e impurezas modifica as estruturas cristalinas, altera as propriedades químicas, físicas e a coloração para um determinado material. Para avaliar as estruturas químicas de sólidos amorfos e de outros materiais, a técnica de espectroscopia de absorção (ou AO) é muito aplicada. Ela fornece espectros em regiões, tais como: IV, VIS e UV. A começar desses espectros, é viável sondar os modos vibracionais e o tipo de ligação química nas estruturas. O crescimento e a evolução dos monocristais na matriz vítrea também podem ser acompanhados pelos espectros de AO.

As amostras foram analisadas em um aparelho UV-3600, da marca Shimadzu, que opera

entre 190-3300 nm (6,53 a 0,38 eV), também instalado no Instituto de física da UFU. O ensaio fundamentou-se na inserção de um feixe de luz sobre a amostra. Dessa maneira, a intensidade do feixe de luz da radiação IV foi medida antes (I_0) da interação com a amostra e após (I) a interação, em função da frequência da luz. Com essa medida, objetivou-se determinar a razão da intensidade (I/I_0), como função da frequência da luz.

Com os resultados encontrados, plotou-se um diagrama com o emprego do *software* gráfico Origin 8.0, que avaliou: transmitância, refletância ou absorbância. Para o espectro de AO, pode-se ter a absorbância em função do λ , mais ainda, em função da E_f incidente sobre a amostra. A E_f apresenta uma relação inversamente proporcional ao λ , conforme representa a equação 11.

$$E_f(eV) = \frac{1239,8}{\lambda} \quad (11)$$

onde:

E_f = energia do fóton

λ = comprimento de onda (nm)

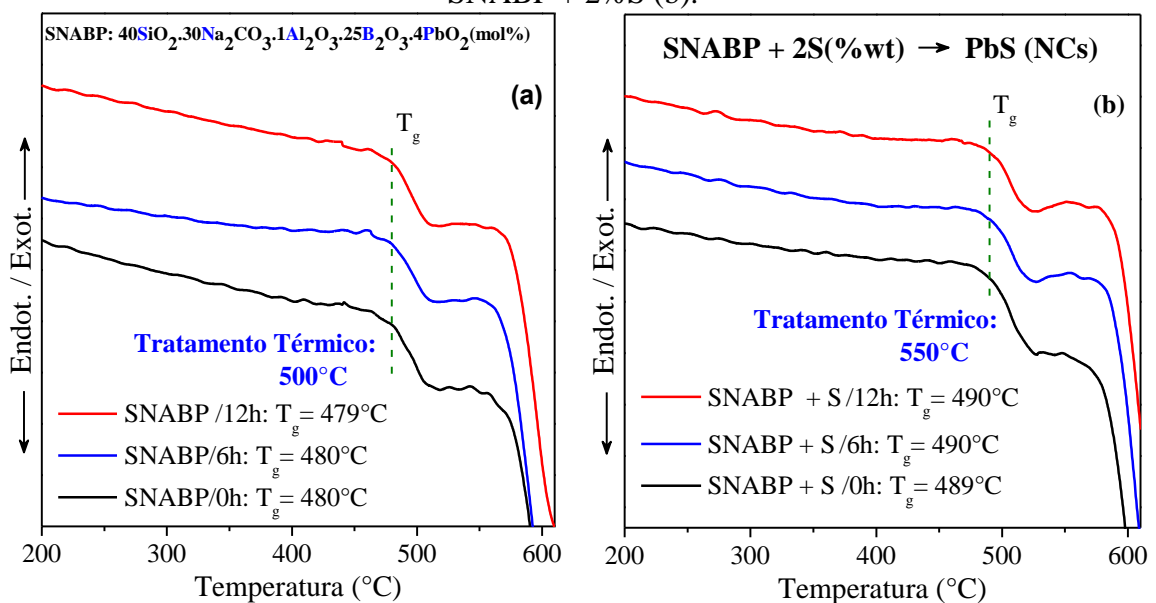
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, estão apresentados e discutidos os resultados encontrados nos experimentos e nos estudos teóricos realizados sobre sintetização e caracterização de NCs de $Pb_{1-x}Co_xS$ desenvolvidos e crescidos em matriz vítrea SNABP.

5.1 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

Para a elaboração da figura 31, as amostras foram tratadas à temperatura de $500^{\circ}C$, por intervalos de tempo de 0, 6 e 12 horas.

Figura 31 – Termograma de Análise Térmica Diferencial da matriz vítrea: SNABP (a) e SNABP + 2%S (b).



Fonte: Elaborada pelo autor (2018)

Acima, a figura (a) traça os termogramas da matriz vítrea SNABP, cujo valor da T_g ficou em torno de $480^{\circ}C$. Todavia, a figura (b) apresenta o termograma da matriz SNABP, dopada com 2% de PbS, que determinou a T_g em torno de $490^{\circ}C$. Observa-se que ocorre uma pequena mudança da T_g entre as matrizes SNABP não dopada e dopada. A partir dos termogramas obtidos da DTA, realizada com variações de tempo de 0, 6 12 horas, percebe-se que não há formação de pico de cristalização, comprovando a alta estabilidade térmica, como, também, a alta resistência mecânica, podendo essa matriz ter inúmeras aplicações em novos materiais, como exemplo, meio ativo para laser.

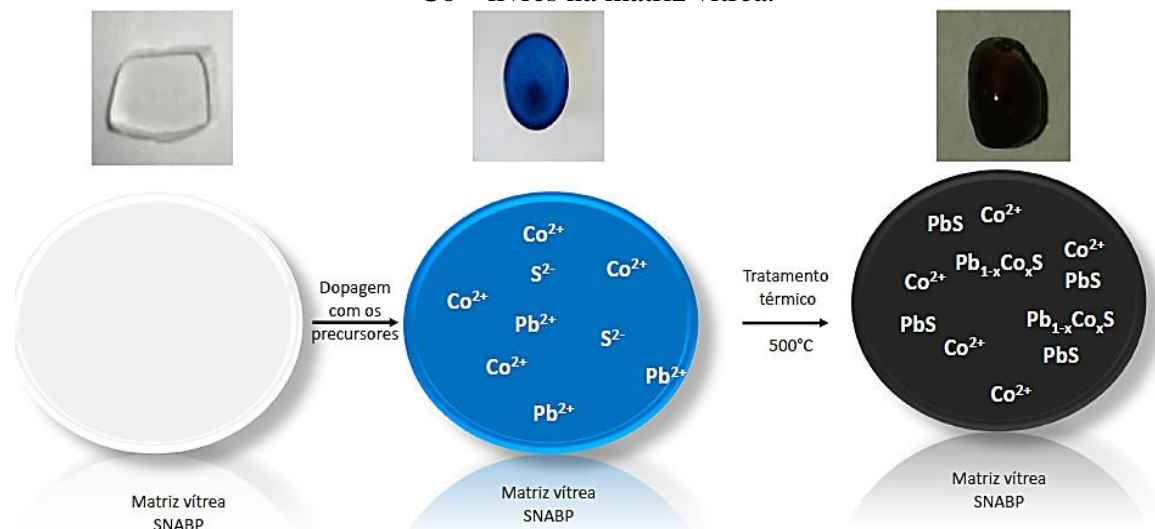
Dessa forma, como a T_g encontrada manteve-se no intervalo entre 479 e $490^{\circ}C$,

estabeleceu-se 500°C como sendo a temperatura para o tratamento térmico. Valor próximo aos encontrados nos dados experimentais, essa temperatura é capaz de promover a difusão dos íons precursores Pb^{2+} , Co^{2+} e S^{2-} na matriz vítrea. Nessas condições, o sistema torna-se favorável à formação e ao crescimento dos NCs de $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ na matriz vítrea SNABP, onde ela se mantém amorfa. De forma análoga, o mesmo valor de temperatura de tratamento pode ser adotado pela matriz dopada devido à baixa concentração do dopante, uma vez que, na prática, não existe uma T_g fixa, mas, sim um intervalo de T_g .

5.1.1 Tratamentos térmicos para o desenvolvimento de nanocristais de $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$

A cinética de crescimento dos NCs semicondutores em uma matriz vítrea é de grande importância. A formação de um sistema com características similares de confinamento quântico é conseguida a partir do controle das dimensões dessas nanoestruturas. O tratamento térmico a que esses materiais dopados são submetidos é um requisito primordial para o alcance dessa característica. A formação dos NCs de $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ é controlada pela difusão dos íons Pb^{2+} , Co^{2+} e S^{2-} na matriz vítrea sujeita a tratamentos térmicos, em temperaturas próximas e inferiores à T_g . O conhecimento da T_g favorece o crescimento de pontos quânticos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$. Conforme representa a figura 32, a formação desses NCs acontece quando os íons Co^{2+} são inseridos na estrutura do PbS, ocupando a posição dos íons Pb^{2+} .

Figura 32 – Montagem ilustrativa da formação dos nanocristais de PbS e $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ e íons Co^{2+} livres na matriz vítrea.



Fonte: Elaborada pelo autor (2018)

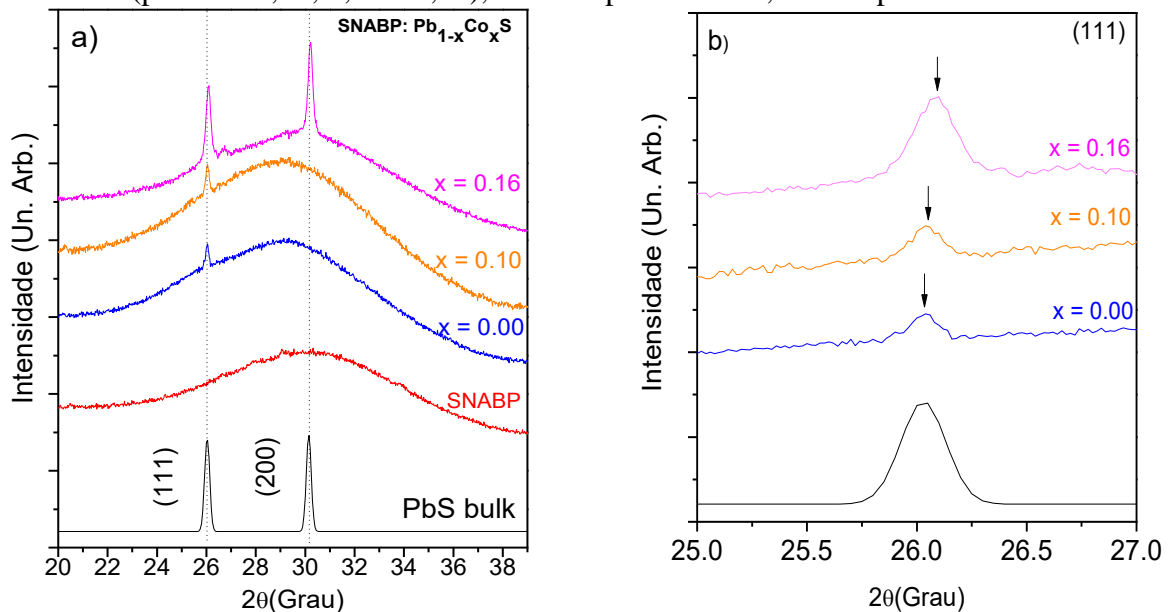
Por diferentes tempos, o tratamento térmico das matrizes vítreas dopadas com NCs de

$Pb_{1-x}Co_xS$, à temperatura de 500°C, tiveram as suas colorações modificadas, passando de azul para levemente negra, situação que evidencia a formação de NCs.

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Nas observações e análises por DRX das amostras vítreas dopadas com PbS e Co, evidenciou-se o crescimento de NCs de $Pb_{1-x}Co_xS$, onde ocorreu a provável incorporação dos íons Co^{2+} na estrutura cristalina dos NCs de PbS. As medidas de DRX de NCs de $Pb_{1-x}Co_xS$ são mostradas na figura 33 (para $x = 0,00$; $0,10$ e $0,16$). Os picos de difração apresentados nos gráficos são referidos aos planos cristalinos 111 e 200, identificados pelo padrão JCPDS 05-0592 como sendo uma estrutura com característica tetraédrica. A fase amorfa dificulta a visualização dos picos de difração de NCs em matrizes vítreas. A incorporação de íons de Co^{2+} na estrutura cristalina do PbS é atribuída pelo deslocamento do pico de difração para a direita, apresentando ângulos maiores, como também representa a figura 33.

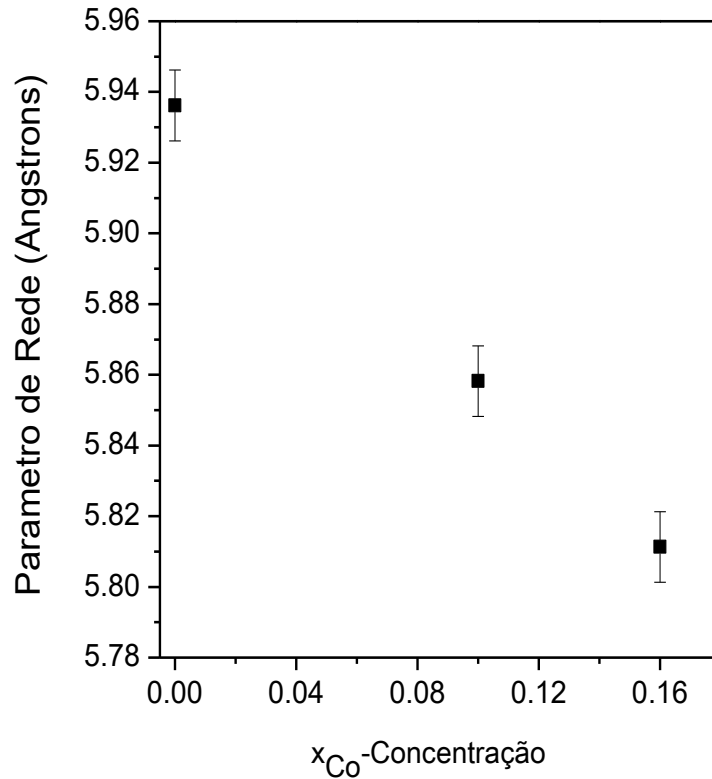
Figura 33 – Difratomogramas de raios X de nanocristais de $Pb_{1-x}Co_xS$ crescidos na matriz vítrea SNABP (para $x = 0,00$; $0,10$ e $0,16$), tratados por 12 horas, em temperatura de 500°C.



Fonte: Elaborada pelo autor (2018)

Aplicando a lei de Vegard (CHAWLA *et al.*, 2010; DENTON; ASHCROFT, 1991), estimou-se o parâmetro de rede para diferentes concentrações de Co^{2+} , indicado na figura 34. O parâmetro de rede do semiconductor PbS é $a_s = 5.9362 \text{ \AA}$. Já o CoS apresenta estrutura cristalina hexagonal com parâmetros de rede $a = 3.336 \text{ \AA}$ e $c = 5.156 \text{ \AA}$ (DESHMUKH; MANE, 2011, p.934).

Figura 34 – Mudança do parâmetro de rede para diferentes valores da concentração de x_{Co} em nanocristais de $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$.



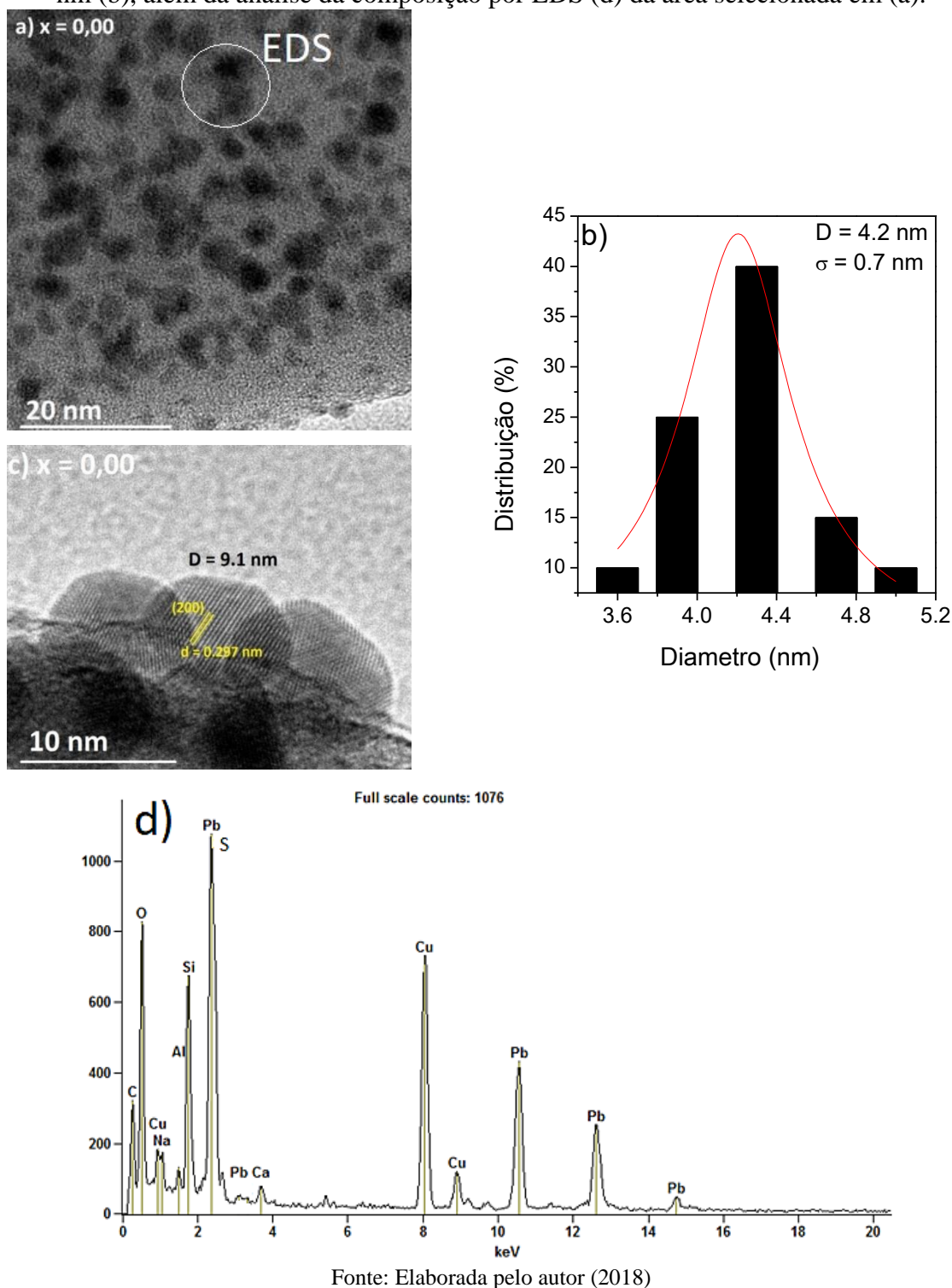
Fonte: Elaborada pelo autor (2018)

Com o aumento da concentração de Co^{2+} , constatou-se um descolamento dos picos para maiores ângulos, situação que confirma a incorporação dos íons Co^{2+} na estrutura cristalina, alterando os parâmetros de rede dos NCs. A técnica de fusão e nucleação utilizada para esta pesquisa mostrou-se eficiente em temperaturas de 500°C , o que demonstrou uma condição favorável à incorporação de íons Co^{2+} em sítios da estrutura cristalina do PbS.

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO ACOPLADA COM ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

Para confirmar a formação de NCs de PbS na matriz vítrea SNABP, imagens de MET (figura 35) foram obtidas para as amostras tratadas a 500°C , por 4 horas, com tamanho médio de 4,2 nm (a) e por 12 horas, com tamanho médio de 9,1 nm (c). Em (b), é mostrada a distribuição de tamanhos (em torno de $\sigma = 0,7$ nm), para NCs com tamanho de 4,2 nm. Por último, em (d), são publicadas as análises por EDS obtidas da região selecionada da imagem de MET (a), para a análise da composição química, que confirma a presença dos íons de Pb e de S. Em todas as análises por EDS, as amostras foram depositadas em uma tela de cobre, onde o sinal também foi observado.

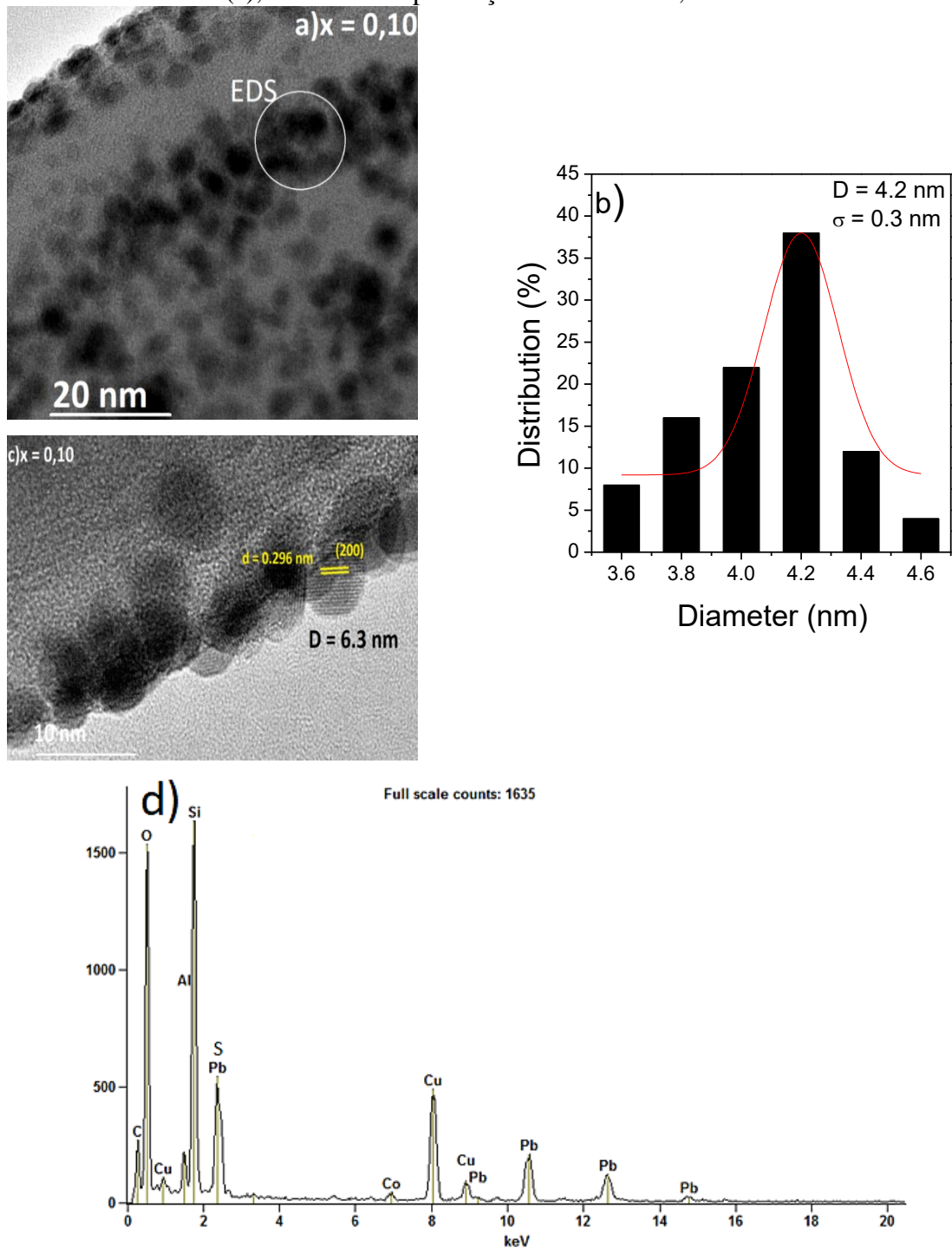
Figura 35 – Imagens de MET das amostras vítreas tratadas termicamente a 500°C, contendo nanocristais de PbS, com tamanhos de 4,2 nm (a) e 9,1 nm (c). Verifica-se a distribuição média do diâmetro dos nanocristais com $\sigma = 0,7$ nm, para nanocristais com tamanho de 4,2 nm (b), além da análise da composição por EDS (d) da área selecionada em (a).



Nas figuras 36 e 37, são veiculadas as imagens de MET para as amostras tratadas a 500°C por 4 (a) e por 12 horas (c). Em (b), vê-se a distribuição do σ dos NCs; em (d), a análise da composição química por EDS da área selecionada em (a) para os NCs de $Pb_{1-x}Co_xS$ crescidos

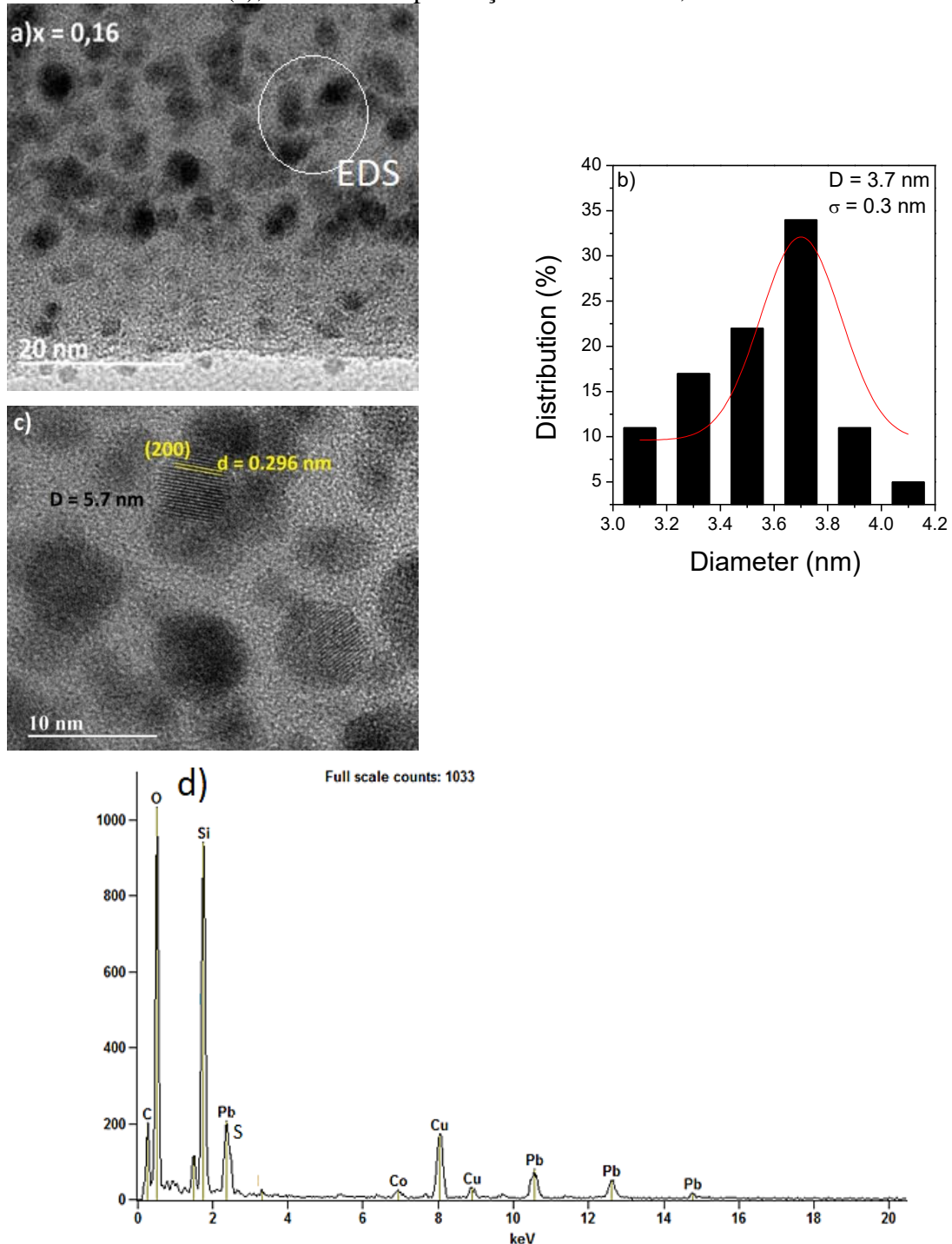
na matriz SNABP, para $x = 0,10$ (figura 36) e $x = 0,16$ (figura 37). A presença dos íons Co^{2+} são confirmadas pelas análises de EDS, sendo mostrado um pico característico em 6,91 keV.

Figura 36 – Imagens de MET das amostras vítreas tratadas termicamente a 500°C , contendo nanocristais de $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ (para $x = 0,10$), com tamanhos de 4,2 nm (a) e 6,3 nm (c). Verifica-se a distribuição média do diâmetro dos nanocristais com $\sigma = 0,3$ nm, para nanocristais com tamanho de 4,2 nm (d), além da análise da composição por EDS (d) da área selecionada em (a), mostrando a presença dos íons de Pb, S e Co.



Fonte: Elaborada pelo autor (2018)

Figura 37 – Imagens de MET das amostras vítreas tratadas termicamente a 500°C, contendo nanocristais de $Pb_{1-x}Co_xS$, para $x = 0,16$, com tamanhos de 3,7 nm (a) e 5,7 nm (c). Verifica-se a distribuição média do diâmetro dos nanocristais com $\sigma = 0,3$ nm, para nanocristais com tamanho de 3,7 nm (c), além da análise da composição por EDS (d) da área selecionada em (a), mostrando a presença dos íons de Pb, S e Co.



Fonte: Elaborada pelo autor (2018)

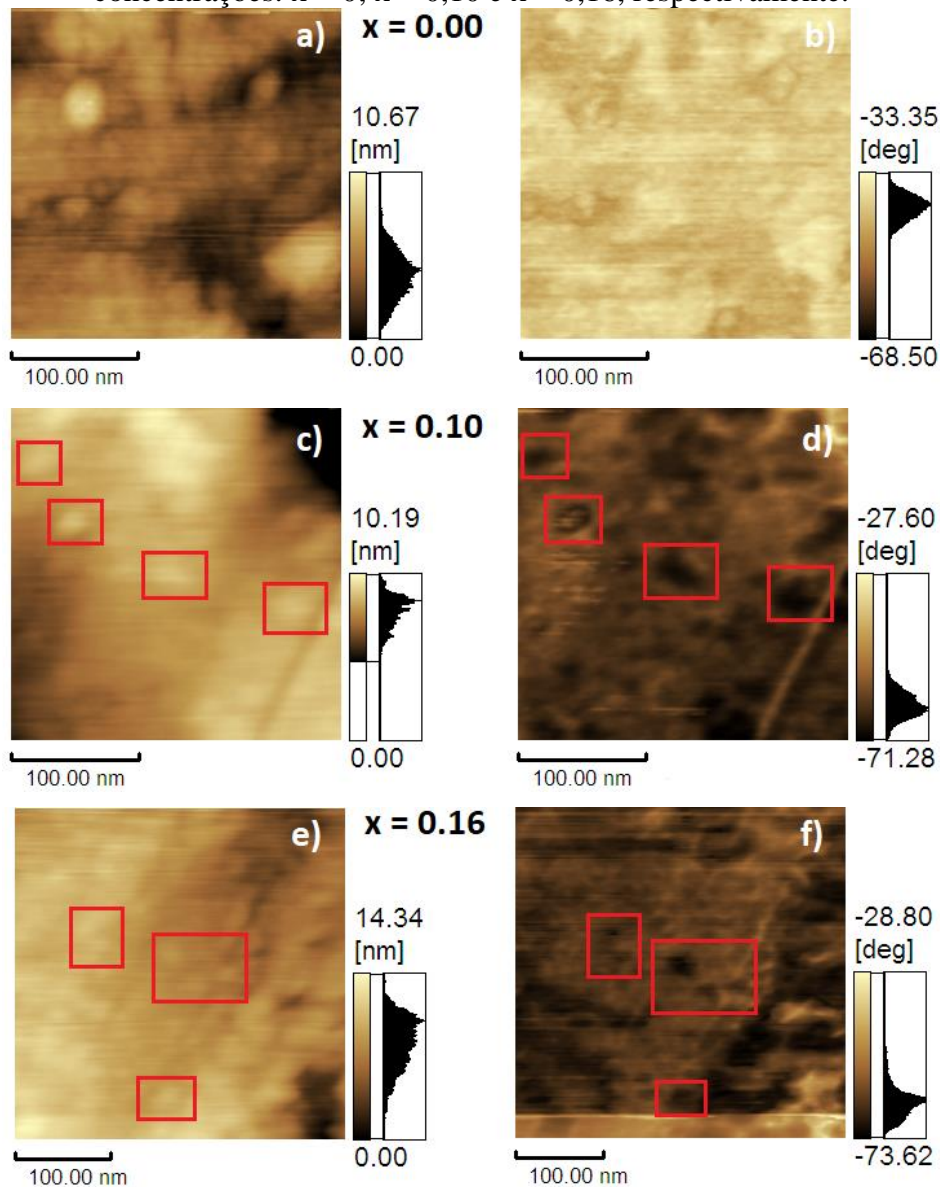
Com o aumento do tempo de tratamento térmico a 500°C de 4 para 12 horas, nota-se o aumento do tamanho dos NCs de $Pb_{1-x}Co_xS$. Esse incremento é atribuído à difusão dos íons Pb^{2+} , Co^{2+} e S^{2-} na matriz SNABP. As imagens de MET das figuras 35 (c), 36 (c) e 37 (c)

mostram os espaçamentos interplanares com $d_{200} = 0,296$ nm. O pico de difração (200) é observado no difratograma de raios X para $x = 0,16$.

5.4 Microscopia de Força Atômica/Microscopia de Força Magnética

Projetadas na figura 38, as imagens bidimensionais de MFA/MFM foram registradas durante a verificação da formação de fases magnéticas em sistemas nanoestruturados crescidos em matrizes.

Figura 38 – Imagens de Microscopia de Força Atômica de nanocristais de $Pb_{1-x}Co_xS$ crescidos na matriz vítrea SNABP, tratada termicamente a 500°C , por 12 horas. As imagens de topografia são mostradas em (a), (c) e (e) e as revelações de contraste em (b), (d) e (f), para as concentrações: $x = 0$; $x = 0,10$ e $x = 0,16$, respectivamente.



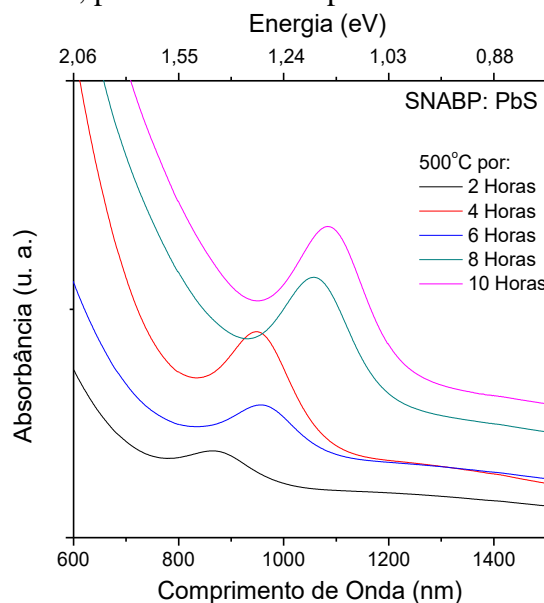
Fonte: Elaborada pelo autor (2018)

Utilizou-se as imagens anteriores para as investigações magnéticas de NCs de $Pb_{1-x}Co_xS$ na matriz vítrea hospedeira SNABP, com as concentrações: $x = 0,00$ (a) e (b), $x = 0,10$ (c) e (d) e $x = 0,16$ (e) e (f). Foram exibidas duas formas cada concentração avaliada: imagens topográficas (apresentadas nos painéis à esquerda) e de fase magnética (correspondentes aos painéis à direita). Para o contraste em NCs de PbS não dopados, (a) e (b), não se notou um contraste de fase magnética. Nas imagens (c), (d), (e) e (f) houve o contraste brilhante/escuro, atribuído à resposta magnética de NCs de $Pb_{1-x}Co_xS$, evidenciando a incorporação dos íons Co^{2+} na estrutura cristalina de PbS. Esse contraste deve-se à repulsão/atração da ponta magnetizada para os NCs, representada na barra vertical (como os polos norte e sul).

5.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA UV-VIS-NIR

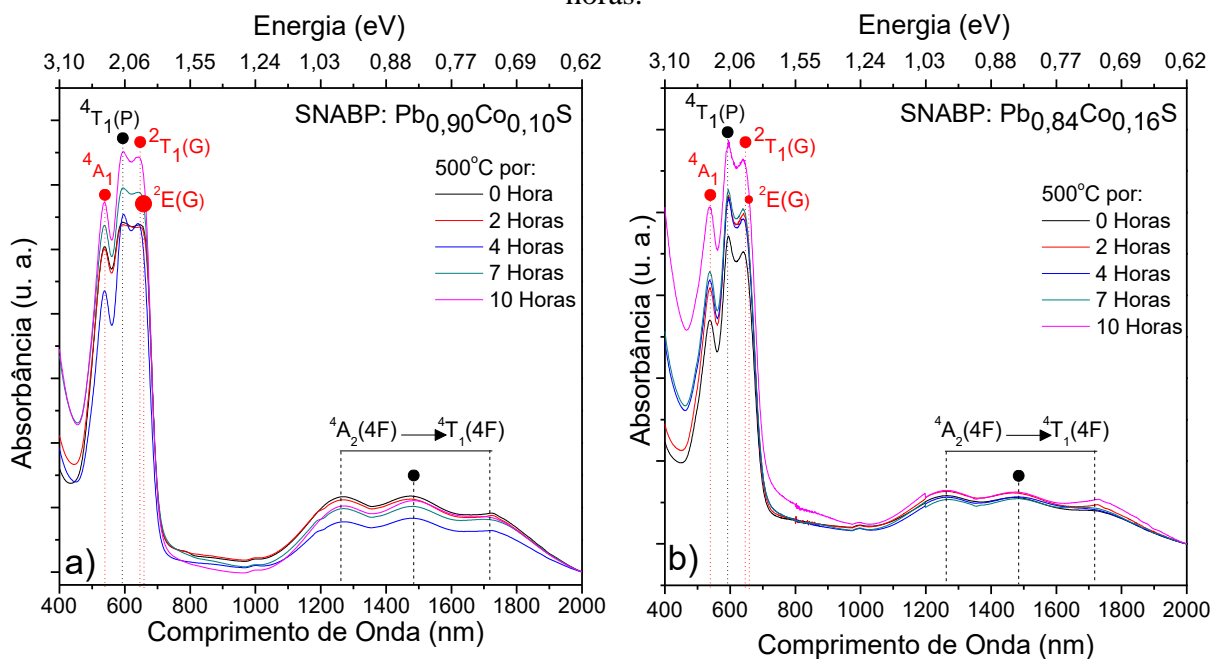
O crescimento de NCs em matrizes vítreas, a(s) evolução(ões) das bandas de absorção, largura(s) e sua(s) posição(ões) – ou seja, parâmetros que sofrem alterações em razão do tempo de tratamento térmico da matriz vítrea dopada – foram acompanhados com o auxílio da técnica de espectroscopia de AO. A figura 39 mostra os espectros de absorção de NCs de PbS crescidos na matriz vítrea SNABP, submetida a tratamento térmico de $500^{\circ}C$, pelos tempos de 2, 4, 6, 8 e 10 horas. Verificou-se o deslocamento das bandas de AO para comprimentos de ondas maiores (energias menores). O deslocamento para energias menores é atribuído ao aumento do tamanho dos NCs, como confirmado pelas imagens de MET da figura 35.

Figura 39 – Espectro de absorção óptica de nanocristais e PbS crescidos na matriz SNABP, a $500^{\circ}C$, por diferentes tempos de tratamento.



Pela figura 40, veem-se os espectros de absorção óptica de NCs de $Pb_{1-x}Co_xS$ crescidos na matriz vítrea SNABP, com concentrações $x = 0,10$ e $x = 0,16$, submetida a tratamento térmico de $500^\circ C$, em intervalos de tempo de 2, 4, 7 e 10 horas. Os espectros de absorção na região VIS apresentam uma banda próxima de 592 nm, devido à transição $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$ e são atribuídas às transições permitidas por *spin* (NATAF *et al.*, 2009; FENG *et al.*, 2010; TORRES *et al.*, 2007).

Figura 40 – Espectro de absorção da matriz vítrea SNABP contendo NCs de $Pb_{1-x}Co_xS$, com concentrações $x = 0,10$ e $x = 0,16$, a $500^\circ C$, para os tempos de tratamento por 0, 2, 4, 7 e 12 horas.



Fonte: Elaborada pelo autor (2018)

As bandas de absorção em 538, 642 e 653 nm devem-se a duas transições proibidas de *spin*. Essas bandas são responsabilizadas pelas transições: $^4A_2(F) \rightarrow ^2A_1(G)$, $^4A_2(F) \rightarrow ^2T_1(G)$ e $^4A_2(4F) \rightarrow ^2E(2G)$, na devida ordem (NATAF *et al.*, 2009; BOHLE; SPINA, 2010). Situada em meio a uma energia $E(\nu_2)$, a banda de absorção no NIR consiste em 1.481 nm, sendo facultada à transição permitida por *spin* $^4A_2(4F) \rightarrow ^4T_1(4F)$ (DONDI *et al.*, 2014).

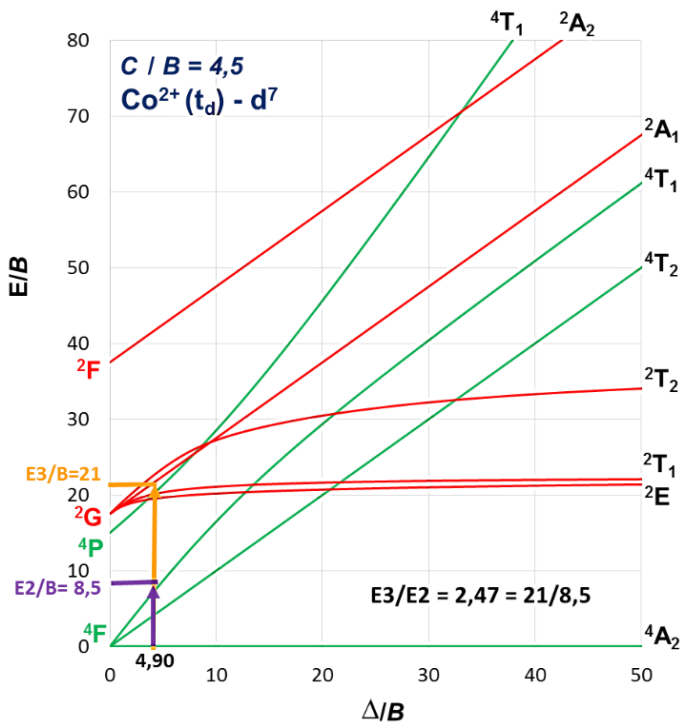
Comparando as transições eletrônicas dos NCs de $Pb_{1-x}Co_xS$ (figura 40) com os de PbS (figura 39), verifica-se, por meio das bandas de absorção óptica, a evidência das interações de troca entre os elétrons dos orbitais *sp* do semiconductor hospedeiro (PbS) e os elétrons do orbital *d* do metal dopante (Co). Esses resultados estão de acordo com os obtidos por DRX, MET e MFM, que fornecem fortes indícios da incorporação de íons Co^{2+} , em substituição aos íons Pb^{2+} , em NCs de $Pb_{1-x}Co_xS$.

Bandas características de absorção no comprimento de onda de aproximadamente 500 a 700 nm e de 1.200 a 1.800 nm (figura 40), evidenciam a incorporação dos íons dopantes Co^{2+} localizados nos T_d de NCs de PbS inseridos na matriz vítrea SNABP. O tratamento térmico por um tempo maior mostra o aumento das intensidades dos picos nas bandas de absorção, em virtude de uma maior incorporação de íons Co^{2+} nos T_d dos NCs de PbS.

Os resultados de AO mostram as transições na faixa da região do VIS e do IV, sendo analisadas por intermédio da TCC, com o auxílio do diagrama Tanabe-Sugano. Dentre as soluções encontradas, observa-se uma transição permitida por *spin* (E3), atribuída a ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$, no comprimento de onda de aproximadamente 592 nm (16.666 cm^{-1}), além de outra transição permitida por *spin* (E2), na região VIS, por volta de 1.480 nm (6.756 cm^{-1}). A partir daí, determina-se a razão (R_{TE}) entre as duas transições eletrônicas (E3 e E2): $R_{TE} = 2,467$.

Com o auxílio do diagrama Tanabe-Sugano (figura 41), a R_{TE} entre as transições permitidas por *spin* ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ e ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ situa-se na razão $\beta = \Delta/B = 4,90$ (relembrando: Δ = desdobramento do campo cristalino e B = parâmetro de Racah). Examinando o diagrama nesta coordenada, delimitam-se quatro transições proibidas por *spin* e duas permitidas, em acordo com os espectros AO (figura 40). Pela figura 41, elas são representadas por linhas vermelhas e verdes no diagrama de desdobramento dos níveis de energia.

Figura 41 – Diagrama de desdobramento dos níveis de energia Tanabe-Sugano para a configuração eletrônica d^7 do íon Co^{2+} , em estrutura tetraédrica, representando as transições permitidas (verde) e proibidas (vermelho).



Fonte: Elaborada pelo autor (2018)

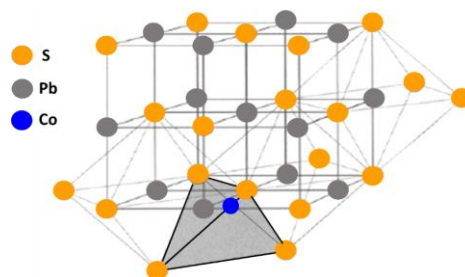
Inserindo-se uma seta vertical no valor de B, obtém-se $E2/B = 8,5$ e $E3/B = 21$. Com o valor de E3 determina o valor experimental de $B = 793,7 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta = 3.889,0 \text{ cm}^{-1}$. O valor experimental de $B = 793,7 \text{ cm}^{-1}$ compreende 71% do valor do íon Co^{2+} (1120 cm^{-1}) não incorporado nos sítios tetraédricos do PbS, indicando que as repulsões eletrônicas são mais fracas no composto coordenado do íon Co^{2+} disperso, uma vez que os orbitais moleculares ocupados estão deslocalizados sobre os ligantes e distantes do metal aumentando a separação média dos elétrons, reduzindo a repulsão mútua e contribuindo para o caráter covalente significativo das ligações no complexo T_d .

O valor $\Delta = 3.889,0 \text{ cm}^{-1}$ menor que P reflete indícios da incorporação dos íons cobalto em sítios T_d na estrutura do PbS. Esta cota é consoante a alguns complexos e a outros materiais dopados com Co encontrados na literatura, tais como: $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ (SHRIVER; ATKINS, 2008), PbSe:Co (LOURENÇO *et al.*, 2015) e Bi_2S_3 :Co (GUIMARÃES *et al.*, 2018).

A transição permitida por *spin* E2, ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$, pode ser explicada por uma interação de acoplamento *spin*-órbita que divide o estado excitado ${}^4T_1({}^4F)$ em três subestados. De um modo geral, as transições permitidas por *spin* são divididas três vezes devido ao forte acoplamento *spin*-órbita resultante da configuração eletrônica d^7 do íon Co^{2+} e a simetria em T_d . Consequentemente, na transição E3, as características extremamente complexas da transição impedem uma resolução adequada e precisa das três sub-bandas.

Além das transições permitidas por *spin* mencionadas ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ e ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$, existe uma terceira qualificada como ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$, que dá origem a uma banda na região do NIR, porém, menos intensa e de baixa energia, $E1 = 10 Dq$ (DONDI *et al.*, 2014; TORRES *et al.*, 2007). Enfim, quando se empregam baixas concentrações de Co ($x \leq 0,160$) em NCs de $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$, certifica-se a incorporação de íons Co^{2+} em T_d . Logo, a diferença de tamanho dos raios iônicos, sendo o raio do Co^{2+} ($0,72 \text{ \AA}$) menor que o raio do Pb^{2+} ($1,19 \text{ \AA}$), torna-se uma situação favorável à dopagem em sítios tetraédricos (figura 42).

Figura 42 – Incorporação de íons Co^{2+} em estruturas tetraédricas dos NCs $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ em baixas concentrações de Co ($x \leq 0,16$).



Fonte: Adaptada de Guimarães (2017, p.84)

6 CONCLUSÕES

Pelo método de fusão, foi possível sintetizar NCs de PbS dopados com Co^{2+} , em diferentes concentrações, hospedados em matrizes vítreas SNABP de composição fixa definida: $40\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.1\text{Al}_2\text{O}_3.25\text{B}_2\text{O}_3.4\text{PbO}$ (mol%). Dentre as variáveis importantes adotadas no trabalho, citam-se a temperatura de fusão (1200°C), com tempo de 30 minutos, além do resfriamento rápido, em temperatura ambiente, para facilitar a formação de materiais amorfos. A obtenção da T_g por DTA foi essencial para definir as temperaturas de tratamento térmico, sendo adotado o valor de 500°C para o material estudado. Além disso, alterações no tempo de tratamento foram efetivadas para facilitar a formação e o crescimento de NCs de $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$.

Mostrando uma resposta magnética de NCs de $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_x$, a MFM apresentou contraste brilhante/escuro, situação que comprovou a existência de pontos quânticos e de magnetização do material. Inclusive, os difratogramas de raios X apresentaram picos de difração característicos de NCs de PbS e deslocamento para ângulos maiores com o aumento da concentração de íons Co^{2+} . Já os espectros de AO da matriz vítrea SNABP figuraram a região espectral, espaço em que os NCs de PbS e $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_x$ absorvem ou emitem luz. Logo, o *redshift* observado nos espectros indicou que o tratamento térmico possibilitou o crescimento dos pontos quânticos de PbS, cujo tamanho médio aumentou em função do tempo de tratamento térmico para maiores comprimentos de onda.

Com auxílio do diagrama Tanabe-Sugano, a teoria do campo cristalino evidenciou a incorporação dos íons Co^{2+} na estrutura cristalina dos NCs de PbS. Nesta situação, o íon Co^{2+} ocupou a posição dos íons Pb^{2+} em sítios tetraédricos, por meio das mudanças nas transições eletrônicas *d-d* surgidas, a partir das interações de troca *sp-d* entre o S^{2-} do PbS e o Co^{2+} .

Com fundamento nas decorrências experimentais exploradas, comprovou-se o crescimento de NCs de $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ em matrizes vítreas pelo método de fusão, quando submetido a determinados tratamentos térmicos. Em escala nanométrica, acredita-se que os resultados apurados neste estudo possam ser utilizados em novas pesquisas sobre NCs de $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ com propriedades desejadas para aplicações no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos em outros materiais.

Trabalhos futuros

- Efetuar medidas de fotoluminescência das amostras para averiguar as propriedades ópticas;

- realizar cálculos de magnetização e de ressonância paramagnética eletrônica para investigar as propriedades magnéticas;
- proceder medidas de espectroscopia Raman para sondar as propriedades estruturais e
- implementar estudos teóricos acerca da Teoria de Densidade Funcional para estudar as interações de troca *sp-d*.

REFERÊNCIAS

ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos temáticos, Química Nova na Escola**, Edição especial, p.9-20, fev. 2001. Disponível em: <<https://goo.gl/8ZuwyV>>. Acesso em: 9 abr. 2018.

ARAUJO, E. B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.19, n.3, p.325-329, set. 1997. Disponível em: <http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/v19_325.pdf>. Acesso em: 2 abr. 2018.

ARCHER, P. I.; SANTANGELO, S. A.; GAMELIN, D. R. Direct observation of sp-d exchange interactions in colloidal Mn²⁺ and Co²⁺-doped CdSe quantum dots. **Nano Letters**, v.7, n.4, p.1037-1043, 23 mar. 2007. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/nl0702362>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do estado sólido**. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5.ed. Tradução técnica; Ricardo Bicca de Alencastro. Porto Alegre: Bookman, 2012.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico-química**. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v.1.

_____. **Solid state physics**. Holt, Rinehart and Winston International Editions, 1976.

BALLHAUSEN, C. J. **Molecular electronic structure of transition metal complexes**. Nova Iorque, US: McGraw-Hill, 1979.

BEAULAC, R. *et al.* Mn²⁺-doped CdSe quantum dots: new inorganic materials for spin-electronics and spin-photonics. **Advanced Functional Materials**, v.18, p.3873-3891, 15 dez. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adfm.200801016>>. Acesso em: 5 abr. 2018.

BHUSHAN, B. (Org.). **Springer handbook of nanotechnology**. Berlin, DE: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.

BINNING, G. *et al.* Surface studies by scanning tunneling microscopy. **Physical Review Letters**. The American Physical Society, v.49, n.1, p.57-60, 5 jul. 1982. Disponível em: <<https://journals.aps.org/prl/pdf/10.1103/PhysRevLett.49.57>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

BOHLE, D. S.; SPINA, C. J. Controlled Co(II) doping of zinc oxide nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.114, v.42, p.18139-18145, 2010. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp108391e>>. Acesso em: 10 abr. 2018.

BRINGING solar cell efficiencies into the light. **Nature Nanotechnology**, v.9, p.657, 3 set. 2014. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/nnano.2014.206>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

BURDA, C. *et al.* Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical**

Reviews, v.105, n.4, p.1025-1102, 18 mar. 2005. Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr030063a>>. Acesso em: 29 mar. 2018.

BURNS, R. G. **Mineralogical applications of crystal field theory**: 2.ed. Cambridge, GB: Cambridge University Press, 1993.

CAMEJO, Y. M. **Estudo das propriedades físicas de sistemas multiferróicos baseados em ferrita de bismuto**. 2017. 100f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2017. Disponível em:

<<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/19799>>. Acesso em: 8 abr. 2018.

CHANG, R. **Físico-química: para as ciências químicas e biológicas**. 3.ed. Tradução técnica Elizabeth P. G. Arêas e Fernando R. Ornellas. São Paulo: AMGH, 2010. v.2.

CHANG, T-C. *et al.* Developments in nanocrystal memory. **Materials Today**, v.14, n.12, p.608-615, dez. 2011. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70302-9](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70302-9)>. Acesso em: 29 mar. 2018.

CHAWLA, A. K. *et al.* Study of composition dependent structural, optical, and magnetic properties of Cu-doped $Zn_{1-x}Cd_xS$ nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, n.108, v.123519, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3524516>>. Acesso em: 9 abr. 2018.

CHIQUITO, A. J. Pontos quânticos: átomos artificiais e transistores atômicos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. São Paulo, v.23, n.2, p.159-167, jun. 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1806-11172001000200004>>. Acesso em: 5 abr. 2018.

CROUCH, S. R.; HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A. **Princípios de análise instrumental**. 6.ed. Porto Alegre, Bookman, 2009.

DALVEN, R. In solid state physics. In: EHRENREICH, H.; SEITZ, F.; TURNBULL, D. **Solid state physics**. Nova Iorque, US: Academic Press, 1973. v.28, p.179.

DANTAS, N. O. *et al.* Controlling densities of manganese ions and cadmium vacancies in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ultrasmall quantum dots in a glass matrix: x-concentration and thermal annealing. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.119, n.30, p.17416-17420, 2015. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.5b06477>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

_____. Control of magnetic behavior by $Pb_{1-x}Mn_xS$ nanocrystals in a glass matrix. **Journal of Applied Physics**, v.111, n.6, p.064311-1/064311-5, 15 mar. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3694734>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegard's law. **Physical Review A**, n.43, v.3161, 1 mar. 1991. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.43.3161>>. Acesso em: 9 abr. 2018.

DESHMUKH, L. P.; MANE, S. T. Liquid phase chemical deposition of cobalt sulphide thin films: growth and properties. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v.6, n.3, p.931-936, set. 2011. Disponível em:

<<https://pdfs.semanticscholar.org/7157/de3ba8eec0d27241a5b3b66f2fcb445a33c3.pdf>>. Acesso em: 9 abr. 2018.

DIETL, T. *et al.* Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. **Science**, v.287, n.5455, p.1019-1022, 11 fev. 2000. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/287/5455/1019>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

DING, M. *et al.* Transparent glass coatings incorporated with upconversion nanocrystals by laser cladding method. **Applied Surface Science**, v.277, p.176-181, 15 jul. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.019>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

DONDI, M. *et al.* Tetrahedrally coordinated Co^{2+} in oxides and silicates: effect of local environment on optical properties. **American Mineralogist**, v.99, n.8-9, p. 1736-1745, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.2138/am.2014.4877>>. Acesso em: 10 abr. 2018.

EFROS, AI. L.; EFROS, A. L. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. **Soviet Physics Semiconductors**, v.16, n.7, p.772-775, 1982. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/279890805_Interband_Light_Absorption_in_Semiconductor_Spheres>. Acesso em: 5 abr. 2018.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. 4.ed. Rio de Janeiro: Campus, 1986.

FARIA, C. O. **Simulação da cinética do crescimento de pontos quânticos semicondutores em vidros**. 2000. 113f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2000. Disponível em: <<https://goo.gl/ybsKEs>>. Acesso em: 2 abr. 2018.

FARIAS, R. F. **Química de coordenação: fundamentos e atualidades**. 2.ed. Campinas, SP: Átomo, 2009.

FENG, S. Y. *et al.* A cobalt-doped transparent glass ceramic saturable absorber Q-switch for a LD pumped $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ glass microchip laser. **Laser Physics**, v.20, n.8, p.1687-1691, ago. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1134/S1054660X10150089>>. Acesso em: 10 abr. 2018.

FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom. **Journal of Microelectromechanical Systems**. Zurich, CH, v.1, n.1, p.60-66, mar. 1992. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/128057/>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

FREITAS NETO, E. S. **Sínteses, caracterizações e estudo de pontos quânticos de calcogenetos de cádmio**. 2009. 171f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2009. Disponível em: <http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UFU_f6327c2ffcc269c52624aaf0cea23a79>. Acesso em: 7 abr. 2018.

FURDYNA, J. K. Diluted magnetic semiconductors. **Journal of Applied Physics**, v.64, p.R29-R64, jun. 1988. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.341700>>. Acesso em: 29 mar. 2018.

GAPONENKO, S. V. **Optical properties of semiconductor nanocrystals**. Cambridge University Press, 1998.

GEBAUER, D. *et al.* Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallization. **Chemical Society Reviews**, v.43, n.7, p.2348-2371, 2014. Disponível em:

<<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2014/cs/c3cs60451a>>. Acesso em: 4 abr. 2018.

GRAHN, H. T. **Introduction to semiconductor physics**. Singapura: World Scientific Publishing, 1999.

GRANITZER, P.; RUMPF, K. (Orgs.). **Nanostructured semiconductors: from basic research to applications**. Boca Raton, US: Pan Stanford Publisher, 2014.

GRIFFITHS, D. J. **Introduction to quantum mechanics**. New Jersey, US: Prentice Hall, 2004.

GUIMARÃES, E. V. *et al.* Concentration effect on the optical and magnetic properties of Co²⁺-doped Bi₂S₃ semimagnetic nanocrystals growth in glass matrix. **Journal of Alloys and Compounds**, v.740, p.974-979, 5 abr. 2018. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.073>>. Acesso em: 10 abr. 2018.

_____. **Síntese e caracterização de nanocristais semicondutores magnéticos diluídos de Bi_{2-x}Co_xS₃ em matrizes vítreas**. 2017. 98f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2017. Disponível em: <<http://bdtd.uftm.edu.br/handle/tede/528>>. Acesso em: 5 abr. 2018.

GU, M.; ZHANG, Q.; LAMON, S. Nanomaterials for optical data storage. **Nature Reviews Materials**, v.1, n.16070, 11 out. 2016. Disponível em:

<<https://www.nature.com/articles/natrevmats201670>>. Acesso em: 29 mar. 2018.

GUTZOW, I. S; SCHMELZER, J. W. P. **The vitreous state: thermodynamics, structure, rheology, and crystallization**. 2.ed. Nova Iorque, US: Springer-Verlag, 2013.

HANG, L. *et al.* Tuning of multicolor emissions in glass ceramics containing γ -Ga₂O₃ and β -YF₃ nanocrystals. **Journal of Materials Chemistry C**, v.1, n.9, p.1804-1811, 2013.

Disponível em:

<<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/tc/c2tc00658h#!divAbstract>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

HAN, T. P. J. *et al.* Low-symmetry Td-distorted Co²⁺ centres in ceramic ZnO:Co. **Chemical Physics Letters**, v.488, n.4-6, p.173-176, mar. 2010. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.02.028>>. Acesso em: 29 mar. 2018.

HARRISON, M. T. *et al.* Colloidal nanocrystals for telecommunications. Complete coverage of the low-loss fiber windows by mercury telluride quantum dot. **Pure and Applied Chemistry**, v.72, n.1-2, p.295-307, 2000. Disponível em: <<https://goo.gl/rqAYwp>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

HENDERSON, B.; BARTRAM, R. H. **Crystal-field engineering of solid state laser materials**. Cambridge, GB: Cambridge University Press, 2000.

HENDRYCH, A.; KUBINEK, R.; ZHUKOV, A. V. The magnetic force microscopy and its capability for nanomagnetic studies: the short compendium. In: MÉNDEZ-VILAS, A.; DIAZ, J. (Orgs.). **Modern research and educational topics in microscopy**. Badajoz, ES: Formatex, 2007. p.805-811.

HORMANN, A. L.; SHAW, C. F. J. A widespread error in the d^6 Tanabe-Sugano diagram. **Journal of Chemical Education**, v.64, n.11, p.918, nov. 1987. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed064p918>>. Acesso em: 6 abr. 2018.

HOUSECROFT, C. E. **Química inorgânica**. 4.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. v.2.

HOUSE, J. E. **Inorganic chemistry**. [S.l.]: Academic Press, 2008.

JAYANTHI, K. *et al.* Structural, optical and photoluminescence properties of ZnS: Cu nanoparticle thin films as a function of dopant concentration and quantum confinement effect. **Crystal Research and Technology**, v.42, n.10, p.976-982, 6 set. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/crat.200710950>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

JOINT Committee on Powder Diffraction Standards. **Analytical Chemistry**, v.42, n.11, p.81A, set. 1970. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60293a779>>. Acesso em: 8 abr. 2018.

KAPLAN, I. **Física nuclear**. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.

KELLERMANN, G. **Nanoagregados em matrizes vítreas**. 2003. 124f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2003. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/277221>>. Acesso em: 2 abr. 2018.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 5.ed. Tradução de Adir M. Luiz. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.

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

KLIMOV, V. I. Nanocrystal quantum dots: from fundamental photophysics to multicolor lasing. **Los Alamos Science**. Los Alamos, US, n.28, p.214-220, 2003. Disponível em: <<http://permalink.lanl.gov/object/tr?what=info:lanl-repo/lareport/LA-UR-03-4459>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

KNOSS, R. W (Org.). **Quantum dots: research, technology and applications**. Nova Iorque, US: Nova Science Publishers, 2009.

LIU, L. *et al.* Optical properties of water-soluble Co^{2+} : ZnS semiconductor nanocrystals synthesized by a hydrothermal process. **Materials Letters**, v.66, n.1, p.121-124, jan. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.08.025>>. Acesso em: 29 mar. 2018.

LOURENÇO, S. A. *et al.* Structural and optical properties of Co^{2+} -doped PbSe nanocrystals in chalcogeneide glass matrix. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.119, n.23, p.13277-13282, 14 maio 2015. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.5b01920>>. Acesso em: 29 mar. 2018.

LU, Y. *et al.* Developing nanocrystals for cancer treatment. **Nanomedicine**, v.10, n.16, p.2537-2552, 21 ago. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.2217/nnm.15.73>>. Acesso em: 29 mar. 2018.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2012. Disponível em: <http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 8 abr. 2018.

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

MENDES JÚNIOR, D. R. **Crescimento e caracterização de nanocristais semicondutores em matrizes vítreas**. 2004. 110f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG.

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

MIZUTANI, U. **Introduction to the electron theory of metals**. Cambridge, GB: University Press, 2001.

NA, C. W. *et al.* Photoluminescence of Cd_{1-x}Mn_xS (x ≤ 0.3) nanowires. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.110, n.13, p.6699-6704, 9 mar. 2006. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp060224p>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

NASCIMENTO, M. L. F. **Condutividade elétrica em vidros de boratos, silicatos, e silício-sulfatos de íons alcalinos**. 2000. 196 f. Dissertação (Mestrado em Física do Estado Sólido) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43133/tde-09122001-161054/publico/Dissertacao.pdf>>. Acesso em: 2018.

NATAF, L. *et al.* Optical characterization of fourfold (T_d)- and sixfold (O_h)- transition-metal species in MgAl₂O₄:Co²⁺ by time-resolved spectroscopy. **Journal of Luminescence**, v.129, n.12, p.1602-1605, dez. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.12.030>>. Acesso em: 10 abr. 2018.

NOVATSKI, A. **Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com TiO₂**. 2006. 67f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2006. Disponível em: <http://www.pfi.uem.br/wp-content/uploads/2015/09/andressa_novatski_2006.pdf>. Acesso em: 6 abr. 2018.

OHNO, H. Making nonmagnetic semiconductors magnetic. **Science**, v.281, n.5379, p.951-956, 14 ago. 1998. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/281/5379/951>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

OLIVEIRA, I. S. **Física moderna: para iniciados, interessados e aficionados**. Rio de Janeiro: Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2000.

ORCHIN, M. *et al.* Atomic orbital theory. **Wiley Online Library**, 25 jan. 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/0471713740.ch1>>. Acesso em: 5 abr. 2018.

ORTAÇ, B.; ŞİMŞEK, E. U.; KURŞUNGÖZ, C. Nanoparticles, nanocrystals, and nanocomposites produced with pulsed laser ablation and their applications. In: ITINA, T. E. (Org.). **Laser ablation: from fundamentals to applications**. Londres, GB: InTech, 2017.

OZGUR, U. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v.98, n.041301, ago. 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1992666>>. Acesso em: 29 mar. 2018.

PRIERO, R. E. M. **Dinâmica de femtossegundos em pontos quânticos de CdTe**. 1998. 211f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1998. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/277490>>. Acesso em: 4 abr. 2018.

QI, H. *et al.* Co²⁺: LaMgAl₍₁₁₎O₍₁₉₎ saturable absorber Q-switch for a flash lamp pumped 1.54 µm Er: glass laser. **Optics Express**, v.15, n.6, p.3195-3200, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1364/OE.15.003195>>. Acesso em: 29 mar. 2018.

QUIMITUBE. 2012. Disponível em: <<http://www.quimitube.com/>>. Acesso em: 6 abr. 2018.

ROJAS, F. R. C. **Fabricação e caracterização de vidros dopados com quantum dots de PbTe**. 1998. 121f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1998. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/278242>>. Acesso em: 7 abr. 2018.

ROMANO, R. **Nanocompósitos e nanoestruturas de semicondutores das famílias II-VI e IV-VI**. 2007. 126f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/249039>>. Acesso em: 4 abr. 2018.

SAMUEL, I. Colloidal nanocrystals: electrifying quantum dots for lasers. **Nature Materials**, v.17, n.1, p.9-10, 20 nov. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nmat5040>>. Acesso em: 29 mar. 2018.

SANTOS, A. O. **Difração de raios-X de n-feixes na caracterização estrutural de monocristais sob a ação de temperatura e campo elétrico externo**. 2006. 118f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/278132>>. Acesso em: 7 abr. 2018.

SANTOS, C. N. **Estudo de vidros metafosfatos do sistema KPO₃-Al(PO₃)₃ e sua aplicação em dosimetria termoluminescente**. 2003. 148f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2003. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-09122013-110749/pt-br.php>>. Acesso em: 8 abr. 2018.

SERQUEIRA, E. O. **Estudo de parâmetros espectroscópicos de íons de Nd³⁺ no sistema vítreo SNAB (SiO₂ – Na₂CO₃ – Al₂O₃ – B₂O₃) nanoestruturado com nanocristais de CdS**. 2010. 212f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2010. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15604>>. Acesso em: 7 abr. 2018.

SHALÍMOVA, K. V. **Física de los semiconductores**. Moscow, RU: Editorial Mir, 1975.

SHARPE, A. G. **Química inorgánica**. Barcelona, ES: Reverte, 1996.

SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. 2.ed. Cambridge, GB: The Royal Society of Chemistry, 2005.

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

SILVA, A. S. **Crescimento, caracterizações e estudo de nanocristais de ZnTe e $Zn_{1-x}Mn_xTe$ em matrizes vítreas**. 2012. 187f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2012. Disponível em: <http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UFU_34ca6c2f7b3a5324c79a2bbd6923385b>. Acesso em: 28 mar. 2018.

_____. **Estudo de propriedades físicas de nanocristais de ZnTe e $Zn_{1-x}A_xTe$ (A = Mn; Co) no sistema vítreo $P_2O_5 - ZnO - Al_2O_3 - BaO - PbO$** . Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2015. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15620>>. Acesso em: 5 abr. 2018.

SILVA, R. S. *et al.* Luminescence in semimagnetic $Pb_{1-x}Mn_xSe$ quantum dots grown in a glass host: Radiative and nonradiative emission processes. **Chemical Physics Letters**, v.567, p.23-26, 19 abr. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.02.063>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

_____. Synthesis of diluted magnetic semiconductor $Bi_{2-x}Mn_xTe_3$ nanocrystals in a host glass matrix. **Journal of Alloys and Compounds**, v.648, p.778-782, nov. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.045>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

_____. Synthesis process controlled magnetic properties of $Pb_{1-x}Mn_xS$ nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v.90, n.25, p.253114-1/253114-3, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2746076>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

_____. Synthesis process controlled of semimagnetic $Bi_{2-x}Mn_xS_3$ nanocrystals in a host glass matrix. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.118, n.32, p.18730-18735, 28 jul. 2014. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp5046657>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

SILVA, R. S.; FREITAS NETO, E. S.; DANTAS, N. O. Optical, magnetic and structural properties of semiconductor and semimagnetic nanocrystals. In: NERALLA, S. (Org.). **Nanocrystals: synthesis, characterization and applications**. 26.ed. Croácia: InTech, 2012. v.3, p.61-80.

SILVA, R. S. **Síntese e estudo das propriedades ópticas e magnéticas de pontos quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$ crescidos em matrizes vítreas**. 2008. 135f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2008. Disponível em: <http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/4006/1/2008_RicardoSouzadaSilva.pdf>. Acesso em: 28 mar. 2018.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5.ed.

Porto Alegre: Bookman, 2002.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid state chemistry: an introduction**. 3.ed. Nova Iorque, US: Taylor & Francis Group, 2005.

SOUTO, E. S. **Propriedades de spintrônica do gás de elétrons e dinâmica do íon Mn em nano estruturas semicondutoras magnéticas**. 2006. 157f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2006. Disponível em: <<http://repositorio.unb.br/handle/10482/2322>>. Acesso em: 5 abr. 2018.

TFCHEM. **The shapes of atomic orbitals**. 2015. Disponível em: <<https://tfchem.weebly.com/section-76--the-shapes-of-atomic-orbitals.html>>. Acesso em: 6 abr. 2018.

THE ROYAL Society & The Royal Academy of Engineering. **Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties**. Londres, GB, jul. 2004. Disponível em: <<https://goo.gl/EAA93y>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

TORRES, F. J. *et al.* Evolution of the structural and optical properties from cobalt cordierite glass to glass-ceramic based on spinel crystalline phase materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.353, n.44-46, p.4093-4101, 15 nov. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.014>>. Acesso em: 10 abr. 2018

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

WEI, S.-H; ZUNGER, A. Giant and composition-dependent optical bowing coefficient in GaAsN alloys. **Physical review letters**, v.76, n.4, p.664, 22 jan. 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.664>>. Acesso em: 2 abr. 2018.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy**. 2.ed. Nova Iorque, US: Springer, 2009.

WISE, F. W. Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement. **Accounts of Chemical Research**, v.33, n.11, p.773-780, nov. 2000. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ar970220q>>. Acesso em: 5 abr. 2018.

WOJNAR, P. *et al.* Giant spin splitting in optically active ZnMnTe/ZnMgTe core/shell nanowires. **Nano letters**, v.12, n.7, p.3404-3409, 25 jun. 2012. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl300254w>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

WULFSBERG, G. **Inorganic chemistry**. Sausalito, US: University Science Books, 2000.

XIN, F. *et al.* Up-conversion luminescence of Er³⁺-doped glass ceramics containing β -NaGdF₄ nanocrystals for silicon solar cells. **Materials Letters**, v.78, p.75-77, 1 jul. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.03.037>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

YAO, B. *et al.* Ce doping influence on the magnetic phase transition in In₂S₃:Ce nanoparticles. **CrystEngComm**, v.13, p.2584-2588, 2014. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ce/c3ce42369g#!divAbstract>>. Acesso

em: 28 mar. 2018.

YOFFE, A. D. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. **Advances in Physics**, v.42, n.173-162, 5 jan. 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00018739300101484>>. Acesso em: 5 abr. 2018.

ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, v.54, n.10, p.3841-3851, out. 1932. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01349a006?journalCode=jacsat>>. Acesso em: 2 abr. 2018.

ZANETE, S. I. **Introdução à microscopia de força atômica**. São Paulo: Livraria da Física, 2010.

ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. Nova Iorque, US: Cambridge University Press, 1991.

ZHANG, D. *et al.* Nanoplasmonic biosensor: coupling electrochemistry to localized surface plasmon resonance spectroscopy on nanocup arrays. **Biosensors and Bioelectronics**, v.15, n.67, p.237-242, maio 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.08.022>>. Acesso em: 29 mar. 2018.