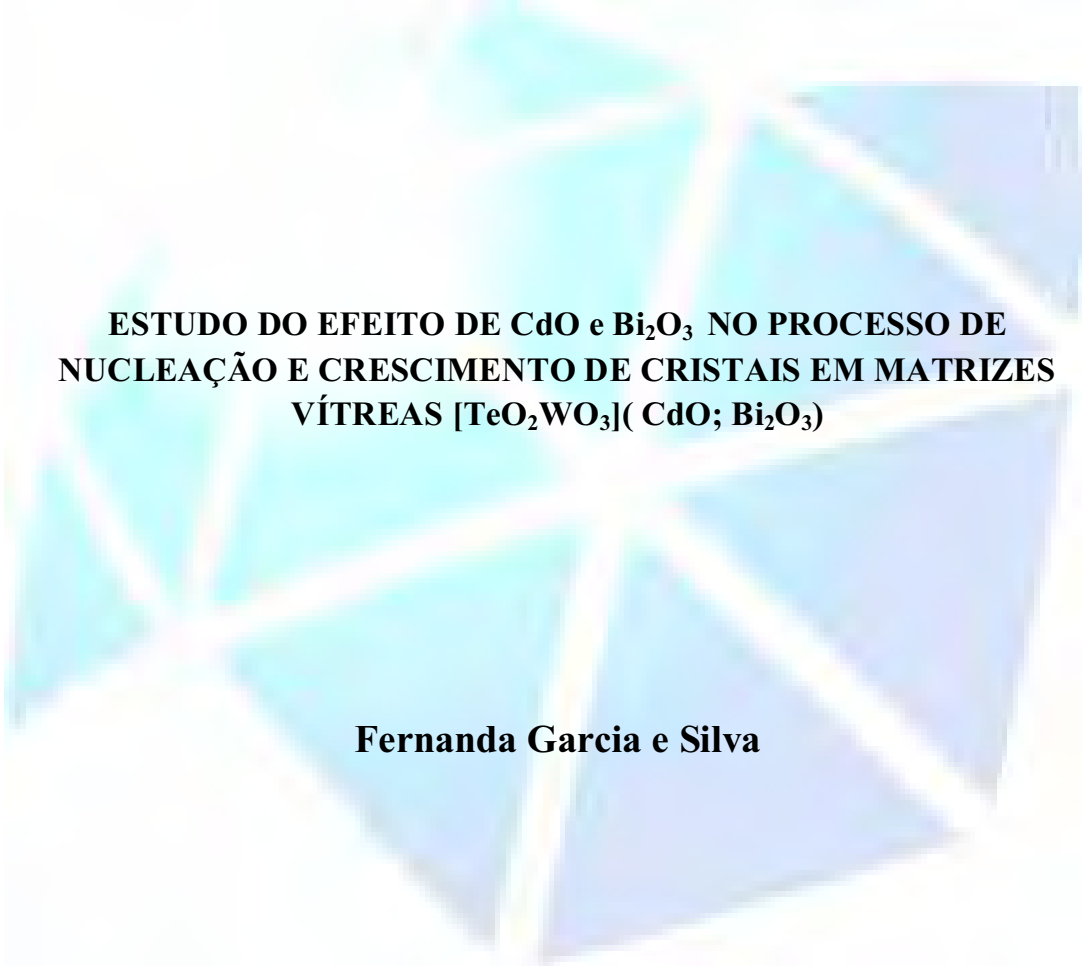


UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – “JÚLIO DE MESQUITA FILHO” –
FACULDADE DE ENGENHARIA CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA – (FEIS)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS – (PPGCM)
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA (DFQ)



**ESTUDO DO EFEITO DE CdO e Bi₂O₃ NO PROCESSO DE
NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE CRISTAIS EM MATRIZES
VÍTREAS [TeO₂WO₃](CdO; Bi₂O₃)**

Fernanda Garcia e Silva

Ilha Solteira – SP

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – “JÚLIO DE MESQUITA FILHO” – (UNESP)
FACULDADE DE ENGENHARIA CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA – (FEIS)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS – (PPGCM)
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA (DFQ)

**ESTUDO DO EFEITO DE CdO e Bi₂O₃ NO PROCESSO DE
NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE CRISTAIS EM MATRIZES
VÍTREAS [TeO₂WO₃](CdO; Bi₂O₃)**

Candidato: Fernanda Garcia e Silva

Orientador: Keizo Yukimitu

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Estadual Paulista – “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA, para preenchimento dos requisitos parciais para a obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais, área de concentração Física da Matéria Condensada.

Ilha Solteira – SP

Abril 2012.

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

Silva, Fernanda Garcia e.

S586e Estudo do efeito de CdO e Bi₂O₃ no processo de nucleação e crescimento de cristais em matrizes vítreas [TeO₂WO₃] (CdO;Bi₂O₃) / Fernanda Garcia e Silva. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2012.

100 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2012

Orientador: Keizo Yukimitu

Inclui bibliografia

1. Vidros teluretos. 2. Cristalização. 3. Semicondutores.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Estudo do efeito de CdO e Bi₂O₃ no processo de nucleação e crescimento de cristais em matrizes vítreas [TeO₂WO₃](CdO; Bi₂O₃)

AUTORA: FERNANDA GARCIA E SILVA

ORIENTADOR: Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,
Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. EZEQUIEL COSTA SIQUEIRA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. AMÉRICO SHEITIRO TABATA
Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru

Data da realização: 18 de junho de 2012.

DEDICATÓRIA

Dedico primeiramente a Deus, o qual é o autor e consumidor de tudo em minha vida.

A todos meus familiares e amigos que me apoiaram e suportaram em todos os momentos difíceis neste período. Em especial meu marido Marcos José o qual me ensinou encarar com seriedade todos os desafios encontrados, e meus pais Iraci e Cassimiro que me deram alicerce de caráter e determinação fundamentais para que hoje alcance mais um de meus objetivos de vida.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Keizo Yukimitu, pela atenção e dedicação como orientador e pela amizade adquirida ao longo do tempo.

A todos os professores do Departamento de Física e Química, em especial aos professores Walter Katsumi Sakamoto, Darcy Hiroe Fujii Kanda, Éder Pires de Camargo, José Antônio Malmonge.

Aos funcionários do Departamento de Física de Química Rosemary e Solange pela atenção.

Aos técnicos de laboratório Gilberto, Mário e Levi, sempre dispostos a ajudar.

Aos colegas do Departamento de Física e Química: Alex, Alexandre, Daniela, Élton, Fabiana, Gisele, Glauco, Gustavo, Leyla, Lilian, Loanda, Oswaldo, Paulo Vinícius, Rafael, Ricardo, em especial aos amigos, Edí Carlos, Michael, Cícero, Heleno, Gustavo Baítelo, Gisele, Ricardo Santin, Salmo, Fabio e Marcio.

A CNPQ pelo apoio financeiro.

A todos os amigos que fiz durante estes dois anos.

À meus avós, meus pais e minhas irmãs, que sempre me incentivaram, dando-me o apoio necessário.

À meu marido Marcos José pelo carinho e compreensão.

E a todos que de maneira direta ou indireta me auxiliaram.

“Tudo posso naquele que me fortalece.”

Filipense 4:13

RESUMO

Apresentamos os resultados de estudos de cristalização de possíveis crescimentos de cristais semicondutores de óxido de telúrio (CdTe) e óxido de bismuto (Bi_2O_3) no sistema de vidro $20\text{WO}_3\text{-}80\text{TeO}_2$ (TW). Este trabalho configura-se como um estágio anterior aos estudos de crescimentos de semicondutores em dimensões nanométricas (nanocristais “NCs”) em vidros teluritos. Com este objetivo foi sintetizada a amostra: dopada com óxido de cádmio e óxido de bismuto, em diversas proporções em suas composições, e estas foram submetidas ou não a ambientes redutores. As amostras foram tratadas termicamente a diferentes temperaturas na região de transição vítrea ($T_g \sim 350^\circ \text{C}$) e analisadas utilizando as técnicas de DRX, DSC, FTIR e UV-Vis. Resultados de DRX mostram que acima do recozimento 400°C estimulou o crescimento de trigonal bipiramidal-estruturas conhecidas como $\alpha\text{-TeO}_2$ em ambas as amostras, e para as amostras TW dopadas com óxido de bismuto, o tratamento térmico induz a formação de cristais semicondutores de óxido de bismuto. Espectroscopia no infravermelho também mostrou a presença de estruturas Bi_2O_3 . Absorção óptica UV-Vis indica que a presença de cádmio e bismuto em vidro TW sem serem submetidos a tratamento térmico não muda os valores de "gap" óptico, sendo que este corresponde a uma energia de $\sim 2,8 \text{ eV}$.

Palavras-chave: Vidros teluritos. Cristalização. Semicondutores.

ABSTRACT

The present work shows the studies of possible crystallization growth of crystals oxide semiconductors of tellurium (CdTe) and bismuth oxide (Bi₂O₃) in the glass system 20WO₃-80TeO₂ (TW). This work consists in the first steps of initial growth of semiconductors in nanometric dimensions (nanocrystals "NCs") in glasses teluritos. The sample was synthesized: doped with oxide of cadmium and bismuth oxide, in diverse ratios of its compositions, and these had been submitted or not it reducing environments. The samples had been thermally dealt with the different temperatures in the region glass transition ($T_g \sim 350^\circ\text{C}$) and analyzed using the techniques of DRX, DSC, FTIR and UV-Vis. Results of DRX showed that up to the annealing 400°C it stimulated the trigonal growth known bipiramidal-structures as α -TeO₂ in both the samples, and for samples TW (B), the thermal treatment induced the crystal formation bismuth oxide semiconductors. Spectroscopy in the infra-red ray also showed the presence of Bi₂O₃ structures in samples TW (B). Optic absorption UV-Vis indicated that the presence of cadmium and bismuth in glass TW without being submitted not dumb the thermal treatment the values of optic " gap", being that this corresponds to an energy of $\sim 2,8$ eV.

Keywords: Tellurides glass. Crystallization. Semiconductors.

LISTA DE FIGURAS

01	Diferentes arranjos para óxido de telúrio.	19
02	Visualização tridimensional do óxido de telúrio(paratelurito).....	19
03	Diagrama de bandas de energia de um semiconductor intrínseco. Em 0K, a condutividade é nula, porque todos os estados da banda de valência estão ocupados e todos os estados da banda de condução estão vazios. A uma temperatura finita, alguns elétrons são termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução, onde podem contribuir para a corrente elétrica. Portadores geradores desta forma são chamados de “intrínsecos”.	22
04	Densidade de estado da primeira banda de um semiconductor em função de suas dimensões.	27
05	Estrutura cristalina do NaCl mostrando arranjo regular dos íons Na ⁺¹ e Cl ⁻¹	34
06	Difração de raio X	35
07	Modos de vibração molecular. Os sinais X e indicamos movimentos para fora e para dentro do plano do desenho, respectivamente.	37
08	Esquema de medidas de um espectrofotômetro UV-Vis/NR Varian Cary 50, com espectro de Absorção e Transmissão no intervalo de 190 - 1100 nm (Manual de operação do espectrofotômetro Cary 5G Varian - 1995, A-1, B-3).....	36
09	O monocromador baseado na configuração Czerny-Turner.	37
10	DSC por fluxo de calor.....	38
11	Cadinho de Platina e Ouro utilizado para fusão do material.....	41
12	Molde de latão.....	42

13	Diagrama de aquecimento durante a produção da amostra vítrea.....	42
14	Pó de CdO obtido experimentalmente.....	44
15	Forno de obtenção da amostra, inserido o grafite.....	45
16	Equipamentos utilizados para obtenção do polimento óptico.....	46
17	Imagens das amostras: (a)TW(b)M1(c)M2(d)M3(e) comparação das amostras M1 com ambiente redutor e sem o ambiente redutor(f)C2e (g)C1	47
18	Curva de DSC da amostra TW em ambiente natural, registradas a uma taxa de aquecimento 10 ⁰ C/min.g.....	52
19	Curva de DSC da amostra M1 em ambiente natural, registradas a uma taxa de aquecimento 10 ⁰ C/min.g.....	53
20	Curva de DSC da amostra M3 em ambiente natural, registradas a uma taxa de aquecimento 10 ⁰ C/min.g.....	53
21	Curva de DSC da amostra (a)M1 com ambiente redutor.(b)M3 sem ambiente redutor.(c)M1 com dopagem separada e ambiente redutor, registradas a uma taxa de aquecimento 10 ⁰ C/min.g	54
22	Curva de DSC da amostra (a)M1 com ambiente redutor.(b)M1 sem ambiente redutor.(c)M1 com dopagem separada e ambiente redutor, registradas a uma taxa de aquecimento 10 ⁰ C/min.g	55
23	Curva de DSC da amostra C1 em ambiente natural registradas a uma taxa de aquecimento 1 ⁰ C/min.g.....	56
24	Curva de DSC da amostra C2 em ambiente natural registradas a uma taxa de aquecimento 1 ⁰ C/min.g.....	57

25	Curvas DSC dos vidros TW, C1 e C2 (com incremento de 2% e 5% em peso do vidro de Bi_2O_3) registradas a uma taxa de aquecimento $1^\circ\text{C}/\text{min.g}$	58
26	Difratogramas de raios-x das amostras (A) TW (b) M1 (c) M1-redutor (d) M3 (e) C1 (f) C2 como preparados	60
27	Difratogramas de raios-x das amostras (A) TW (b) M1 (c) M3 (d) M1-redutor (e) M3-redutor tratadas a 480°C em ambientes redutor e natural.	61
28	Difratogramas de raios-x das amostras (a) $\text{Te}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (b) $\text{Te}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ (c) WO_3 (d) TW- 480°C (e) M1-redutor e (f) M3-redutor, tratadas a 480°C	62
29	Difratograma de Raios-x das amostras (a) M1 e (b) M3 obtidas em ambiente redutor tratadas a 480°C comparados as composições (c) CdO (d) CdTe.....	63
30	Difratograma de Raios-x das composição CdO + TeO_2 para diversas temperaturas de tratamento térmico (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C comparados o seu percussores (e) CdO (f) $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ e o possível semiconductor formado pelos reagentes (g) CdTe.	64
31	Difratograma de Raios-x da amostra C1 para temperaturas de tratamento térmico (A) 430°C (B) 440°C (C) 450°C (D) 460°C (E) 480°C (F) 490°C (G) 500°C	65
32	Difratograma de Raios-x da amostra C2 para temperaturas de tratamento térmico (A) 400°C (B) 430°C (C) 460°C (D) 480°C (E) 490°C (F) 500°C	66
33	Imagem aumentada dos picos em torno de 27 graus representado pelas fases cristalinas $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ e Bi_2O_3	67
34	Difratogramas de Raios-x da amostra (A) WO_3 (B) $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ (C) $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (D) Bi_2O_3 (E) C2- 480°C (F) C1- 480°C	68
35	Difratogramas de Raios-x da amostra (a) C1 a temperatura de 480°C (B) Bi_2O_3	69
36	Difratogramas de Raios-x da amostra (a) C2 (b) C1 (c) TW, a temperatura de 490°C	70

37	Espectros de absorvância no infravermelho do vidros TW nas temperaturas de tratamento (a)TW-400°C (b) TW-como preparada(c)TW-440°C(d)TW-480°C.	71
38	Espectros de absorvância no infravermelho dos vidros (a) M1sem tratamento térmico (b) M1 440°C (c) M1 400°C(d) M1 480°C.....	73
39	Espectros de absorvância no infravermelho dos vidros M3(a) 440°C (b) sem tratamento térmico (c) 480°C (d) 400°C.....	74
40	Espectros de absorvância no infravermelho dos vidros (a)TW (b) M1 e (c) M3 tratados a temperatura de 400°C.	75
41	Espectros de absorvância no infravermelho dos vidros (a)M3 (b) M1 e (c) TW tratados a temperatura de 440°C,	76
42	Espectros de absorvância no infravermelho dos vidros (a)M3 (b) M1 e (c) TW tratados a temperatura de 480°C.	76
43	Espectros de absorvância no infravermelho do vidro C1 para as temperaturas de tratamento térmico (a)sem tratamento térmico (b) 400°C (c) 440°C(d) 460°C(e) 480°C(f) 500°C. ..	77
44	Espectros de absorvância no infravermelho do vidro C2 para as temperaturas de tratamento térmico (a) 400°C (b) 430°C(c) 460°C(d) 480°C(e) 500°C(f)Bi ₂ O ₃	78
45	Espectros de absorvância no infravermelho dos vidros (a) TW (b) C1(c) C2 “como preparados”	79
46	Espectros de absorvância no infravermelho do dopante semiconductor óxido bismuto Bi ₂ O ₃	80
47	Espectros de absorvância no infravermelho dos vidros (a) TW (b) C2(c) C1 tratados a temperatura de tratamento térmico de 400°C.	80
48	Espectros de absorvância no infravermelho dos vidros (a) TW (b) C2(c) C1 tratados a temperatura de tratamento térmico de 440°C.	81

49	Espectros de absorbância no infravermelho dos vidros (a) TW (b) C2(c)Bi ₂ O ₃ (d)C1 tratados a temperatura de tratamento térmico de 480 ⁰ C.....	82
50	Espectros de absorção uv-vis para as amostra M1 sem tratamento térmico.	84
51	Espectros de absorção uv-vis para as amostra M1 sem tratamento térmico.	84

LISTA DE TABELAS

TABELA 1:	Algumas propriedades do óxido de telúrio cristalino	18
TABELA 2:	Condutividade para vários tipos de materiais.	21
TABELA 3:	Largura da banda proibida em alguns semicondutores. (i: banda proibida direta; d: banda proibida indireta; T_f : temperatura de fusão).....	23
TABELA 4:	Concentração dos componentes	49
TABELA 5:	Análise da perda em massa da placa de grafite ao ser submetida a tratamento térmico.....	51
TABELA 6:	Identificação dos valores de temperatura de transição vítrea (T_g), Temperatura de Cristalização (T_c) das amostras referidas.	61
TABELA 7:	Picos característico de difratômetro de Raio-x.....	64
TABELA 8:	Valores das bandas de transmissão do espectro infravermelho (cm^{-1}) para as diferentes amostras.....	76

LISTA DE TABELAS

NCs	Nanocristais
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FT-IR	Infravermelho por Transformada de Fourier
UV-VIS	Ultravioleta Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	<i>VIDROS TELURITOS</i>	18
1.1.1	<u>Óxido de Telúrio cristalino</u>	18
1.1.2	<u>Estrutura dos Vidros Teluritos</u>	20
1.3	<i>SEMICONDUCTORES</i>	20
1.3.1	<u>Estrutura cristalina Bulk</u>	23
1.3.2	<u>Estrutura de nanocristais semicondutores</u>	24
1.3.3	<u>Modelo simples para determinação do tamanho de um nanocristal semicondutor</u>	25
2	CRESCIMENTO DE CRISTAIS	27
3	JUSTIFICATIVA	29
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	31
4.1	<i>PREPARAÇÃO DA AMOSTRA</i>	31
5	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	33
5.1	<i>DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)</i>	33
5.2	<i>ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER(FT-IR)</i>	35
5.3	<i>ESPECTROSCOPIAS UV-VIS</i>	38
5.4	<i>CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA(DSC)</i>	40
6	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	43
6.1	<i>PROCESSO DE SÍNTESE DO SISTEMA VÍTREO</i>	43
6.2	<i>INFLUENCIA DO ÓXIDO ZINCO NA ESTRUTURA VITREA</i>	50
6.3	<i>AMBIENTE REDUTOR “RICO EM CARBONO”</i>	50

7	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
7.1	<i>CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)</i>	53
7.2	<i>DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)</i>	61
7.3	<i>ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER(FT-IR).....</i>	73
7.4	<i>ESPECTROSCOPIA UV-VIS</i>	85
8	CONCLUSÃO.....	88
9	PLANO DE CONTINUIDADE DE TRABALHO.....	90
	REFERÊNCIAS.....	91
	APENDICE A - NANOPARTÍCULAS.....	96
	APENDICE B - EXPLICAÇÃO DOS CALCULOS PARA OBTENÇÃO DA EQUAÇÃO PARA CALCULO DO RAIIO MÉDIO DO NANOCRISTAL.....	97

1 INTRODUÇÃO

Um dos objetivos maiores dos pesquisadores especializados em óptica é a de substituir o elétron pela luz para métodos de transmissão de informação. Isto porque os fótons viajam milhares de vezes mais rapidamente do que os elétrons. Tal substituição representaria um avanço extraordinário na velocidade de transmissão de informação em circuitos eletrônicos.

Um novo ramo da ciência, a fotônica, similar a eletrônica, foi então estabelecida com o intuito de estudar a possibilidade de utilização da luz para transmissão de informação, amplificação, modulação, manipulação e armazenamento, em substituição aos sistemas eletrônicos tradicionais. Etapas decisivas para alcançar tal objetivo foram os desenvolvimentos e aperfeiçoamentos de diversos dispositivos, como os fotodetectores, as fibras ópticas e as recentes fibras fotônicas. Tais dispositivos são alguns dos exemplos mais importantes daquilo que hoje é estudado pela fotônica. (39)

As comunicações ópticas despertaram extraordinário interesse por superar o desempenho dos sistemas mais tradicionais, tanto no fator de atenuação e dispersão de sinal. Consequentemente destinaram-se grandes investimentos no aperfeiçoamento e na criação de componentes, materiais e sistemas para o emprego da luz em comunicações que exigem alta taxa de transmissão de informações. (40)

Um dos sistemas que exhibe comportamento promissor na preparação de novos dispositivos ópticos são os vidros teluritos. (1, 2 e 5). Os vidros teluritos são vidros que possuem o óxido TeO_2 como seu principal formador de rede, os quais são bons candidatos para muitas aplicações tecnológicas, devido as suas características possíveis como: baixo ponto de fusão, alta constante dielétrica, alta densidade e alto índice de refração, $n \geq 2$, quando comparados aos vidros silicatos (2, 3, 4, 6 e 7).

Vidro com base em óxido de telúrio (TeO_2), apresentam características muito interessantes para aplicação em dispositivos fotônicos. Por exemplo, vidros teluritos contendo íons terras-raras são candidatos para amplificadores ópticos.

Nos últimos anos, vidros dopados com nanocristais (nanocristais “NCs”) semicondutores com transições de elétrons em sintonia com as suas dimensões de tamanho têm recebido atenção especial devido às suas potenciais aplicações em comunicações ópticas, células solares, etc. (6 e 7)

“Sistemas nanoestruturados que apresentem propriedades físicas desejadas para aplicações tecnológicas é o objetivo de muitos cientistas. Entre os materiais que satisfazem essas necessidades estão os vidros dopados com nanocristais semicondutores.” (41)

Uma das grandes vertentes, na área de nanociências, são os estudos dos efeitos de cristais semicondutores que são crescidos em matrizes vítreas. “Vidros dopados com nanocristais semicondutores podem ser amplamente utilizados na optoeletrônica e spintrônica devido as suas singulares propriedades ópticas não-lineares, eletrônicas e magnéticas.” (42) .

Com o surgimento dos vidros dopados com cristais semicondutores, os sistemas de comunicações baseados em fibras ópticas, que antes possuíam todo o processo de amplificação e processamento de sinais ópticos realizados eletronicamente, passam a potencialmente serem amplificados e processados através do uso de dispositivos totalmente ópticos.

As primeiras evidências da existência de nanocristais em vidros submetidos a tratamentos térmicos foram dadas por Rocksby por volta de 1930. (11 e 12). “Desde a segunda metade do século XX, companhias como a Corning Glass Industries, Schott Optical Glass, Hoya e Toshiba, utilizam vidros dopados com nanocristais.” (10). Embora o potencial dos vidros dopados com semicondutores para aplicações em dispositivos ópticos seja um assunto bastante abordado em diversos artigos (8, 9,11, 13 e 14), as pesquisas ainda estão voltadas na direção de uma etapa mais primária, onde o objetivo maior é a compreensão da física envolvida neste tipo de material.

Desta forma este trabalho tem por objetivo integrar a pesquisa que vem sendo desenvolvida em nosso laboratório, acerca das propriedades térmicas e estruturais de vidros teluritos de variadas famílias: $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$, $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$, $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$, direcionando assim nossos estudos, na compreensão e identificação de crescimentos de cristais semicondutores como hospedeiros a matriz vítrea $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$, configurando-se como um estagio anterior aos estudos de crescimento de semicondutores em dimensões nanométricas na matriz vítrea em questão, já em desenvolvimento no grupo de pesquisa.

Há grandes expectativas ao desenvolvimento de vidros dopados com nanocristais semicondutores devido as suas interessantes propriedades ópticas e eletrônicas, para aplicações, como, por exemplo, dispositivos ópticos, moduladores de luz e lasers. (13).

1.1 VIDROS TELURITOS

1.1.1 Óxido de Telúrio cristalino

O principal formador de rede dos vidros teluritos é o óxido de telúrio, TeO_2 . Em temperatura ambiente podemos afirmar que se trata de um sólido branco, que quando aquecido adquire coloração amarela. Quando este é fundido e seu estado se torna líquido sua coloração torna-se vermelho escuro (2).

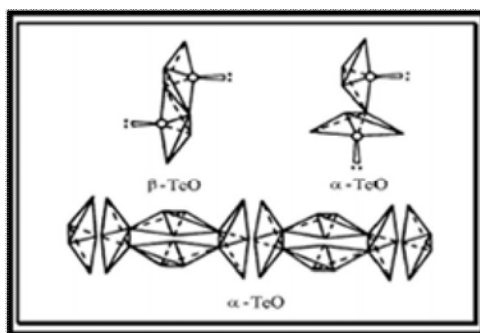
TABELA 1: Algumas propriedades do óxido de telúrio cristalino

Fórmula Química	TeO₂
Peso molecular	159,61
Classe Cristalográfica	tetragonal
Densidade g/cm³ a 293 K	5,90
Temperatura de Fusão, K	1006
Dureza (mohs)	4
Solubilidade em água	Nenhuma
Cor	Clara
Faixa de transmitância, μm	0.33-5.0
Expansão térmica a 293K, 1/K	19.5 10 ⁻⁶
Normal a <001> paralela a <001>	6.10 10 ⁻⁶
Condutividade térmica, mW/ em K	30
Velocidade Acústica, Km/s para cortes de onda	
Ao longo de <110> para ondas longitudinais	0.617
Ao longo de <001>	4.26

Fonte: Dutton e Cooper, 1966 (15)

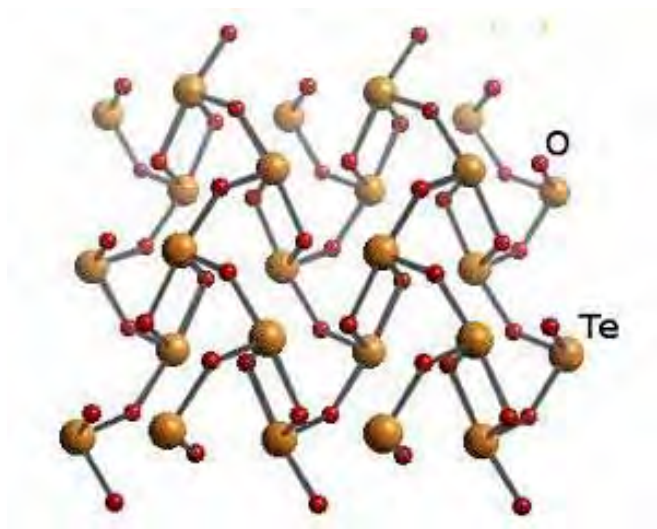
O TeO_2 pode apresentar-se (de forma estável) sob duas formas: o $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ (paratelerito) e o $\text{TeO}_2\text{-}\beta$ (telurito). A estrutura básica é constituída por bipirâmides trigonais TeO_4 , ligadas por vértices no $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ e pelas arestas no $\text{TeO}_2\text{-}\beta$. Os dois arranjos estão ilustrados na Figura 1 e 2. (43).

FIGURA 1: Diferentes arranjos para óxido de telúrio.



Fonte: Capanema, 2007 (2).

FIGURA 2: Visualização tridimensional do óxido de telúrio(paratelerito)



Fonte: Capanema, 2007 (2).

A Figura 2 mostra a estrutura tridimensional de bipirâmide trigonal, típica do óxido de telúrio (paratelerito). Observe que temos dois átomos de oxigênio em posições axiais e dois átomos de oxigênio em posições equatoriais em relação ao átomo de telúrio.

O estudo de óxidos de telúrio cristalinos é focado para aplicações ópticas.

1.1.2 Estrutura dos Vidros Teluritos

É tido como vidro óxido do sistema telurito aqueles em que o TeO_2 apresenta-se em maior porcentagem em relação a outros componentes. A forma mais estável de óxido telurito é exatamente o TeO_2 . Tanto o TeO é facilmente oxidado quanto o TeO_3 é facilmente decomposto a altas temperaturas. Assim, conclui-se que em sistemas vítreos o telúrio apresenta-se na forma TeO_2 .

Sabe-se que TeO_2 puro pode ser colocado em estado amorfo somente com dispendiosas e não usuais técnicas de preparação.

Devido à presença de um par de elétrons isolado em uma posição equatorial nas unidades estruturais de TeO_4 , o rearranjo estrutural necessário à formação vítrea é seriamente limitado.

Entretanto é comprovada a facilidade de preparação de preparar vidros teluritos binários ou ternários pela convencional técnica de fusão e resfriamento rápido conhecido como “*melt quenching*”.

Várias técnicas experimentais tais como espectroscopia infravermelha, espectroscopia Raman, difração de raios-x têm sido usadas na caracterização da estrutura local dos teluritos.

1.3 SEMICONDUTORES

Neste capítulo discutiremos as propriedades de semicondutores relevantes para os estudos apresentados neste trabalho.

- Na primeira parte deste capítulo serão abordados os conceitos de estruturas cristalinas e estruturas de banda no semicondutor bulk.
- Na segunda parte abordaremos a estrutura do semicondutor para nanocristais.

Os estudos em relação a materiais semicondutores despertam grande interesse devido ao fato de, em geral, possuírem um valor de condutividade que é inferior ao dos materiais condutores, mas superior ao dos materiais isolantes.

Na realidade, nos extremos do intervalo de valores de condutividade dos semicondutores, pode haver sobreposição com os valores referenciados para os isolantes e condutores. Sendo assim, o valor da condutividade, por si só, não é, em geral, suficiente para determinar se o material é ou não semicondutor. Desta forma esta classificação exige ainda a análise do tipo de variação de condutividade com a temperatura e do tipo de portadores de carga responsáveis pela condução elétrica. (17).

Conforme apresentado pela referência (17), a tabela 2 representa, de forma simplificada, algumas características associadas à condutividade e que permitem estabelecer uma classificação mais precisa dos vários tipos de materiais.

TABELA 2: Condutividade para vários tipos de materiais.

Material	Condutividade(S/m)	Dependência com a temperatura	Tipo de portadores de carga
Condutor	10^5-10^8	diminui	Elétrons
Semicondutor	$10^{-8}-10^6$	aumenta	Elétrons e Buracos
Isolante	$10^{-16}-10^{-7}$	aumenta	Íons e Elétrons

Fonte: Pereira, 2008 (17).

O material semicondutor pode ser representado estruturalmente como cristalino, amorfo e policristalino.

De forma simplificada podemos definir estes materiais como: a) cristalina, que são aqueles que possuem uma disposição ordenada e regular dos átomos; b) policristalina, que engloba todas as situações em que o material pode ser visto como um agregado de cristais com várias orientações e tamanhos; c) amorfos, nos quais a ordem só é mantida a curtas distancias, isto é, entre os vizinhos mais próximos.

Os materiais amorfos são isotrópicos(possui a mesma propriedade físicas independentes da direção considerada), enquanto que os materiais cristalinos, em geral, são anisotrópicos(propriedades físicas variam com a direção). Os semicondutores compostos são constituídos por mais que um tipo de átomos e são designados por binários, ternários ou quaternários conforme sejam constituídos por 2 tipos, 3 tipos ou 4 tipos de átomos. “Os semicondutores compostos binários mais importantes são obtidos por combinação de

elementos do grupo IV da Tabela Periódica: SiC, SiGe, elementos dos grupos III-V: InP, GaAs, GaP,..., ou elementos dos grupos II-VI: ZnS, ZnTe, CdS.”(44).

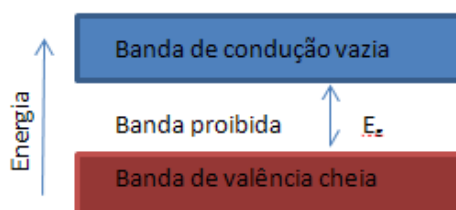
Alguns dos dispositivos que se baseiam em semicondutores são: transistores, os comutadores, os diodos, as células fotovoltaicas, detectores e os termistores. Estes dispositivos podem ser usados como elementos independentes dos circuitos ou como componentes de circuitos integrados. (18).

A figura 3 mostra o diagrama de bandas de energia associado à condutividade intrínseca. A banda de condução está vazia no zero absoluto e está separada da banda de valência, que está completa por uma banda proibida de largura E_g .

A largura da banda proibida é a diferença de energia entre o ponto mais baixo da banda de condução e o ponto mais alto da banda de valência. O ponto mais baixo da banda de condução é chamado de borda de banda de condução; o ponto mais alto da banda de valência é chamado de borda da banda de valência.

Temos que em temperaturas acima de zero, elétrons são excitados termicamente da banda de valência para a banda de condução. Tanto os elétrons que passam para a banda de condução como os buracos deixados por estes elétrons na banda de valência contribuem para a condutividade elétrica.

FIGURA 3: Diagrama de bandas de energia de um semicondutor intrínseco. Em 0K, a condutividade é nula, porque todos os estados da banda de valência estão ocupados e todos os estados da banda de condução estão vazios. A uma temperatura finita, alguns elétrons são termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução, onde podem contribuir para a corrente elétrica. Portadores gerados desta forma são chamados de “intrínsecos”.



Fonte: Autoria própria.

TABELA 3: Largura da banda proibida em alguns semicondutores. (i: banda proibida direta; d: banda proibida indireta; T_f :temperatura de fusão)

Semicondutor	Tipo	$E_g(eV)$	$T_f(^{\circ}C)$
Te	D	–	450
PbTe	I	0,319	930
CdS	D	2,42	444
CdSe	D	1,74	1268
CdTe	D	1,44	1092
SnTe	D	0,18	806
Bi_2O_3	D	2,85	824

Fonte: Autoria própria.

1.3.1 Estrutura cristalina Bulk

A estrutura cristalina do grupo V-VI, referente ao semicondutor Bi_2O_3 , apresentada neste trabalho, é denominada estrutura cristalina semicondutora do tipo-p. Semicondutores do tipo-p são obtidos no processo de dopagem, adicionando-se um certo tipo de composto (por exemplo: silício “Si” e atualmente menos comum Germânio “Ge”), normalmente trivalentes, isto é com três elétrons na camada de valência ao semicondutor, para aumentar o número de portadores de cargas livres (neste caso positiva, lacunas).

O aumento do número de buracos no semicondutor tipo p também aumenta a condutividade do cristal.

Sendo assim a condutividade aumenta na camada de valência, ou seja, cada átomo de impureza no semicondutor tipo-p, não ganhou nem perdeu elétrons, portanto continua eletricamente neutro.

Desta forma, trazendo para nosso contexto, e analisando o semicondutor tipo-p óxido de bismuto (Bi_2O_3), utilizado no trabalho, pode-se dizer que uma natureza pentavalente (Bi) introduz buracos em uma hexavalente

Os átomos de impurezas no caso, pentavalentes são chamados de aceitadores, porque aceitam elétrons da banda de valência para completar as ligações covalentes com os átomos vizinhos, deixando buracos na valência. Quando a concentração de aceitadores é muito maior do que a concentração de doadores, a ionização dos aceitadores introduz um grande número de buracos na banda de valência e a condutividade da amostra passa a ser controlada por buracos. (45).

Uma característica do óxido de bismuto consiste em seu polimorfismo: com cinco modificações, conhecido como α -, β -, γ -, δ - e ω - Bi_2O_3 . (19). Sendo dois deles, α a baixa temperatura, e β alta temperatura sendo estáveis, e os demais são fases que aparecem também a altas temperaturas consideradas metaestáveis.

Cada polimorfo possui distintas estruturas cristalinas e propriedades físicas, elétricas, ópticas, fotoelétrica, etc.... Por exemplo, a 300K, a energia da banda energia proibida do monoclinica α - Bi_2O_3 é igual a 2,85 eV, enquanto que o tetragonal fase β é 2,58 eV.

Devido as suas características peculiares, o óxido de bismuto é usado para vários fins: microeletrônicos, sensores tecnológicos, revestimentos óticos, fabricação de vidro cerâmico transparente.

“A relação das fases, no caso o sistema Bi-O e a boa ligação química no polimorfismo Bi_2O_3 desempenham um papel chave para a compreensão do processo de oxidação do Bi, fatos estes que têm sido abordados em alguns trabalhos recentes.” (46). Devido à relevância de estudos experimentais e teóricos, as propriedades óticas do óxido de bismuto vêm sendo investigadas.

“A estrutura monoclinica cristalina, como α - Bi_2O_3 é identificada a temperatura ambiente, quando aquecida acima de 727° C transforma-se em estrutura cúbica tipo fluorita, δ - Bi_2O_3 , mantendo esta estrutura até alcançar o ponto de fusão a 824°C.” (20).

1.3.2 Estrutura de nanocristais semicondutores

Nos nanocristais, os portadores estão confinados em três direções, o que faz com que as funções de onda fiquem superpostas no espaço, pelo que se supõe que as interações entre

eles são mais fortes, o que terá uma importância definitiva nos tempos de relaxação envolvidos. Este é um caso particular de uma afirmação mais geral.

Tendo o conhecimento que os portadores quando confinados são forçados a interagirem muito fortemente, não somente entre eles, mas outros tipos de interações como as dos fótons que também aumenta, sendo que isto não acontece quando comparada ao bulk. (21 e 22).

É necessário salientar que as propriedades ópticas dos nanocristais semicondutores, na região do visível, são basicamente determinadas pela estrutura eletrônica dos nanocristais perto do “gap” de energia do semicondutor “bulk” correspondente.

Estas estruturas eletrônicas são modificadas substancialmente pelo confinamento quântico, devido às dimensões reduzidas destes materiais, e a consequente perda de invariância de translação, umas das hipóteses fundamentais no estabelecimento das estruturas eletrônicas de bandas no “bulk”, tal perda faz com que, os quase contínuos níveis de energia convertam-se em estados discretos similares ao caso de átomos. Porém estes estados discretos ainda guardam muitas das propriedades encontradas no semicondutor “bulk”.

Portanto são as transições que os portadores de carga (elétrons e buracos) fazem entre esses estados eletrônicos modificados, que determinam as propriedades de absorção da luz, e eventualmente sua emissão, onde são influenciados pelas interações a que os portadores são submetidos nos processos de excitação óptica.

1.3.3 Modelo simples para determinação do tamanho de um nanocristal semicondutor

“Dentro das incertezas dos parâmetros do semicondutor, podemos garantir a exatidão da expressão abaixo, para que seja utilizada para determinar o raio médio da distribuição dos nanocristais. Para isto considere que a posição do pico que se apresenta na curva de absorção corresponda as transições menos energéticas e tira-se o raio médio dela” (47). Se chamamos $(h\nu)_{\text{pico}}$ a energia desta transição assim determinada, portanto assim o raio médio será:

$$R = h\pi \left(\sqrt{\frac{1}{2\mu [(h\nu)_{\text{pico}} E_k]}} \right)$$

Faz-se necessário salientar que este método é aproximado e somente usado, na ausência de outro mais preciso para a determinação do mesmo. O desenvolvimento desta equação esta anexado no trabalho.

“É importante ressaltar que um semiconductor nanocristalino pode ser descrito, com boa aproximação, pelo método esférico, assim como, os estados de elétrons da banda de condução como os estados de buracos da banda de valência são quantizados.” (45)

Através de espectros de absorção ótica de amostras com cristais nanocristalino representados em diversos estudos como na referência (18), podemos afirmar que a energia do estado do elétron aumenta quando R diminui. Isto significa que a largura da banda proibida aumenta e pode ser ajustada, dentro de uma larga faixa, através de uma simples variação de R. A equação acima que descreve o raio médio do nanocristal valida esta afirmação. Sendo assim, os espectros óticos dos nanocristais podem ser ajustados continuamente ao longo de todo espectro visível, o que os torna úteis em aplicações que vão da rotulagem fluorescente aos diodos emissores de luz.

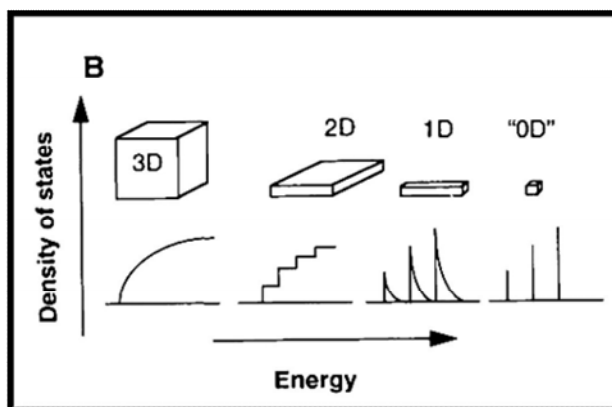
Um semiconductor macroscópico e um nanocristal apresentam a mesma absorção por unidade de volume quando a absorção é integrada para todas as frequências. A variação da absorção com a frequência, porém, é muito diferente nos dois casos. O espectro de absorção de um semiconductor macroscópico é contínuo, mas em um semiconductor em dimensões nanométricas, é formado por uma série de picos com uma alta intensidade de absorção, localizados nas frequências das transições. Exatamente estas frequências localizadas motivaram os pesquisadores a criar lasers cuja operação se baseia nas transições eletrônicas quantizadas dos nanocristais. (1)

2 CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Esta abordagem foi realizada a partir de informações extraídas das referências (8 e 14). É de fundamental importância entender o processo de crescimento destes cristais, para que seja possível controlar seu crescimento em pequenas dimensões. Para tanto devemos entender as três etapas que caracteriza o crescimento dos cristais: nucleação, crescimento normal e crescimento competitivo (coalescência), que dependem das temperaturas e do tempo de tratamento térmicos a que essas amostras serão submetidas.

Nanocristais exibem um crescimento monotônico com o tratamento térmico até que todos os íons, por exemplo, de Te e Cd disponíveis na matriz vítrea sejam incorporados aos cristais. A dinâmica de crescimento de cristais ocorre de tal forma que, os cristais maiores crescem em detrimento dos menores, ou seja, ocorre uma transferência de massa dos cristais menores para os maiores. Entretanto, na prática é difícil separar esses três tipos de crescimento, uma vez que eles podem coexistir durante todo o processo de tratamento térmico. Portanto, os tratamentos térmicos favoreceram o crescimento de dois grupos: um de nanocristais com propriedades de confinamento quântico, devido ao deslocamento da primeira banda para comprimentos de ondas maiores com o aumento do tempo de tratamento térmico, e outro que não se desloca para comprimentos de ondas maiores, ou seja, não apresenta propriedades de confinamento quântico (fig. 4).

FIGURA 4 : Densidade de estado da primeira banda de um semiconductor em função de suas dimensões.



Fonte: Dantas e Moraes, 2002 (8)

Quando os átomos são colocados juntos, de forma organizada para formar um cristal, seus níveis de energia se somam para formar bandas de energia. No caso do semicondutor Bulk(3-D), a densidade de estado $\rho(E)$ que os elétrons possuem, varia de um modo contínuo. Quando se colocam barreiras de potenciais limitando o seu movimento em uma das direções dos portadores no material, verifica-se que ocorre uma mudança na densidade de estados de energias permitidos. Limitando um dos lados deste cubo tridimensional, os elétrons ficam aprisionados em duas dimensões e a densidade de estado eletrônico se torna quantizada, conforme apresentado na figura acima.

Estes são chamados poços quânticos. Se continuarmos limitando as dimensões, teremos então os chamados fios quânticos (1-D) e os pontos quânticos (0-D). A densidade de estados de pontos quânticos, diferentemente dos outros, é discreta e tem características similares a átomos. A redução dos tamanhos nas três direções em pontos quânticos, além de modificar a densidade de estados, faz com que os portadores de carga sofram um confinamento quântico, aumentando a energia do gap. Sendo assim, o gap aumenta com o decréscimo do tamanho da partícula. (48).

3 JUSTIFICATIVA

No estudo de materiais destinados à aplicação em óptica, o vidro tem se destacado, sendo hoje materiais essenciais em dispositivos ópticos como guias de onda, espelhos e prismas.

Um dos materiais que são promissores na preparação de novos dispositivos ópticos são os vidros teluritos. Há algum tempo os vidros teluritos vem atraindo interesse como candidatos a serem usados na produção de dispositivos ópticos baseados, principalmente, nas suas propriedades não lineares (24 e 25). Mais recentemente, cristais de semicondutores, dissolvidos em matrizes vítreas vem sendo extensivamente estudados devido as suas propriedades ópticas e eletrônicas únicas. Estes NC's exibem efeitos de confinamento quântico e transições ópticas dependentes do seu tamanho. Novos dispositivos ópticos podem ser projetados se NC's puderem ser embebidos em matrizes estáveis, como vidros, podendo ser usados como filtros ultra estreitos e aplicações como amplificadores Raman e emissores ópticos ativos.(26 e 27).

Uma das formas de se desenvolver NC's em matrizes vítreas é submeter matrizes vítreas de composições adequadas a tratamentos térmicos e induzir a nucleação e crescimento de tais NC's. A forma e características de crescimento dessas nanoestruturas dependem das propriedades térmicas e estruturais das matrizes vítreas, sendo este assunto muito estudado e possui farta literatura (8, 10, 14 e 28). Por outro lado, relacionar as propriedades ópticas com as suas composições, propriedades térmicas e estruturais é um dos focos dos pesquisadores da área. Nos últimos anos, pesquisas sobre novos materiais em escalas nanométricas e sistemas nanoestruturados têm se tornado de grande relevância, visando aplicações nas áreas de física, química, biologia e engenharia. Nesse sentido, vêm-se estudando cristais semicondutores que apresentam propriedades de confinamento quântico nas três direções espaciais. Esses NCs podem ser crescidos/sintetizados em predeterminados ambientes a depender das aplicações na área de nanotecnologia. Estes NCs apresentam propriedades físicas significativamente diferentes das do correspondente material bulk.(8)

Dentre esses nanocristais semicondutores encontra-se o telureto de cádmio (CdTe) e o óxido de bismuto(Bi_2O_3), semicondutores estes investigados neste trabalho. Na busca por aprimorar o conhecimento das propriedades interessantes a essas aplicações, faz-se necessário aprofundar o estudo desses sistemas vítreos.

Existem estudos sobre o crescimento de cristais semicondutores de CdTe focados em matrizes de vidros borossilicato e outras composições, porém crescimento de cristais de CdTe em matrizes de vidros teluritos, não há registro. Em relação a crescimento de cristais semicondutores de óxido de bismuto(Bi_2O_3), não foi encontrado em nossas pesquisas literárias nenhum estudo sobre este assunto. Dessa forma há uma questão aberta a ser investigado, o que justifica os esforços para obtenção de dados que venham enriquecer esta pesquisa.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

O método de fusão e resfriamento rápido conhecido como “*melt quenching*” foi inicialmente escolhido para sintetizar os vidros que serão analisados.

Foram preparadas duas composições para as amostras vítreas, as quais tem por finalidade a obtenção de crescimento de cristais semicondutores:

1ª composição: para possível formação de cristais semicondutores de CdTe, foi utilizado os seguintes reagentes analíticos: óxido de telúrio, TeO_2 (Sigma-Aldrich, 99+%), óxido de tungstênio, WO_3 (Sigma-Aldrich, 99+%), acetato de cadmo, $\text{CdC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e óxido de zinco, ZnO . “O óxido de zinco, não é parte da estrutura vítrea, sua função é única e exclusivamente ajudar a controlar o tamanho dos cristais juntamente com um tratamento térmico adequado.” (28).

2ª composição: para obtenção de cristais semicondutores de óxido de bismuto (Bi_2O_3) na mesma matriz vítrea $80\text{TeO}_2 \cdot 20\text{WO}_3$, utilizamos os seguintes reagentes: óxido de telúrio, TeO_2 (Sigma-Aldrich, 99+%), óxido de tungstênio, WO_3 (Sigma-Aldrich, 99+%), óxido de bismuto Bi_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99+%).

Para obtenção dos vidros, as massas dos reagentes foram determinadas em uma balança analítica (Shimadzu modelo AY220), misturados e homogeneizados manualmente.

A partir da evolução vítrea serão realizadas medidas de *difração de Raios-x*, uma técnica de difração por Raios-x que utiliza da interação da radiação eletromagnética de Raios-x com a matéria e envolve a análise da diferença no caminho percorrido pelos raios difratados por planos adjacentes da estrutura cristalina. (29 e 30). Os picos são identificados utilizando padrões difratométricos individuais de cada fase, disponibilizados em cartas JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards), o que permite identificar a possível cristalinidade da amostra. *Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier*, uma técnica que se baseia na interação da radiação infravermelho com as vibrações moleculares do material em investigação, onde o espectro infravermelho é obtido pela passagem da radiação através da amostra, e determina qual fração da radiação incidente é absorvida a uma energia particular. (30). *Calorimetria diferencial de varredura DSC*, uma

técnica de análise térmica (DSC) que é muito utilizada para determinar propriedades térmicas dos vidros associadas às transições de fase. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas, que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos, ou mudanças na capacidade calorífica(31). *Espectroscopia ultravioleta-visível*, uma espectrofotometria na região UV-Vis do espectro eletromagnético que permite analisar a transmissão, absorção e reflexão da luz no material em função do comprimento de onda da luz emitida. (32).

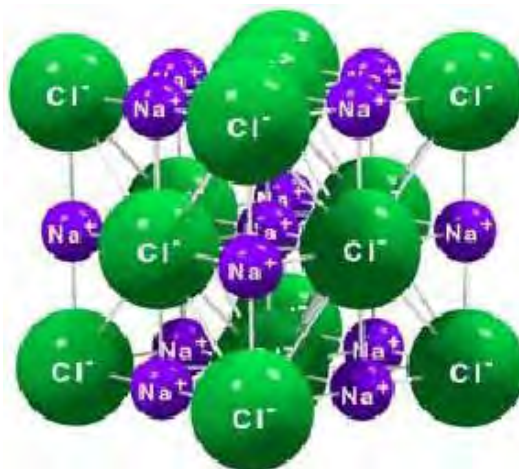
5 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalina é a difratometria de raio-x, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, foi através de Max Von Laue, em 1912, onde verificou a possibilidade de realizar difração de raios-x utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. A técnica de difração por Raios-x utiliza da interação da radiação eletromagnética de Raios-x com a matéria, e envolve a análise da diferença no caminho percorrido pelos raios difratados por planos adjacentes da estrutura cristalina. Com outras palavras os raios-x ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente).(49).

Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de uma onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material analisado, ou seja, da ordem de Å (Ångströms) e os raios-x são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda da ordem de Å. A incidência de raios-x sobre um átomo, provoca o espalhamento de radiação em todas as direções, no entanto, a interferência construtiva da radiação espalhada proveniente de vários átomos caracteriza a difração. Assim, considerando uma estrutura cristalina, com átomos arranjados de forma organizada e periódica, a radiação por eles espalhada fornece um padrão de interferência construtiva ou destrutiva quando analisada em uma determinada direção.

Considerando que os átomos que geram o espalhamento estão arranjados de maneira ordenada, como em uma estrutura cristalina, conforme figura 5, e apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda de radiação incidente, verifica-se que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios-x podem ser observados em vários ângulos. (33).

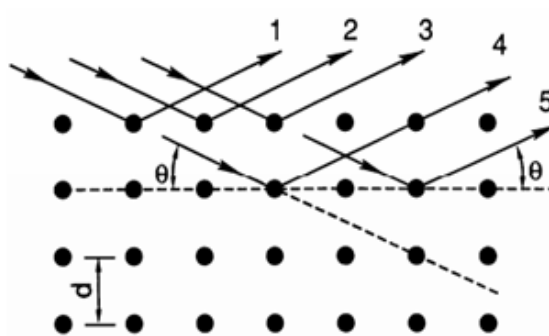
FIGURA 5: Estrutura cristalina do NaCl mostrando arranjo regular dos íons Na^{+1} e Cl^{-1} 

Fonte: Kahn., 2001 (33).

Pressupondo a existência de dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raio-x vão depender da diferença de caminho percorrido pelo raios-x e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja, $n\lambda = 2d \sin\theta$, onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “n” a um número inteiro (ordem de difração), “d” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios-x (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos). (33).

Os picos são identificados utilizando padrões difratométricos individuais de cada fase, disponibilizados em cartas JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards), o que permite identificar a possível cristalinidade da amostra.

FIGURA 6: Difração de raio X .



Fonte: Kahn, 2001 (33).

Equação da Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

2

O numero de elétrons no átomo, entre outros fatores, possui uma influencia direta na intensidade difratada; considerando os átomos arranjados periodicamente no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos. (50).

5.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER(FT-IR)

Os métodos experimentais em espectroscopia oferecem notáveis contribuições para a física atômica e molecular. Muito do nosso atual conhecimento acerca da estrutura da matéria é baseado em investigações espectroscópicas. Informações sobre estrutura molecular e sobre interação entre moléculas podem ser derivadas de diversos modos a partir de espectros de emissão e ou absorção gerados quando a radiação interage com os átomos ou moléculas da matéria. (34).

O espectro de radiações eletromagnéticas estende-se, em ordem crescente de energia, desde as ondas de rádio, com longos comprimentos de onda (10^3 - 1m), até radiações de altíssima energia (raios-x e raios gama) com comprimentos de onda entre 10^{-10} e 10^{-15} m. O

espectro inclui também regiões de radiações com energias intermediárias, entre microondas e ultravioleta. Cada uma dessas regiões tem suas formas próprias de serem produzidas e detectadas. Não existe uma interface perfeitamente definida entre regiões adjacentes, sendo o espectro contínuo do ponto de vista macroscópico.

O infravermelho se estende do limite superior da faixa de microondas até o começo da região visível, em um comprimento de onda de cerca de 800 nm.

O espectro infravermelho é obtido pela passagem da radiação através da amostra e determina qual fração da radiação incidente é absorvida a uma energia particular. A energia em que alguns picos aparecem no espectro de absorção corresponde à frequência vibracional dos átomos de uma molécula. Para que ocorra absorção ou emissão da radiação de um sistema no infravermelho é necessário que haja variação periódica do momento de dipolo elétrico (μ) o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). Somente nestas circunstâncias o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. Durante o movimento vibracional de uma molécula pode ocorrer uma mudança periódica no momento de dipolo elétrico e essa mudança ocorre somente na direção com respeito a um eixo de coordenadas fixo no espaço. (34)

Quando esta oscilação entra em ressonância com a radiação incidente ocorre a absorção no infravermelho. Dessa forma, desde que o momento de dipolo, ou uma de suas três componentes, entre em ressonância com a radiação incidente, haverá absorção.

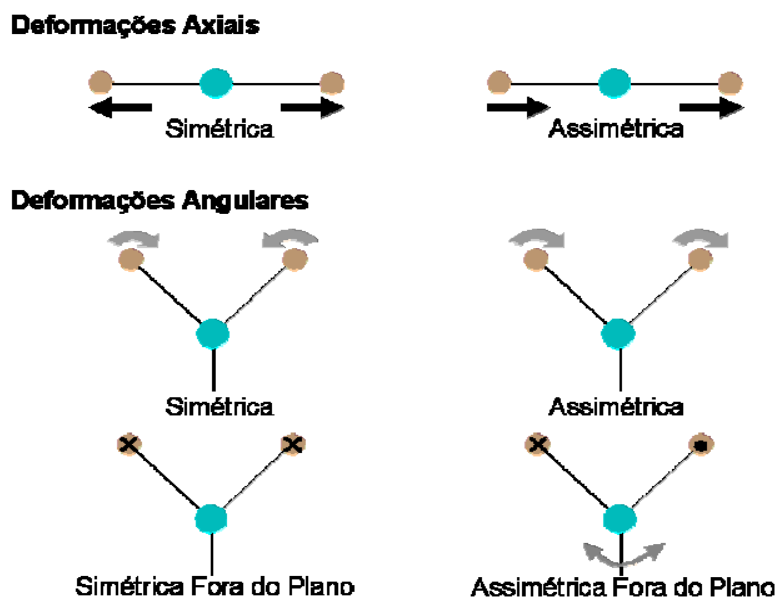
Os átomos em uma molécula nunca estão imóveis. Ocorre um movimento contínuo como consequência de inúmeros tipos de vibrações e rotações em torno da ligação da molécula.

Basicamente, a frequência vibracional dos átomos de uma molécula ou vibrações moleculares é classificada em dois tipos:

- Vibração de deformação axial (stretching): As deformações axiais, ou de estiramento, são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos, onde algumas ligações podem esticar em fase (stretching simétrico) ou fora de fase (stretching assimétrico).
- Vibração de deformação angular (bending): As deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou, como no modo de deformação assimétrica, fora do plano.

Na Figura 7, estão ilustrados alguns dos modos de vibração molecular. Classicamente, a absorção (ou emissão) de radiação por um sistema é devido à variação periódica de seu momento de dipolo elétrico, sendo a frequência absorvida (ou emitida) igual à da oscilação do dipolo.

FIGURA 7: Modos de vibração molecular. Os sinais X e • indicamos movimentos para fora e para dentro do plano do desenho, respectivamente.



Fonte: Alcantara, 2002 (34).

Portanto, desde que o momento de dipolo, ou uma de suas três componentes, possa oscilar com a mesma frequência de uma radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação.

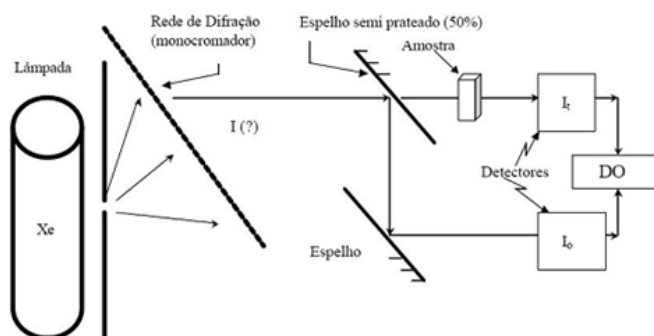
“Em molécula homonuclear, como o O_2 , N_2 ou Cl_2 , nenhuma variação efetiva no momento de dipolo ocorre durante a vibração ou rotação da molécula, o que indica que essas substâncias não podem absorver no infravermelho.” (51).

A energia de alguns picos que aparecem no espectro de espalhamento corresponde à frequência vibracional dos átomos de uma molécula. O espectro de infravermelho permite a observação do espectro vibracional do sistema em estudo.

5.3 ESPECTROSCOPIAS UV-VIS

As informações e figuras apresentadas neste item foram obtidas através da referência (2). A espectrofotometria na região UV-Vis do espectro eletromagnético permite analisar a transmissão, absorção e reflexão da luz no material em função do comprimento de onda da luz emitida. Normalmente, as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ao visível e infravermelho próximo. Geralmente, a transição mais provável ocorre do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO – Highest occupied molecular orbital) para o orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO – lowest unoccupied molecular orbital). Assim, as medidas a partir desta técnica permitem avaliar o que acontece quando se dá a interação da luz com os elétrons dos átomos constituintes e ainda com as estruturas com cargas ligadas dos vidros. O aparelho usado para tais medidas denomina-se espectrofotômetro. Na Figura 8 temos a ilustração de um espectrofotômetro CARY Varian 50, pertencente ao Departamento de Física e Química da FEIS/UNESP.

FIGURA 8: Esquema de medidas de um espectrofotômetro UV-Vis/NR Varian Cary 50, com espectro de Absorção e Transmissão no intervalo de 190 - 1100 nm (Manual de operação do espectrofotômetro Cary 5G Varian - 1995, A-1, B-3).



Fonte: Capanema Junior, 2007 (2).

O espectrofotômetro opera na faixa de 190nm até aproximadamente 1100nm, constituindo-se dos seguintes componentes:

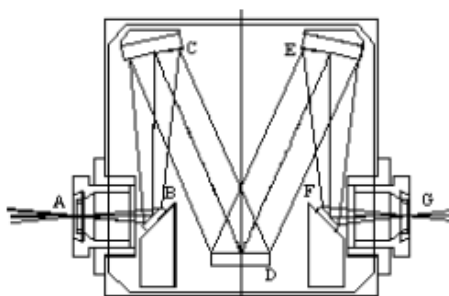
O Colimador

Colimador é um dispositivo construído a partir de um material que absorve radiação (Ex. Chumbo). O colimador é usado para direcionar e suavizar feixes de radiação.

O monocromador

O monocromador de rede de difração é um instrumento óptico usado para separar luz branca (que consiste em mais de uma cor ou comprimento de onda) em seus componentes de luz monocromática (luz de uma única cor). Os monocromadores mais usados hoje são baseados na configuração Czerny-Turner, cujo sistema óptico é mostrado na Figura 09.

FIGURA 09: O monocromador baseado na configuração Czerny-Turner.



Fonte: Capanema Junior, 2007 (2).

A luz branca que entra na fenda de entrada A é colimada pelo espelho de colimação C. O feixe colimado proveniente deste espelho incide então sobre a Rede de Difração D e é espalhado em feixes com comprimentos de onda distintos (cores). Cada comprimento de onda deixa a rede com um ângulo diferente e é focalizado sobre a fenda de saída G por meio do espelho focalizador E. Como cada comprimento de onda incide sobre a fenda em uma posição horizontal diferente, só o comprimento de onda na posição da fenda pode passar através desta. Variando a largura das fendas de entrada e saída, varia-se a Largura de Banda do sistema. A varredura em comprimento de onda é feita girando a rede de difração. A iluminação monocromática resultante pode ser usada para iluminar uma amostra ou, se usado um detector, pode-se medir a intensidade da radiação em comprimentos de onda individuais no intervalo de comprimentos de onda do ultravioleta ao infravermelho próximo, frequentemente entre 190nm e 1100nm (52).

5.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA(DSC)

O desenvolvimento da calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi concebido por Perkin-Elmer Co. O DSC foi desenvolvido com o intuito de evitar as dificuldades encontradas no DTA ou compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas reações. Existem dois tipos de equipamentos que realizam a Calorimetria Diferencial de Varredura.(35)

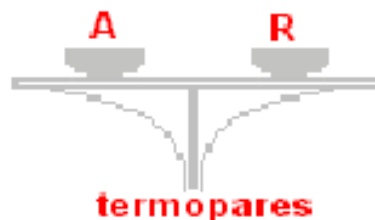
1ª denominado de DSC de compensação de energia.

2ª denominado de DSC de fluxo de calor.

O DSC por “fluxo de calor” possui uma similaridade ainda maior com o DTA, uma vez que apenas um forno é utilizado. No forno os cadinhos são dispostos sobre uma base de um metal altamente condutor, geralmente platina (figura 10). A amostra e a referência são então aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. Cada vez que a amostra reage um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base de platina. Os dados na forma de potencial elétrico [μV] correspondente ao aumento da temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno devem aumentar linearmente e simetricamente. Assim, uma curva de μV versus tempo pode ser computado, como mostrado abaixo na figura.

O fluxo é então mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência.

FIGURA 10: DSC por fluxo de calor.



Fonte: Wendhausen et al., 2005 (35)

Os equipamentos de compensação de calor são, geralmente, limitados a temperaturas até 725 °C, enquanto os de fluxo de calor podem operar até 1500 °C. O registro posteriormente corrigido da curva DSC, em ambas as técnicas, é expresso em termos de temperatura ou tempo nas ordenadas, e mW/mg (miliwatts por miligramas) na abscissa.(53)

A técnica de análise térmica (DSC) é muito utilizada para determinar propriedades térmicas dos vidros associadas às transições de fase. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas, que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos, ou mudanças na capacidade calorífica. A técnica de DSC registra as variações da entalpia entre a amostra (material de estudo) e a referência (material inerte: alumina em pó ou simplesmente a cápsula vazia), segundo um processo controlado de aquecimento ou resfriamento. (31).

As curvas serão obtidas pela utilização do equipamento de análise térmica DSC-2920 da TA Instruments (precisão de ± 0.1 °C).

Em todas as medidas de DSC utiliza-se aproximadamente 10 mg de amostra, hermeticamente arranjadas em porta amostras de alumínio (panelinhas) sob fluxo de N₂ seco (60 cm³.min⁻¹). As amostras usadas nas medidas de DSC serão pesadas e colocadas dentro das panelinhas, que em seguida irão ser tampadas e fechadas hermeticamente. Este tipo de porta-amostra além de reduzir o efeito do gradiente térmico é fechado antes de ser levado ao forno do DSC, evitando assim, a perda de material por evaporação e uma possível contaminação do equipamento.

Os ensaios de DSC, para o processo não isotérmico (método direto de medida), vão ser realizados para todos os tamanhos de partículas com taxa 2.5 K.min⁻¹ e para as amostras com tamanhos de partículas de 45-63 μm.

[As propriedades térmicas, como Tg (temperatura de transição vítrea), Tx (temperatura de início de cristalização) e Tp (temperatura do pico máximo de cristalização) são identificadas neste trabalho através dessa técnica utilizada].

6 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

6.1 PROCESSO DE SÍNTESE DO SISTEMA VÍTREO

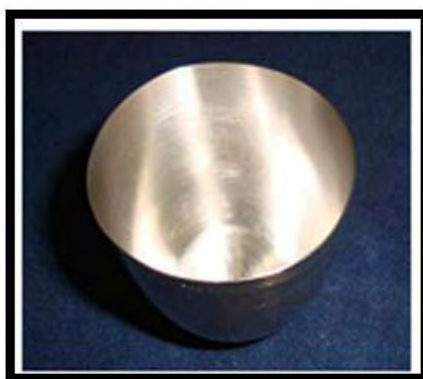
Dando continuidade a alguns trabalhos desenvolvidos junto ao Departamento de Física e Química da FEIS – Ilha Solteira escolheu-se estudar vidros do sistema teluritos do tipo $80\text{TeO}_2\text{20W}_3$, como hospedeiros para possíveis cristais semicondutores. Os vidros foram sintetizados no Laboratório de Vidros e Cerâmicas da UNESP – Campus de Ilha Solteira. Os seguintes reagentes foram usados para a obtenção das amostras: óxido de telúrio, TeO_2 (Sigma-Aldrich,99+%), óxido de tungstênio, WO_3 (Sigma-Aldrich,99+%) , acetato de cádmio, $\text{CdC}_4\text{H}_6\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, óxido de bismuto, Bi_2O_3 (Sigma-Aldrich,99+%) e óxido de zinco, ZnO

A finalidade do óxido de zinco é somente auxiliar a controlar o tamanho dos cristais semicondutores juntamente com um tratamento térmico adequado (28), considerando uma possível formação de cristais semicondutores em nossos vidros.

A incorporação de compostos semicondutores à amostra vítrea não impede a formação vítrea como é mostrada na literatura.(13).

Prosseguindo no processo de obtenção da amostra, realizamos a mistura e compactação dos compostos, ambos em um almofariz de ágata, em um processo que dura aproximadamente 40 minutos. Após isso, o pó foi levado ao forno (forno de resistência elétrica Nabertherm, modeloHT07/17) e disposto em um cadinho de platina.

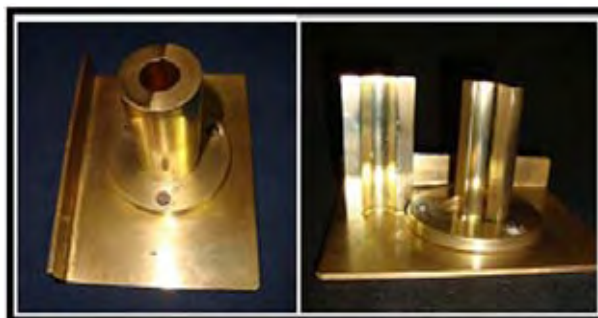
FIGURA 11: Cadinho de Platina e Ouro utilizado para fusão do material.



Fonte: Autoria própria

É importante ressaltar que o material levado ao forno deve ser homogêneo macroscopicamente, ou seja, não deve haver qualquer bloco separado de algum dos componentes. Isso garantiu a obtenção de um vidro homogêneo. O volume da massa colocada no cadinho deve ser menor que a capacidade do mesmo, garantindo o não derramamento. O processo de fusão é então iniciado. À taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ alcança-se, a partir da temperatura ambiente, a temperatura de 400°C . Nesta temperatura deixa-se o material por uma hora. Tal processo chama-se calcinação e é necessário para que sejam vaporizados quaisquer elementos orgânicos. Para o sistema escolhido, a fusão ocorreu por volta de 850°C . Assim, fazemos a temperatura do forno variar desde a temperatura de calcinação até esta temperatura sob a taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Quando a temperatura alcança 850°C , permanece neste estado por mais 30 minutos. Está cumprida a etapa de fusão. Após isso, o líquido obtido é despejado em um molde de latão. O molde deve ser previamente aquecido à temperatura de tratamento, evitando que o vidro obtenha trincas durante o processo.

FIGURA 12: Molde de latão.

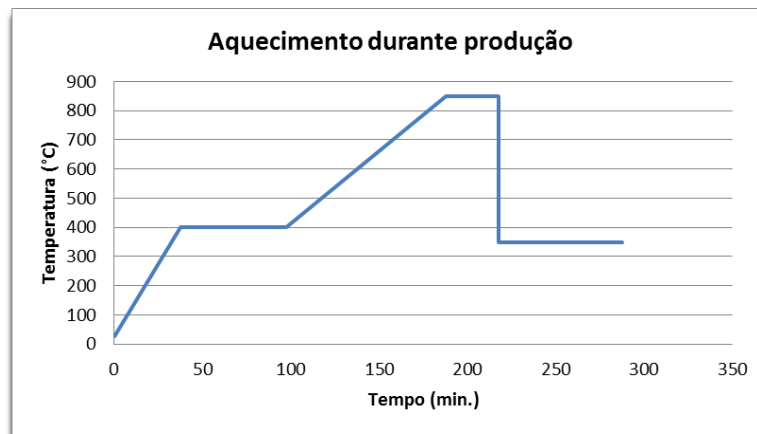


Fonte: Autoria própria

A seguir, o molde é levado imediatamente a um segundo forno de resistência elétrica praticamente semelhante àquele em que foi feita a fusão. O forno está pré-aquecido à temperatura de tratamento térmico, permanecendo por 300 min.

A temperatura de tratamento térmico, aproximadamente 350°C , deve estar sempre próxima à temperatura de transição vítrea, mas abaixo desta.

FIGURA 13: Diagrama de aquecimento durante a produção da amostra vítrea.



Fonte: Autoria própria.

Dessa forma, o tratamento térmico leva o nome de recozimento. O recozimento refere-se apenas a um processo de relaxamento das tensões internas ocorridas durante o resfriamento do vidro. (2).

Alterações estruturais no vidro ocorrem apenas quando ele é tratado em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea. Uma observação importante que se deve fazer é que o processo de retirada do forno, despejo no molde e colocação no segundo forno deve ocorrer o mais rápido possível, minimizando os efeitos do choque térmico, o qual, apesar de fundamental na formação vítrea, pode levar à formação de trincas e conseqüentes dificuldades na obtenção de lâminas.

Após todo o processo descrito anteriormente, obtemos amostras em forma de “bulk”. Tais amostras devem então ser preparadas para as diversas medidas de caracterização.

Foram realizadas quatro tentativas de crescimento de nanocristais em amostras vítreas obtidas a partir de processo de fusão e resfriamento rápido.

Antes de iniciar os processos para obtenção dos vidros, foi necessário produzir óxido de cádmio. Para obtenção do óxido de cádmio (CdO), utilizou-se acetato de cádmio $[Cd(CH_3COO)_2]$, colocado em um cadinho de porcelana que foi levado ao forno e aquecido até atingir a temperatura de 280°C, permanecendo durante 15hrs nesse patamar, o que gerou a oxidação dos compostos necessários para a formação do óxido de cádmio. Utilizou-se a

temperatura de 280°C como patamar para gerar a oxidação, pois tal temperatura deve ser superior a 130°C, quando ocorre a fusão do acetato de cádmio, e inferior a 319°C, quando ocorre a fusão do óxido de cádmio. Como resultado do processo descrito obteve-se uma composição de coloração marrom escura em forma de pó, conforme a figura 14. As três primeiras tentativas descritas abaixo, tem por finalidade a obtenção de cristais semicondutores de CdTe. Uma vez que, há presença de telúrio como reagente no vidro matriz, e por sua vez for adicionado óxido de cadmio como dopante no vidro, acredita-se que estes possam reagir e produzam CdTe.

FIGURA 14: Pó de CdO obtido experimentalmente.



Fonte: Autoria própria.

1ª tentativa: O reagente óxido de cádmio obtido foi adicionado junto aos reagentes do vidro (TeO_2 e WO_3) para serem homogeneizados, todos em pó, e para que assim se inicie o processo de fusão.

2ª tentativa: O vidro foi obtido sem a adição do dopante. Após a obtenção do vidro como “bulk”, o mesmo foi macerado e obtivemos o vidro em pó. Junto a este pó foi adicionado também como pó, óxido de cadmio, esta nova composição foi levada ao forno, para que assim ocorra um novo processo de fusão.

3ª tentativa: O vidro foi obtido através dos dois processos descritos nas duas tentativas anteriores, entretanto foi modificado o ambiente o qual ocorreu a fusão destes vidros. Para que favorecesse a formação dos cristais de Cdte. Para tal fim, foi inserido um pedaço de grafite com alto grau de pureza dentro do forno onde a amostra estava sendo obtida.

O mineral Grafite, ou grafita, é um dos alótropos do carbono, o qual tem a eletronegatividade como sua principal propriedade. Ao ser aquecido até altas temperaturas pode ser utilizado para captar o oxigênio do ambiente, transformando um oxidante num ambiente não oxidante. Desta forma, pressupomos que ao adicionar o grafite no forno, junto aos reagentes do vidro, fazendo com que a temperatura do forno atinja 850°C (temperatura de fusão do vidro), o gás CO_2 liberado pelo grafite auxiliam na quebra das fortes ligações entre o oxigênio e o cadmio, ligações tais que não foram possíveis desfazer sem a presença do carbono. Tal situação foi demonstrada na figura 15:

FIGURA 15: Forno de obtenção da amostra, inserido o grafite



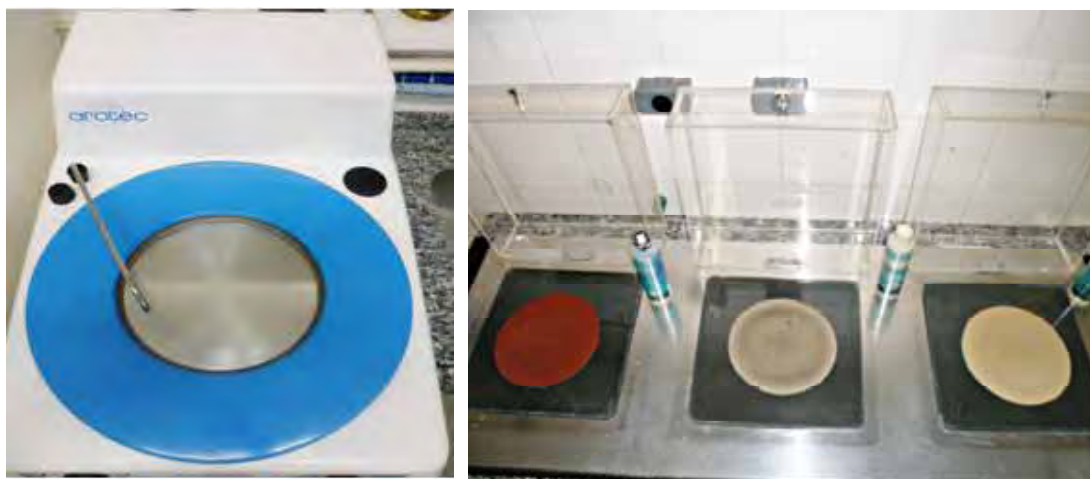
Fonte: Autoria própria.

4ª tentativa: Foi inserido óxido de bismuto (Bi_2O_3) como dopante, junto aos reagentes iniciais do vidro, para serem homogeneizados, todos em pó, e para que assim se inicie o processo de fusão, a fim de que, ocorra a formação de cristais semicondutores de Bi_2O_3 nos vidros.

O preparo para caracterização das amostras ocorreram da maneira a seguir descrita. Para a medida U-V Visível as amostras de vidro foram fatiadas em lâmina de espessura de aproximadamente 2mm, para a finalidade de realizar o estudo do processo de cristalização e morfologia e nas medidas das propriedades óticas. Após isso, tem-se início o processo de polimento com lixas comerciais comuns, de número 400, polindo-se ambos os lados. Repete-se o procedimento aumentando gradualmente o número da lixa comercial, passando-se pelos números, 600, 800, 1000 e 1200.

Finaliza-se o procedimento com o chamado polimento óptico, realizado em lixa especial com óxido de alumina.

FIGURA 16: Equipamentos utilizados para obtenção do polimento óptico.



Fonte: Autoria própria.

Para medidas de Espectroscopia de Infravermelho de pó, parte das amostras foi triturada. Faz-se isso em um almofariz e ainda selecionados grãos entre 45-38 micrometros com o uso de peneiras, garantindo tamanhos de grão adequados para as medidas; assim a amostra é misturada junto a KBr, também peneirado a 45-38 μm , depois de um intervalo de 30 minutos. Para uma excelente homogeneização, a amostra é pressionada de forma a se obter as pastilhas utilizadas nas medidas.

Para medidas de difração de raio-x, as amostras foram também trituradas e tratadas a diferentes temperaturas. Para medidas de DSC foram separadas 10 mg de amostra também selecionadas grãos entre 45-38 μm .

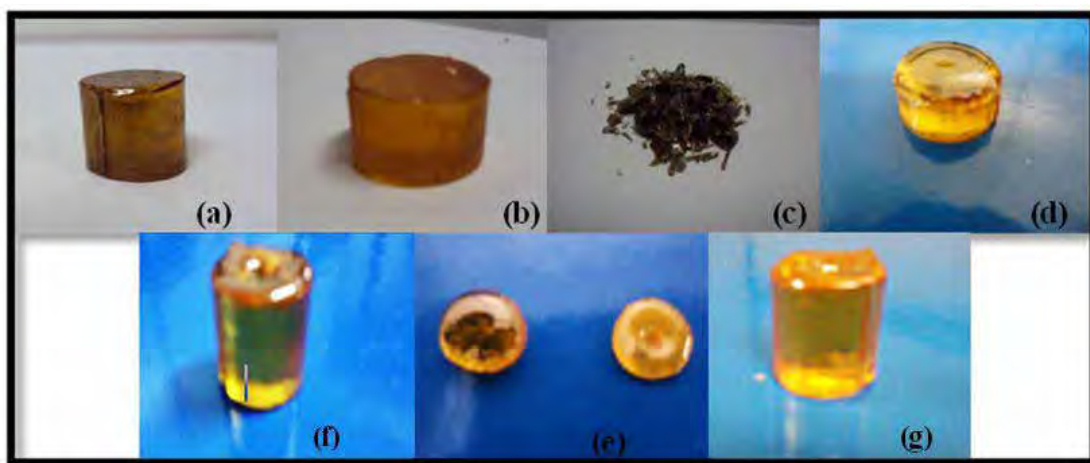
As amostras preparadas seguem as proporções indicadas na Tabela 4. A quantidade foi de 10g para todas as amostras.

TABELA 4: Concentração dos componentes

Amostras	TeO ₂ (% mol)	WO ₃ (% mol)	CdO(% mol)	ZnO(% mol)	Bi ₂ O ₃ (mol%)
TW	80	20	0,0	0,0	0,0
TW-Cd(M1)	99,9 x 80	99,9 x 20	0,1	0,0	0,0
TWCd(M2)	99,8 x 80	99,8 x 20	0,2	0,0	0,0
TWCdZn(M3)	99,9 x 80	99,9 x 20	0,05	0,05	0,0
TWBi ₂ O ₃ (C1)	99,8 x 80	99,8 x 20	0,0	0,0	0,2
TWBi ₂ O ₃ (C2)	99,5 x 80	99,5 x 20	0,0	0,0	0,5

Fonte: Autoria própria

FIGURA 17: Imagens das amostras: (a)TW(b)M1(c)M2(d)M3(e) comparação das amostras M1 com ambiente redutor e sem o ambiente redutor(f)C2e (g)C1.



Fonte: Autoria própria.

6.2 INFLUENCIA DO ÓXIDO ZINCO NA ESTRUTURA VITREA

As informações a seguir foram retiradas da referência (28). Estudos experimentais levaram a importância observação a respeito do incremento de óxido de ZnO na matriz vítrea. Através de estudos dos espectros de absorção e emissão de vidros com o incremento de óxido de zinco e sem a presença do óxido de zinco, representado por BZ e B, pode-se constatar interessantes alterações.

As análises foram realizadas para duas matrizes distintas, sendo ambas dopadas com NCs de PbS, uma com incremento de ZnO e outra sem a presença de ZnO. Os resultados mostraram que vidro é mais fortemente dependente da temperatura do que do tempo de tratamento térmico. Por outro lado identificou-se que a temperatura de tratamento e o tempo do tratamento térmico resultam em efeitos similares no pico de absorção.

A absorção do vidro com ZnO(BZ) apareceu em comprimentos de onda maiores que o vidro B (sem o incremento de óxido de zinco), quando tratados termicamente a mesma temperatura e permanecendo durante o mesmo período de tratamento térmico. Essa diferença torna-se mais evidente quando tratado a maiores temperaturas, mantendo o tempo de tratamento térmico. Desta forma tornam-se claros os motivos para o uso frequente desse composto químico para facilitar a precipitação de nanocristais em vidros calcogenetos (vidros não-óxidos que apresentam alto índice de refração e grande expansão térmica). Conclui-se que com o incremento de óxido de zinco ZnO na composição do vidro matriz e através do tratamento térmico adequado que torna-se possível controlar o crescimento de nanocristais em amostras vítreas.

6.3 AMBIENTE REDUTOR “RICO EM CARBONO”

Ao longo da pesquisa foram preparados vidros com diversas proporções em sua composição. A porcentagem referente a matriz vítrea não foi alterada, mas apenas as proporções do dopante no vidro. Todos os vidros obtidos foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos, sendo que todas as amostras foram tratadas a temperaturas acima de sua T_g e em ambientes naturais.

Os resultados finais foram satisfatórios para que pudéssemos conhecer melhor o vidro estudado. Entretanto, o objetivo de estudar o processo de crescimento de cristais de CdTe não foi alcançado. Após algumas discussões em torno dos resultados obtidos, constatou-se que era

necessário preparar as amostras em um ambiente rico em carbono. Para tal situação foi determinado que, para a existência deste ambiente, fosse inserida uma placa de grafite junto ao forno.

O mineral Grafite, ou grafita, é um dos alótropos do carbono, o qual tem a eletronegatividade como sua principal propriedade. Ao ser aquecido até altas temperaturas pode ser utilizado para captar o oxigênio do ambiente, transformando um ambiente oxidante num ambiente não oxidante. Desta forma, pressupomos que ao adicionar o grafite no forno, junto aos reagentes do vidro, fazendo com que a temperatura do forno atinja 850°C (temperatura de fusão do vidro), o carbono liberado com o aumento da temperatura possam auxiliar a quebra das fortes ligações entre o oxigênio e o cádmio, ligações tais que não foram possíveis serem desfeitas sem a presença de um ambiente redutor.

Com o aumento da temperatura foram observadas as mudanças ocorridas no grafite. Inicialmente a placa de grafite foi pesada em ambiente natural, repetindo-se a medida do peso do grafite conforme ocorria o aumento de temperatura. Partindo da informação de que a temperatura de sublimação do grafite é em torno de 515°C, submetemos uma placa de grafite, a partir da temperatura ambiente, até atingir 550°C, momento em que a amostra foi pesada, submetendo o grafite novamente a um aumento de temperatura a partir da temperatura ambiente até alcançar 650°C e assim repetindo-se tal procedimento às temperaturas de 750°C e 850°C. Os resultados da análise das mudanças em peso da placa de grafite estão na tabela abaixo:

TABELA 5: Análise da perda em massa da placa de grafite ao ser submetido a tratamento térmico.

Temperatura submetida	Peso (g)
Temperatura Ambiente (~30°C)	260,73
550°C	260,05
650°C	259,68
750°C	257,58
850°C	250,32

Fonte: Autoria própria.

Portanto, a partir da análise da tabela acima, pode-se concluir que, ao se aquecer a placa de grafite até a temperatura de 850°C, houve perda de aproximadamente 10 gramas de sua massa inicial, ou seja, houve uma liberação de 10g de monóxido de carbono no ambiente. Obtivemos, assim, um ambiente rico em carbono, como desejado para preparação de nossas amostras.

Assim, o próximo passo foi inserir os reagentes analíticos em suas devidas proporções para obtenção do vidro junto ao forno com a placa de grafite, para que ocorresse a fusão dos mesmos.

Entretanto, fomos surpreendidos no final do processo de fusão. Ao atingir a temperatura de 850°C, retiramos do forno a composição na qual surpreendentemente não ocorreu nenhuma mudança em seu estado físico. Porém, havia ainda dúvida a respeito do estado químico da composição. Desta forma a mistura foi levada ao forno novamente, porém, desta vez, sem a presença da placa de grafite até a temperatura de fusão do vidro. No entanto, a mistura novamente não apresentou nenhuma mudança em seu estado físico após alcançar a temperatura de 850°C.

Decidiu-se fazer o vidro em ambiente natural e em seguida refundi-lo em ambiente redutor rico em carbono.

Enfim, os resultados de obtenção do vidro foram satisfatórios. Obteve-se, assim, o vidro desejado em ambiente redutor, o qual foi caracterizado e submetido a análises de técnicas experimentais.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

O DSC com Fluxo de Calor funciona de maneira que a amostra e a referência, contidas em seus respectivos suportes, são colocadas sobre um disco de metal. O calor é transferido através do disco de metal para a amostra e a referência através das duas painelas (suportes).

É de extrema importância ter conhecimento dos fatores que podem influenciar o resultado da análise. Estes são divididos em fatores instrumentais (taxa de aquecimento, atmosfera do forno, vazão do gás e porta amostra) e outros através das características das amostras (quantidade, tamanho e forma da partícula, condutividade térmica e natureza da amostra).

Por fim podemos citar algumas das aplicações gerais da técnica de DSC, são elas: temperatura de transição vítrea (T_g), Temperatura de Cristalização (T_c) e temperatura de fusão cristalina (T_m). Além da determinação dessas temperaturas de transição em polímeros, podemos realizar medidas quantitativas como: calor específico (C_p), calor de fusão (ΔH_m), calor de cristalização (ΔH_c), calor de reação (Δ_r) e porcentagem de cristalinidade (X_c).

As amostras foram investigadas através da técnica de DSC são TW, M1, M3, C1 e C2 conforme apresentados na tabela 4. Todas foram analisadas de forma semelhante.

O estudo de calorimetria diferencial de varredura foi realizado na Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho (UNESP), no campus de Ilha Solteira, utilizando um equipamento de análise térmica DSC-2920 da TA Instruments (precisão de ± 0.1 °C).

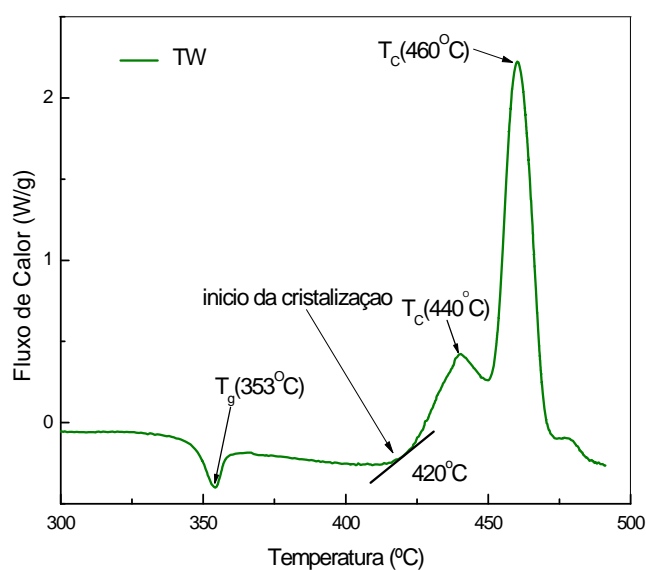
Em todas as medidas das amostras no DSC utilizou-se aproximadamente a mesma quantidade de massa em torno de 11,00 mg de amostra, hermeticamente arranjadas em portas-amostra de alumínio (panelinhas), sendo mantidas em uma taxa constante de aquecimento de 10 C.min^{-1} e 1 C.min^{-1} . Este tipo de porta amostra além de reduzir o efeito do gradiente térmico é fechado antes de ser levado ao forno do DSC, evitando, assim, a perda de material por evaporação e uma possível contaminação do equipamento.

Os resultados desta análise demonstram as temperaturas de transição vítrea (T_g), Temperatura de Cristalização (T_c). Entretanto, a temperatura de fusão cristalina (T_m) não pode ser detectada, devido ao fato de que as análises foram realizadas até a temperatura de 500°C –

a temperatura máxima permitida para a máxima eficiência de equipamento– e a fusão do vidro referido ocorre a temperatura aproximadamente de 800°C.

A curva de DSC obtida para a amostra TW é mostrada na Figura 18.

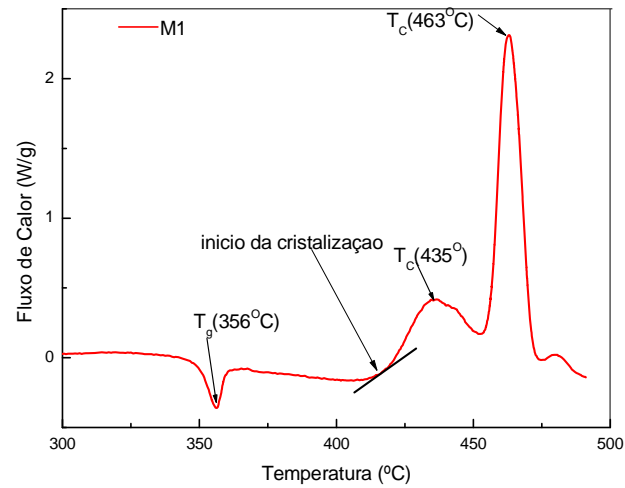
FIGURA 18: Curva de DSC da amostra TW em ambiente natural, registradas a uma taxa de aquecimento 10°C/min.g.



Fonte: Autoria própria.

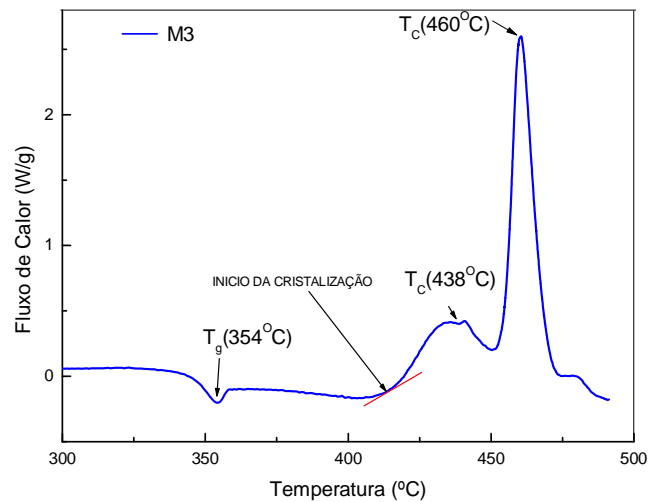
Os resultados mostram as temperaturas de transição vítrea (T_g) e Temperatura de Cristalização (T_c) do vidro sem o dopante. Estes valores são reproduzidos nas próximas figuras onde foram analisadas as amostras M1 e M3.

FIGURA 19: Curva de DSC da amostra M1 em ambiente natural, registradas a uma taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min.g}$.



Fonte: Autoria própria.

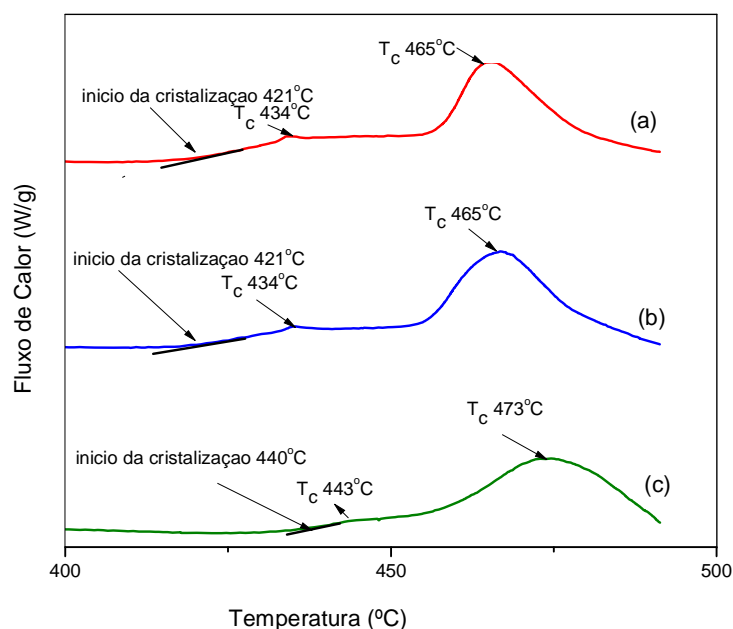
FIGURA 20: Curva de DSC da amostra M3 em ambiente natural, registradas a uma taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min.g}$.



Fonte: Autoria própria.

Caso nossas expectativas de crescimento de cristal do semiconductor CdTe fossem alcançadas, esperava-se alterações nestas temperaturas, além de um novo pico de cristalização referente a este semiconductor. Desta forma, pudemos inferir que não houve o crescimento deste cristal através da síntese da preparação vítrea usada. Para comprovar estas afirmações foram ampliadas medidas de análise térmicas das amostras, como mostrado nas figuras 21 e 22.

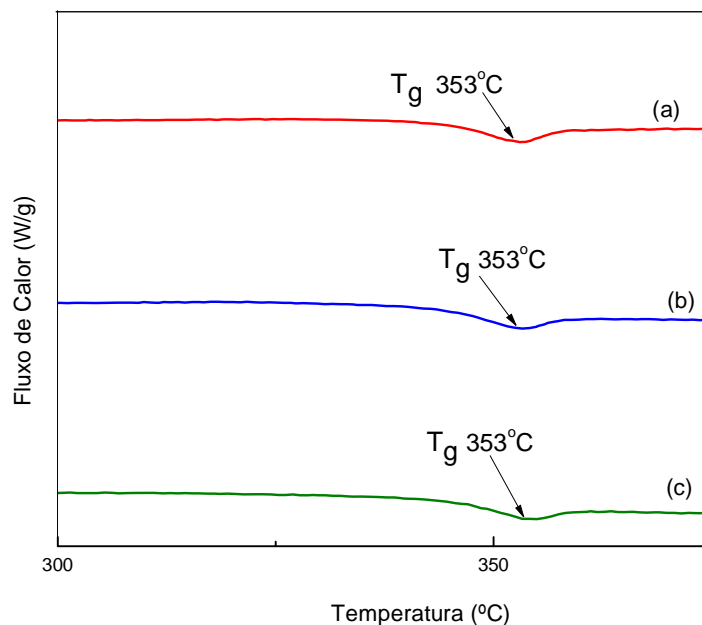
FIGURA 21: Curva de DSC da amostra (a)M1 com ambiente redutor.(b)M3 sem ambiente redutor.(c)M1 com dopagem separada e ambiente redutor, registradas a uma taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min.g}$.



Fonte: Autoria própria.

A diferença na temperatura de cristalização com dopagem separada e ambiente redutor, quando comparada com as demais na curva de DSC acima, provavelmente ocorreu devido ao fato de que a amostra M1 com dopagem separada e submetida a ambiente redutor não foi selecionado os tamanhos de grãos em $38\text{-}45\ \mu\text{m}$, o que altera drasticamente os valores das medidas.

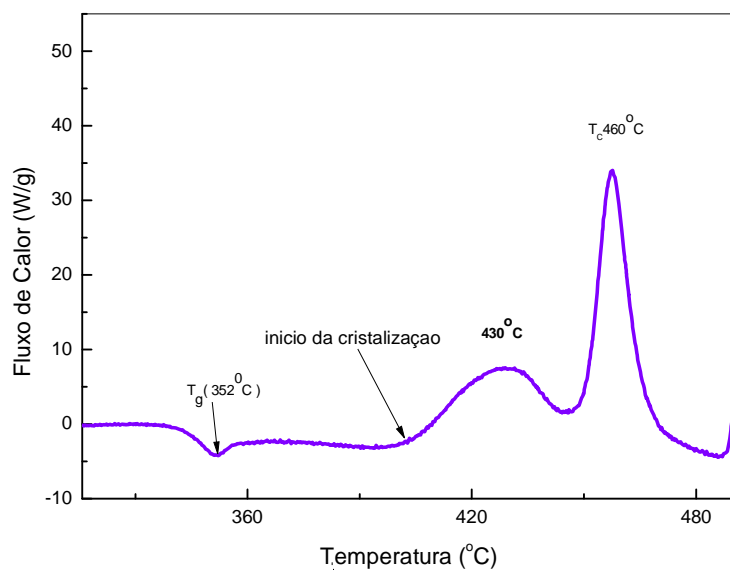
FIGURA 22: Curva de DSC da amostra (a)M1 com ambiente redutor.(b)M1 sem ambiente redutor.(c)M1 com dopagem separada e ambiente redutor, registradas a uma taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min.g}$.



Fonte: Autoria própria.

Na expectativa de obter crescimento de semicondutores na matriz vítrea TeO_2WO_3 , foram analisados vários outros semicondutores, para serem utilizados como dopantes nesta matriz vítrea. Como descrito anteriormente, o semicondutor escolhido para tal finalidade foi o óxido de bismuto, Bi_2O_3 . Após a obtenção da amostra vítrea foi realizado a caracterização térmica da mesma. Esta caracterização será analisada nos termográficos seguintes:

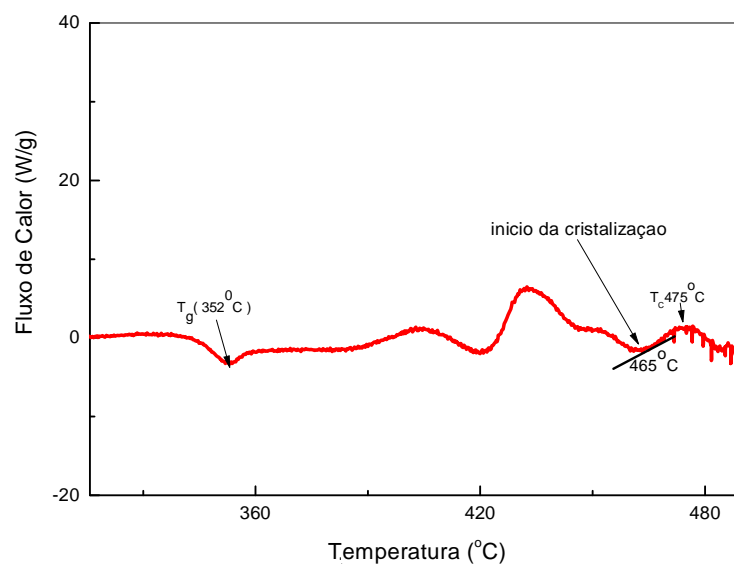
FIGURA 23: Curva de DSC da amostra C1 em ambiente natural registradas a uma taxa de aquecimento $1^{\circ}\text{C}/\text{min.g}$.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados da figura 23 mostram as temperaturas de transição vítrea (T_g) e Temperatura de Cristalização (T_c) do vidro C1 (com porcentagem de 2% de Bi_2O_3 em peso do vidro matriz). Pode-se observar que a temperatura de transição vítrea está em torno de 352°C , ou seja, não houve alteração se comparada a temperatura do vidro percussor TW. Na análise, foram identificados, também, dois possíveis picos que representam fases cristalinas, sendo iniciados em torno de 410°C , e tendo seus máximos em torno de 430°C e 460°C .

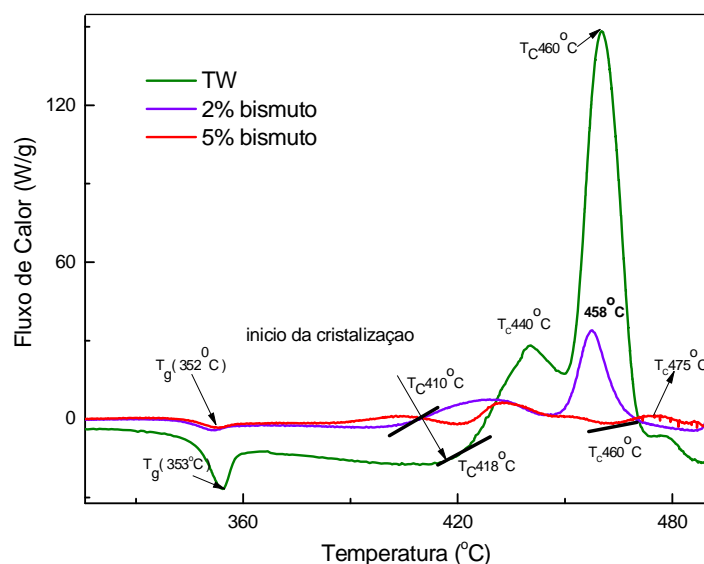
FIGURA 24: Curva de DSC da amostra C2 em ambiente natural registradas a uma taxa de aquecimento $1^{\circ}\text{C}/\text{min.g}$.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados da figura 24 mostram as temperaturas de transição vítrea (T_g) e Temperatura de Cristalização (T_c) do vidro C2 (com porcentagem de 5% de Bi_2O_3 em peso do vidro matriz). Inicialmente, observa-se que sua temperatura de transição vítrea está em torno de 352°C , sem alteração em relação ao vidro TW. Do mesmo modo, da análise do espectro do vidro C1, também foram identificados possíveis picos característicos de cristalização. Todavia, utilizando-se de dados retirados da análise estrutural da amostra vítrea, através da técnica de DRX, que veremos no capítulo seguinte, pudemos entender melhor este termográfico.

FIGURA 25: Curvas DSC dos vidros TW, C1 e C2 (com incremento de 2% e 5% em peso do vidro de Bi_2O_3) registradas a uma taxa de aquecimento $1^\circ\text{C}/\text{min.g}$.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados da figura 25 mostram as temperaturas de transição vítrea (T_g) e Temperatura de Cristalização (T_c) dos vidros, TW, C1 e C2. A respectiva análise será feita sempre tomando como base o vidro percussor TW.

Através do estudo da figura 25, pode-se identificar que não houve grande alteração na temperatura de transição vítrea das amostras analisadas, porém, houve significativa mudança em suas temperaturas de cristalização. Tendo como base o vidro percussor TW, pode-se observar que, com o incremento de 2% do dopante em peso do vidro matriz, despontam fases cristalinas que se formam em uma menor temperatura. Em contrapartida, ao acrescentar uma maior porcentagem de dopante, no caso particular 5% de Bi_2O_3 em peso do vidro matriz, apresentaram-se três picos característicos de processos exotérmicos, no entanto, concluímos através de estudo de outros métodos de caracterização que somente o pico em torno de 475°C representa processos de fases cristalinas. Acreditamos que os picos das amostras C1 em torno de 430°C e C2 em torno de 470° , são sobreposições das fases cristalinas do telúrio e o óxido

de bismuto. Ao acrescentar como dopante Bi_2O_3 no vidro matriz ocorreu significativas mudanças em sua estabilidade térmica.

TABELA 6: Identificação dos valores de temperatura de transição vítrea (T_g), Temperatura de Cristalização (T_c) das amostras referidas.

Amostras	T_g	Início de cristalização	T_c	T_c
TW	353	420	440	460
TWCd(M1)	356	421	435	463
TWCdZn(M3)	354	420	438	460
TWCd(M1)ambiente redutor	353	421	434	465
TWCdZn(M3) ambiente redutor	353	421	436	465
TW Bi_2O_3 (C1)	352	410	430	460
TW Bi_2O_3 (C2)	352	465	475	

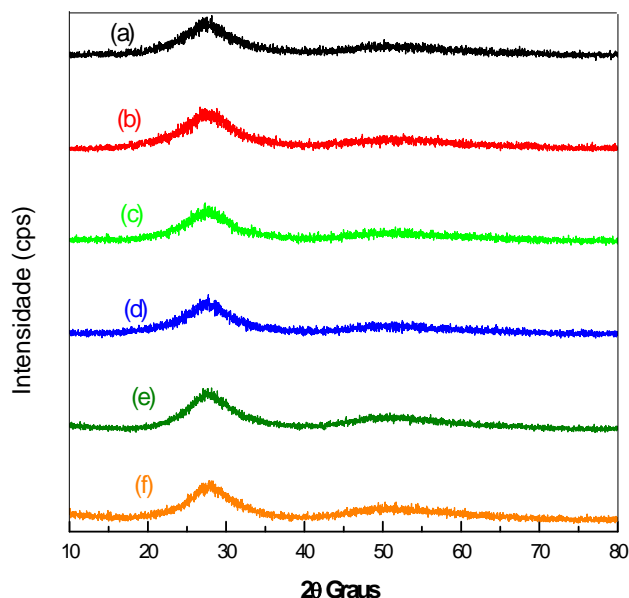
Fonte: Autoria própria.

7.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As medidas de difração foram realizadas com difratometro de raios-x modelo Rigaku Rotaflex RU200B de radiação $\text{CuK}\alpha$, no intervalo de varredura 2θ entre 0 e 90 graus. As medidas de difração de raios-x foram realizadas em parte no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo e na Universidade Estadual Paulista de Ilha Solteira.

A Figura 26 ilustra um difratograma das amostras:

FIGURA 26: Difratomogramas de raios-x das amostras (A)TW (b)M1 (c)M1-redutor (d) M3 (e)C1 (f)C2 como preparados.

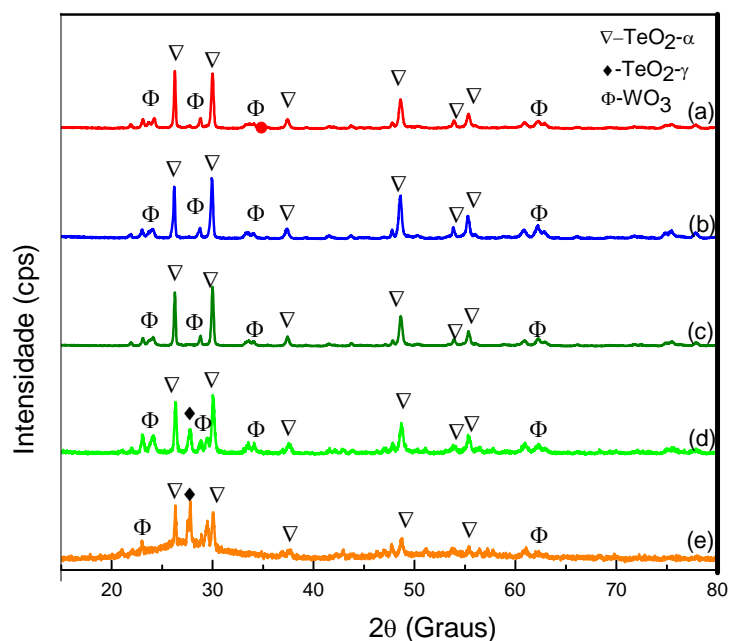


Fonte: Autoria própria.

A figura 26 é a representação das medidas de difratômetro de raios-x para as amostras como preparadas, ou seja, sem tratamento térmico. Verifica-se pelos difratogramas a estrutura amorfa das amostras vítreas, pois não há picos que indicam planos cristalográficos, mas somente uma curva característica de material amorfo. A amostra vítrea M2 como observada na figura 26, não está presente nesta análise, pois, ao acrescentar uma maior porcentagem de CdO ao vidro, não foi possível obter uma amostra em estado amorfo, ou seja, não foi possível obter o vidro desta composição, pois a amostra cristalizou antes do esperado.

Antes de tudo, iremos analisar os resultados das amostras vítreas com a incorporação de óxido de cádmio como dopante, comparando-os com difratogramas de percussores do vidro e possíveis difratogramas cristalinos semicondutores que possam se formar. Num segundo momento, iremos realizar o mesmo procedimento de análise para os vidros com incremento de óxido de bismuto, desta forma:

FIGURA 27: Difratogramas de raios-x das amostras(A)TW (b)M1 (c)M3 (d) M1-reductor (e)M3-reductor tratadas a 480°C em ambientes reductor e natural.



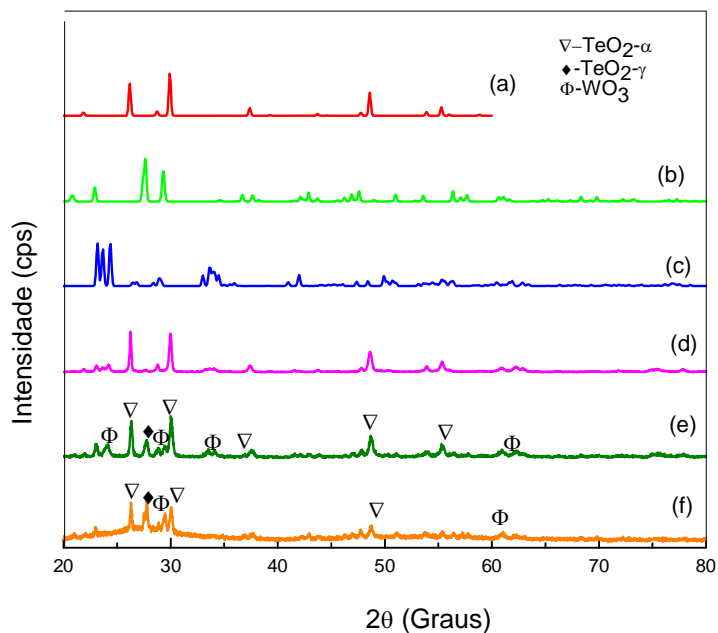
Fonte: Autoria própria.

Ao tratar as amostras vítreas a temperaturas entre 400°C e 480°C, foi observado que houveram mudanças no plano cristalográfico das mesmas, porém essas mudanças não revelaram picos característicos diferentes dos percussor do TW.

Até o momento, foi apresentado difratograma de raios-x apenas para demonstrar superficialmente que, ao tratar os vidros a partir de sua temperatura ambiente até altas temperaturas, fases cristalinas são detectadas e que, ao comparar estas fases cristalinas a uma mesma temperatura com as fases presentes no vidro percussor TW, há pouca alteração na posição dos picos de cristalização. Os gráficos mostram que prevaleceram as fases cristalinas dos percussores do vidro TW nos vidros tratados a temperatura de 480° C. A escolha dessa temperatura se deu também ao fato de que, nessa temperatura, todas as fases possíveis já estão crescidas no vidro e estão bastante aparentes.

Para validar a análise feita no gráfico acima, se faz necessário o estudo dos gráficos seguintes, os quais trazem a comparação dos difratogramas dos vidros com os percussores do vidro TW.

FIGURA 28: Difratoformas de raios-x das amostras(a) $\text{Te}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (b) $\text{Te}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ (c) WO_3 (d) TW-480°C (e) M1-reductor e (f) M3-reductor, tratadas a 480°C .



Fonte: Autoria própria

Na tabela 8 estão representados os picos de difração de Raio-x dos percussores do vidro e dos dopantes inseridos.

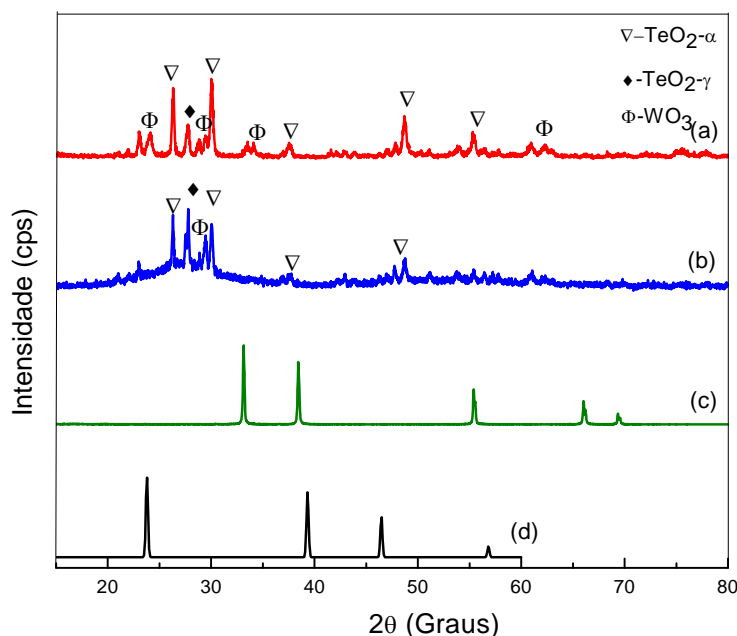
TABELA 7: Picos característico de difratômetro de Raio-x.

Composição	Picos característicos (2θ) graus						
$\text{TeO}_2\text{-}\alpha$	26	30	37	48	54	55	
$\text{TeO}_2\text{-}\gamma$	20,7	23	27,8	29	43	56	
WO_3	23	24	29	34	41	42	62
CdO	33	38	55	66	69		
CdTe	24	39	46	57			
Bi_2O_3	27,3	33,3	46				

Fonte: Autoria própria.

É importante informar que os difratogramas de Raio-x das amostras de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, WO_3 , CdTe e Bi_2O_3 foram retiradas da fonte <http://www.portaldapesquisa.com.br>.

FIGURA 29: Difratograma de Raios-x das amostras (a)M1e (b) M3 obtidas em ambiente redutor tratadas a 480°C comparados as composições(c) CdO (d) CdTe .

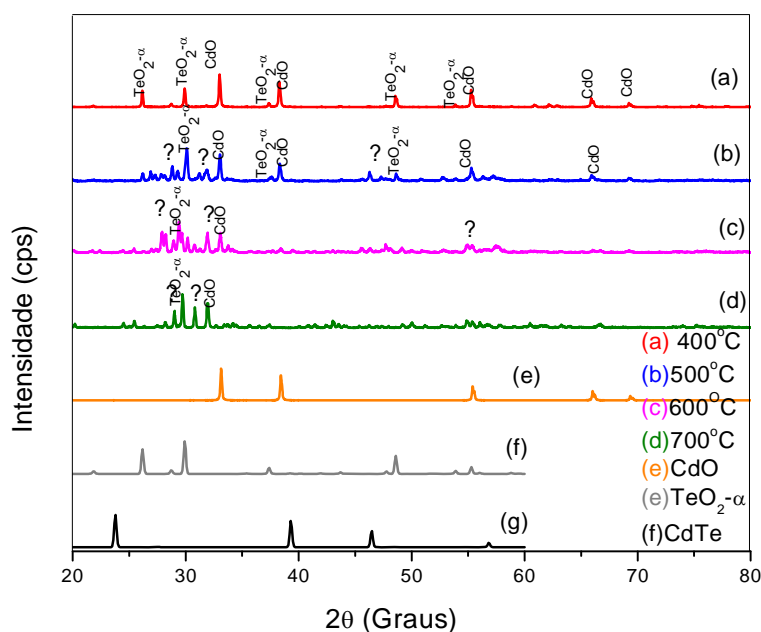


Fonte: Autoria própria.

Não foram detectadas nas amostras as fases cristalinas dos semicondutores CdTe , indicando que a reação não se completou nas etapas realizadas. Portanto, para obter fase cristalina do semiconductor CdTe exigiria um processo diferente do que se tem usado.

Na tentativa de se obter o semiconductor na fase cristalina, realizou-se tratamento em diversas temperaturas para a composição CdO e TeO_2 , antes mesmo de adicioná-los a mistura para a obtenção da amostra vítrea. A composição foi submetida a temperaturas de intervalo de 100 graus até próximo à temperatura de fusão do vidro, no qual desejamos crescer o cristal semiconductor. Portanto, a figura 30 representa o estudo do difratograma de raios-x desta composição.

FIGURA 30: Difratoograma de Raios-x das composição CdO + TeO₂ para diversas temperaturas de tratamento térmico(a)400°C(b) 500°C(c) 600°C(d) 700°C comparados o seu percussores(e)CdO(f)TeO₂-α e o possível semiconductor formado pelos reagentes(g)CdTe.



Fonte: Autoria própria

Constatada a presença de cádmio e telúrio em suas composições iniciais, torna-se evidente que o esperado produto final, o cristal do semiconductor de CdTe, não foi obtido através de tratamento térmico. As fases ou picos característicos presentes nos gráfico das composições tratadas às temperaturas mostradas no gráfico, que não foram detectadas, provavelmente provém de fases do telúrio e de outras formações ainda não identificadas, diferentes das quais interessam a este trabalho.

Por fim, mesmo sendo o processo de preparação de amostra estudado minuciosamente para que fosse possível obter a formação de cristal semiconductor de CdTe em vidros TW, ao se fazer a análise de raios-x, pode-se identificar que não houve o crescimento dos cristais de CdTe, e que os dados demonstram somente a formação de elementos ligados ao vidro percussor TW.

Prosseguindo nos estudos para crescimento de cristais semicondutores em vidros teluritos, foram analisadas amostras vítreas do vidro TW com incorporação do dopante, óxido de bismuto Bi₂O₃. Uma vez tendo conhecimento de que óxido de bismuto é um semiconductor

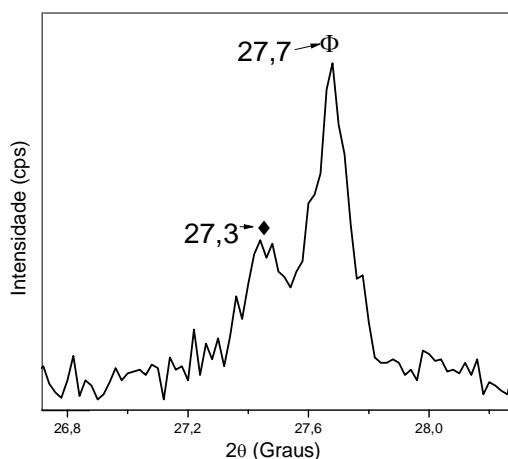
tipo-p pouco investigado na literatura e os escassos trabalhos sobre ele, mostram propriedades bastante interessantes deste semiconductor, nos motivaram a estudar possíveis crescimentos de cristais de óxido de bismuto nesta matriz. (36).

Na figura 26 foi confirmada a estrutura amorfa das amostras C1 e C2, pois não há picos que indicam planos cristalográficos, mas apenas uma curva característica de material amorfo.

Assim, como feito na análise das amostras vítreas anteriores, as amostras C1 e C2, também foram tratadas termicamente entre suas temperaturas de transição vítrea T_g e temperatura de fusão T_f , para estimular crescimento de fases cristalinas em nosso vidro, como também para tornar-se possível acompanhar todo o processo de nucleação e cristalização destas amostras.

Ao tratar as amostras vítreas a temperaturas entre 400°C e 500°C, foi observado que houve mudanças no plano cristalográfico das mesmas. Estas mudanças serão investigadas detalhadamente nos próximos difratogramas.

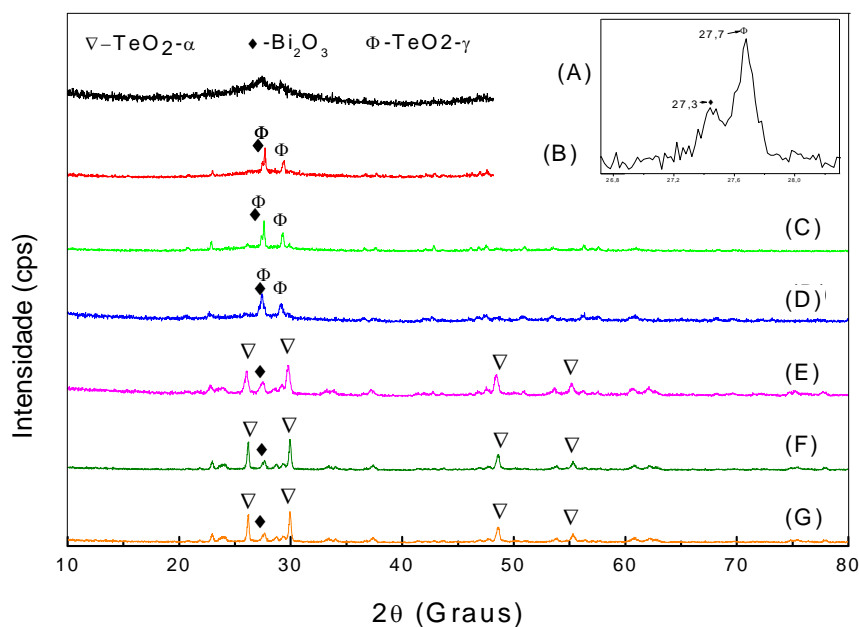
FIGURA 31: Imagem aumentada dos picos em torno de 27 graus representado pelas fases cristalinas $TeO_2-\alpha$ e Bi_2O_3 .



Fonte : Autoria própria.

O próximo difratograma apresenta o processo de dinâmica de crescimento de cristais das amostras vítreas tratadas a seguintes temperaturas:

FIGURA 32: Difratoograma de Raios-x da amostra C1 para temperaturas de tratamento térmico(A) 430°C(B) 440°C(C) 450°C(D) 460°C(E) 480°C(F) 490°C(G) 500°C. Inserido a figura 32, o gráfico da figura 31 o qual representa a imagem aumentada dos picos em torno de 27 graus.



Fonte: Autoria própria

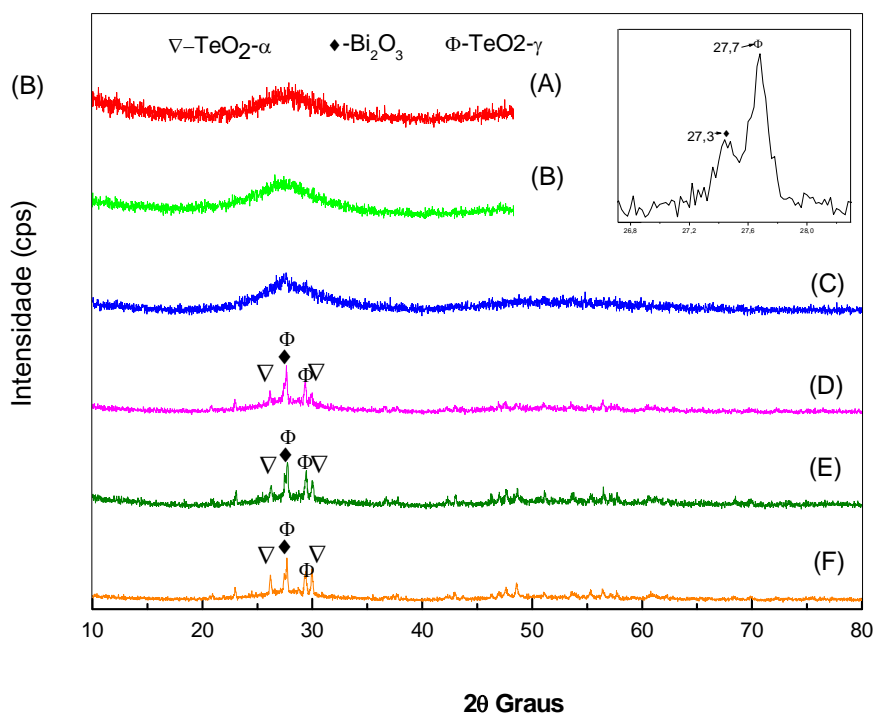
A leitura realizada do difratograma acima, nos permite afirmar que, somente a partir da temperatura de 430°C, se inicia a formação de fases cristalinas na amostra C1. Tornando evidente também que o pico com maior intensidade, o qual tem seu início na temperatura de tratamento térmico a 440°C, encontra-se em torno de 27 graus. Segundo a tabela 8, estes picos representam as fases cristalinas do semiconductor óxido de bismuto (Bi₂O₃) e a fase cristalina do teluritos TeO₂-γ.

Observamos também que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, estes picos de cristalização tende a diminuir sua intensidade, quando, em contrapartida, outros picos tornam-se aparentes ou mais intensos, sendo estes picos, segundo a tabela 8, representados pelas principais fases cristalinas do vidro precursor TW: TeO₂-α e WO₃.

Através desta caracterização de DRX podemos afirmar a existência de fases cristalinas do semiconductor óxido de bismuto na matriz C1, indicando que a reação se completou nas etapas realizadas.

A mesma análise será feita para as amostras vítreas C2, a qual também foi submetida a tratamento térmico:

FIGURA 33: Difratoograma de Raios-x da amostra C2 para temperaturas de tratamento térmico(A) 400°C(B) 430°C(C) 460°C(D) 480°C(E) 490°C(F) 500°C. Inserido a figura 33, o gráfico da figura 31 o qual representa a imagem aumentada dos picos em torno de 27 graus.



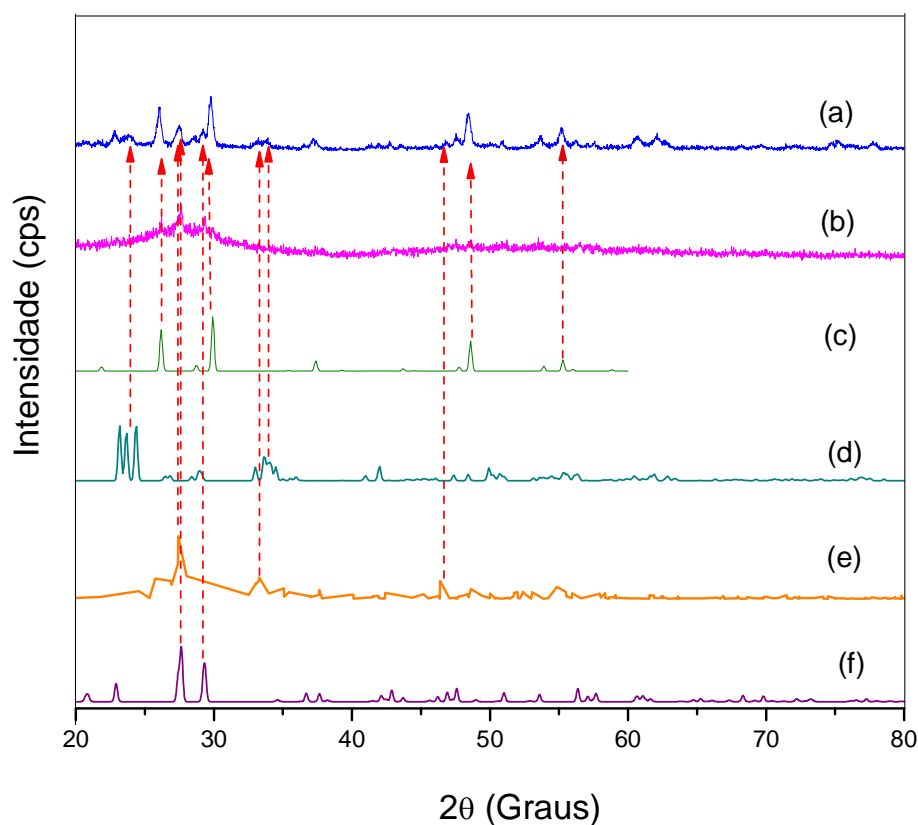
Fonte: Autoria própria.

Através da análise feita do difratograma da amostra vítrea C2 tratadas termicamente, evidenciou-se o início de fases cristalinas acima da temperatura de 460 °C, sendo que abaixo desta temperatura a amostra encontra-se em estado amorfo, segundo a sensibilidade do equipamento utilizado. Observamos, assim, que as fases cristalinas são identificadas com maior clareza a partir de 470 °C. Esta afirmação já nos disponibiliza informações a respeito da influência da porcentagem de dopante inserido na matriz vítrea TW. A primeira observação feita mostra que, com maior porcentagem do dopante (Bi₂O₃) em peso na matriz do vidro, a temperatura de cristalização tende a valores maiores; observados os difratogramas 33 e 34, podemos identificar que, para a temperatura de 460°C, a amostra C1 já apresenta fases cristalinas com graus de intensidade significativos, enquanto que, na mesma temperatura, a amostra C2, segundo a figura 33, encontra-se em seu estado amorfo, sem aparentes fases cristalinas.

Outro fato relevante é a ocorrência de picos cristalinos evidentes de óxido de bismuto (Bi_2O_3) segundo a tabela 8. Assim como ocorrido para amostra C1.

Para amostra C1, o pico que acreditamos ser representado por fase cristalina de óxido de bismuto diminui sua intensidade com o aumento da temperatura, fato este não observado para amostra C2, onde este pico se mantém constante, no que diz respeito a sua intensidade; ocorrendo assim modificação somente nos picos de fases cristalinas do vidro percussor, tornando algumas fases como $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ e WO_3 mais intensos com o aumento de temperatura de tratamento térmico.

FIGURA 34: Difratomogramas de Raios-x da amostra (A) C1-480°C (B) C2-480°C (C) $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ (D) WO_3 (E) Bi_2O_3 (F) $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.

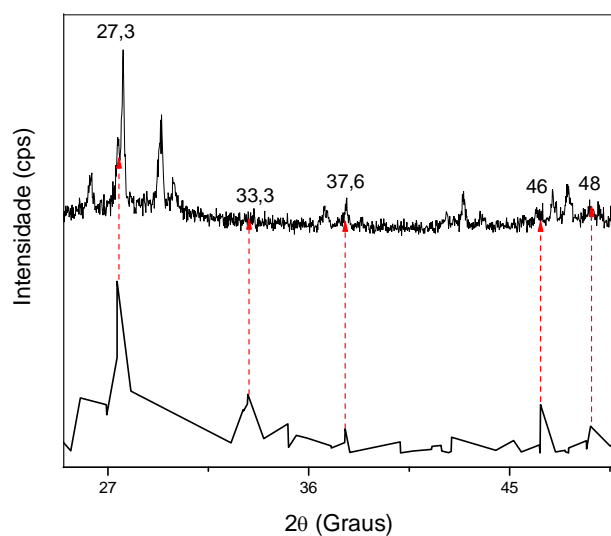


Fonte: Autoria própria.

Esta análise se faz necessária devido a proximidade dos valores dos picos das fases cristalinas analisadas detalhadamente nestas amostras.

Ao submeter as amostras vítreas C1 e C2 a tratamentos térmicos, o crescimento de fases cristalinas foram estimuladas. Existem três principais picos ou fases cristalinas que estão evidentes nas amostras C1 e C2, os quais se encontram em torno de 26, 27,3, 27,7 e 29,9 graus, segundo dados obtidos através da caracterização estrutural por DRX. Estes valores foram identificados através da análise feita com difratogramas de composições presentes em nossas amostras, sendo que os picos de 26 e 29,9 graus representam fases cristalinas de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ e o pico de 27,3 e 27,7 representa a superposição das fases cristalinas do semicondutor Bi_2O_3 e da fase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. Porém, ao analisar detalhadamente estes difratogramas da figura 34, torna-se evidente que as fases, apesar de próximas, são facilmente identificadas, e por sua vez, a afirmação da existência de fases cristalinas do semicondutor Bi_2O_3 se torna mais confiável, fato este reforçado ao analisar outras técnicas de caracterizações.

FIGURA 35: Difratogramas de Raios-x da amostra (a) C1 a temperatura de 480°C (B) Bi_2O_3 .

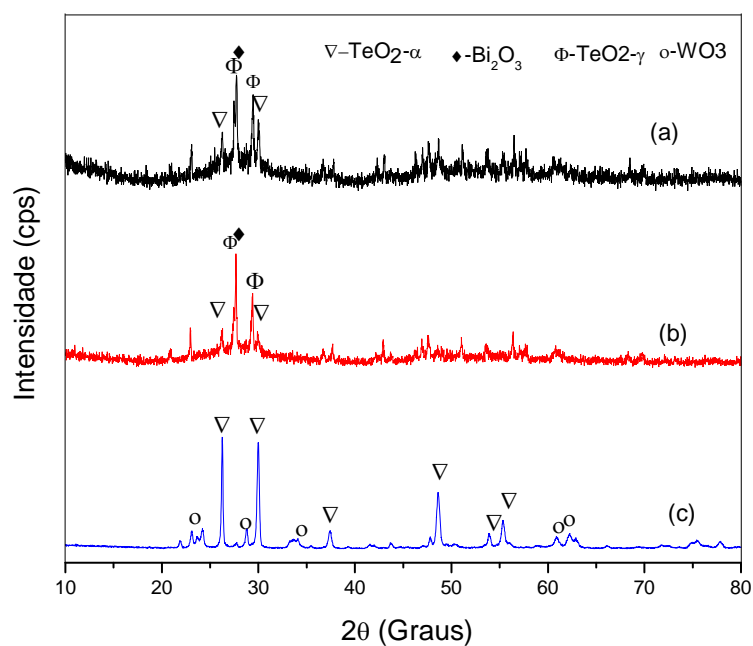


Fonte: Autoria própria.

Outra análise esclarecedora que se faz necessária é o estudo da figura acima, na qual são analisados os difratogramas das amostras C1 tratadas à temperatura de 480°C e do semicondutor Bi_2O_3 onde foram identificados os picos do semicondutor na amostra vítrea analisada.

A figura 35 atesta a existência do semiconductor óxido de bismuto em fase cristalina, crescida através de estímulos térmicos, tornando verossímil a afirmação feita através da análise de DSC, a qual indica que a presença do semiconductor Bi_2O_3 inibiu a formação das fases cristalinas $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-TeO}_2$ presentes no vidro percussor TW.

FIGURA 36: Difratogramas de Raios-x da amostra (a) C2 (b) C1 (c)TW, a temperatura de 490°C .



Fonte: Autoria própria.

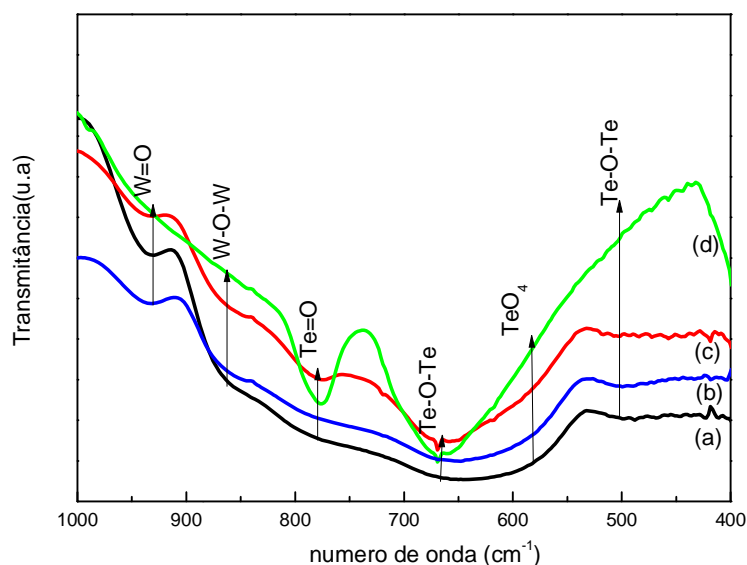
Por fim, esta última análise de DRX, é representada pelos difratogramas das amostras C1 e C2, com incorporação de dopante semiconductor no vidro matriz e a matriz TeO_2WO_3 , todas submetidas a temperatura de tratamento térmico de 490°C . Os dados obtidos por meio da análise desta figura asseguram a formação de uma nova fase cristalina, ausente na matriz vítrea TW, e identificada nas amostras C1 e C2, como fases semicondutoras.

7.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER(FT-IR)

O estudo por espectroscopia no infravermelho foi realizado na Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho (UNESP), no campus de Ilha Solteira, utilizando um espectrômetro de FT-IR da Nicolet Nexus 670.

As medidas foram realizadas para amostras com partículas de tamanhos entre 38-45 μm . Os vidros em pó foram misturados com KBr em almofariz de ágata por aproximadamente 20 minutos e, em seguida, prensado para se obter a pastilha utilizada na medida.

FIGURA 37: Espectros de transmitância no infravermelho do vidros TW nas temperaturas de tratamento (a)TW-400 $^{\circ}\text{C}$ (b) TW-como preparada(c)TW-440 $^{\circ}\text{C}$ (d)TW-480 $^{\circ}\text{C}$.



Fonte: Autoria própria.

Serão investigadas as amostras TW, M1, M3, C1 e C2 onde serão estudados os espectros de transmissão das amostras.

A análise da figura 37 será utilizada como referencial para todas as análises de FTIR apresentadas neste trabalho.

Uma breve discussão a respeito das bandas de transmissão identificadas nos gráficos de espectroscopia de infravermelho, conforme forem identificadas nos espectros:

Primeira banda aparente são elas próximas de 940 cm^{-1} . São predominantemente devido às vibrações simétricas do estiramento das ligações W=O no átomo de tungstênio, envolvendo seis coordenadas O=WO₅ (octaedro WO₆). (6,37).

As absorções próximas a 862 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento assimétricas W-O das ligações W-O-W entre átomos de tungstênio com coordenação seis O=WO₅.(6,37).

As absorções próximas a 770 cm^{-1} indicam a presença de grupos Te=O, estiramento simétrico das ligações O-Te-O em átomos de telúrio de três coordenadas O=TeO₂(α -TeO₂). (6).

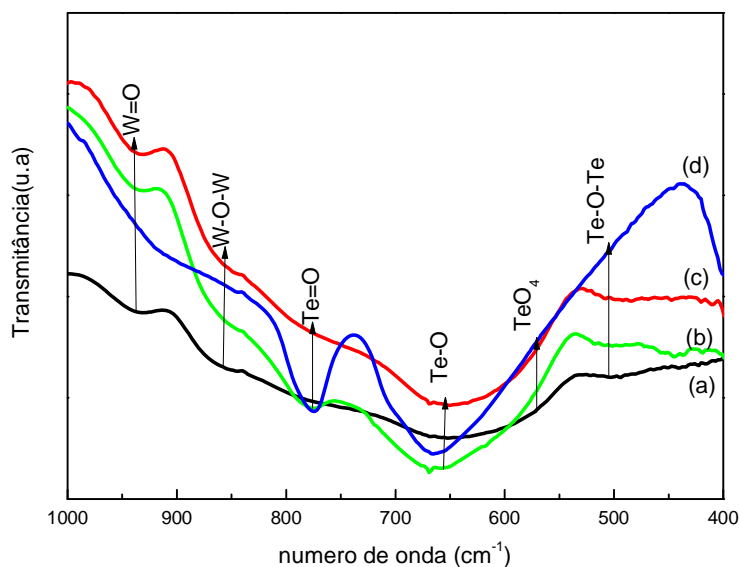
As absorções próximas a 650 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento assimétricas Te-O das ligações Te-O-Te entre dois grupos de TeO₄.(6)

As absorções em 580 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de uma rede contínua composta de TeO₄ (bipirâmide trigonal). (37).

As absorções em 498 cm^{-1} são atribuídas às vibrações simétricas das ligações Te-O-Te. (37).

As absorções em $435, 507$ e 542 cm^{-1} são atribuídas às vibrações Bi-O-Bi presentes no espectro cristalino de Bi₂O₃. (38).

FIGURA 38: Espectros de transmitância no infravermelho dos vidros (a) M1 sem tratamento térmico (b) M1 440°C (c) M1 400°C (d) M1 480°C.

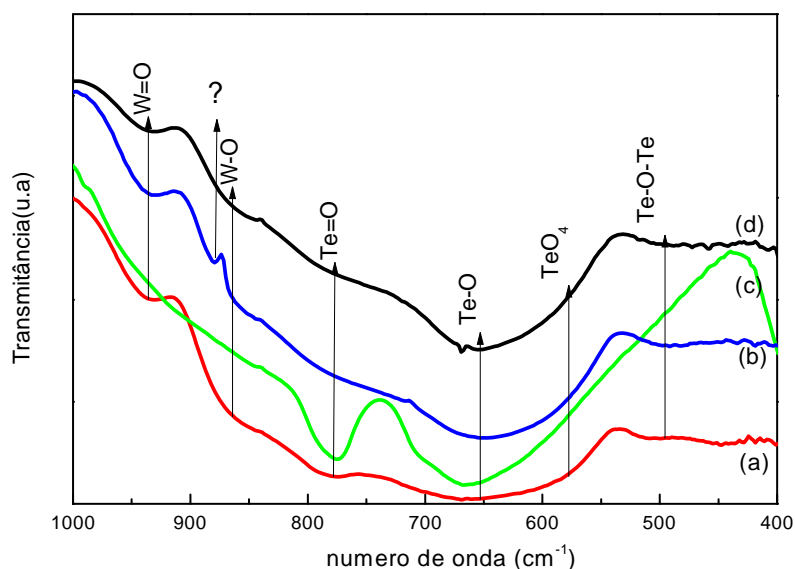


Fonte: Autoria própria.

Na figura 38, são analisados os espectros de transmissão para a amostra M1, comparando sua evolução para diversas temperaturas de tratamento térmico. A primeira observação a se fazer sobre esta figura, é que todos os vales de transmissão atribuídos ao vidro percussor estão presentes na amostra M1. Por fim, não foi identificado nenhum novo vale de transmissão na análise, tomando como referência a amostra TW.

Outra importante observação da figura 38, diz respeito ao comportamento dos vales de transmissão na amostra, em relação ao aumento de temperatura, uma vez que, a altas temperaturas, a banda de transmissão em 498 cm^{-1} , que é atribuída às vibrações simétricas das ligações Te-O-Te, não são identificadas. Em contrapartida, outras bandas de absorções, como as atribuídas à vibrações Te-O e Te=O, tornam-se mais evidentes.

FIGURA 39: Espectros de transmitância no infravermelho dos vidros M3(a) 440°C (b) sem tratamento térmico (c) 480°C (d) 400°C.



Fonte: Autoria própria.

É totalmente apropriado repetir a análise feita para a figura 38 na figura 39, que apresentam resultados da amostra M3.

A análise da figura 39 demonstra que, de acordo com dados de raios-x das amostras tratadas a 480°C, o espectro de infravermelho para esta temperatura, também mostrou mudanças significativas.

A Tabela 9, mostra os valores dos números de onda das bandas de transmissão, referentes aos espectros de infravermelho das amostras TW e do semiconductor Bi_2O_3 , estes valores foram obtidos na literatura.(6, 38).

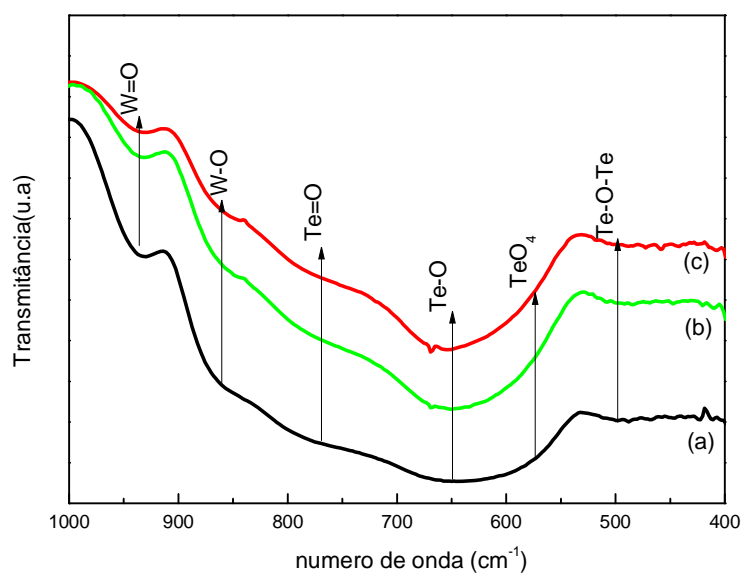
TABELA 8: Valores das bandas de transmissão do espectro infravermelho (cm^{-1}) para as diferentes amostras.

Amostras	Número de ondas (cm^{-1}) referente aos vales					
TW(referencia)	940	862	769	648	586	492
Bi_2O_3	435	507	542			

Fonte: Autoria própria.

Os espectros obtidos das amostras M1, M3 e TW, para uma particular temperatura de tratamento térmico estão ilustrados nas figuras 40,41 e 42:

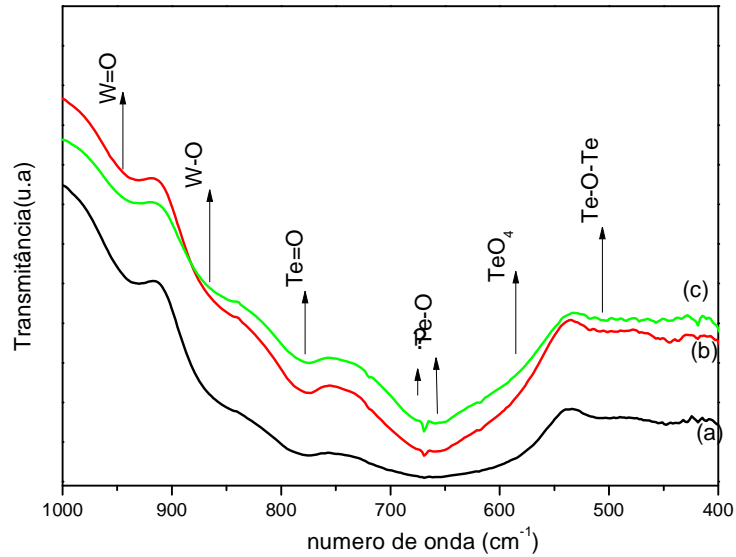
FIGURA 40: Espectros de transmitância no infravermelho dos vidros (a)TW (b) M1 e (c) M3 tratados a temperatura de 400°C.



Fonte: Autoria própria.

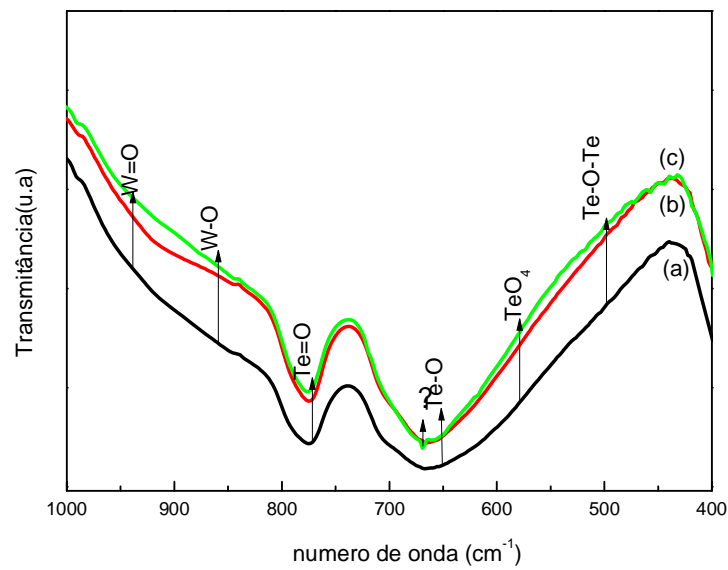
Para análise das amostras com porcentagens de dopante CdO em peso do vidro matriz, comparadas a mesma temperatura de tratamento térmico de 400°C, torna-se evidente que não ocorreu nenhuma variação em relação à amostra vítrea TW. O mesmo acontece ao analisar amostras a 440°C.

FIGURA 41: Espectros de transmitância no infravermelho dos vidros (a)M3 (b) M1 e (c) TW tratados a temperatura de 440°C.



Fonte: Autoria própria.

FIGURA 42: Espectros de transmitância no infravermelho dos vidros (a)M3 (b) M1 e (c) TW tratados a temperatura de 480°C.



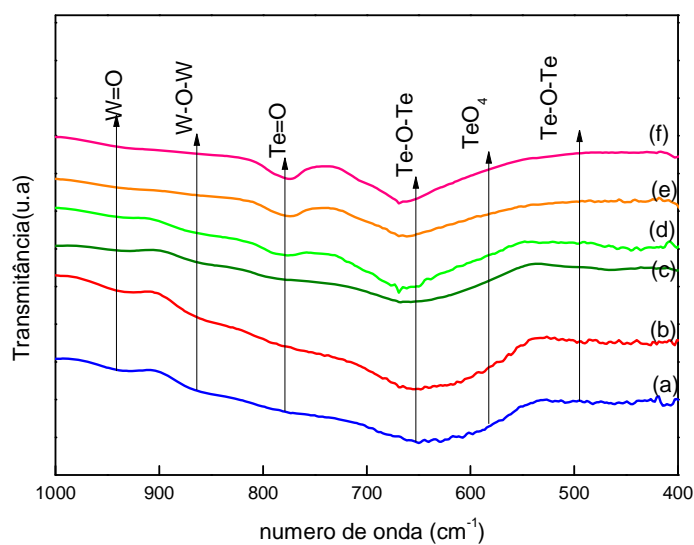
Fonte: Autoria própria.

As bandas de transmissão não variam particularmente de forma gradativa de uma amostra para a outra. Portanto, podemos inferir que não houve mudança na estrutura vítrea com o incremento do dopante óxido de cádmio. Conclui-se que o óxido de cádmio é dopante nesta matriz vítrea.

Prosseguindo nas análises de FTIR, estudaremos nas próximas figuras, os espectros das amostras com 2% e 5% de óxido de bismuto (Bi_2O_3) em peso do vidro matriz, denominadas como C1 e C2.

A figura 43 representa a análise do espectros de transmissão para a amostra C1, comparando sua evolução vibracional para diversas temperaturas de tratamento térmico.

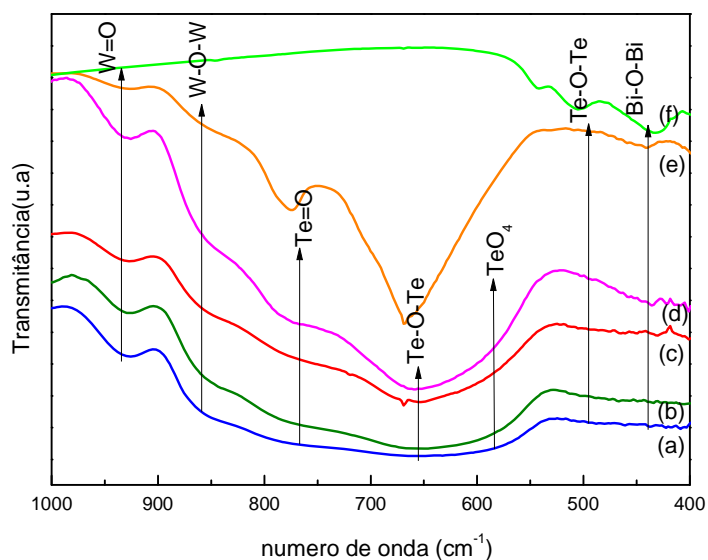
FIGURA 43: Espectros de transmitância no infravermelho do vidro C1 para as temperaturas de tratamento térmico (a) sem tratamento térmico (b) 400°C (c) 440°C (d) 460°C (e) 480°C (f) 500°C .



Fonte: Autoria própria.

Colocando os espectros de diversas temperaturas em uma mesma figura, não foi possível observar nenhuma modificação em seus modos vibracionais, ou seja, nenhuma mudança em suas bandas de transmissão.

FIGURA 44: Espectros de transmitância no infravermelho do vidro C2 para as temperaturas de tratamento térmico (a) 400°C (b) 430°C (c) 460°C (d) 480°C (e) 500°C (f) Bi₂O₃.



Fonte: Autoria própria.

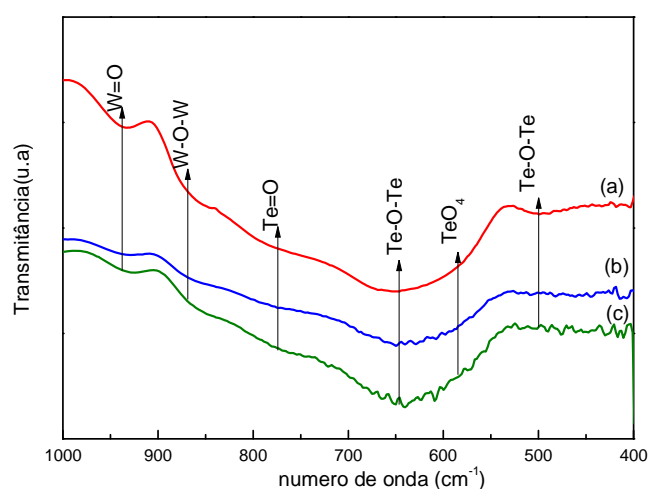
Repetindo a mesma análise feita para a amostra C1 na amostra C2, também tratada em diversas temperaturas de tratamento térmico, foi possível observar alterações importantes, que serão destacadas abaixo.

A primeira observação feita a respeito da figura 44 é a identificação de transmissão do vidro TW, presentes em todas as temperaturas de tratamento térmico.

Em respeito ao comportamento das bandas de transmissão na amostra em relação ao aumento de temperatura. Uma vez que, a altas temperaturas, as bandas de transmissão que são atribuídas às vibrações simétricas das ligações W=O e Te-O-Te, não são identificadas, e que outras bandas de absorções, como as atribuídas à vibrações Te-O e Te=O, tornam-se mais evidentes.

Contudo, chamou à atenção a banda de transmissão encontrada discretamente em torno de 435 cm^{-1} , a qual foi identificada nas amostras tratadas a 480°C e 500°C . Esta banda de transmissão é atribuída a vibrações de Bi-O-Bi, presentes no espectro de transmissão referente ao semicondutor Bi_2O_3 .

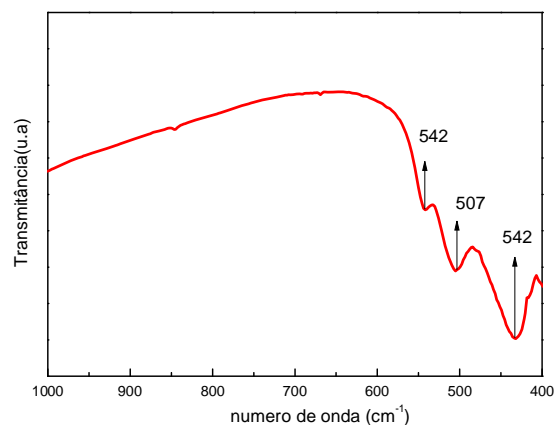
FIGURA 45: Espectros de transmitância no infravermelho dos vidros (a) TW (b) C1 (c) C2 “como preparados”



Fonte: Autoria própria.

Analisando o espectro de transmissão das amostras TW, C1 e C2, sem serem submetidas a tratamento térmico, observou-se que as bandas de transmissão não variam significativamente de uma amostra para a outra. Portanto, podemos afirmar que não houve mudança na estrutura vítrea com o incremento do dopante semicondutor óxido de bismuto (Bi_2O_3).

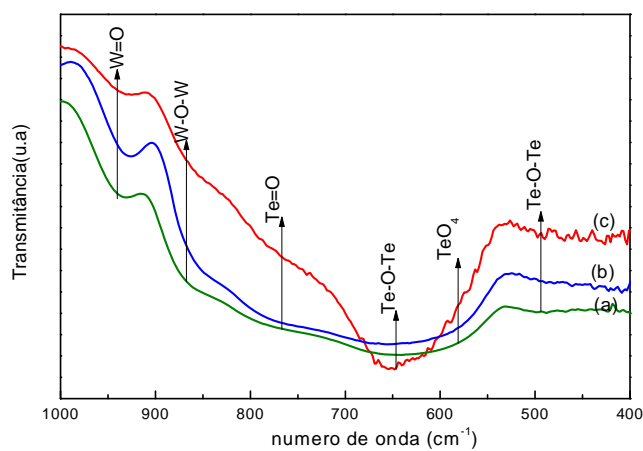
FIGURA 46: Espectros de transmitância no infravermelho do dopante semiconductor óxido bismuto Bi_2O_3



Fonte: Autoria própria.

Analisando experimentalmente as bandas de transmissão presentes no semiconductor óxido de bismuto, conclui-se que, segundo a figura 46, os valores encontrados (~ 435 , ~ 507 e 542 cm^{-1}) são condizentes com a literatura 38, que atribui estas absorções às vibrações Bi-O-Bi.

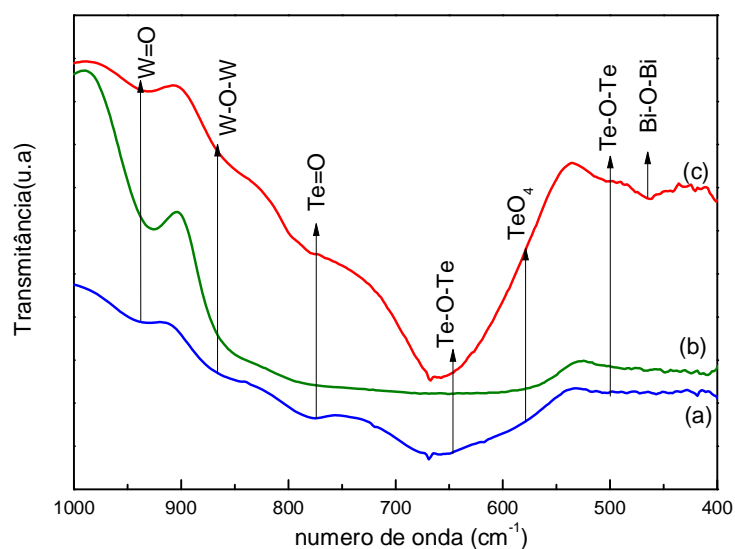
FIGURA 47: Espectros de transmitância no infravermelho dos vidros (a) TW (b) C2(c) C1 tratados a temperatura de tratamento térmico de 400°C .



Fonte: Autoria própria.

Do mesmo modo feito nas amostras M1 e M3, as amostras C1 e C2 também foram submetidas a análise dos espectros de transmissão junto ao espectro de seu vidro percussor. Todas as amostras foram submetidas à mesma temperatura de tratamento térmico, para que torne possível avaliar se houve alterações em seus espectros de transmissão, com incremento do dopante. Em particular, para temperatura em 400°C , não se notou nenhuma mudanças nos espectros, pois todas as bandas presentes no vidro percussor estão aparentes nas respectivas amostras.

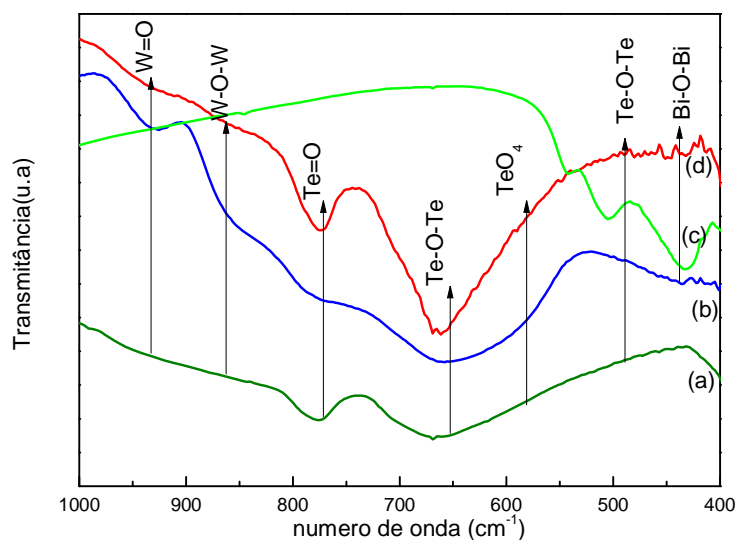
FIGURA 48: Espectros de transmitância no infravermelho dos vidros (a) TW (b) C2(c) C1 tratados a temperatura de tratamento térmico de 440°C .



Fonte: Autoria própria.

Na análise da figura 48, as amostras C1 e C2 foram submetidas à temperatura de 440°C , na qual foram encontradas todas as bandas de transmissão presentes do vidro percussor TW. O fato mais relevante na análise desta figura é o aparecimento de bandas de transmissão referentes a vibrações Bi-O-Bi presentes na amostra C1. Fato este fundamentado através da análise da técnica de raios-x, o qual para esta temperatura apresenta fase cristalina do semiconductor Bi_2O_3 . Este fato somente atesta a existência de cristais semicondutores em nossos vidros.

FIGURA 49: Espectros de transmitância no infravermelho dos vidros (a) TW (b) C2(c)Bi₂O₃ (d)C1 tratados a temperatura de tratamento térmico de 480°C.



Fonte: Autoria própria.

Concluindo as análises de FTIR, temos a figura 49, a qual representa os espectros de transmissão para as amostras tratadas a temperatura de 480°C. Em todas as amostras ficam evidentes bandas de transmissão características do vidro TW, porém para as amostras C1 e C2, podem-se identificar bandas características do semicondutor Bi₂O₃. Observa-se ainda que para a amostra C2 esta banda é mais evidente do que para a amostra C1. Esta informação está de acordo com os dados obtidos dos espectros de raios-x, para a amostra a mesma temperatura de 480°C.

Através da análise de raios-x, identificamos que, para a amostra C1, a banda característica da fase cristalina do semicondutor encontra-se em baixa intensidade, uma vez que esta banda já está sendo ocultados por intensas bandas referentes às fases cristalinas do vidro percussor. A mesma análise para a amostra C2, identificou que a presença Bi₂O₃ inibiu a formação de fases cristalina do vidro percussor, tornando maior a intensidade do vale de transmissão referente a cristais de óxidos de bismuto.

7.4 ESPECTROSCOPIA UV-VIS

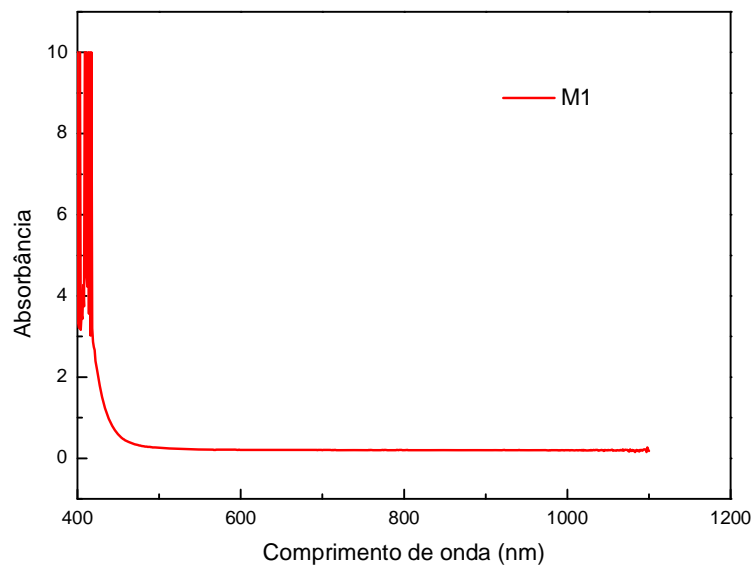
O estudo por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/VIS) envolve a espectroscopia de fótons (espectrofotometria). Ela utiliza luz na faixa do visível, do ultravioleta (UV) próximo e do infravermelho próximo. As análises feitas neste trabalho, foram realizadas na Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho (UNESP), no campus de Ilha Solteira, utilizando um espectrofotômetro Varian, modelo CARY 50. O espectrofotômetro opera na faixa de 190 nm até aproximadamente 1100 nm.

A absorção de um fóton faz com que elétrons sejam excitados de uma banda cheia (banda de valência) para uma banda vazia (banda de condução). Como resultado há o crescimento do coeficiente de absorção (α), que corre quase abruptamente em função da frequência. O início deste rápido crescimento do coeficiente de absorção (α), com $\alpha\omega$ em função de ω , é chamado de borda da absorção fundamental, e sua energia correspondente é definida como “gap” de energia óptica.

$$E_{\text{opt}} = E_{\text{corte}} - E_G$$

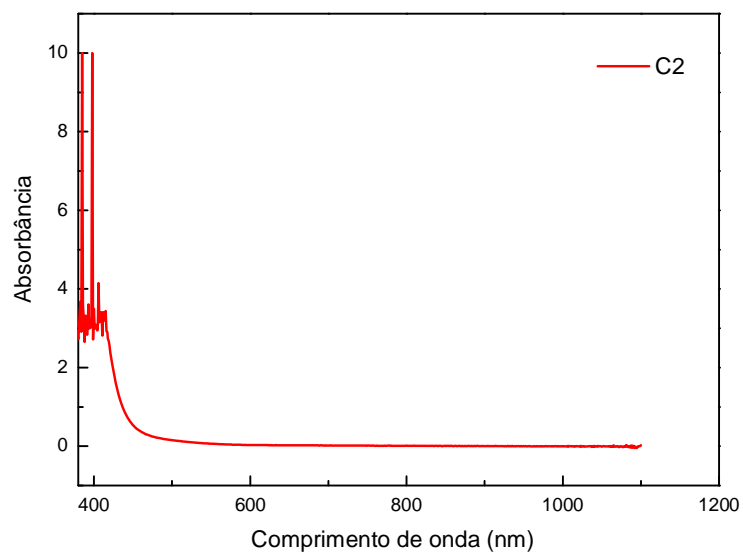
Sendo E_{opt} é a energia do “gap” óptico, E_{corte} é a energia de corte e E_G é a energia fundamental ou de “gap” do vidro. E_G é o “gap” que há na amostra caso ela esteja à temperatura de zero absoluto.

FIGURA 50: Espectros de absorção uv-vis para as amostra M1 sem tratamento térmico.



Fonte: Autoria própria.

FIGURA 51: Espectros de absorção uv-vis para as amostra C1 sem tratamento térmico.



Fonte: Autoria própria.

As Figuras 50 e 51 ilustram as absorções no Ultravioleta e no Visível. O comprimento de onda de corte na amostra está em torno de 420 nm, o que corresponde a uma energia de $\sim 2,8$ eV, necessária para esta absorção. Esta é a energia de corte E_{corte} .

Por fim, temos o conhecimento, através de informações dadas neste trabalho, que as amostras vítreas, uma vez submetidas a tratamentos térmicos, estimulam o crescimento de fases cristalinas. Desta forma, sendo as amostras caracterizadas pela técnica UV-VIS, seria possível analisar a absorção do material em função de seu comprimento de onda.

Através de informações retiradas dos espectros de DSC, foi pré-determinada a temperatura inicial de tratamento a ser submetida a amostra, a saber, 400°C , sendo que, para esta temperatura, os vidros C1 e C2 ainda encontram-se em seu estado amorfo. Desta forma, seria possível acompanhar a síntese de crescimento de nanocristais a partir de sua nucleação.

Portanto se as amostras forem submetidas a diversas temperaturas de tratamento térmico, os resultados obtidos possivelmente seriam cortes de absorção no espectro, característicos de transição eletrônica do semicondutor Bi_2O_3 , tornando possível estimar o tamanho dos cristais do semicondutor presente em nossas amostras vítreas.

Entretanto, para realizar medidas de UV-Vis, as amostras de vidros devem ser fatiadas e polidas até obterem uma superfície altamente lisa e transparente. Porém, as amostras C1 e C2, ao serem submetidas a tratamento térmico por tempo de tratamento de 10 min, considerado um tempo curto, revelaram mudanças físicas na amostra, como deformação e perda da transparência, fato este que está sendo averiguado pelo grupo de pesquisa. Assim, não foi possível realizar as caracterizações através da técnica de UV-Vis para as amostra submetidas a tratamento térmico, impossibilitando o estudo do processo de crescimento de cristais semicondutores em matrizes vítreas TeO_2WO_3 .

8 CONCLUSÃO

Compreendendo que o trabalho configura-se como um estágio anterior aos estudos de crescimento de semicondutores em dimensões nanométricas em vidros teluritos, já em desenvolvimento no grupo de pesquisa; e que

Vidros dopados com semicondutores com dimensões nanométricas estão sendo amplamente investigados, a partir do conhecimento de que, ao ser reduzido o tamanho de um sólido em uma ou mais dimensões, as propriedades físicas, magnéticas, elétricas e óticas podem ser drasticamente alteradas. Igualmente, sabendo que as propriedades destes materiais podem ser ajustadas, controlando-se sua forma e tamanho em escalas nanométricas, surgiu o interesse em crescer cristais semicondutores em matrizes de vidros teluritos.(10).

Paralelo a isso, foram realizadas pesquisas sobre qual composição seria adequada para que houvesse crescimento de semicondutor cristalino na matriz vítrea TW. Para tanto, considerando-se a existência do telúrio na matriz dos vidros investigados, decidiu-se num primeiro momento acrescentar o reagente Cádmiio a matriz investigada, imaginando-se que, na presença dos reagentes — Telúrio e Cádmiio —, ocorreria, como produto final, o crescimento do semicondutor cristalino CdTe, porém, não se contava com a forte ligação que existe entre o Óxido de Telúrio depositado na matriz e o Óxido de Cádmiio colocado como dopante. Tal força de ligação entre oxigênio e telúrio, e entre oxigênio e cádmio, impossibilitou, por meio dos métodos de fusão e resfriamento rápido, utilizados para obtenção das amostras, que ocorresse o crescimento de cristais de CdTe. Baseadas nas informações retiradas das técnicas de Raios-x, Infravermelho e DSC pode-se concluir que não foi crescido o semicondutor CdTe na matriz estudada

Prosseguindo nos estudos para obtenção de cristais semicondutores em vidros teluretos, continuamos as pesquisas sobre qual composição seria adequada para que houvesse crescimento de semicondutor cristalino na matriz vítrea TW. Optou-se pela utilização de óxido de bismuto, que é um semicondutor tipo-p pouco investigado na literatura. Onde que, por sua vez, foi conservada a técnica de fusão e resfriamento rápido para tal objetivo.

Os resultados da técnica de Raios-x, indicaram a presença de picos cristalinos de óxido de bismuto Bi_2O_3 , indicando ainda que a presença do bismuto na matriz vítrea inibiu a formação de fases cristalinas de percussores do vidro TW. Ao analisar a técnica de FTIR,

trouxe veracidade às informações obtidas na técnica de DRX, onde foi detectadas bandas de absorção atribuída a vibrações de Bi-O-Bi, presentes no espectro de absorção referente ao semicondutor Bi_2O_3 . As informações obtidas da técnica DSC, identificaram que não houve grande alteração na temperatura de transição vítrea das amostras analisadas, porém houve significativa mudança em suas temperaturas de cristalização. Tendo como base o vidro percussor TW, pôde-se observar que, com o incremento de 2% do dopante em peso do vidro matriz, despontaram fases cristalinas que se formaram em uma menor temperatura. Em contrapartida, ao acrescentar-se uma maior porcentagem de dopante, no caso particular, 5% de Bi_2O_3 em peso do vidro matriz, as fases cristalinas iniciaram sua formação a uma maior temperatura, podendo se concluir que, ao acrescentar como dopante Bi_2O_3 no vidro matriz ocorre significativas mudanças em sua estabilidade térmica. Por fim, através da técnica de UV-VIS, encontramos o comprimento de onda de corte das amostras em torno de 420 nm, o que corresponde a uma energia de $\sim 2,8$ eV necessária para esta absorção, sendo esta a energia de corte E_{corte} ; mostrando também que ao submeter as amostra como bulk a tratamento térmico, há alteração em seus estados físicos, impossibilitando assim estudar o processo de crescimento de cristais semicondutores em matrizes vítreas TeO_2WO_3 .

Concluindo que, através das técnicas utilizadas tornou-se possível obter cristais de semicondutores de Bi_2O_3 na matriz vítrea estudada.

9 PLANO DE CONTINUIDADE DE TRABALHO

Uma vez identificado o método para obtenção de cristais semicondutores de óxido de bismuto (Bi_2O_3) na matriz vítrea TeO_2WO_3 , o próximo passo a realizar-se será a obtenção de um método de que nos possibilite analisar a dinâmica de crescimento destes cristais. Para a finalidade de controlar a forma e tamanhos destes cristais em escalas nanométricas. Uma vez tendo o controle do tamanho destes “nanocristais”, estudaremos as propriedades físicas, magnéticas, elétricas e, principalmente, óticas, as quais provavelmente serão drasticamente alteradas.

Por fim os resultados obtidos através deste trabalho podem ser amplamente analisados e discutidos em trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

- 1 YAO, S.; MUKHERJEE, B. Advances in photonic packet switching: an overview. **IEEE Communications Magazine**, New York, v. 38, n. 2, p. 84-94, 2000.
- 2 CAPANEMA JUNIOR, W. A. **Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear**. 2007. 155 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.
- 3 RIBEIRO, J. **Comunicações ópticas**. São Paulo: Érica, 2003.
- 4 ALCAMIN, M. A. **Um estudo da dependência do índice de refração linear com a composição dos vidros teluretos dos sistemas TeO₂-Li₂O-TiO₂ e TeO₂-Li₂O-WO₃**. 2008. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008.
- 5 UDOVIC, M. et al. Thermal characteristics, Raman spectra and structural properties of new tellurite glasses within the Bi₂O₃-TiO₂-TeO₂ system. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 179, n. 10, p. 3252-3259, 2006.
- 6 SOKOLOV, V. O.; PLOTNICHENKO, V. G.; DIANOV, E. M. Structure of WO₃-TeO₂Glasses. **Inorganic Materials**, New York, v. 43, n. 2, p. 236-256, 2007.
- 7 SHALTOUT, I. et al. FTIR Spectra and some optical properties of tungstate-tellurite glasses. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v. 57, n. 9, p. 1223-1230, 1995.
- 8 DANTAS, N. O.; QU, F.; MORAIS, P. C. Anomalous shift of the recombination 131 energy in single asymmetric quantum wells. **Brazilian Journal of Physics**, São Paulo, v. 32, n. 2A, p. 306-309, 2002.
- 9 GONÇALVES, M. S.; NESTOR, D. M. **Medidas de propriedades térmicas e óticas em vidros dopados com nanocristais semicondutores**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia; Instituto de Física de Uberlândia, 2001. 7 p.
- 10 SILVA, R. S. **Crescimento, caracterização óptica e estrutural de pontos quânticos de PbS e PbSe em matrizes vítreas**. 2004. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia, 2004. p. 3
- 11 ANDREEV, A. D.; LIPOVSKII, A. A. Anisotropy-induced optical transitions in PbSe and PbS spherical quantum dots. **Physical Review B**, New York, v. 59, n. 23, p. 15402-15404, 1999.
- 12 WOGGON, U. et al. Optical transitions in CdSe quantum dots: from discrete levels to broad gain spectra. **Journal of Luminescence**, Oxford, v. 70, n. 1-6, p. 269-280, 1996.

- 13 SILVA, R. S. **Síntese e estudo das propriedades ópticas e magnéticas de pontos quânticos de Pb1-xMnxS crescidos em matrizes vítreas.** 2008. 135 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2008.
- 14 SILVA, V. L. **Medidas de lente térmica em vidros Borossilicato com pontos quânticos de Cdte.** 2006. 81 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física Gleb Wataghin – IFGW, Universidade de Campinas – Unicamp, 2006.
- 15 DUTTON, W. A.; COOPER, W. C. The oxides and oxyacids of tellurium. **Chemical Reviews**, Washington, DC, v. 66, p. 654-674, 1966.
- 16 NEOV, S. et al. A model for structural recombination in tellurite glasses. **Journal Physics C: Solid State Physics**, New York, v. 12, p. 2475-2485, 1979.
- 17 PEREIRA, J. M. T. **Fundamentos de electrónica.** Lisboa: Instituto Superior Técnico, 2008. 58 p.
- 18 KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido.** 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 578p.
- 19 LEONITE, L. et al. Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films. **Surface Science**, Amsterdam, v. 507-510, p. 480-485, June 2002.
- 20 MENDES, C. R. O. **Estudo de confinamento quântico e pontos quânticos.** 1995. 141 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin – IFGW, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Campinas, 1995.
- 21 L. BÁNJAÍ, L.; KOCH, S. W. **Semiconductor quantum dots.** London: World Scientific, 1993.
- 22 MAROTTI, R. E. P. **Dinâmica de femtossegundos em pontos quânticos de CdTe.** Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin – IFGW, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP Campinas, 213 f. 1998.
- 23 GHOSH, S.; GHOSH, A. Electrical conductivity and relaxation in mixed alkali tellurite glasses. **The Journal of Chemical Physics**, New York, v. 126, n. 18, p. 1-5, 2007.
- 24 SABADEL, J. C. et al. Structural and nonlinear optical characterizations of tellurium oxide-based glasses: TeO₂-BaO-TiO₂. **Journal of Solid State Chemistry**, Maryland Heights, v. 132, n. 2, p. 411-419, 1997.
- 25 SIDEL, S. M. **Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema (20-x)Li₂O-80TeO₂-xWO₃.** 2006. 93 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.
- 26 SILVA, M. G.; MESSIAS, D. N. Medidas de propriedades térmicas e óticas em vidros dopados com nanocristais semicondutores. **Horizonte Científico**, Uberlândia, v. 6, n. 1, 16 p., 2012.

- 27 PAULA, P. M. N. **Análises das propriedades ópticas, morfológicas e estruturais de pontos quânticos de PbS sintetizados a partir de diferentes concentrações de dopantes.** 2006. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006. p. 3-6.
- 28 HEO, J.; LIU, C. Pbs quantum-dots in glass matrix for universal fiber-optic amplifier. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Secaucus, v. 18, supl. 1, p. 135-139, 2008.
- 29 CALLISTER Jr., W. D. **Fundamentals of materials science and engineering.** 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- 30 SCHRADER, B. (Ed.). **Infrared and raman spectroscopy: methods and applications.** New York: VCH, 1995.
- 31 HÖHNE, G.; HEMMNINGER, W.; FLAMMERSHEIM, H. J. **Differential scanning calorimetry.** Berlin: Springer, 1996. 281 f.
- 32 SOUZA, L. C. V. et al. Precipitação seletiva de tamanhos em nanopartículas semicondutoras coloidais de CdTe e CdSe: um estudo por espectroscopia UV-VIS. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 4, p. 595-600, 2011. Disponível em: <<http://www.quimicanova.sbq.org.br>>. Acesso em: 26 set. 2011.
- 33 KAHN, H. **Técnicas de caracterização de materiais: difração raios-x.** Lisboa: Universidade Nova de Lisboa, 2001. 18 p. Apostila apresentada à disciplina Ciências dos Materiais. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/search?q=DIFRA%C3%87%C3%83O>>. Acesso em: 12 abril 2012.
- 34 PETRUS Jr., A. **Espectroscopia molecular.** Belém: Universidade Federal do Pará; Centro de Ciências Exatas e Naturais; Departamento de Física, 2002. 5 p. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAARhYAA/espectroscopia-molecular>>. Acesso em: 12 abril 2012.
- 35 WENDHOUSEN, P. A. P.; RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Análise térmica.** Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2004. 47 f. Apostila do Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, na matéria Caracterização de Materiais III.
- 36 XINGLONG G. et al. Room-temperature solution synthesis of Bi₂O₃ nanowires for gas sensing. **Nanotechnology**, Bristol, v. 20, n. 49, 6 p. 2009.
- 37 LASBRUGNAS, C. et al. Second harmonic generation of thermally poled tungsten tellurite glass. **Glass Technology**, Sheffield, v. 46, n. 2, p. 71-75, 2005.
- 38 RADA, S.; CULEA, E.; RUS, V. Spectroscopic and quantum chemical investigation of the 4Bi₂O₃-B₂O₃ glass structure. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 18, p. 6094-6098, 2008.

- 39 YAO, S.; MUKHERJEE, B. Advances in photonic packet switching: an overview. *IEEE Communications Magazine*, New York, v. 38, n. 2, 2000, citado por, CAPANEMA JUNIOR, W. A. **Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007. p. 12.
- 40 RIBEIRO, J. Comunicações ópticas. São Paulo: Érica, 2003, citado por, ALCAMIN, M. A. **Um estudo da dependência do índice de refração linear com a composição dos vidros teluretos dos sistemas TeO₂-Li₂O-TiO₂ e TeO₂-Li₂O-WO₃**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008. p. 9.
- 41 DANTAS, N. O.; QU, F.; MORAIS, P. C. Anomalous shift of the recombination 131 energy in single asymmetric quantum wells. *Brazilian Journal of Physics*, São Paulo, v. 32, n. 2A, p. 306-309, 2002, citado por, GONÇALVES, M. S.; NESTOR, D. M. **Medidas de propriedades térmicas e óticas em vidros dopados com nanocristais semicondutores**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia; Instituto de Física de Uberlândia, 2001. p. 2.
- 42 SILVA, R. S. Crescimento, caracterização óptica e estrutural de pontos quânticos de PbS e PbSe em matrizes vítreas. 2004. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia, 2004, citado por, ANDREEV, A. D.; LIPOVSKII, A. A. Anisotropy-induced optical transitions in PbSe and PbS spherical quantum dots. **Physical Review B**, New York, v. 59, n. 23, p. 15402, 1999.
- 43 NEOV, S. et al. A model for structural recombination in tellurite glasses. *Journal Physics C: Solid State Physics*, New York, v. 12, p. 2475-2485, 1979, citado por, CAPANEMA JUNIOR, W. A. **Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007. p. 47.
- 44 PEREIRA, J. M. T. **Fundamentos de electrónica**. Lisboa: Instituto Superior Técnico, 2008. p. 13.
- 45 KITTEL, C. **Introdução á física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. p. 356.
- 46 LEONITE, L. et al. Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films. **Surface Science**, Amsterdam, v. 507-510, p. 482, June 2002.
- 47 MAROTTI, R. E. P. **Dinâmica de femtossegundos em pontos quânticos de CdTe**. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin – IFGW, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 1998; p.63.
- 48 DANTAS, N. O.; QU, F.; MORAIS, P. C. Anomalous shift of the recombination 131 energy in single asymmetric quantum wells. **Brazilian Journal of Physics**, São Paulo, v. 32, n. 2A, p. 307, 2002.

49 KAHN, H. **Técnicas de caracterização de materiais:** difração raios-x. Lisboa: Universidade Nova de Lisboa, 2001. p. 13. Apostila apresentada à disciplina Ciências dos Materiais. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/search?q=DIFRA%C3%87%C3%83O>>. Acesso em: 12 abril 2012.

50 KAHN, H. **Técnicas de caracterização de materiais:** difração raios-x. Lisboa: Universidade Nova de Lisboa, 2001. p. 15. Apostila apresentada à disciplina Ciências dos Materiais. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/search?q=DIFRA%C3%87%C3%83O>>. Acesso em: 12 abril 2012.

51 CAPANEMA JUNIOR, W. A. **Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear.** 2007. f. 83. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.

52 CAPANEMA JUNIOR, W. A. **Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear.** 2007. f. 88. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.

53 WENDHOUSEN, P. A. P.; RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Análise térmica.** Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2004. f. 22. Apostila do Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, na matéria Caracterização de Materiais III.

APENDICE A - NANOPARTÍCULAS

As informações a respeito de nanopartículas foram retiradas da bibliografia (18).

Nanopartículas são sistemas, cujo confinamento ocorre em duas ou três direções, o que dá origem há nanoestruturas unidimensionais ou bidimensionais. Exemplos importantes de estruturas unidimensionais são os nanotubos de carbonos, os fios quânticos e polímeros condutores. Entre os sistemas adimensionais estão os nanocristais semicondutores.

Existem duas principais categorias para obtenção de nanoestruturas. As abordagens de cima para baixo usam a litografia para gravar padrões de dimensões nanométricas em metais semicondutores, exemplo: eletrodos metálicos. As abordagens de baixo para cima utilizam o crescimento de Cristais para formar nanoestruturas a partir de percussores atômicos ou moleculares, exemplo: nanocristal de CdTe precipitado a partir de uma solução. Assim, a afirmação de que é extremamente difícil criar estruturas menores que 50nm usando a abordagem de cima para baixo, assim como usando a abordagem de baixo para cima, é realmente verdadeira. Desta forma, nos dias atuais, o desafio dos cientistas é a criação de nanoestruturas que combinam as duas abordagens e que torna possível desenvolver métodos para criar sistemas complexos em todas as escalas de tamanho, da molecular a microscopia.

Portanto reduzido o tamanho de um sólido em uma ou mais dimensões, as propriedades físicas, magnéticas, elétricas e óticas podem ser drasticamente alteradas. Esta é a razão para o grande interesse científico e tecnológico em nanoestruturas; sabendo que as propriedades destes materiais podem ser ajustadas controlando sua forma e tamanho em escalas nanométricas. Uma classe de efeitos está relacionada ao fato de que a razão superfície/volume em uma nanoestrutura é muito maior do que nos sólidos comuns.

A alta razão superfície/volume afeta a estabilidade das nanopartículas, a energia de coesão diminui consideravelmente, já que as ligações dos átomos das superfícies não estão completas. Assim, a temperatura de fusão das nanopartículas é muito menor do que a temperatura de fusão da mesma substância em dimensões macroscópica.

Outra relevância a respeito de nanopartículas, diz respeito às excitações eletrônicas e vibratórias de uma partícula são quantizadas, e também que essas quantizações afetam muitas das propriedades mais importantes dos materiais nanoestruturados. Estas nanoestruturas tem uma maior importância na faixa de tamanhos entre 1 a 100 nanômetros.

APENDICE B - EXPLICAÇÃO DOS CALCULOS PARA OBTENÇÃO DA EQUAÇÃO PARA CALCULO DO RAIÓ MÉDIO DO NANOCRISTAL

As informações abaixo foram retiradas da referência (22).

Considerando os nanocristais como uma esfera semicondutora de raio R , e descrevendo o movimento dos portadores por duas bandas (uma de elétrons e outra de buracos) parabólicas, com massas efetivas m_e e m_h respectivamente, como demonstradas nas equações I e II:

$$E_v = - \frac{(\hbar k)^2}{2m_h}$$

$$E_c = E_g + \frac{(\hbar k)^2}{2m_c}$$

Por sua vez, estão confinados por um potencial infinito, dado por:

$$V_{\text{conf}} = \begin{cases} 0 & r < R \\ \infty & r > R \end{cases}$$

Em que r é a coordenada radial e R é o raio do nanocristal. Portanto o potencial de confinamento explica o movimento dos portadores os quais se encontram livre dentro da rede cristalina do semicondutor, no interior do nanocristal, mas não pode ser encontrada fora dele, ou seja, a função de onda do mesmo deverá ser zero na borda do NCs, $r=R$.

Este módulo explica que para os NCs menores ($R \ll r_{\text{Bohr}}$), o que é conhecido como regime de confinamento forte. “É válido desprezar a interação coulombiana entre os portadores de carga, por que é muito menor que as energias cinéticas de confinamento.”(23) citado por(22).

Porém podemos afirmar também que a alta simetria assumida para os nanocristais, faz com que as funções de onda, que descrevem o movimento dos portadores, sejam muito simples, já que elas são autofunções do operador momento angular L :

$$\Psi_{n,l,m}^{v,e}(\vec{r}) \propto Y_l^m(\theta, \varphi) J_l\left(\chi_{n,l} \frac{r}{R}\right)$$

Sendo:

- $\Psi_{n,l,m}^{v,e}(\vec{r})$ é a função de onda para o buraco (super-índice v) ou o elétron (super-índice e), em função da posição de cada um deles; n, l e m são os números quânticos dos estados a ser descritos em breve.
- r, θ e φ são coordenadas esféricas adequadas para descrever o movimento na simetria em questão.
- $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos de ordem l,m.
- $J_l(x)$ é a função de esférica Bessel de ordem l.
- $\chi_{n,l}$ é o n-simo zero da função de Bessel anterior, ou seja, $J_l(\chi_{n,l})=0$ sendo $\chi_{n,l} < \chi_{n+1,l}$.

Os números quânticos l, m estão associados ao movimento angular dos portadores, ou seja, são aqueles que dão valores esperados para o momento angular $L^2 = (l+1/2)\hbar^2$ e $L = m\hbar$, sendo \hbar a constante de Planck.

Sendo os autovalores de energia para este modelo:

$$E_{n,l}^e = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2 m_e R^2}$$

$$E_{n,l}^v = -\frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2 m_n R^2}$$

Como equacionado para elétrons da banda de condução e buracos da banda de valência.

As transições ópticas discretas devem seguir esta equação:

$$h\nu = \Delta E_{n,l} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2 \mu R^2}$$

Onde $h\nu$ é a energia do fóton incidente e $\mu = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right)^{-1}$ é a massa reduzida do éxciton. Assim, inclusive para transição de menor energia:

$$\Delta E = E_k + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 \mu R^2} > E_k$$

Sendo esta afirmação à causa do deslocamento da borda da absorção para o azul, característica do confinamento quântico. Sendo a mesma devido ao segundo termo $\propto 1/R^2$, que é denominada usualmente Energia de Confinamento e está originada no aumento da energia cinética dos portadores por estarem confinados.

Dentro das incertezas dos parâmetros do semiconductor, podemos garantir a exatidão da expressão anterior, para que seja utilizada para determinar o raio médio da distribuição dos nanocristais. Para isto considere que a posição do pico que se apresenta na curva de absorção corresponda com estas transições menos energéticas e tira-se o raio médio dela. Se chamamos $(h\nu)_{\text{pico}}$ a energia desta transição assim determinada, portanto assim o raio médio será:

$$R = h\pi \left(\sqrt{\frac{1}{2\mu[(hv)_{\text{pico}}E_k]}} \right)$$

Faz-se necessário salientar que este método é aproximado e somente usado, na ausência de outro mais preciso para a determinação do mesmo.

“É importante ressaltar que um semiconductor nanocristalino pode ser descrito, com boa aproximação, pelo método esférico, assim como, os estados de elétrons da banda de condução como os estados de buracos da banda de valência são quantizados.”(18)

Através de espectros de absorção ótica de amostras nanocristalinas representados em diversos estudos como na referencia (18), podemos afirmar que a energia do estado do elétron aumenta quando R diminui. Isto significa que a largura da banda proibida aumenta e pode ser ajustada, dentro de uma larga faixa, através de uma simples variação de R. A equação acima que descreve o raio médio do nanocristal valida esta afirmação. Sendo assim os espectros óticos dos nanocristais podem ser ajustados continuamente ao longo de todo espectro visível, o que os torna uteis em aplicações que vão da rotulagem fluorescente aos diodos emissores de luz.

“Um semiconductor macroscópico e um nanocristal apresentam a mesma absorção por unidade de volume quando a absorção é integrada para todas as frequências. A variação da absorção com a frequência, porém, é muito diferente nos dois casos. O espectro de absorção de um semiconductor macroscópico é contínuo, mas em um semiconductor em dimensões nanométricas, é formado por uma série de picos com uma alta intensidade de absorção, localizados nas frequências das transições. Exatamente estas frequências localizadas motivaram os pesquisadores a criar lasers cuja operação se baseia nas transições eletrônicas quantizadas dos nanocristais”.(18)