

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

**PROPRIEDADES ÓPTICAS DE MATERIAIS HÍBRIDOS DE SÍLICA
DOPADOS COM NANOCRISTAIS DE CdSe/ZnS**

Lorena Dariane da Silva Alencar

Rio Claro- SP

2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

**PROPRIEDADES ÓPTICAS DE MATERIAIS HÍBRIDOS DE SÍLICA
DOPADOS COM NANOCRISTAIS DE CdSe/ZnS**

Lorena Dariane da Silva Alencar

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Co-orientadora: Profa. Dra. Viviane Pilla

Rio Claro- SP

2014

535.2 Alencar, Lorena Dariane da Silva
A368p Propriedades ópticas de materiais híbridos de sílica
dopados com nanocristais de CdSe/ZnS / Lorena Dariane da
Silva Alencar. - Rio Claro, 2014
60 f. : il., figs., gráfs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Orientador: Fábio Simões de Vicente

Coorientador: Viviane Pilla

1. Física ótica. 2. Sol-gel. 3. Sílicas híbridas. 4.
Luminescência UV/VIS. 5. Absorção óptica UV/VIS. I.
Título.

Lorena Dariane da Silva Alencar

**PROPRIEDADES ÓPTICAS DE MATERIAIS HÍBRIDOS DE SÍLICA
DOPADOS COM NANOCRISTAIS DE CdSe/ZnS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente (Orientador)

Instituição: IGCE/UNESP/Rio Claro-SP

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Instituição: IGCE/UNESP/Rio Claro-SP

Prof.^a Dr.^a Maria Inês Basso Bernardi

Instituição: IFSC/USP/São Carlos-SP

Resultado: APROVADA

Rio Claro, 26 de fevereiro de 2014

Dedico este trabalho aos meus pais,
José A. Alencar e Ivanira da Silva, e ao meu
esposo Alessandro M. de Oliveira.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Fábio Simões de Vicente pela orientação, apoio e ensinamentos.

À prof^a. Dr.^a Viviane Pilla (INFIS-UFU) pelo fornecimento de amostras, por me ensinar a técnica de espectroscopia de Lente Térmica e pela discussão dos resultados.

Aos professores Dr. Dario Antonio Donatti e Dr. Dimas Roberto Vollet por contribuírem de maneira significativa na realização deste trabalho.

Ao prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade (INFIS-UFU) pela ajuda nas medidas de Lente Térmica.

Ao prof. Dr. Alexandre Mesquita pelas correções do trabalho e sugestões.

Ao prof. Dr. Edson Denis Leonel pela competência como coordenador da pós-graduação e pelo apoio prestado.

Aos técnicos Geraldo Ap. de Lima Sobrinho, André P. Faber e Leandro X. Moreno pelo suporte.

Aos meus colegas de laboratório, Amanda P. Perissinotto, Carlos M. Awano, Taína F. Zampiere, Kelly Tasso, Daniela A. Monteiro, Rui C. Giorgi Filho, Thiago da Silveira e Thiago B. Melo pela ajuda e pelos momentos de descontração.

Ao Dr. Rodney Marcelo do Nascimento pela ajuda na correção deste trabalho.

Agradeço também à Prof.^a Dr.^a Maria Inês B. Bernardi (IFSC-USP) por ter aceito o convite de participar da banca e pela futura orientação no doutorado.

À CAPES, CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.”
(Albert Einstein)

RESUMO

Materiais híbridos de Sílica modificados organicamente (ORMOSIL) são muito estudados devido à variedade de alcóxidos funcionalizados com moléculas orgânicas (epóxi, vinil, amina, fenil, etc). O estudo das propriedades de materiais híbridos de sílica/orgânico preparados via sol-gel dopados com nanocristais de semicondutores do tipo núcleo/casca é de grande interesse, pois possibilita que propriedades ópticas e mecânicas sejam controladas a partir da síntese, produzindo materiais multifuncionais que apresentam características híbridas da matriz sílica/orgânico aliada aos fenômenos ópticos produzidos pelo dopante. Neste trabalho foram estudadas as propriedades ópticas de matrizes de sílica/orgânico à base de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) e tetraetilortosilicato (TEOS) preparadas pelo processo sol-gel, dopadas com nanocristais de CdSe/ZnS. As matrizes híbridas dopadas foram caracterizadas por espectroscopia óptica (absorção óptica e luminescência UV/VIS) e espectroscopia termo-óptica (lente térmica). Nanocristais de CdSe/ZnS com três tamanhos diferentes de núcleos (~2 a 5 nm) e banda de emissão centrada em 525, 560 e 615 nm (verde, laranja e vermelho, respectivamente) foram estudados quando inseridos na matriz híbrida e as caracterizações foram realizadas *in-situ* na matriz desde o estado inicial sol e durante a cinética de gelificação. Durante a cinética de gelificação, catalisada pela adição de NH₄OH, foi observado a diminuição da intensidade de luminescência dos nanocristais com mínimo no ponto de gel da matriz e subsequente desvio para o azul com acentuado aumento da intensidade de luminescência relacionada com a consolidação da matriz. Através dos espectros de densidade óptica foi possível determinar a variação da energia de *gap* das amostras durante a cinética de gelificação. As medidas de lente térmica foram realizadas usando laser de excitação e prova para estudar os efeitos dos nanocristais de CdSe/ZnS imersos na matriz híbrida. O valor médio obtido para a difusividade térmica para as amostras foi $D = (0,96 \pm 0,02) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ independente do tamanho do nanocristal. A fração de energia convertida em calor (ϕ) e a eficiência quântica da fluorescência (η) foram determinadas. Os valores de η obtidos para os nanocristais imersos na matriz híbrida é maior do que para os nanocristais em tolueno. Este estudo fornece importantes parâmetros sobre o efeito da matriz sobre a luminescência, absorção óptica e eficiência quântica dos nanocristais de CdSe/ZnS.

Palavras-chave: Sol-Gel, Sílicas Híbridas, Nanocristais de CdSe/ZnS, Luminescência UV/VIS, Absorção Óptica UV/VIS.

ABSTRACT

Organically Modified Silicates (ORMOSIL) have been object of study due to the variety of the organically functionalized alkoxides (epoxy, vinyl, phenyl, etc). This allows the production of new hybrid silica materials with adjustable properties depending on the organic molecule linked to silica. The study of the properties of CdSe/ZnS core-shell nanocrystals embedded in GPTS/TEOS-derived organic/silica hybrids is of high interest due the optical and mechanical properties which can be controlled from the synthesis, producing multifunctional materials. This work aims the study of the optical properties measured in situ of CdSe/ZnS nanocrystals embedded in organic/silica hybrid colloids prepared by sol-gel technique derived from 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS) and tetraethylorthosilicate (TEOS). Doped organic/silica hybrid matrices were characterized by optical spectroscopy (absorption and photoluminescence) and thermo-optical spectroscopy (thermal lens). CdSe/ZnS nanocrystals with three different core sizes (~ 2 -5 nm) and emission band centered at 525, 560 and 615 nm (green, orange and red, respectively) were studied embedded in the hybrid matrix. The optical characterizations were performed in-situ in the matrix from the initial sol and during the gelation kinetics (transition from sol to gel). During the gelation kinetics started by NH_4OH addition, an intensity decrease of the nanocrystals photoluminescence was observed during the *sol* to *gel* transition, achieving minimum photoluminescence intensity exactly at the matrix *gel* point with subsequent blue shift and accentuated photoluminescence intensity increase related to the matrix consolidation. Through the optical absorption spectra it was possible to determine the variation in the energy gap of the samples during the kinetics of gelation. TL transient measurements were performed using the mode-mismatched dual-beam configuration to study the effect of the CdSe/ZnS embedded in GPTS/TEOS-derived organic/silica sols. The average values of the thermal diffusivity obtained for the ORMOSIL samples was $D = (0.96 \pm 0.02) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ independent on QDs size. The fraction thermal load (ϕ) and η were determined. η results for CdSe/ZnS QDs embedded in GPTS/TEOS-derived organic/silica sols are higher than for QDs dispersed in toluene solution. This study provides important parameters about the GPTS/TEOS-derived organic/silica matrix effect on the luminescence, optical absorption and quantum efficiency of CdSe/ZnS nanocrystals.

Keywords: Sol-Gel, Organic/Silica Hybrids, CdSe/ZnS nanocrystals, Photoluminescence UV/VIS, Optical Absorption UV/VIS.

Lista de Figuras

Figura 3. 1- Gel úmido de sílica (a), aerogel de sílica obtido pela extração supercrítica da fase líquida (b) e xerogel de sílica.	5
Figura 3. 2 - Configuração molecular simplificada (dos alcóxidos: a) TEOS (tetraetilortosilicato), b) GPTS (3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano).....	7
Figura 3. 3 - Recobrimento anti-abrasão e anti-molhamento em superfícies (a) e Revestimentos decorativos e funcionais para vidros (b).	9
Figura 3. 4 – Variação de cores de emissão de dispersões coloidais de nanocristais de CdSe/ZnS em tolueno excitados por luz UV.....	10
Figura 3. 5 - Espectros de absorção óptica UV/VIS (esquerda) e de fotoluminescência (direita) dos nanocristais de CdSe/ZnS [18].	10
Figura 3. 6 - Esquema de banda de um isolante, condutor e semiconductor.	11
Figura 3. 7 - Estruturas eletrônicas de bandas em semicondutores para materiais com <i>gap</i> direto (a) e <i>gap</i> indireto (b) [33].	11
Figura 3. 8 - Representação bidimensional de um cristal de Si ou Ge.	12
Figura 3. 9 - Ligação covalente incompleta.	12
Figura 3. 10 - Modelo de bandas para pontos quânticos e sólido estendido	14
Figura 3. 11 - Estrutura de um ponto quântico, com núcleo de CdSe e casca de ZnS	15
Figura 3. 12 - Representação esquemática das diferenças de energia entre as bandas de valência e bandas de condução e da posição dos elétrons e buracos nas diferentes estruturas núcleo/casca do tipo I (a) e tipo II (b).	16
Figura 4. 1 - Imagem dos nanocristais suspensos em tolueno iluminados por luz UV, mostrando as diferentes cores de emissão que dependem do tamanho da partícula.	17
Figura 5. 1 - Processos de interação luz-matéria sobre o volume ou espessura da amostra	20
Figura 5. 2 – Figura ilustrativa do espectrofotômetro de absorção UV/VIS Varian Cary 50 .	23
Figura 5. 3 – Diagrama de níveis indicando os diferentes processos: fluorescência (a) e fosforescência(b).	23
Figura 5. 4 - Figura ilustrativa do espectrofotômetro de fluorescência da Varian Cary Eclipse [43].	25
Figura 5. 5 - Distribuição de energia espectral para um observador padrão CIE.	26
Figura 5. 6 - Diagrama de cromaticidade CIE.	27

Figura 5. 7 – (a) Divergência e convergência do feixe de prova e (b) Transientes de Lente Térmica divergente e convergente.	28
Figura 5. 8- Sistema experimental do modo descasado da técnica Lente Térmica, utilizando como feixe de prova (He-Ne) e como feixe de excitação (Argônio).....	29
Figura 5. 9 - Respostas transientes de LT para soluções de CdSe/ZnS diluída em (a,d) THF (duas concentrações diferentes), (b) clorofórmio e (c) tolueno, cujo ajuste nos fornece informações de θ e τ_c [24].	31
Figura 6. 1 - Espectros de emissão (a) e absorção (b) para as nanopartículas de CdSe/ZnS suspensas em tolueno e espectros de emissão (c) e absorção (d) para as nanopartículas de CdSe/ZnS imersas na matriz híbrida de sílica.	32
Figura 6. 2 - Espectros de absorção UV/VIS, para GT, GT:QD1, GT:QD2, e GT:QD3 medidos <i>in situ</i> durante a transição sol para gel, catalisado pela adição de NH_4OH (2M).....	34
Figura 6.3 - Espectros de $(E. \alpha)^{1/2}$ em função de E , com a indicação do <i>band gap</i> óptico obtido por extrapolação, para GT, GT:QD1, GT:QD2, e GT:QD3 medidos <i>in situ</i> em função do tempo, durante a transição sol para gel catalisado pela adição de NH_4OH	36
Figura 6. 4 - Mudanças nos espectros de emissão da amostra GT medido <i>in-situ</i> durante a transição sol-gel catalisada pela adição de NH_4OH	37
Figura 6. 5 - Mudanças nos espectros de emissão da amostra GT:QD1 medidos <i>in-situ</i> durante a transição sol-gel catalisada pela adição de NH_4OH	38
Figura 6. 6 - Mudanças nos espectros de emissão da amostra GT:QD2 medidos <i>in-situ</i> durante a transição sol-gel catalisada pela adição de NH_4OH	38
Figura 6. 7 - Mudanças nos espectros de emissão da amostra GT:QD3 medidos <i>in-situ</i> durante a transição sol-gel catalisada pela adição de NH_4OH	39
Figura 6.8 - Variação da intensidade de emissão em função do tempo para GT:QD1, GT:QD2 e GT:QD3, durante a cinética de gelificação da matriz híbrida dopada com nanocristais de CdSe/ZnS.....	40
Figura 6.9 – Variação da área abaixo do espectro de luminescência em função do tempo para as amostras GT:QD1, GT:QD2 e GT:QD3, durante a cinética de gelificação.....	40
Figura 6.10 - Variação do pH durante a gelificação da matriz de GPTS-TEOS. O tempo zero refere-se a adição de NH_4OH	41
Figura 6. 11 - Espectro de emissão da matriz híbrida de GPTS-TEOS dopada com nanocristais de CdSe/ZnS GT:QD1, GT:QD2 e GT:QD3 (esquerda para direita), para diferentes molaridades da base NH_4OH	42

Figura 6. 12 - Coordenadas de cromaticidade CIE para GT:QD1 (a), GT:QD2 (b) e GT:QD3 (c) durante a cinética de gelificação.....	43
Figura 6. 13 – Espectro de absorção para GT (a), GT:Nanquim (b), e para GT:QD1 (c), GT:QD2 (d) e GT:QD3 (e).....	45
Figura 6. 14 – Espectros de luminescência das amostras: GT:Nanquim (a), GT:QD1 (b), GT:QD2 (c) e GT:QD3 (d), excitados em 320 nm.	45
Figura 6. 15 – Sinal transiente de lente térmica para amostra GT:Nanquim ($\lambda_e = 514,5$ nm, $P_e = 0,5$ mW). Os valores obtidos do ajuste da curva são $\theta = (0,2571 \pm 0,0004)$ rad e $\tau_c = (1,460 \pm 0,006)$ ms.	47
Figura 6. 16 – Sinal transiente para GT:QD1 ($\lambda_e = 514,5$ nm, $P_e = 1,96$ mW). Os valores obtidos do ajuste da curva foram $\theta = (0,1235 \pm 0,0004)$ rad e $\tau_c = (1,59 \pm 0,01)$ ms. O gráfico inserido mostra θ versus P_e para GT:QD1.	47
Figura 6. 17 - Sinal transiente para GT:QD2 ($\lambda_e = 514,5$ nm, $P_e = 1,8$ mW). Os valores obtidos do ajuste da curva foram $\theta = (0,1559 \pm 0,0005)$ rad e $\tau_c = (1,58 \pm 0,01)$ ms. O gráfico inserido mostra θ versus P_e para GT:QD2.	48
Figura 6. 18 - Sinal transiente para GT:QD3 ($\lambda_e = 514,5$ nm, $P_e = 1,83$ mW). Os valores obtidos do ajuste da curva foram $\theta = (0,26865 \pm 0,0005)$ rad e $\tau_c = (1,440 \pm 0,008)$ ms. O gráfico inserido mostra θ versus P_e para GT:QD3.	48
Figura 6. 19 - Gráfico de θ versus P_e para os nanocristais de CdSe/ZnS imersos na matriz de sílica/orgânico para (a) QD1, (b) QD2 and (c) QD3.....	49
Figura 6. 20 – Eficiência quântica radiativa (η) em função dos nanocristais de CdSe/ZnS na matriz de sílica/orgânica (círculo fechado), tolueno (triângulo) e solução aquosa (diamante aberto).	50

Lista de Tabelas

Tabela 1- Valores de E_g e o raio de Bohr do éxciton (a_{Bexc}) para os nanocristais de CdSe e ZnS	13
Tabela 2 – Características dos nanocristais semicondutores de CdSe/ZnS em tolueno.	17
Tabela 3 - Informações sobre as amostras de GPTS/TEOS dopado com nanocristais de CdSe/ZnS.....	19
Tabela 4 - Dados obtidos a partir das curvas de densidade óptica.	33
Tabela 5 – Diâmetro dos nanocristais calculados através da Equação 6.1.....	34
Tabela 6 – Valor de pH correspondente as concentrações de NH_4OH estudadas.	42
Tabela 7 - Informações sobre as amostras de GPTS/TEOS dopado com nanocristais de CdSe/ZnS utilizadas na medidas de lente térmica	44
Tabela 8 – Comprimento de onda médio $\langle \lambda_{em} \rangle$ e difusividade térmica D das amostras GT:QD1, GT:QD2 e GT:QD3.....	46
Tabela 9 – Valores de Θ , φ e η obtidos para os nanocristais de CdSe/ZnS imersos na matriz de sílica/orgânico e para a matriz de sílica/orgânico dopada com tinta nanquim.	50

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabelas	vi
1 MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS	1
2 INTRODUÇÃO	2
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
3.1 Processo sol-gel	4
3.2 Processo sol-gel dos alcóxidos de Silício	4
3.2.1 Reações de Hidrólise e Condensação	6
3.3 Materiais híbridos	7
3.4 Semicondutores nanocristalinos.....	9
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
4.1 Preparação da matriz híbrida de GPTS:TEOS (1:1)	17
4.1.1 Materiais utilizados:	17
4.1.2 Síntese de GPTS-TEOS (1:1)	18
4.1.3 Dopagem da matriz híbrida	18
5 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	20
5.1 Espectroscopia de absorção UV/VIS	20
5.1.1 Determinação da energia de <i>gap</i> óptico.	22
5.1.2 Espectrofotômetro de absorção óptica	22
5.2 Espectroscopia de emissão UV/VIS.....	23
5.2.1 Espectrofotômetro de emissão	24
5.2.2 Coordenadas colorimétricas CIE.....	25
5.3 TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA	28
5.3.1 Introdução	28
5.3.2 Arranjo experimental de feixe duplo no modo descasado.....	29
6 RESULTADOS	32

6.1 Espectros de absorção UV/VIS e emissão dos nanocristais em tolueno e no sol de GPTS-TEOS.....	32
6.2 Espectros de absorção UV/VIS durante a cinética de gelificação	34
6.2.1 <i>Band gap</i> óptico	36
6.3 Espectros de luminescência durante a cinética de gelificação da matriz híbrida dopada com nanocristais de CdSe/ZnS	37
6.3.1 Variação da intensidade de emissão em função do pH	41
6.4 Coordenadas colorimétricas CIE	43
6.5 Técnica de Lente Térmica	44
6.5.1 Espectros de absorção UV/VIS e emissão.....	44
6.5.2 Medidas de Lente Térmica	46
7 CONCLUSÕES	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53

1 MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS

Com o desenvolvimento de telas ultrafinas para *displays*, a pesquisa em materiais híbridos orgânico-inorgânicos é de suma importância devido à grande necessidade de novos materiais fotossensíveis e com alta intensidade de luminescência, possibilitando cada vez mais a criação de componentes miniaturizados com alta eficiência. O domínio do processo sol-gel tem permitido incorporar um grande número de componentes orgânicos e inorgânicos em uma mesma matriz, tornando-as híbridas e multifuncionais. Esses novos materiais híbridos estão sendo extensivamente explorados por apresentarem inúmeras propriedades ópticas e estruturais com grande interesse científico e tecnológico [1,2,3]. Tais propriedades viabilizam a preparação de biosensores monitorados opticamente, bem como aplicações na área de fotônica e óptica não linear [4,5].

Pontos quânticos nanocristalinos apresentam diversas aplicações como na fabricação de laser e dispositivos eletrônicos, além disso vêm sendo amplamente estudados para aplicação como marcadores fluorescentes de sistemas biológicos em Medicina e Biologia [6], ou até mesmo para o diagnóstico de células cancerígenas por imagem [7]. Eles podem apresentar diferentes cores de emissão dependendo do seu tamanho, variando do vermelho para o azul à medida que se tornam menores. Além disso, possuem várias propriedades que os tornam vantajosos em relação aos corantes orgânicos convencionais. Sendo uma dessas vantagens o fato desses nanocristais quase não sofrerem fotodegradação (*photobleaching*), sendo emissores de luz bastante estáveis devido a sua composição inorgânica [8].

Os resultados prévios deste trabalho indicaram que o estudo de matrizes híbridas de sílica/orgânico à base de GPTS e TEOS dopadas com nanocristais de CdSe/ZnS fornecem importantes parâmetros sobre a cinética de formação da matriz durante a transição sol para gel, bem como o efeito da matriz sobre a luminescência e absorção óptica dos nanocristais de CdSe/ZnS.

Este trabalho teve como objetivo o estudo da matriz de ORMOSIL à base de GPTS e TEOS dopada com nanocristais de CdSe/ZnS *in-situ* desde o estado sol e durante a cinética de gelificação catalisada por adição de base NH_4OH .

2 INTRODUÇÃO

O processo sol-gel é largamente utilizado para a preparação de vidros, filmes, fibras e partículas. Essa técnica surgiu quando Ebelmen [9] realizou pela primeira vez a síntese de sílica a partir do SiCl_4 em 1846. Hoje, a grande variedade de precursores alcóxidos de silício permite o processamento de materiais com novas composições, multicomponentes dando origem a uma classe de materiais híbridos conhecidos como ORMOSILs [10,11,12,13], com relativo baixo custo comparado aos métodos tradicionais de preparação. Basicamente, o processo sol-gel é baseado na hidrólise em meio aquoso e policondensação de precursores alcóxidos, formando no início um sol (*solids on liquid*) e posteriormente um gel, e por último, por evaporação e secagem das fases líquidas, é formado um gel sólido poroso denominado de xerogel [14].

Os materiais híbridos combinam as vantagens do processo sol-gel que utiliza alcóxido metálico, solventes orgânicos e baixa temperatura de processamento, com características específicas dos polímeros orgânicos como amostras hidrofílicas, ou hidrofóbicas, e possibilidade de controle de porosidade final da matriz. A combinação dessas ações bilaterais age de forma que a parte inorgânica governa as propriedades de dureza, fragilidade e transparência, enquanto que densidade, porosidade e estabilidade térmica dependem da parte orgânica [15]. Tais híbridos podem melhorar as propriedades físico-químicas das amostras preparadas por processo sol-gel. Como exemplo, podemos mencionar as modificações do comportamento mecânico (caráter elástico e plástico), a maior facilidade no processamento de filmes finos sem fraturas ou trincas, a reatividade química como também a modulação do índice de refração e o aparecimento de propriedades ópticas não lineares. Essa técnica já permitiu que pontos quânticos de semicondutores e corantes lasers fossem dispersos e estudados em híbridos de sílica [16].

ORMOSILs de TEOS associado à alcóxidos como o GPTS têm possibilitado a preparação de híbridos com propriedades interessantes. Por exemplo, a matriz de GPTS-TEOS apresenta propriedades poliméricas (como plasticidade e elasticidade) devido alta concentração de grupos epóxi do GPTS na matriz. Outra vantagem são as baixas temperaturas de síntese e secagem destas matrizes, em torno de 50 à 80°C. Dessa forma os ORMOSILs formam excelentes matrizes inertes e de fácil preparação, com alta resistência mecânica e transparência no UV/VIS com potencial aplicação para materiais ópticos.

Os nanocristais semicondutores ou *Quantum Dots* (QDs), por exemplo CdSe, CdS, CdTe, PbS e CdSe/ZnS, fazem parte de uma classe especial de semicondutores, que são compostos pelos elementos dos grupos da Tabela Periódica II-VI, III-V ou IV-VI [17].

Nanocristais são partículas cujo tamanho varia entre 2-10 nanômetros (10-50 átomos) em diâmetros [18], possibilitando propriedades singulares entre as classes de moléculas isoladas e materiais na forma de aglomerados. Esses nanocristais semicondutores oferecem a possibilidade de sintonização óptica e eletrônica, que dependem do seu tamanho [19].

Os nanocristais combinam o espectro de absorção largo de um cristal de semicondutor com o pico de emissão estreito e simétrico. Podem ser sintonizados, para emitir radiação no visível ou infra-vermelho [8]. Exibem fluorescência intensa (~470-2300 nm), com bandas de emissões estreitas (FWHM ~30 nm) comparados com os corantes orgânicos, devido à distribuição mono-dispersiva [6].

Os nanocristais semicondutores são considerados materiais estáveis, com relativo longo tempo de durabilidade, boa resistência química, considerável transparência e podem ser obtidos comercialmente [6,18,20,21,]. Algumas aplicações dos nanocristais semicondutores são por exemplos: LEDs, células solares, eletroluminescência, opto-eletrônicas, chaveamento óptico, aplicações não lineares, fotônica, telecomunicações, fibras ópticas, guia de ondas e sensores. Devido a sua flexibilidade química, os nanocristais podem ser alterados para possibilitar a solubilidade em soluções orgânicas e aquosas. Desta forma, os nanocristais semicondutores são visados recentemente para aplicações biomédicas, como provas de *quantum dots* intravascular, marcadores para microscópica celular, superfícies glicoprotéicas de bactérias, fungos e outros micro-organismos, detecção de câncer e outros estudos de moléculas simples e correlação espectroscópica [22,23, 24, 25].

Neste trabalho foram realizados os estudos de espectroscopia óptica (absorção e luminescência) de amostras de Sílica/Orgânico a base de GPTS-TEOS dopadas com nanocristais de CdSe/ZnS.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Processo sol-gel

O processo de sol-gel é um método de síntese de materiais onde há uma transição do sistema sol para um sistema gel. O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais em um líquido. Um colóide é uma suspensão na qual a fase dispersa é tão pequena ($\sim 1 - 1000$ nm) que a força gravitacional não atua sobre ela e as interações são dominadas por forças de curto alcance, como a atração de Van der Waals e as forças elétricas devido às cargas de superfície [9].

Se o sol sofrer uma desestabilização por algum motivo, a conectividade das partículas pode aumentar, tornando-o mais viscoso e rígido. Neste caso, é dito que o sol gelificou e por isso recebe o nome de gel. O termo gel define um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [14].

A velocidade de transformação do sol em gel é influenciada por diversos fatores como, por exemplo, o pH e temperatura. Não se pode definir com precisão o ponto em que o sol passa de um fluido viscoso para um gel, pois esta transformação é gradual. Em geral, o ponto de gelificação é definido no instante em que o sol não pode ser vertido para outro frasco. O tempo de gelificação é definido pelo tempo decorrido entre a preparação do sol com o adicionamento de NH_4OH até sua transformação em um gel [9].

3.2 Processo sol-gel dos alcóxidos de Silício

No processo sol-gel, os precursores para a preparação da solução coloidal consistem de um elemento metálico ligado a outros elementos ligantes. Por exemplo, precursores de óxido de alumínio podem ser sais inorgânicos como $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e compostos orgânicos como $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, sendo este exemplo de um alcóxido. O processo de sol-gel pode ser dividido em duas classes, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) e a dos alcóxidos [26].

Um alceno é uma molécula que contém somente carbono e hidrogênio ligados exclusivamente por ligação simples, como o metano (CH_4) e o etano (C_2H_6). A fórmula geral é $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Um alquil é um composto formado pela remoção de um próton de hidrogênio de uma

molécula de alcano, por exemplo: metil ($\bullet\text{CH}_3$) ou etil ($\bullet\text{C}_2\text{H}_5$), onde $\bullet$ indica um elétron livre para formar uma ligação. Um álcool é uma molécula formada pela adição de um grupo hidroxila (OH) em uma molécula alquil, como o metanol (CH_3OH) ou etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Um alcóxido é um composto formado pela remoção de um próton de hidroxila ou de um álcool, como metóxi ($\bullet\text{CH}_3$) ou etóxi ($\bullet\text{OC}_2\text{H}_5$). Alcóxidos metálicos são membros de uma família de compostos metalorgânicos, que são compostos orgânicos ligados a um átomo de metal ou semimetal, como por exemplo o tetraetilorthosilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ [9].

A rota envolvendo o uso de precursores do tipo alcóxido tem sido a mais versátil atualmente. A hidrólise de uma solução de tetraalcóxissilanos em um solvente orgânico, como o álcool, leva à formação de partículas com função silanol, as quais formam um sol pela polimerização via condensação, e a continuação do processo leva a um gel. Após secagem do gel, é possível obter (Fig. 3.1): xerogel (do grego xero = seco) que consiste na secagem por evaporação da fase líquida; aerogel (do grego aero = ar) que consiste na extração supercrítica da fase líquida ou secagem convencional depois de tratamento por agente modificador de superfície do gel; e criogel (do grego crio = frio) que consiste na extração da fase líquida por congelamento e sublimação [27].

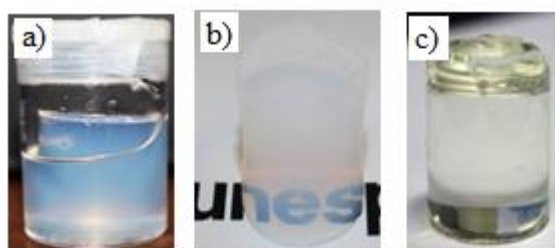
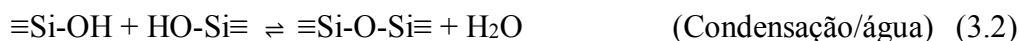


Figura 3. 1- Gel úmido de sílica (a), aerogel de sílica obtido pela extração supercrítica da fase líquida (b) e xerogel de sílica.

3.2.1 Reações de Hidrólise e Condensação

Três reações são geralmente usadas para descrever o processo sol-gel dos alcóxidos de silício:



onde R é um grupo alquil. A reação de hidrólise (Eq. 3.1) troca grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxila (OH). As reações de condensação, envolvendo os grupos silanol (Si-OH) produzem ligações siloxano (Si-O-Si) mais os produtos água (Eq. 3.2) ou álcool (ROH) (Eq. 3.3) [9].

Como os alcóxidos de silício possuem uma baixa reatividade, catalisadores ácidos ou básicos são adicionados ao processo para promover um aumento na velocidade das reações de hidrólise e condensação [9].

Na reação de condensação, as espécies hidrolizadas ligam-se entre si, liberando água ou álcool. A condensação do grupo silanol leva inicialmente à formação do sol e posteriormente ao gel. Sob condições de catálise ácida, a condensação ocorre preferencialmente entre os grupos silanóis localizados em monômeros ou no final de cadeias poliméricas. Isto leva à formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais, após secagem formam uma matriz de baixo volume de poro. Sob condições básicas, a condensação ocorre preferencialmente entre oligômeros altamente ramificados, os quais, levam à formação de géis particulados que, após secagem, produzem materiais com alta porosidade [9, 28, 29].

Com a evolução das reações de hidrólise e condensação há o aparecimento de partículas primárias e crescimento de *clusters*, que eventualmente colidem uns com os outros e ligam-se até formar um gel. Os *clusters* crescem por condensação de cadeias poliméricas ou por agregação de partículas. Então, ligações se formam entre os mesmos para produzir um *cluster* gigante que é chamado de gel. A conectividade do *cluster* gigante se estende através do recipiente que o contém, de forma que o sol não escorre quando o recipiente é entornado [9].

Neste trabalho, o tetraetilortosilicato (TEOS) foi utilizado como precursor para a obtenção dos materiais a base de sílica. O TEOS tem como metal o silício e 4 grupos etilóxido (ou etóxido) e é o tetralcóxido mais utilizado no processo sol-gel, pois tem grande facilidade em formar ligações do tipo Si-O-Si a baixas temperaturas, que acontecem durante as reações

de hidrólise e policondensação. As reações de policondensação de um alcóxido podem resultar em partículas de sílica monodispersas ou numa rede polimérica dependendo apenas das condições nas quais as sínteses são realizadas. Os trialcóxidos de silício apresentam 3 grupos alcóxidos e 1 grupo orgânico ligado ao silício, neste estudo o trialcóxido utilizado foi o 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano, $C_9H_{20}O_5Si$ (GPTS). As estruturas moleculares simplificadas destes alcóxidos são apresentadas na Figura 3.2.

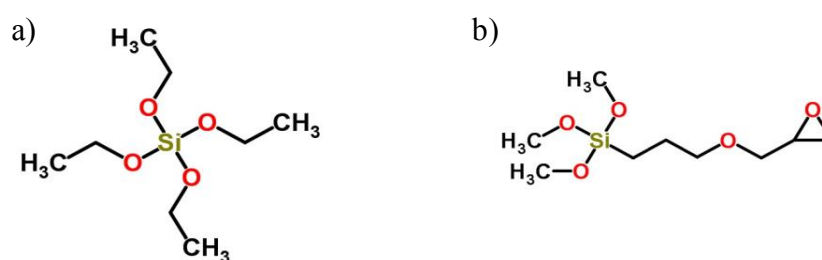


Figura 3. 2 - Configuração molecular simplificada (dos alcóxidos: a) TEOS (tetraetilortosilicato), b) GPTS (3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano).

O processo Sol–Gel apresenta diversas vantagens, em comparação a métodos convencionais, para preparo de vidros e cerâmicas, tais como: alta pureza das matérias primas; possibilidade de preparar vidros com várias composições; alta homogeneidade dos vidros mono e multicomponentes, devido ao material de partida estar na fase líquida e com baixa viscosidade; baixa temperatura de preparo, tornando possível dopar o material com materiais orgânicos; baixo consumo de energia; mínima poluição atmosférica; géis vítreos que apresentam características especiais como catalisadores, isolantes, e impregnação em materiais perigosos; produção de materiais especiais como: Filmes Finos, Partículas Finas, Compósitos e Vidros Monolíticos. Este processo apresenta algumas desvantagens como, grande redução volumétrica na produção de vidros, poros finos e grupos hidroxilas e carbono residuais.

3.3 Materiais híbridos

O processo sol-gel tem sido utilizado na preparação de materiais inorgânicos-orgânicos (híbridos), também conhecidos como ORMOSILs, ceramers, ORMOCERs. Esses materiais híbridos combinam importantes propriedades dos seus constituintes, como: a alta transparência

do vidro, as baixas temperaturas de processamento do polímero e a estabilidade térmica do silicone, além de serem acessíveis devido à disponibilidade de seus precursores (alcóxidos metálicos e organo(alkoxy)silanos).

Os materiais inorgânicos-orgânicos podem ser divididos em três tipos [13]:

Tipo I: Moléculas orgânicas, pré-polímeros ou mesmo polímeros são incorporados em uma matriz inorgânica. Estes materiais são sintetizados realizando a hidrólise e condensação do composto inorgânico. A formação da rede inorgânica, na presença do composto orgânico ou por polimerização de monômeros orgânicos em hospedeiros inorgânicos porosos são exemplos dessa classe. Existem apenas ligações fracas entre as duas fases.

Tipo II: É bastante utilizada como controlador da porosidade dos géis de sílica (tamanho e distribuição). A ligação entre a parte orgânica e a inorgânica é feita através de pontes de hidrogênio que evita a separação de fase e dá transparência ao compósito. Diversos polímeros orgânicos estão sendo utilizados para a preparação desses híbridos, dentre os mais citados estão: PVA (Polivinilalcool), PMMA (Polimetilmetacrilato), PEG (Polietilenoglicol) e PPO (Polioxopropileno).

Tipo III: Os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados por ligações covalentes. Esta abordagem requer precursores moleculares que contêm uma ligação química hidroliticamente estável entre o elemento que irá formar a rede inorgânica durante o processamento do sol-gel e as porções orgânicas.

Os melhores sistemas para se obter ORMOSILs provêm da reação combinada de alcóxidos de silício funcionalizados com componentes orgânicos como, por exemplo, os alcóxidos do tipo epóxi-silicatos (GPTS, 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano). Tais alcóxidos permitem obter ORMOSILs do tipo 3, uma vez que o silício está covalentemente ligado ao orgânico.

A baixa temperatura de processamento do sol-gel é uma maneira eficiente de combinar as propriedades ópticas ou catalíticas únicas dos constituintes orgânicos com a transparência de um ambiente amplamente inorgânico. As vantagens dos materiais híbridos, no que diz respeito às suas propriedades mecânicas, elétricas e ópticas, têm alavancado inúmeras atividades de pesquisa voltadas para sua aplicação indicando um grande avanço tecnológico. A Figura 3.3 ilustra algumas dessas aplicações, como recobrimento anti-abrasão e anti-molhamento em superfícies (Fig. 3.3 (a)) e revestimentos decorativos e/ou funcionais para vidros (Fig. 3.3 (b)) [30]:

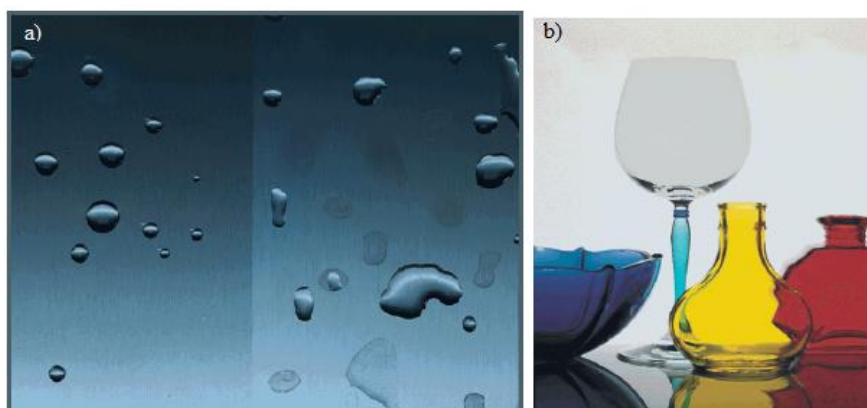


Figura 3. 3 - Recobrimento anti-abrasão e anti-molhamento em superfícies (a) e Revestimentos decorativos e funcionais para vidros (b).

Também se destacam as aplicações ópticas como, por exemplo, híbridos luminescentes dopados com íons metálicos de terra rara ou pontos quânticos que têm sido intensivamente estudados e as propriedades da matriz ajustadas para obter altos rendimentos quânticos de fluorescência [31].

3.4 Semicondutores nanocristalinos

Semicondutores nanocristalinos coloidais, também chamados de Pontos Quânticos (Quantum Dots, QDs), apresentam portadores de cargas (buraco e elétrons) em estado de confinamento quântico. Suas propriedades ópticas podem ser alteradas modificando somente o tamanho das nanopartículas. Com a diminuição do tamanho das partículas, é possível observar um desvio do seu espectro de luminescência para o azul. Uma de suas propriedades é a forte intensidade de luminescência, com diferentes cores de emissão [32].

As Figuras 3.4 e 3.5 apresentam imagens de dispersões coloidais aquosas de nanocristais de seleneto de cádmio e sulfeto de zinco (CdSe/ZnS) com diferentes cores de emissão, em função do tamanho dos nanocristais, bem como os espectros de absorção óptica (UV/VIS) e de fotoluminescência (PL) dessas amostras.



Figura 3. 4 – Variação de cores de emissão de dispersões coloidais de nanocristais de CdSe/ZnS em tolueno excitados por luz UV.

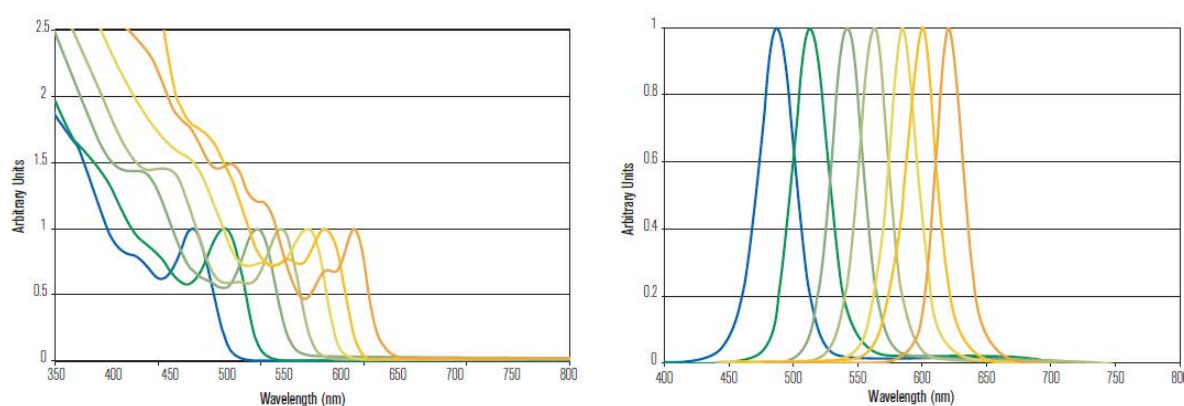


Figura 3. 5 - Espectros de absorção óptica UV/VIS (esquerda) e de fotoluminescência (direita) dos nanocristais de CdSe/ZnS [18].

Semicondutores são materiais que a 0 Kelvin têm sua camada de valência totalmente preenchida e a banda de condução totalmente vazia, comportando-se, assim, como um isolante. A diferença de energia entre estas duas bandas é chamada de *gap* de energia (E_g) e determina a energia necessária para o elétron passar da banda de valência para banda de condução. Nos metais estas bandas estão sobrepostas, de forma que mais elétrons podem se movimentar. Nos semicondutores e isolantes, esta separação é maior (Fig. 3.6). Por definição, semicondutores são um caso particular de materiais isolantes, sendo a única diferença a magnitude da banda proibida de energia. Em termos da E_g , metais têm E_g menor de 0,1 eV, em semicondutores E_g está entre 0,5 e 3,5 eV e isolantes têm $E_g > \sim 4\text{eV}$ [33].

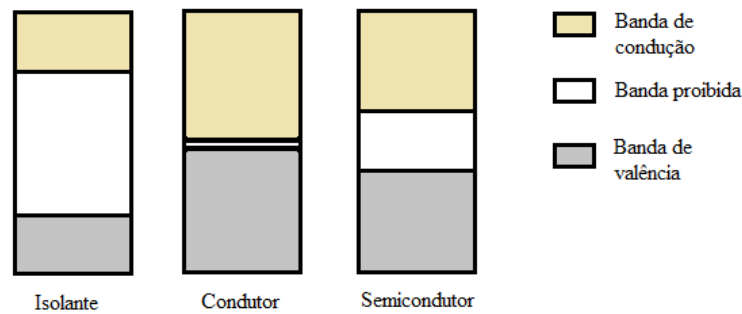


Figura 3. 6 - Esquema de banda de um isolante, condutor e semicondutor.

Quando a região de maior energia da banda de valência coincide com a região de menor energia da banda de condução diz-se que o material possui um *gap* direto. Contudo, se houver diferença de vetor de onda (k) entre essas regiões, para que o elétron seja excitado para a banda de condução será necessário que ele mude o seu *momentum* absorvendo ou emitindo um fônon (excitação mecânica que se propaga pela rede cristalina de um sólido). Materiais como o silício, cujo mínimo da banda de condução não coincide com o máximo da banda de valência, são chamados de materiais de *gap* indireto. A Figura 3.7 exemplifica essa diferença entre o processo de *gap* direto e indireto com relação ao vetor de onda do elétron, mostrando os dois possíveis modos de transição entre as bandas.

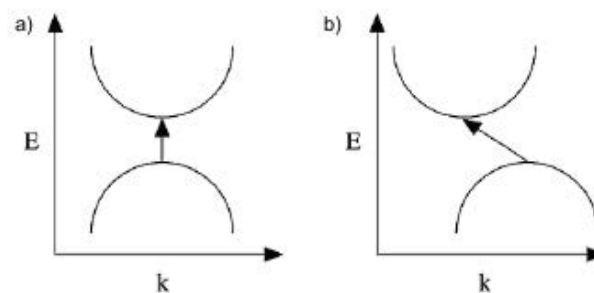


Figura 3. 7 - Estruturas eletrônicas de bandas em semicondutores para materiais com *gap* direto (a) e *gap* indireto (b) [33].

Nos semicondutores as ligações são predominantemente covalentes (Fig. 3.8), ou seja, cada elétron da camada de valência passa a pertencer simultaneamente a dois átomos [34]. À medida que a temperatura aumenta, há a ruptura de uma ligação de valência entre dois átomos vizinhos, liberando um elétron, que corresponde à transferência de um elétron da camada de valência para a camada de condução.

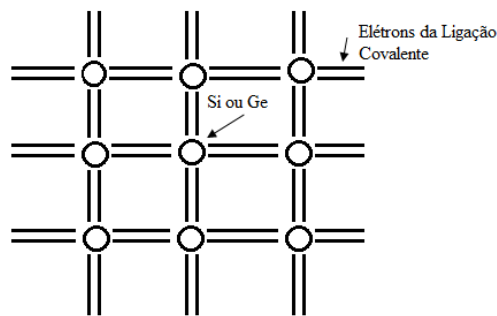


Figura 3. 8 - Representação bidimensional de um cristal de Si ou Ge.

O elétron fica livre para deslocar-se no material e fica uma lacuna em uma das ligações covalentes. Essas lacunas, ou buracos, podem servir para o transporte de carga da seguinte maneira: quando existe um buraco, o elétron de um átomo vizinho pode deixar sua ligação covalente e preencher essa lacuna. Entretanto, o elétron deixa um buraco em sua posição original, que pode ser preenchido por outro elétron (Fig. 3.9) [34].

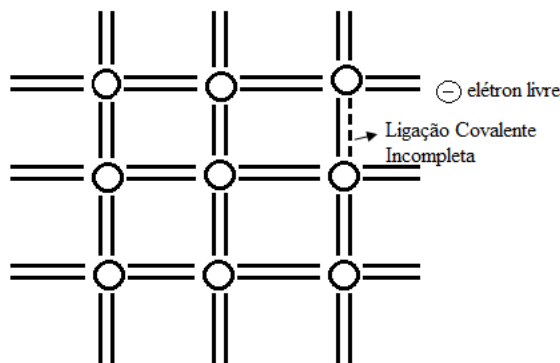


Figura 3. 9 - Ligação covalente incompleta.

Assim num semiconductor puro, tanto os elétrons quanto os buracos atuam como transportadores de carga, movendo-se num campo elétrico aplicado. Os elétrons de condução têm carga negativa e são atraídos para o terminal positivo de um circuito elétrico. Os buracos comportam-se como cargas positivas, igual em módulo à carga do elétron, e são atraídos pelo terminal negativo de um circuito elétrico [34].

A interação entre os buracos e os elétrons excitados formam um estado ligado, conhecido como par elétron-buraco. O par elétron-buraco é chamado de éxciton e tem sido o responsável pelo desenvolvimento de estudos que relacionam o tamanho da partícula com a energia de banda proibida de pontos quânticos semicondutores. Fornecendo a energia necessária, que pode ser por uma onda eletromagnética ou por um choque com outra partícula, o elétron passa para um estado de maior energia. Após um determinado tempo, o átomo ou o

elétron retorna ao seu estado fundamental, emitindo o excesso de energia sob a forma de radiação eletromagnética, com comprimentos de ondas bem característicos, que variam de elemento para elemento, ou a energia pode ser absorvida pela rede cristalina com emissão de fônons [34]. Em semicondutores, a excitação de elétrons da banda de valência para banda de condução, separados pela banda proibida (E_g), resulta em largas bandas do espectro de absorção.

Materiais com dimensões nanométricas podem apresentar propriedades químicas e físicas diferentes do seu estado sólido estendido (*bulk*) [33]. A Figura 3.10 apresenta um esquema do modelo de bandas para pontos quânticos e para o *bulk*. Nos semicondutores nanocristalinos esta diferença é devido aos efeitos de confinamento quântico que ocorrem quando suas dimensões são reduzidas, a ponto do tamanho dos nanocristais ser próximo ou menor do que as dimensões do raio de Bohr do seu éxciton [8,17], a Tabela 1 apresenta os valores de E_g e o raio de Bohr do éxciton (a_{Bexc}) para os nanocristais de CdSe e ZnS.

Tabela 1- Valores de E_g e o raio de Bohr do éxciton (a_{Bexc}) para os nanocristais de CdSe e ZnS [35,36,37].

Semicondutor	E_g (eV)	a_{Bexc} (nm)
CdSe	1,73	6,1
ZnS	3,6	1,7

Assim, é possível a criação de materiais com propriedades desejadas através do controle de seu tamanho, sem modificar sua composição química [38]. Os semicondutores nanocristalinos podem ser divididos em diferentes grupos da tabela periódica, como II-IV, III-V e IV-VI [8].

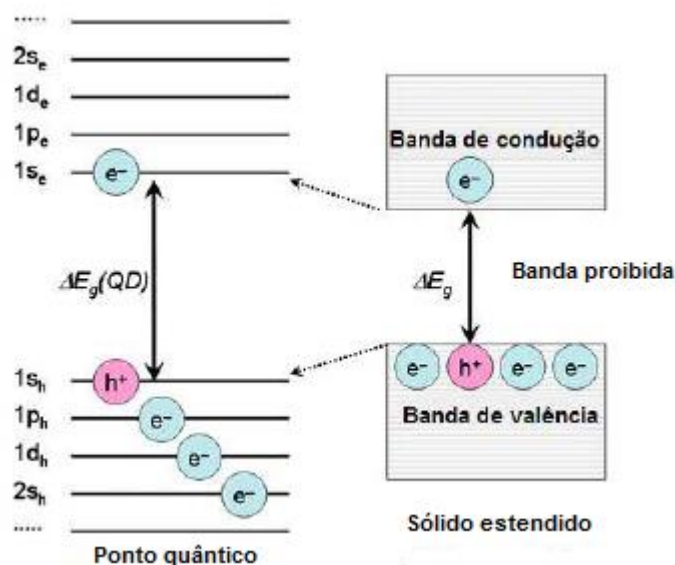


Figura 3. 10 - Modelo de bandas para pontos quânticos e sólido estendido [39].

Um dos métodos utilizados para a síntese desses materiais é a *bottom-up*: precursores moleculares ou iônicos são deixados em solução para reagirem produzindo os nanocristais como colóides, onde é possível obter nanocristais com tamanhos relativamente uniformes, entretanto, só é possível produzir pequenas quantidades do material. Outro método é o crescimento por litografia, *top-down*: manipulação do material em escala macro e através de processos físicos faz-se com que as partículas fiquem em escala nanométrica. A moagem é um exemplo deste método de preparação, onde é possível produzir grande quantidade do material, mas a obtenção de nanocristais com tamanho uniforme é comprometida [31].

A síntese em meio aquoso tem sido muito usada, pois apresenta vantagens como: boa reprodutibilidade sintética; menor custo; baixa toxicidade e é capaz de formar produtos facilmente solubilizados em água, ou seja, biocompatíveis. A compatibilidade dos nanocristais em solvente orgânico é de fundamental importância para aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

Apesar das vantagens, a síntese em meio aquoso produz nanocristais polidispersos, ou seja, com uma distribuição larga de tamanho e com valores de eficiência quântica relativamente baixos (~38-67%). Algumas alternativas para tornar essa distribuição de tamanho mais estreita e aumentar a eficiência quântica desses materiais estão sendo estudadas. Técnicas de pós-preparo têm surgido com o objetivo de diminuir a polidispersão de tamanhos, como a precipitação seletiva de tamanhos. Neste processo um não solvente é adicionado à solução que contém as nanopartículas, as que têm tamanhos maiores são atraídas por forças de Van der Waals, e tendem a se agregar e precipitar primeiramente, sendo separadas por centrifugação.

Em seguida, adiciona-se mais não solvente ao sobrenadante para isolamento de uma segunda fração de nanopartículas. Esse procedimento pode ser realizado várias vezes até que se obtenham diversas frações de nanopartículas com distribuição de tamanhos mais estreitos [31].

Estratégias para elevar os valores de rendimento quântico dos nanocristais sintetizados pelo método aquoso também têm sido adotadas, como o crescimento de uma camada externa composta por outro tipo de semicondutor, sobre a superfície dos nanocristais, formando estruturas tipo núcleo/casca (*core/shell*). Além de elevar o rendimento quântico de fotoluminescência, aumenta-se a estabilidade oxidativa dos nanocristais, sendo bastante estudados para fins médicos [31]. A escolha adequada dos materiais do núcleo e da casca permite estender a emissão desses nanomateriais para uma ampla faixa de comprimentos de onda do espectro. A Figura 3.11 apresenta um exemplo de estruturas núcleo/casca, utilizada nesse trabalho.

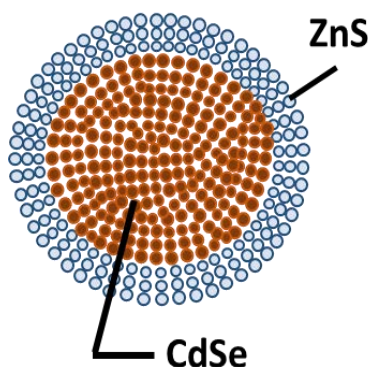


Figura 3. 11 - Estrutura de um ponto quântico, com núcleo de CdSe e casca de ZnS.

Os sistemas núcleo/casca podem ser classificados em tipo I ou tipo II, de acordo com o arranjo dos nanocristais e com a separação das bandas de energia, como está representado na Figura 3.12. No tipo I, a casca é formada pelo semicondutor com maior *band gap* e o núcleo com o menor *band gap*. Resultando em buracos e elétrons fortemente confinados na região do núcleo, fazendo com que esse material apresente rendimentos quânticos elevados e maior estabilidade. Isso acontece pelo fato do semicondutor da casca separar fisicamente a superfície ativa do semicondutor do núcleo do meio reacional, provocando diminuição dos defeitos de superfície os quais poderiam comprometer a qualidade dos nanocristais [31].

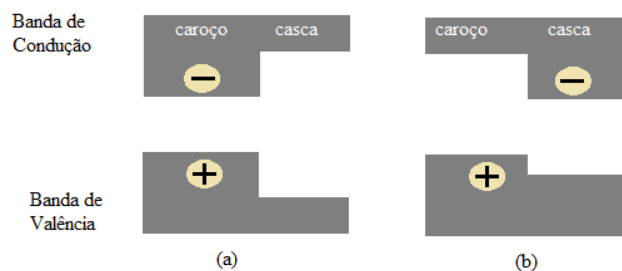


Figura 3. 12 - Representação esquemática das diferenças de energia entre as bandas de valência e bandas de condução e da posição dos elétrons e buracos nas diferentes estruturas núcleo/casca do tipo I (a) e tipo II (b).

Hines e Guyot-Sionnest [40] foram os primeiros a sintetizarem estruturas núcleo/casca do tipo I baseadas em pontos quânticos de CdSe/ZnS. Neste sistema, pontos quânticos de CdSe com tamanhos de 3 nm foram recobertos com uma e duas camadas de nanocristais de ZnS, o que resultou em um aumento de 50% na eficiência desses materiais quando comparado com as estruturas contendo apenas nanocristais de CdSe [31].

Os sistemas do tipo II apresentam uma separação espacial dos portadores de carga, uma vez que os elétrons ficam confinados na região da casca, e os buracos na região do núcleo. O principal interesse por sistemas do tipo II é a possibilidade de se alterarem as propriedades ópticas pela variação da espessura da casca [31].

Assim, a habilidade em produzir materiais em dimensões cada vez menores, com propriedades desejadas, não apenas modificando sua composição química, mas também pelo controle de seu tamanho, se torna cada vez mais fundamental para a ciência moderna e o desenvolvimento tecnológico.

Neste trabalho foram utilizados nanocristais de CdSe/ZnS (EVIDENT Technologies) obtidos em colaboração com a Prof.^a Dr.^a Viviane Pilla da Universidade Federal de Uberlândia.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação da matriz híbrida de GPTS:TEOS (1:1)

4.1.1 Materiais utilizados:

- TEOS - Tetraetilortosilicato (*Aldrich*, 98%);
- GPTS - Glicidoxipropiltrimetoxisilano (*Aldrich*, 98%);
- Ácido Nítrico - HNO_3 (*Tedia*, 69%);
- Etanol (*Panreac*, 99,9%);
- Hidróxido de Amônio – NH_4OH (*Tedia*, 30%);
- Água (destilada e deionizada);
- Nanocristais semicondutores de CdSe/ZnS dispersos em tolueno (Evident Technologies). Foram usadas três amostras diferentes (Figura 4.1). Os comprimentos de onda de emissão e suas respectivas concentrações estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Características dos nanocristais semicondutores de CdSe/ZnS em tolueno.

Nome das amostras	Pico de emissão (nm)	Concentração em massa (mg/mL)
QD1	525	1,4
QD2	560	1,3
QD3	615	2,2

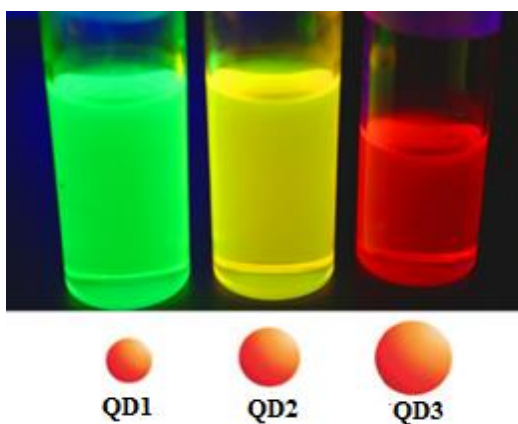


Figura 4. 1 - Imagem dos nanocristais suspensos em tolueno iluminados por luz UV, mostrando as diferentes cores de emissão que dependem do tamanho da partícula.

4.1.2 Síntese de GPTS-TEOS (1:1)

A matriz híbrida de sílica foi preparada a partir de uma reação de hidrólise dos alcóxidos GPTS e TEOS em solvente mútuo (etanol) em meio ácido, promovida por refluxo e agitação magnética. Foi preparada uma solução de 30 mL de GPTS, 30 mL de TEOS e 3 mL de etanol em um balão de Erlenmeyer de 250 mL conectado a um condensador. A solução foi agitada em condição de refluxo à 80 °C durante 30 minutos para homogeneização. Foram misturados 9,0 mL de água com 0,8 mL de ácido nítrico e gotejados na solução, quando esta retornou a temperatura ambiente. Após isso, a solução voltou à agitação em condições de refluxo à temperatura de 80 °C por 24h para que a reação de hidrólise ocorresse. No final deste processo foi obtido o sol de ORMOSIL que é um líquido viscoso, translúcido e estável contra gelificação por meses. O sol é composto por partículas primárias de sílica/orgânico dispersas no solvente utilizado. A razão molar GPTS:TEOS:H₂O:HNO₃:EtOH é de (1:1:4:0,15:0,4).

4.1.3 Dopagem da matriz híbrida

A matriz híbrida de GPTS-TEOS dopada com nanocristais de CdSe/ZnS foi preparada pela adição de 1 mL de nanocristais dispersos em tolueno para 4 mL de sol previamente obtido, a amostra foi agitada em agitador magnético à temperatura ambiente. Tanto os nanocristais como o sol da matriz ORMOSIL são perfeitamente compatíveis e solúveis em diversos solventes orgânicos como o tolueno.

Para a obtenção do gel de ORMOSIL é necessário acelerar o processo de policondensação da matriz híbrida formando uma rede tridimensional (gelificação), através da elevação do pH por adição de base, 0,2 mL de NH₄OH (2 molar), dessa forma um corpo monolítico (gel) de ORMOSIL embebido em fase líquida é formado em torno de 2 horas.

Foram obtidas três amostras diferentes, uma para cada tamanho do nanocristal. As amostras estudadas neste trabalho e suas respectivas concentrações, em mg de nanocristais para cada mL da matriz estão apresentadas na Tabela 3. Para comparação, à matriz híbrida de GPTS-TEOS foi adicionada tolueno e solução de NH_4OH (2 M) na mesma proporção utilizada nas amostras dopadas com nanocristais, esta amostra foi chamada e GT.

Tabela 3 - Informações sobre as amostras de GPTS/TEOS dopado com nanocristais de CdSe/ZnS.

Nome das amostras	Pico de emissão (nm)	Concentração em massa (mg/mL)
GT		
GT:QD1	525	0,27
GT:QD2	560	0,24
GT:QD3	615	0,42

5 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

5.1 Espectroscopia de absorção UV/VIS

A espectrofotometria de absorção é uma análise que permite comparar a radiação absorvida ou transmitida por um determinado material, já que a absorção depende da estrutura da molécula e é característica para cada substância química.

Quando um feixe monocromático de radiação incide com intensidade I_0 sobre uma amostra de faces paralelas, parte da radiação incidente pode ser absorvida, refletida e/ou espalhada, dependendo de diversos parâmetros como o índice de refração do meio, ângulo de incidência, qualidade óptica da superfície incidente, entre outros (Figura 5.1). Se a energia eletromagnética é absorvida, é dito que a molécula está excitada ou em um estado excitado. Esta energia de excitação é usualmente convertida em calor, pela colisão entre as moléculas, ou esta energia é reemitida como fluorescência.

Portanto, a intensidade do feixe transmitido, I_t , deve ser menor ou igual à intensidade do feixe incidente, I_0 . Esses efeitos podem ser relacionados através da Equação 5.1:

$$I_0 = I_r + I_e + I_a + I_t \quad (5.1)$$

em que:

I_0 – Intensidade do feixe incidente;

I_r - Intensidade do feixe refletido;

I_e – Intensidade do feixe espalhado;

I_a - Intensidade do feixe absorvido;

I_t – Intensidade do feixe transmitido.

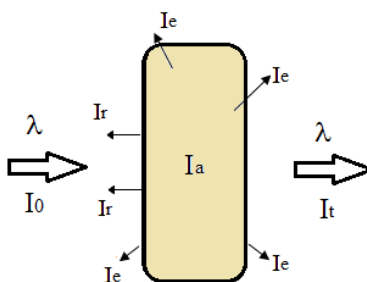


Figura 5. 1 - Processos de interação luz-matéria sobre o volume ou espessura da amostra

A intensidade do feixe antes e depois da interação com a amostra é comparada e está relacionada com a Lei de Beer (Eq. 5.2) [41]:

$$I = I_o e^{-\alpha x} \quad (5.2)$$

em que I_o é a intensidade inicial do feixe de luz e I a intensidade após atravessar a amostra, x a espessura da amostra e α o coeficiente de absorção do material. Através desta lei, é possível determinar a densidade óptica, transmitância e coeficiente de absorção do material.

Densidade óptica é a capacidade intrínseca dos materiais em absorver radiações em frequência específica e é definida pelo logaritmo decimal do quociente entre a intensidade da luz incidente e a intensidade da luz transmitida. Em espectroscopia, a densidade óptica ($D.O.$) é definida como (Eq. 5.3):

$$DO = \log \frac{I_o}{I} \quad (5.3)$$

Transmitância é a fração de luz incidente com comprimento de onda específico que atravessa um corpo, é um fenômeno diretamente relacionado com a densidade óptica (Eq. 5.4).

$$DO = -\log T \quad (5.4)$$

A partir da Eq. 5.2 também é possível determinar o coeficiente de absorção (α) (Eq. 5.5).

$$\alpha = \frac{-\log \frac{I}{I_o}}{x \cdot \log e} \quad (5.5)$$

Sendo $1/\log e = 2,303$:

$$\alpha = \frac{2,303 \cdot DO}{x} \quad (5.6)$$

5.1.1 Determinação da energia de *gap* óptico.

Outra informação importante que pode ser obtida, através da espectrofotometria de absorção, é a energia de *gap* óptico (E_g). O *gap* é a energia necessária para o elétron passar da banda de valência para a banda de condução. Uma expressão proposta por Tauc [42] para o coeficiente de absorção em função da energia do fóton ($h\nu$) para transição direta e indireta é definida pela Equação 5.7:

$$\alpha(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_{Gap})^n}{h\nu} \quad (5.7)$$

Em que o expoente $n=1/2$ para transição direta e $n=2$ para transição indireta; α coeficiente de absorção; $h\nu$ energia em eV; E_{Gap} energia de *gap* óptico; A é uma constante.

Plotando $(\alpha \cdot h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$ (energia do fóton), obtém-se uma curva com intercepto igual a energia de *gap* óptico.

5.1.2 Espectrofotômetro de absorção óptica

O equipamento utilizado para medidas de absorção UV/VIS neste estudo foi um Espectrofotômetro de Absorção UV/VIS Varian Cary 50 (Fig. 5.2).

Espectrofotômetros em geral são instrumentos compostos por uma fonte de radiação eletromagnética, um conjunto de componentes ópticos que levam esta radiação até a amostra, um compartimento de amostra e um ou mais detectores que medem a intensidade de radiação. A aquisição de dados foi feita por um computador acoplado ao espectrofotômetro, contendo um software responsável pela leitura das bandas de absorção obtidas que, ao realizar uma medida, apresenta um espectro da densidade óptica em função do comprimento de onda. Este espectro foi obtido colocando-se a matriz de híbrida dopada em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm (com tampa).

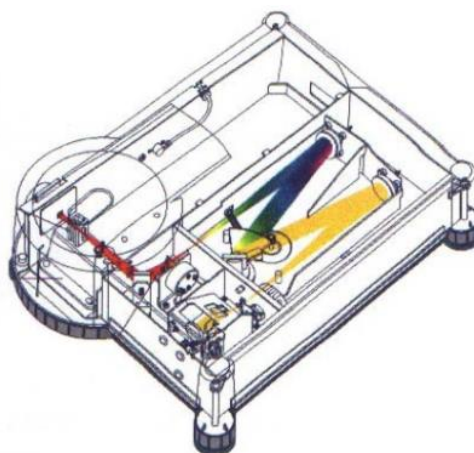


Figura 5. 2 – Figura ilustrativa do espectrofotômetro de absorção UV/VIS Varian Cary 50 [43].

5.2 Espectroscopia de emissão UV/VIS

A espectroscopia de emissão óptica, ou luminescência, se baseia no fenômeno que após uma amostra ser excitada, ela retorna ao seu estado fundamental emitindo o excesso de energia em forma de luz. Existem dois tipos de processos radiativos de emissão, a fluorescência, quando o tempo de vida do fenômeno de absorção e emissão é da ordem de 10^{-9} a 10^{-5} s e a fosforescência onde o tempo de vida é da ordem de 10^{-3} a 10 s ou mais (Fig. 5.3).

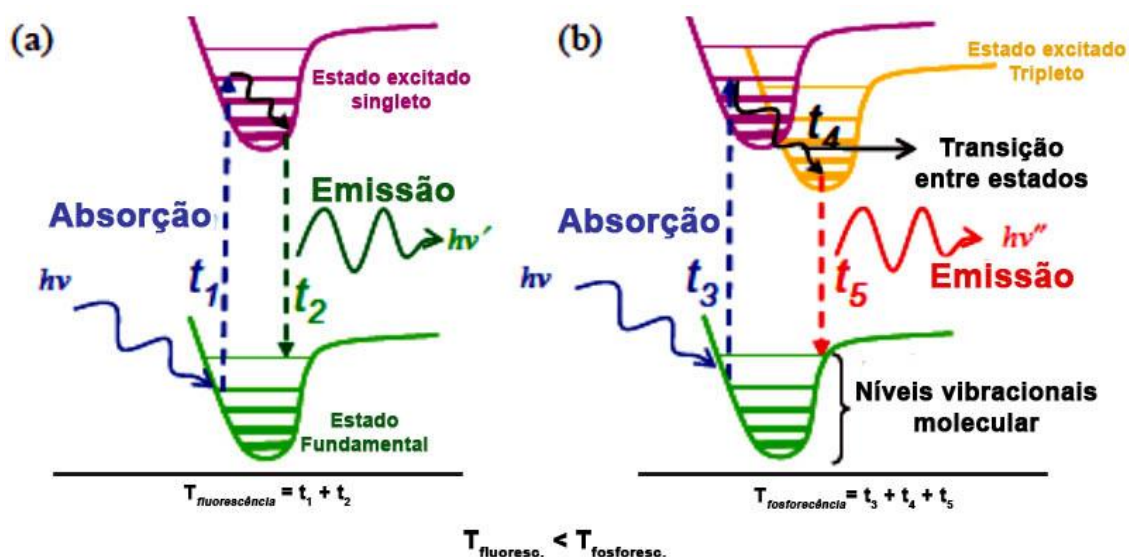


Figura 5. 3 – Diagrama de níveis indicando os diferentes processos: fluorescência (a) e fosforescência(b) [44].

Os elétrons em átomos ou moléculas estão energeticamente em um nível de menor energia, denominado estado fundamental. Após um átomo ou molécula absorver um fóton há transferência de um ou mais elétrons de um estado de menor energia para um estado de maior energia (estado excitado). Após um tempo, os elétrons que estão em um estado excitado podem retornar ao estado fundamental, ou pode absorver outro fóton e permanecer no estado excitado. Quando o processo de relaxação envolve transições radiativas, os elétrons retornam a um estado de menor energia com a emissão de um fóton. O processo de emissão pode ser caracterizado como Espectro de Excitação e Espectro de Emissão.

No Espectro de Emissão é observada a intensidade em função do comprimento de onda. Para se obter o espectro de fluorescência, em geral se escolhe como número de onda para a excitação aquele em que a amostra absorve com maior intensidade no seu espectro de absorção, mantendo-se fixo este número ao se registrar os números de onda e as intensidades das emissões.

No Espectro de Excitação apenas são registradas as emissões que ocorrem num número de onda fixo, geralmente aquele em que a amostra emitir com maior intensidade, enquanto varia-se o número de onda de excitação sobre toda a faixa do espectro de absorção.

Embora em ambos os casos o registro seja o de emissões por fluorescência, apenas o primeiro chama espectro de fluorescência, denominando-se espectro de excitação ao segundo. [45]. Em geral, em uma transição óptica o comprimento de onda de emissão é maior que o de excitação, o que pode ser explicado pela relaxação não radiativa do sistema. Essa diferença entre as energias de excitação e emissão é conhecida como “Deslocamento Stokes”.

5.2.1 Espectrofotômetro de emissão

O equipamento utilizado para medir os espectros de fluorescência e de excitação é um espectrofotômetro, que pode ser de duas classes: que contém uma fonte de excitação que emite de modo contínuo, denominado foto-estacionário, obtendo-se os espectros eletrônicos de emissão e de excitação. Ou que opera em condições pulsadas, nos quais as espécies são excitadas por pulsos de radiação, obtendo-se os tempos de decaimento do estado eletrônico excitado e os espectros resolvidos no tempo.

Neste trabalho foi utilizado um espectrofotômetro de fluorescência da Varian (Cary Eclipse), operando na região espectral de 190 nm a 1100 nm (Fig. 5.4). Um espectrofotômetro é geralmente composto por dois monocromadores, um de excitação e um de emissão, um

sistema de excitação e um sistema de detecção. As medidas da luminescência da amostra são apresentadas com intensidade de unidade arbitrária em função do comprimento de onda.

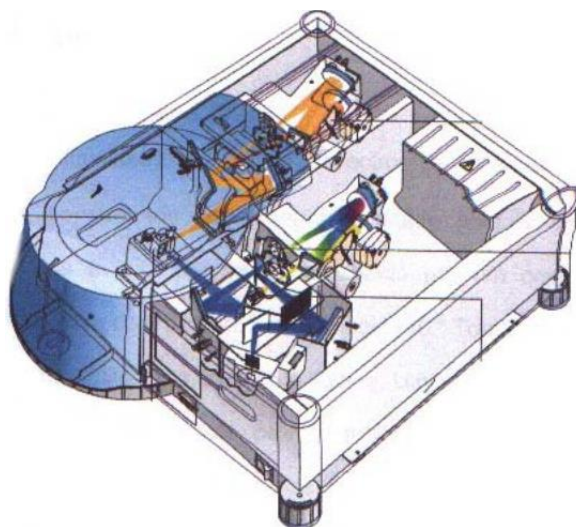


Figura 5. 4 - Figura ilustrativa do espectrofotômetro de fluorescência da Varian Cary Eclipse [43].

5.2.2 Coordenadas colorimétricas CIE

A radiometria é a ciência responsável por quantificar as radiações eletromagnéticas, em qualquer região do espectro. Ela consiste em obter o espectro de emissão de um material, e analisá-lo segundo os padrões estabelecidos para uma média de observadores. Dentro da radiometria existe uma área denominada fotometria, que é a ciência da medição da luz que leva em conta a resposta ou sensibilidade do olho humano [46].

As cores percebidas pelo olho humano dividem-se em três tipos, com comprimentos de onda variando de 400 nm a 700 nm. A retina do olho humano tem cones sensíveis às cores azul e violeta (cones **B** – de “blue”), verde e amarelo (cones **G**, de “green”), e vermelhos e laranja (cones **R**, de “red”).

Para a comparação com os parâmetros da visão humana, foi estabelecido um conjunto de regras e dados de observadores-padrão aceito internacionalmente, a Comissão Internacional de Iluminação (CIE – Commission Internationale de L’Eclairage), que em 1931, propôs um método para representação de cores, utilizando as cores básicas, vermelho (*Red*), verde (*Green*) e azul (*Blue*), tomando por base a *tricromacia* da retina humana e adotou curvas padrão para a determinação de cores. Este método ficou denominado do *RGB*.

5.2.2.1 Distribuição espectral de energia

A composição do comprimento de onda da luz é expresso por uma distribuição espectral de energia. Uma maneira de reproduzir uma cor é reproduzir diretamente a sua distribuição espectral de energia. Esta abordagem, denominado reprodução espectral, é apropriado para a reprodução de uma única cor ou algumas cores. Devido à natureza tricromática da visão, se as funções de ponderação espectral são utilizadas adequadamente, qualquer cor pode ser descrita por apenas três componentes. Isto é chamado de reprodução *tristimulus*.

A colorimetria permitiu uma relação entre a distribuição espectral de energia e a cor. Em 1931 [47], a CIE padronizou curvas para um hipotético observador padrão. Essas curvas, Figura 5.5, especificam como uma distribuição espectral de energia pode ser transformada em três valores XYZ conhecidos como *tristimulus* que especificam uma cor [48]. Os valores *tristimulus* de uma determinada cor representam as quantidades necessárias das três cores primárias – azul, vermelho e verde – necessárias para se obter essa cor. Modelo também designado por “*Espaço cor CIE 1931 X, Y, Z*” [48].

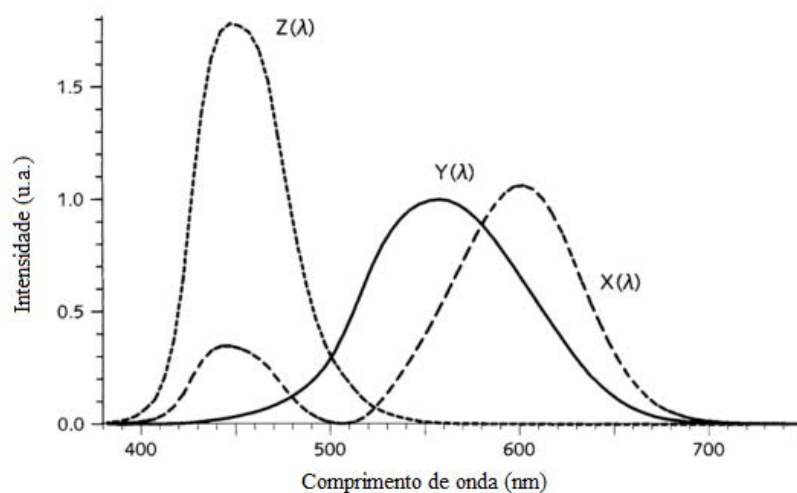


Figura 5. 5 - Distribuição de energia espectral para um observador padrão CIE.

Para a determinação da cor de uma fonte luminosa realiza-se a convolução da distribuição espectral da fonte luminosa com os dados do observador padrão, determinados pela CIE *observer* 1931 ou CIE *observer* 1964. Para isso são empregadas as seguintes expressões (Eq. 5.8) [48]:

$$X = \int_{380}^{780} S(\lambda) \cdot \bar{X}(\lambda) \cdot d\lambda \quad Y = \int_{380}^{780} S(\lambda) \cdot \bar{Y}(\lambda) \cdot d\lambda \quad Z = \int_{380}^{780} S(\lambda) \cdot \bar{Z}(\lambda) \cdot d\lambda \quad (5.8)$$

Em que $S(\lambda)$ é o valor da intensidade, em função do comprimento de onda, do espectro a ser estudado; $X(\lambda)$, $Y(\lambda)$ e $Z(\lambda)$ são os valores da distribuição de energia espectral para um observador padrão CIE. Neste trabalho foi utilizado o padrão CIE *observer* 1964. As coordenadas de cromaticidade são os valores normalizados pelas expressões (Eq. 5.9):

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}; \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (5.9)$$

sendo que: $x + y + z = 1$

A cor é especificada pela tripla (x, y, Y), onde (x,y) são coordenadas de cromaticidade e Y é a luminância, que está associada a luminosidade, ou seja, percepção de claro e escuro. A representação, num diagrama a duas dimensões de x e y, permite obter a curva em forma de língua mostrada na Figura 5.6:

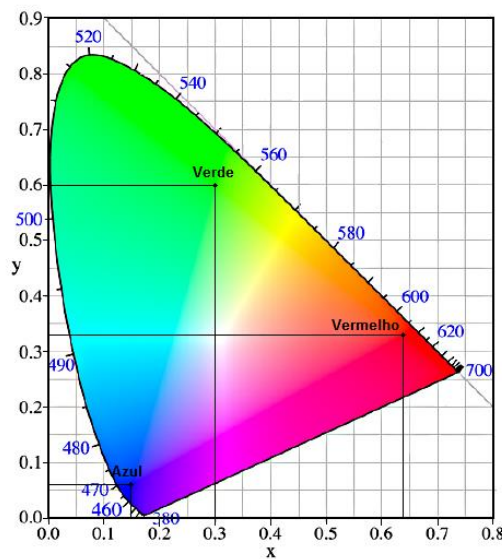


Figura 5. 6 - Diagrama de cromaticidade CIE.

Neste diagrama o contorno curvo corresponde às cores espectrais puras. A linha reta do diagrama, denominada linha púrpura, corresponde à combinação linear das cores vermelho e azul. O ponto central refere-se ao branco.

5.3 TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA

5.3.1 Introdução

A técnica de Lente Térmica (LT) [49,50] faz parte de uma classe de técnicas fototérmicas como espectrometria fotoacústica, radiometria termo-óptica e espectrometria de deflexão fototérmica de feixe, de muito interesse em análises físicas. O princípio básico destas técnicas consiste em medir os efeitos do calor gerado na amostra por absorção do feixe de luz de excitação. Esse aquecimento na amostra causa birrefringência, elongação da superfície, variação do índice de refração, lente térmica, etc [51].

Quando um feixe laser com perfil de intensidade Gaussiano passa através da amostra, a energia absorvida é convertida em calor que provoca uma mudança radial no índice de refração fazendo a amostra se comportar como uma lente. O aquecimento local faz com que o feixe sofra uma distorção ao passar pela amostra, que por sua vez produz uma mudança no comprimento do caminho óptico ds/dT . A amostra se comporta como uma lente de foco positivo (convergente) no caso que $ds/dT > 0$, ou negativo (divergente) para $ds/dT < 0$. O termo ds/dT descreve a distorção termicamente induzida do feixe laser e carrega informação sobre o coeficiente térmico do índice de refração dn/dT [51]. As Figuras 5.7 (a) e 5.7 (b) ilustram os comportamentos do feixe de prova após atravessar uma amostra com valores de $ds/dT > 0$ ou < 0 , e as curvas transientes características de lente térmica [52].

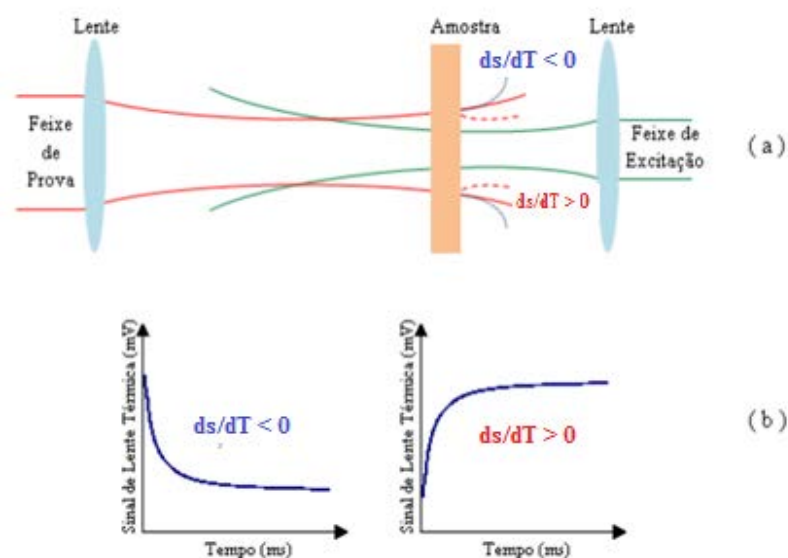


Figura 5. 7 – (a) Divergência e convergência do feixe de prova e (b) Transientes de Lente Térmica divergente e convergente.

5.3.2 Arranjo experimental de feixe duplo no modo descasado

Existem diversos arranjos experimentais para aplicação da técnica de LT, alguns utilizam um único feixe de laser, e outros feixes duplos (um de prova e outro de excitação). O arranjo experimental no modo descasado de feixe duplo na posição da amostra é apresentado na Figura 5.8. Este arranjo experimental foi utilizado neste trabalho, em que o feixe de prova e o feixe de excitação (de cinturas diferentes) apresentam uma interseção num pequeno ângulo (menor do que 2 graus).

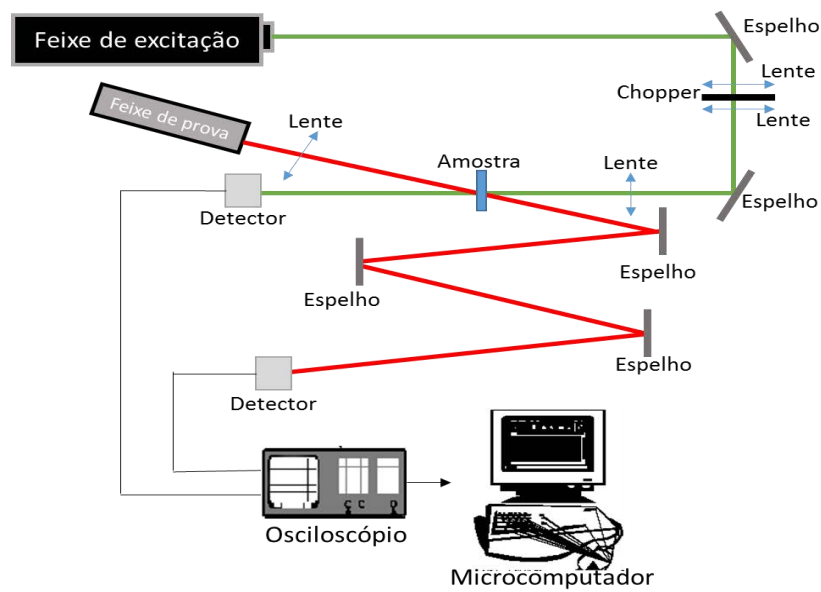


Figura 5. 8- Sistema experimental do modo descasado da técnica Lente Térmica, utilizando como feixe de prova (He-Ne) e como feixe de excitação (Argônio).

O feixe de excitação atua como fonte de calor na amostra, gerando uma distribuição de temperatura com simetria radial em função do tempo que ao incidir na amostra provoca o efeito de LT. A evolução temporal do feixe de prova é expressa na forma (Eq. 5.10) [53,54]:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] t_c / 2t + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (5.10)$$

em que

$$m = \left(\frac{w_p}{w_e} \right)^2; V = \frac{Z_1}{Z_{cp}}; Z_{cp} \ll Z_2$$

sendo $I(t)$ a dependência temporal do laser de prova no detector, $I(0)$ é o valor inicial antes da formação da LT, w_p e w_e são os raios dos lasers de prova e excitação na amostra, respectivamente, Z_l é a distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra, Z_{cp} é a distância confocal do feixe de prova e Z_2 é a distância entre a amostra e o detector. A amplitude do sinal de LT, θ é aproximadamente a diferença de fase do feixe de prova em $r = 0$ e $r = w_e$ induzida pela LT, expressa na seguinte forma para amostras líquidas (Eq. 5.11) [53,54]:

$$\theta = - \left[\frac{P_e (1 - e^{-\alpha L})}{K \lambda_p} \varphi \right] \frac{dn}{dT} \quad (5.11)$$

em que P_e é a potência do feixe de excitação (mW), dn/dT o coeficiente de variação do índice de refração com a temperatura, $K = \rho C D$ é a condutividade térmica (W/(cm·K)), sendo ρ a densidade (g/cm³), C o calor específico (J/gK), D é a difusividade térmica (cm²/s), λ_p o comprimento de onda do feixe de prova e φ é a fração de energia convertida em calor por fônon, que pode ser escrita como (Eq. 5.12):

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_e}{\langle \lambda_{em} \rangle} \quad (5.12)$$

em que λ_e é o comprimento de onda de excitação e $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda médio de emissão, e η é a eficiência quântica da fluorescência. Na Figura 5.9 é apresentada a evolução temporal das medidas de LT para amostras de CdSe/ZnS suspensas em diferentes solventes. A curva transiente de LT é dependente do tempo característico de formação da lente térmica, τ_c , definido na forma (Eq. 5.13) [19,23]:

$$\tau_c = \frac{w_e^2}{4D} \quad (5.13)$$

sendo w_e o diâmetro do feixe de excitação na posição da amostra.

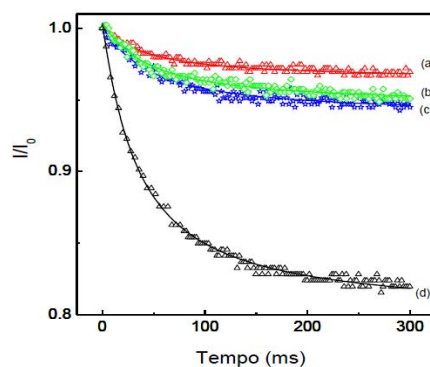


Figura 5. 9 - Respostas transientes de LT para soluções de CdSe/ZnS diluída em (a,d) THF (duas concentrações diferentes), (b) clorofórmio e (c) tolueno, cujo ajuste nos fornece informações de θ e τ_c [24].

Desta forma, com esta técnica é possível realizar a caracterização termo-óptica dos materiais de interesse, determinando: D , dn/dT e a variação do caminho óptico com a temperatura ds/dT , bem como estudar a eficiência quântica de amostras luminescentes (em função da concentração e temperatura, por exemplo) [57]. Por outro lado, esta técnica é muito ampla e permite o estudo de muitas outras propriedades. Alguns exemplos são: estrutura do material através de medidas de LT em função da temperatura [50], eficiência quântica da fluorescência na presença do efeito de conversão ascendente [50] e supressão térmica da fluorescência em meios visados para ação laser [49].

Neste trabalho, as propriedades termo-ópticas dos nanocristais de CdSe/ZnS dispersos na matriz de sílica foram estudadas usando a técnica de Lente Térmica. As medidas transientes foram feitas usando o arranjo experimental de feixe duplo no modo descasado (Fig. 5.8). Um laser de He-Ne ($\lambda_p = 632,8$ nm) foi usado como feixe de prova e um laser de Ar^+ ($\lambda_e = 514,5$ nm) foi usado como feixe de excitação. Os raios dos feixes de excitação e prova utilizados foram $w_e = (24,5 \pm 0,5)$ μm e $w_p = (123 \pm 3)$ μm . O feixe de excitação foi modulado por um *chopper*. O sinal de transiente do feixe de prova foi detectado por um fotodiodo conectado a um osciloscópio. Os dados do osciloscópio foram transferidos para um computador via porta USB usando um programa de aquisição apropriado. Para as medidas de LT, foram usadas cubetas de 2 mm. Os parâmetros m e V da Eq. 5.10 utilizados foram $m = 25,2$ e $V = 1,7$. O sistema foi calibrado utilizando um medidor de diâmetro de feixe comercial da Thorlabs, e a calibração foi testada utilizando uma solução de tinta em água, obtendo os valores de $D = (1,42 \pm 0,05) \times 10^{-3}$ cm^2/s e $dn/dT = -0,76 \times 10^{-4}$ K^{-1} , em bom acordo com os resultados da literatura obtidos para água [55, 56]

6 RESULTADOS

6.1 Espectros de absorção UV/VIS e emissão dos nanocristais em tolueno e no sol de GPTS-TEOS

As Figuras 6.1 (a) e (b) apresentam os espectros de Emissão e Absorção UV/VIS dos nanocristais suspensos em tolueno para as três partículas usadas neste trabalho e as Figuras 6.1 (c) e (d) apresentam os resultados de espectroscopia de emissão e densidade óptica para os nanocristais inseridos na matriz de GPTS- TEOS, sem adição de NH_4OH .

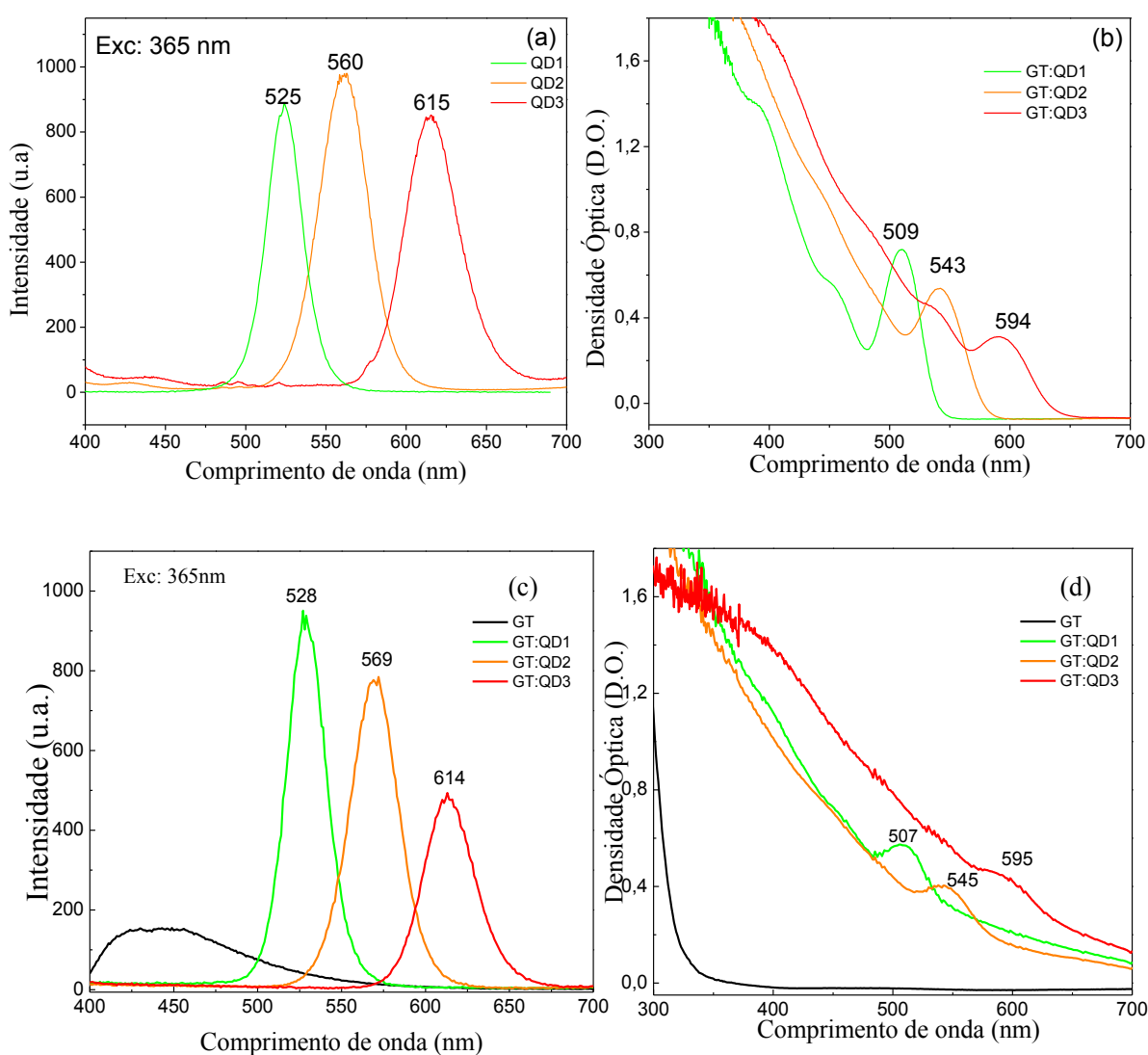


Figura 6. 1 - Espectros de emissão (a) e absorção (b) para as nanopartículas de CdSe/ZnS suspensas em tolueno e espectros de emissão (c) e absorção (d) para as nanopartículas de CdSe/ZnS imersas na matriz híbrida de sílica.

Os valores dos comprimentos de onda das bandas de emissão, para os nanocristais, dependem da concentração utilizada e da matriz na qual os nanocristais estão imersos [57]. Para QD1, QD2 e QD3 suspensos em tolueno, os picos de emissão estão em 525, 560 e 615 nm respectivamente, ao serem imersos na matriz observa-se um pequeno deslocamento dos picos de emissão, o pico de GT:QD1 está em 528 nm, GT:QD2 em 569 nm e para GT:QD3 em 614 nm. Nota-se diminuição da intensidade para GT:QD2 e GT:QD3 quando estão imersos na matriz devido à diminuição da concentração. Não houve mudanças na largura dos picos de emissão dos nanocristais na matriz, quando comparado com os nanocristais em tolueno.

Na Figura 6.1 (b) as bandas de absorção óptica para os nanocristais apresentam picos em 509 nm para QD1, 541nm para QD2 e 593 nm para QD3 e ao serem imersos na matriz as bandas são atenuadas devido à diluição em relação ao volume total. Os valores de absorbância máxima para essas bandas e os seus respectivos coeficientes de absorção (α) estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Dados obtidos a partir das curvas de densidade óptica.

Amostra	λ (nm)	Densidade Óptica	α (cm ⁻¹)
QD1	509	0,718	1,65
QD2	543	0,540	1,24
QD3	594	0,313	0,72
GT:QD1	507	0,639	1,47
GT:QD2	545	0,643	1,48
GT:QD3	595	0,690	1,59

A partir dos espectros de densidade óptica (Figs. 6.1 (b) e (d)) foi possível calcular o diâmetro, d , do núcleo do nanocristal, através da expressão proposta por Yu et al. [58] (Eq. 6.1). Conhecendo-se o valor do comprimento de onda referente ao valor máximo da primeira absorção do material, d pode ser determinado. Para o nanocristal de CdSe, d é determinado usando a Equação (6.1). Os valores de d para QD1, QD2 e QD3 estão apresentados na Tabela 5.

$$d = (1,6122 \times 10^{-9}) \lambda^4 - (2,6575 \times 10^{-6}) \lambda^3 + (1,6242 \times 10^{-3}) \lambda^2 - (0,4277) \lambda + (41,57) \quad (6.1)$$

Tabela 5 – Diâmetro dos nanocristais calculados através da Equação 6.1.

Amostra	d (nm)
QD1	2,4 ($\pm$ 0,2)
QD2	2,9 ($\pm$ 0,1)
QD3	4,4 ($\pm$ 0,1)

6.2 Espectros de absorção UV/VIS durante a cinética de gelificação

Os espectros de Absorção UV/VIS de GT, GT:QD1, GT:QD2 e GT:QD3 durante a cinética de gelificação são mostrados na Figura 6.2.

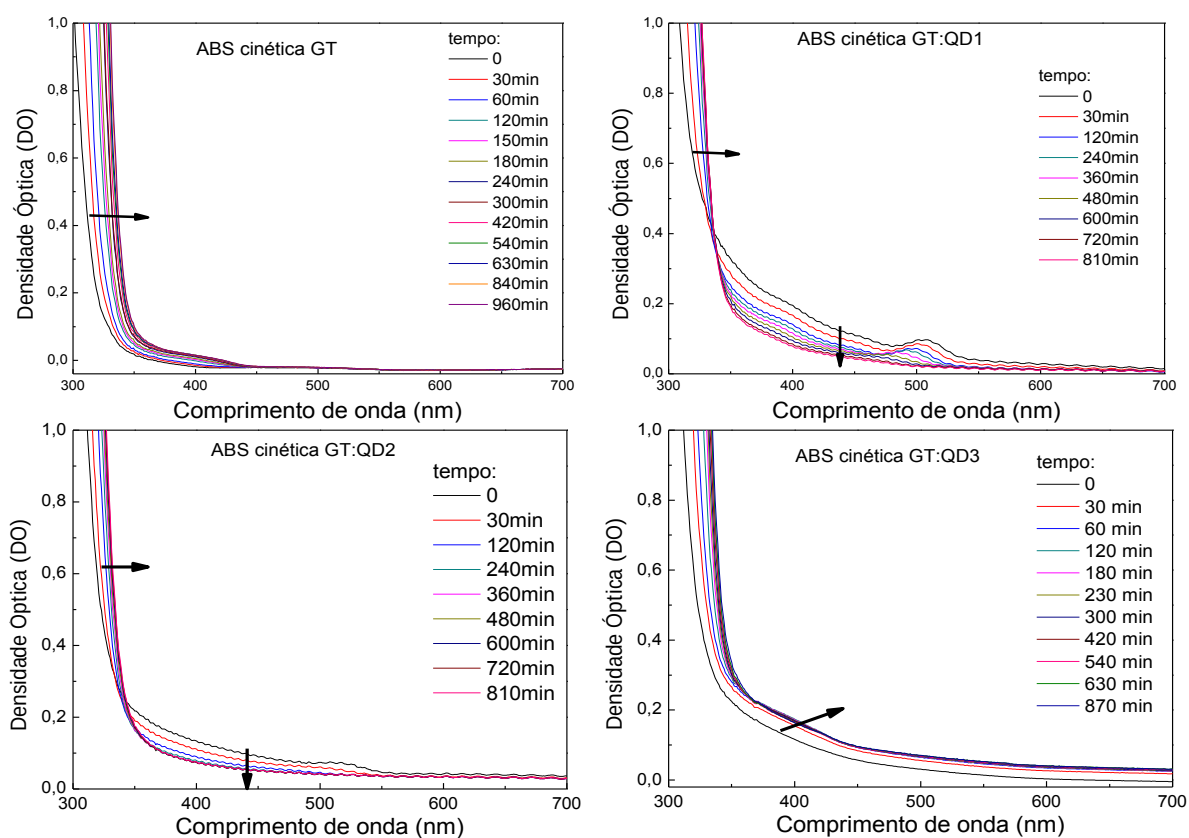


Figura 6. 2 - Espectros de absorção UV/VIS, para GT, GT:QD1, GT:QD2, e GT:QD3 medidos *in situ* durante a transição sol para gel, catalisado pela adição de NH_4OH (2M).

Durante a cinética de gelificação da matriz dopada com os nanocristais, a amostra GT:QD1 apresentou máximo no espectro de absorção localizado em 505 nm, a D.O. diminuiu 80% após 810 min e apresentou um deslocamento do pico para o azul em 492 nm. A amostra GT:QD2 apresentou uma diminuição da D.O. de 57%, ao final da análise o pico relacionado à QD2 desaparece completamente. Os espectros de D.O. não apresentam o pico do nanocristal durante a cinética de gelificação de GT:QD3. A diminuição dos picos de absorção indica que as partículas estão se aglomerando na matriz de sílica. Os espectros apresentam deslocamento para comprimentos de onda maiores (menores energias) com o passar do tempo. Junto com esse deslocamento, GT:QD1 e GT:QD2 apresentam diminuição da densidade óptica, levando a formação de um ponto isobéstico [59] em 335 nm (GT:QD1) e 345 nm (GT:QD2). O ponto isobéstico é o ponto de intersecção de todas as curvas do gráfico, neste ponto a absorção não varia em função do tempo e apresenta o mesmo coeficiente de absorção para todas as curvas, $\alpha = 0,81 \text{ cm}^{-1}$ no ponto isobéstico de GT:QD1 e $\alpha = 0,44 \text{ cm}^{-1}$ para GT:QD2.

6.2.1 Band gap óptico

A energia de *band gap* (E_g) das amostras GT, GT:QD1, GT:QD2 e GT:QD3, apresentada na Figura 6.3, foi obtida através da extrapolação da reta no gráfico $(\alpha \cdot E)^{1/2}$ em função da energia (E), sendo α o coeficiente de absorção e utilizando a Equação 5.6.

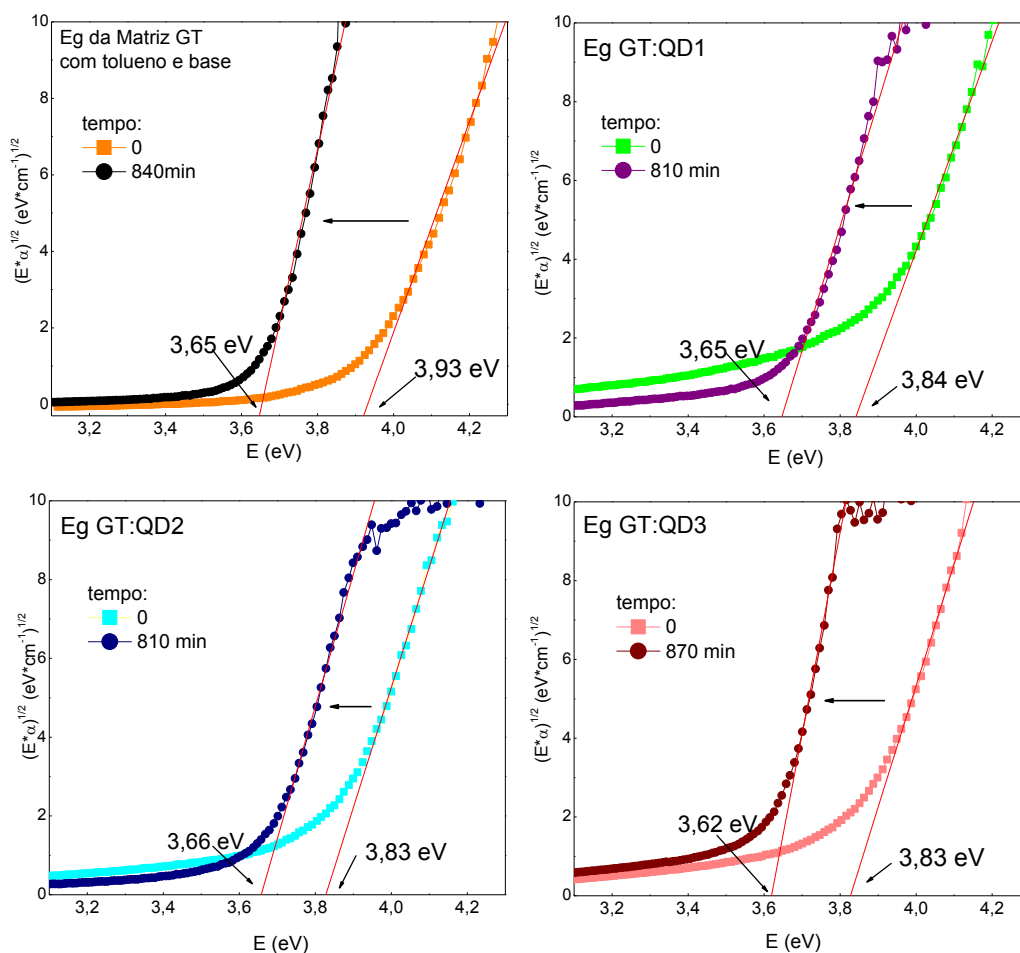


Figura 6.3 - Espectros de $(E \cdot \alpha)^{1/2}$ em função de E , com a indicação do *band gap* óptico obtido por extrapolação, para GT, GT:QD1, GT:QD2, e GT:QD3 medidos *in situ* em função do tempo, durante a transição sol para gel catalisado pela adição de NH_4OH .

O E_g apresenta valores similares para todas as amostras, sendo inicialmente $3.83 \pm 0,05$ eV e após 810 min diminui seu valor para $3.65 \pm 0,05$ eV.

6.3 Espectros de luminescência durante a cinética de gelificação da matriz híbrida dopada com nanocristais de CdSe/ZnS

As Figuras 6.5, 6.6 e 6.7 mostram os resultados da evolução do espectro de luminescência da matriz híbrida de GPTS-TEOS dopada com CdSe-ZnS, medido *in-situ* durante o processo de formação e consolidação da matriz catalisada por adição de base NH_4OH . Os estágios de formação e consolidação da matriz causam variações bem definidas de intensidade e deslocamento para o azul, comparado à luminescência do nanocristal disperso em tolueno. Através destas medidas é possível determinar precisamente o tempo do ponto de gel das amostras (mínimo da intensidade de luminescência), em comparação ao acompanhamento visual de uma amostra preparada do mesmo conjunto. Para menores comprimentos de onda, entre 400-500 nm, pode-se observar a presença de uma banda larga (Fig. 6.4), essa banda é relativa à emissão da matriz híbrida, devido à presença dos grupos epóxi.

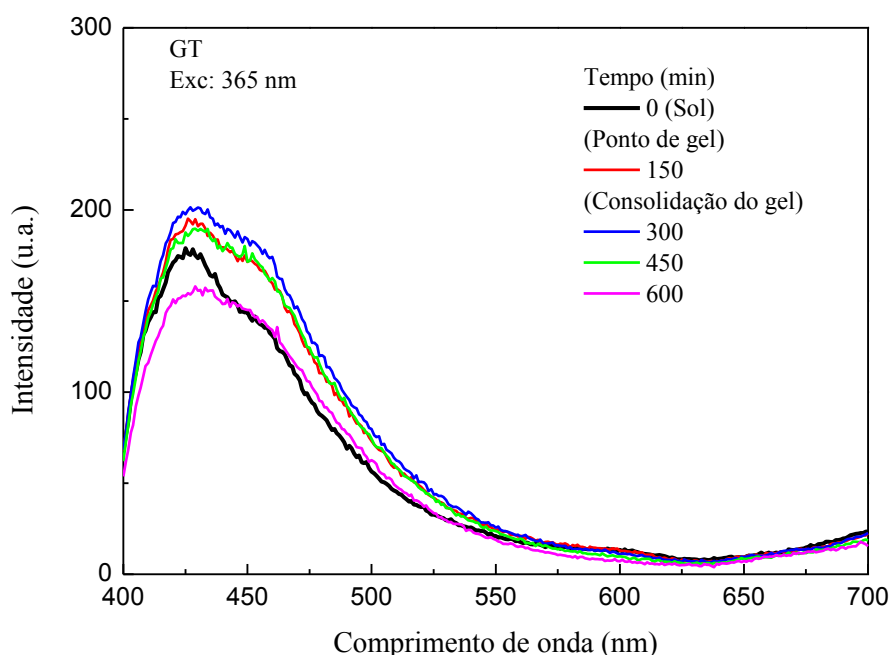


Figura 6. 4 - Mudanças nos espectros de emissão da amostra GT medido *in-situ* durante a transição sol-gel catalisada pela adição de NH_4OH .

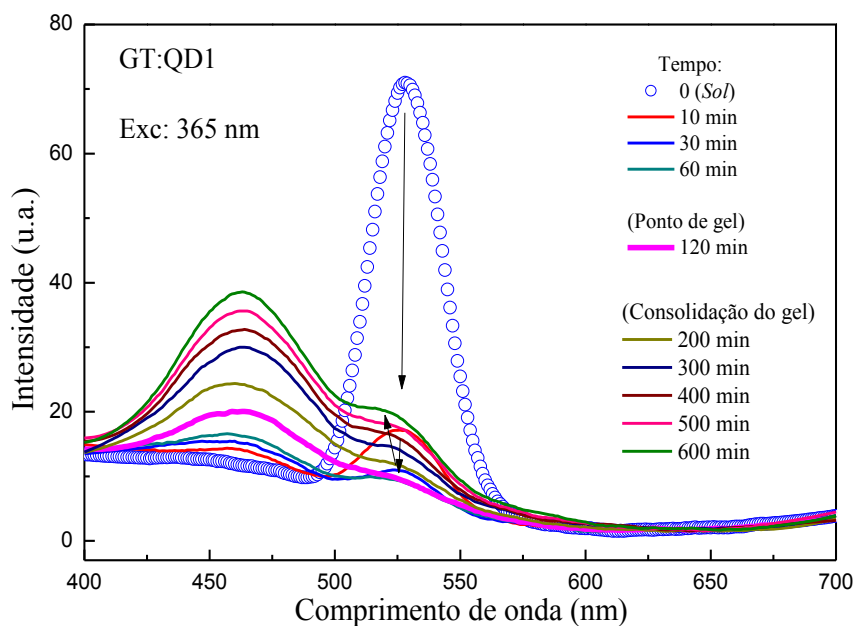


Figura 6. 5 - Mudanças nos espectros de emissão da amostra GT:QD1 medidos *in-situ* durante a transição sol-gel catalisada pela adição de NH_4OH .

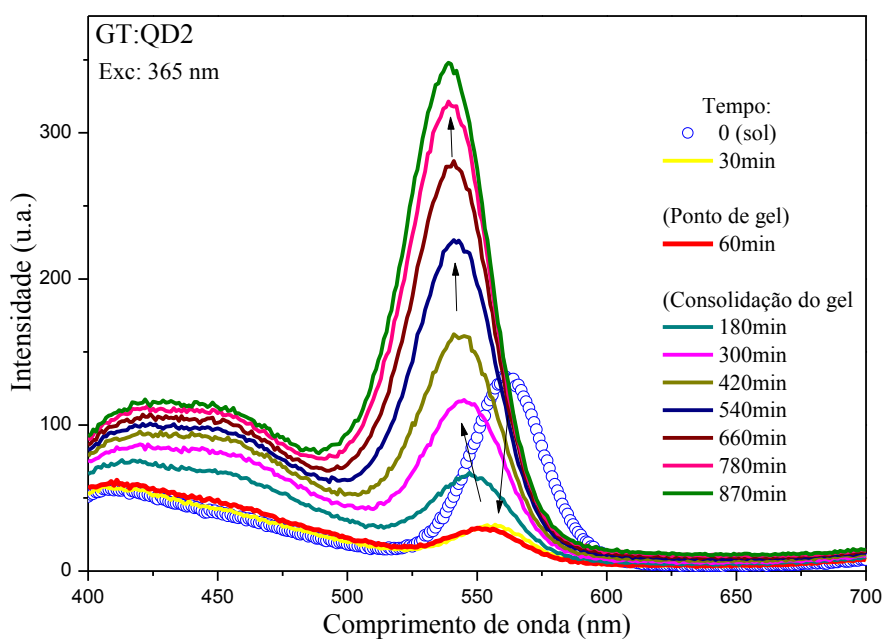


Figura 6. 6 - Mudanças nos espectros de emissão da amostra GT:QD2 medidos *in-situ* durante a transição sol-gel catalisada pela adição de NH_4OH .

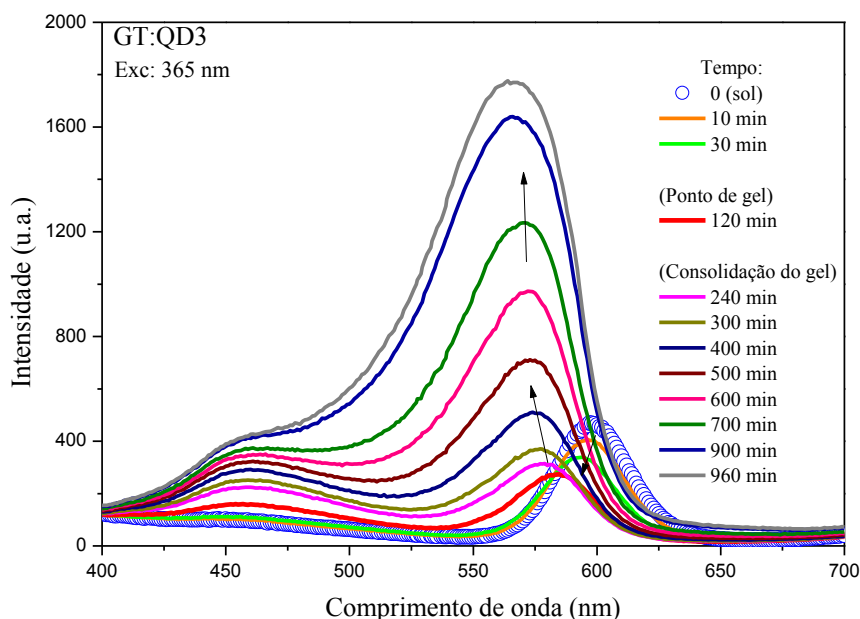


Figura 6. 7 - Mudanças nos espectros de emissão da amostra GT:QD3 medidos *in-situ* durante a transição sol-gel catalisada pela adição de NH_4OH .

O desvio para o azul observado para os nanocristais de CdSe/ZnS pode ser interpretado como resultado da oxidação dos nanocristais, causado pela redução do tamanho do núcleo [17]. Pechstedt *et al.* [60] sugerem que mesmo com uma casca de ZnS protegendo o núcleo contra oxidação ela pode ocorrer pela exposição parcial do núcleo devido à cobertura incompleta da casca. E mesmo com cascas espessas, o ZnS não é impermeável ao oxigênio, que pode entrar para o núcleo através dos contornos de grão da casca.

Uma possível explicação para redução da intensidade de emissão dos nanocristais imersos na matriz híbrida seria um ataque na superfície do nanocristal pelas moléculas de NH_4OH [61,62]. A reação entre as cargas das moléculas do hidróxido de amônio e os nanocristais solicita uma transferência de elétrons do QD para o NH_4OH que age como receptores de elétrons, levando à extinção da intensidade de fluorescência dos nanocristais. Outra explicação pode ser a presença de cargas tais como grupo silanol ($\text{Si} - \text{O}$) ou íons de amônia (NH_4^+), que ligam-se na superfície do nanocristal. Assim, a presença de uma única carga perto da superfície do nanocristal pode gerar um campo elétrico que é suficientemente grande para causar uma extinção significativa da fluorescência [63]. Já aumento da intensidade de fotoluminescência, após o ponto de gel, é atribuído ao crescimento de SiO_2 sobre sua superfície [62], sugerindo a neutralização dos defeitos dos nanocristais causados pelo ataque da amônia.

A Figura 6.8 mostra mais claramente a variação da intensidade em função do tempo. As amostras GT:QD1, GT:QD2 e GT:QD3 apresentam luminescência com picos em 530 nm, 560 nm e 600 nm (tamanho dos nanocristais $\sim 2,4$ nm, 2,9 nm e 4,4 nm respectivamente). Após o início da policondensação da matriz (gelificação), pela adição de NH_4OH , os picos deslocam para 520 nm, 552 nm e 580 nm alcançando um mínimo exatamente no ponto de gel. Durante a consolidação do gel a intensidade de emissão é acentuada, seguida por *blue shift*. A Figura 6.9 mostra área sob as curvas de luminescência em função do tempo para as amostras GT:QD1, GT:QD2 e GT:QD3. Nos primeiros 30 minutos após adicionar NH_4OH há uma diminuição da área e com a evolução temporal a área também aumenta.

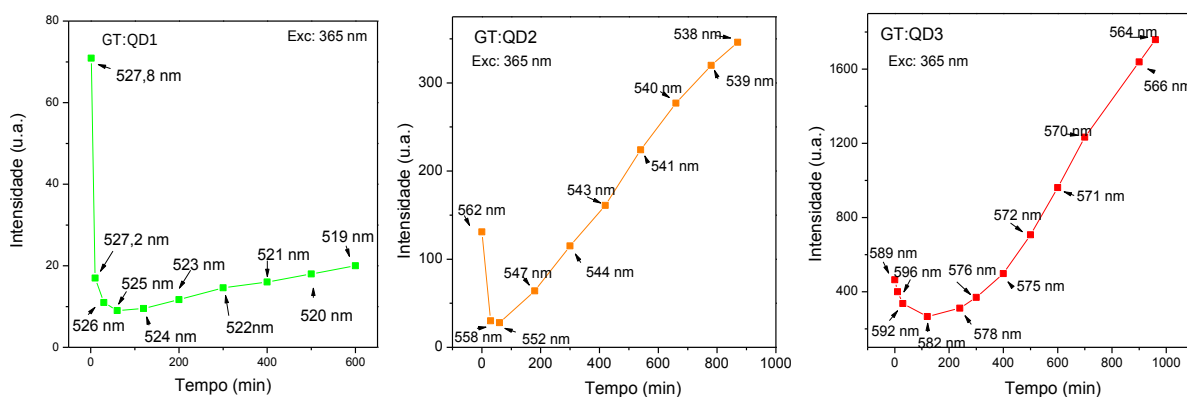


Figura 6.8 - Variação da intensidade de emissão em função do tempo para GT:QD1, GT:QD2 e GT:QD3, durante a cinética de gelificação da matriz híbrida dopada com nanocristais de CdSe/ZnS.

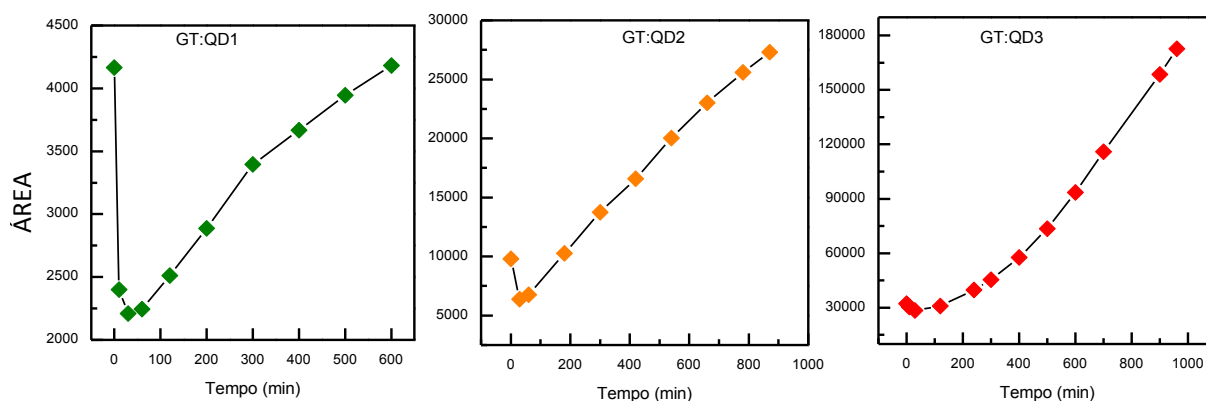


Figura 6.9 – Variação da área abaixo do espectro de luminescência em função do tempo para as amostras GT:QD1, GT:QD2 e GT:QD3, durante a cinética de gelificação.

6.3.1 Variação da intensidade de emissão em função do pH

A Figura 6.10 mostra a variação do pH para a matriz híbrida de sílica em função do tempo, sendo esta análise feita imediatamente após a adição de NH_4OH . Antes da adição de NH_4OH a matriz sol-gel apresenta um valor de pH igual a 5 e imediatamente após a adição da base o pH passa para 9. Esse valor diminui gradativamente para $\sim 7,5$ depois de 60 minutos (ponto de gel) e o valor do pH se mantém estável em $\sim 7,5$ após esse período. Essa informação é importante uma vez que os nanocristais são sensíveis ao pH mesmo quando imersos na matriz [23], e o resultado da Figura 6.10 mostra que o aumento na intensidade de luminescência observadas após período de 2 horas durante as medidas de cinética (Fig. 6.8) não são devidas a variação no pH.

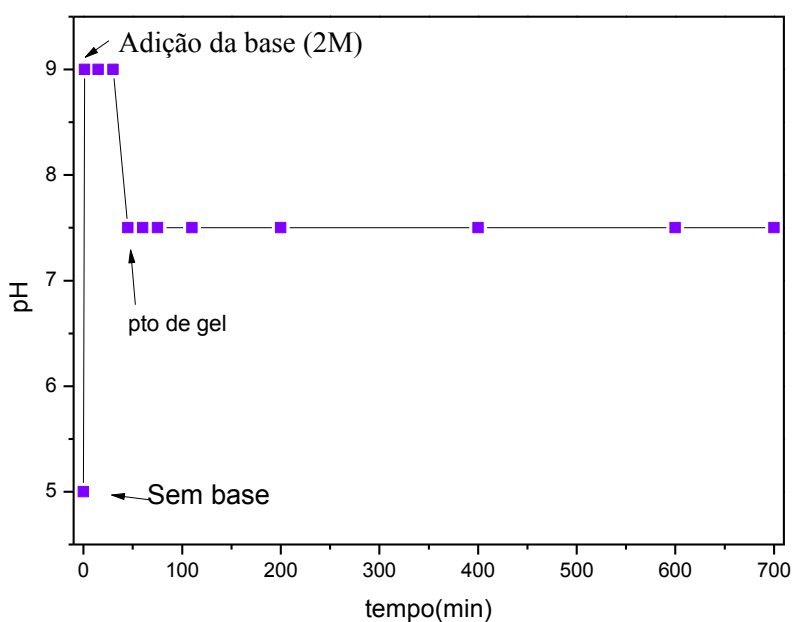


Figura 6.10 - Variação do pH durante a gelificação da matriz de GPTS-TEOS. O tempo zero refere-se a adição de NH_4OH .

Para mostrar a influência do pH sobre a intensidade de emissão os nanocristais de CdSe/ZnS imersos na matriz híbrida de GPTS/TEOS, foram realizadas medidas de fluorescência variando a molaridade (0, 0,5 M, 1M, 2M e 4M) da base NH_4OH (Fig. 6.11). Os valores de pH correspondente a cada concentração de NH_4OH estão apresentados na Tabela 6.

Os espectros foram tomados logo após a adição da base na matriz híbrida dopada com nanocristais, excitando em 365 nm. A Figura 6.11 mostra que além de uma diminuição da intensidade em função do aumento do pH, também é possível observar um pequeno deslocamento dos espectros para o azul. Esse resultado mostra que a passivação causada pela amônia sobre a superfície do nanocristal, que extingue a sua emissão, é proporcional ao aumento da concentração de amônia. Devido à esse comportamento, os nanocristais são promissores para fabricação de sensores de amônia [63].

Tabela 6 – Valor de pH correspondente as concentrações de NH_4OH estudadas.

Concentração de NH_4OH (Molar)	pH
0,5	11,7
1,0	11,92
2,0	12,26
4,0	12,81

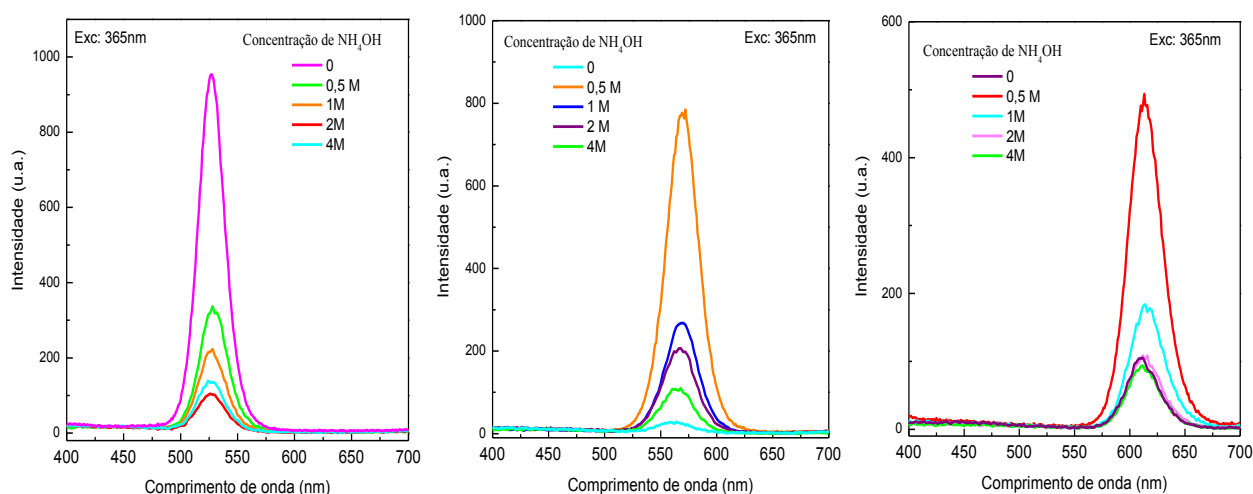


Figura 6. 11 - Espectro de emissão da matriz híbrida de GPTS-TEOS dopada com nanocristais de CdSe/ZnS GT:QD1, GT:QD2 e GT:QD3 (esquerda para direita), para diferentes molaridades da base NH_4OH .

6.4 Coordenadas colorimétricas CIE

Neste trabalho, as coordenadas de cromaticidade (CIE) foram calculadas para GT:QD1, GT:QD2 e GT:QD3, a partir dos espectros de emissão medidos *in situ* durante a gelificação da matriz. Durante a cinética de gelificação, o pico de emissão da amostra GT:QD1 estava inicialmente centrado em 530 nm, após 600 min suas coordenadas de cromaticidade mudaram de (0,21, 0,48) para (0,7, 0,22) e o pico de emissão deslocou para 516 nm; as coordenadas de GT:QD2 variaram de (0,31, 0,37) para (0,23, 0,42) durante os 870 min de análise; as coordenadas de GT:QD3 que apresentava inicialmente pico de emissão em 600 nm após 960 min o pico deslocou para 564 nm e teve suas coordenadas de cromaticidade variando de (0,45, 0,32) para (0,36, 0,47). Esses deslocamentos de coordenadas de cromaticidade representam a mudança da coloração das amostras durante a gelificação (Fig. 6.12).

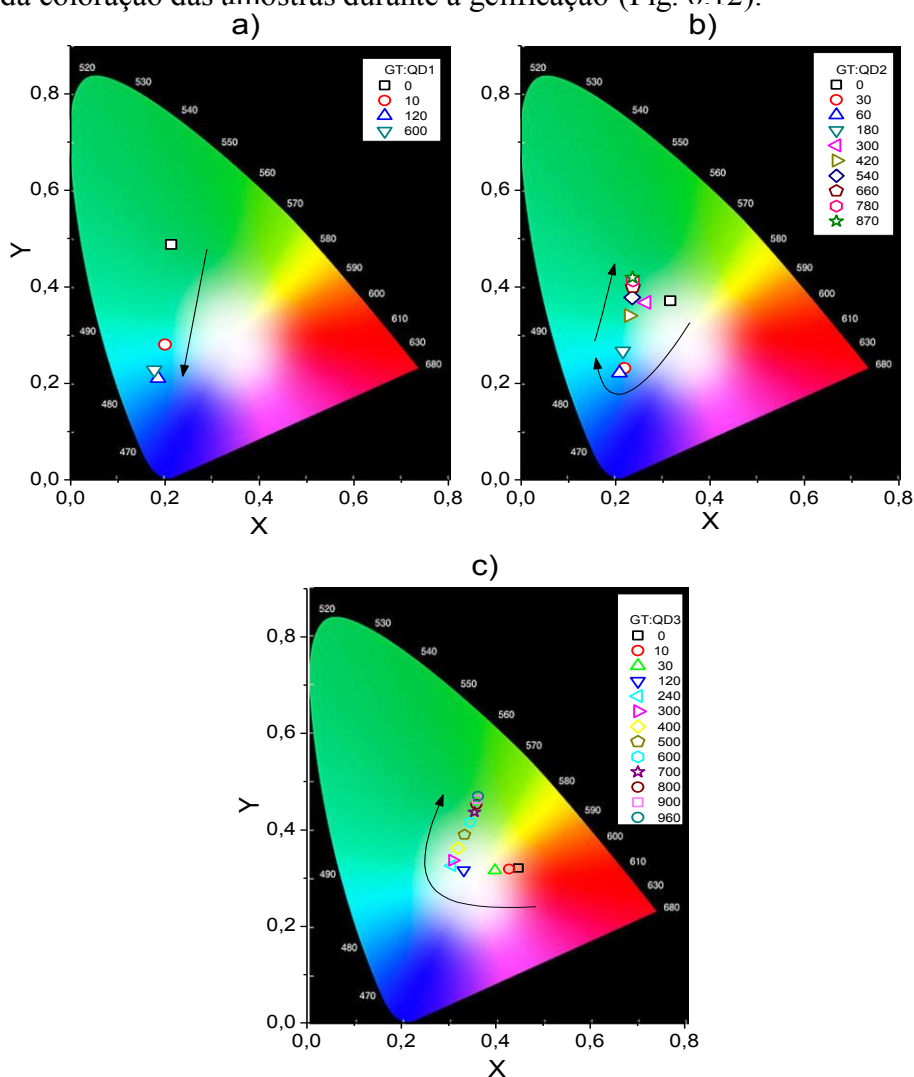


Figura 6. 12 - Coordenadas de cromaticidade CIE para GT:QD1 (a), GT:QD2 (b) e GT:QD3 (c) durante a cinética de gelificação.

6.5 Técnica de Lente Térmica

Para realizar as medidas de lente térmica, as amostras foram preparadas como está descrito no capítulo 4. Somente houve variação na concentração de nanocristais na matriz híbrida (Tabela 7).

Também foi preparada outra amostra, dopando 9 mL do sol da matriz de sílica com 0,04 mL de tinta nanquim, amostra GT:Nanquim, para comparação dos valores obtidos na matriz híbrida dopada com nanocristais.

Tabela 7 - Informações sobre as amostras de GPTS/TEOS dopado com nanocristais de CdSe/ZnS utilizadas na medidas de lente térmica

Amostra	Concentração (mg/mL)
GT:Nanquim	--
GT:QD1	0,28
GT:QD2	0,28
GT:QD3	0,09

6.5.1 Espectros de absorção UV/VIS e emissão

A Figura 6.13 mostra o espectro de absorção do sol de sílica/orgânico pura, amostra GT (a), do sol de sílica/orgânico dopada com tinta nanquim, amostra GT:Nanquim (b) que apresenta uma banda em ~ 586 nm, e das amostras GT:QD1 (c), GT:QD2 (d) e GT:QD3 (e).

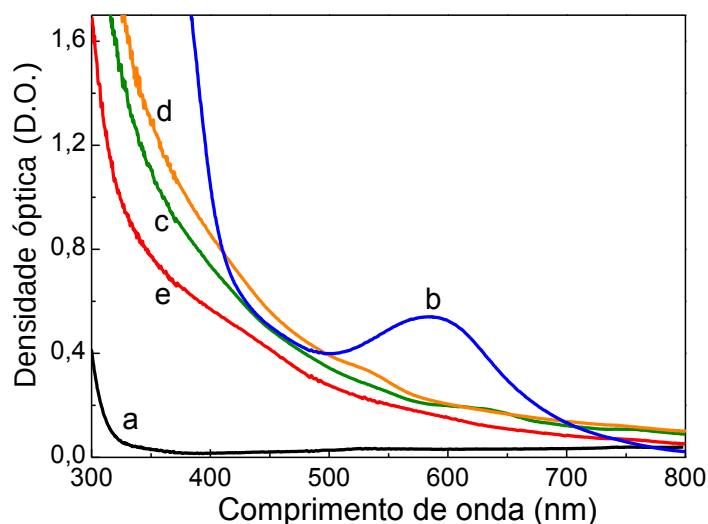


Figura 6. 13 – Espectro de absorção para GT (a), GT:Naquim (b), e para GT:QD1 (c), GT:QD2 (d) e GT:QD3 (e).

Para comparação, a Figura 6.14 mostra os espectros de luminescência para os nanocristais com diferentes tamanhos na matriz de sílica/orgânico e para a matriz dopada com tinta nanquim, que não apresenta banda de emissão na região do visível com intensidade significativa, quando comparada ao sol dopado com nanocristais. Os comprimentos de onda médio de emissão $\langle \lambda_{em} \rangle$ para as amostras estão apresentados na Tabela 8.

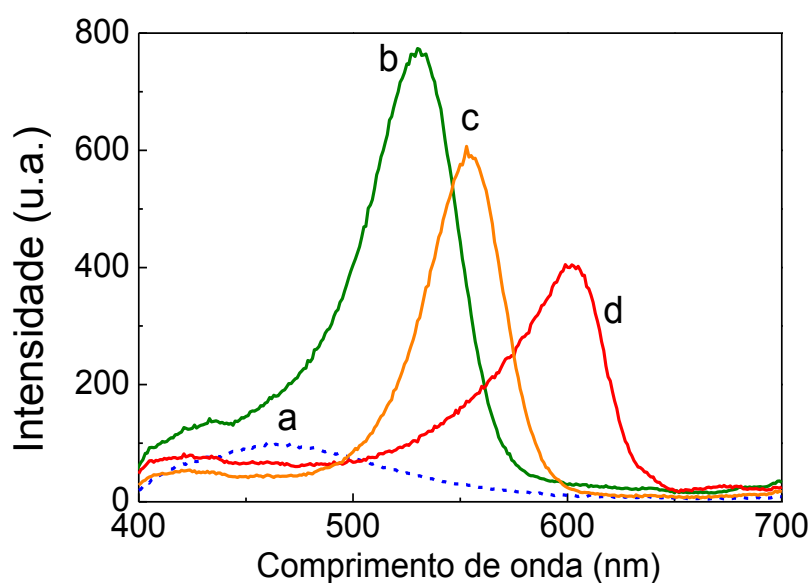


Figura 6. 14 – Espectros de luminescência das amostras: GT:Nanquim (a), GT:QD1 (b), GT:QD2 (c) e GT:QD3 (d), excitados em 320 nm.

6.5.2 Medidas de Lente Térmica

As Figuras 6.15, 6.16, 6.17 e 6.18 mostram o sinal transiente de LT para as amostras GT:Nanquim, GT:QD1, GT:QD2 e GT:QD3 e ajustando os resultados com a Equação 5.10, os parâmetros θ e τ_c foram determinados. A difusividade, D , foi determinada para as amostras usando a Equação 5.13. O valor D obtido para cada amostra está apresentado na Tabela 8. O valor D obtido é o valor médio de 6 conjuntos de medidas independentes. A difusividade térmica não depende do tamanho do nanocristal. O valor médio da difusividade térmica para a amostra GT:Nanquim (Fig. 6.15) é $D = (1,01 \pm 0,07) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. O valor D obtido está de acordo com os resultados obtidos para a matriz de sílica/orgânico dopada com os nanocristais, e provavelmente o valor D é característico da matriz utilizada.

Tabela 8 – Comprimento de onda médio $\langle \lambda_{em} \rangle$ e difusividade térmica D das amostras GT:QD1, GT:QD2 e GT:QD3.

Amostra	$\langle \lambda_{em} \rangle$ (nm)	D ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)
GT:QD ₁	(504 ± 6)	(0,94 ± 0,03)
GT:QD ₂	(537 ± 6)	(0,96 ± 0,06)
GT:QD ₃	(590 ± 30)	(0,97 ± 0,09)

O comportamento das curvas transientes para GT:Nanquim ou para os nanocristais na matriz de sílica/orgânico indicam de dn/dT é negativo, ou seja, a amostra se comporta como uma lente divergente. Os gráficos inseridos nas Figs. 6.15, 6.16, 6.17 e 6.18 mostram o comportamento linear da amplitude do sinal de transiente θ em função de P_e (Fig. 6.19).

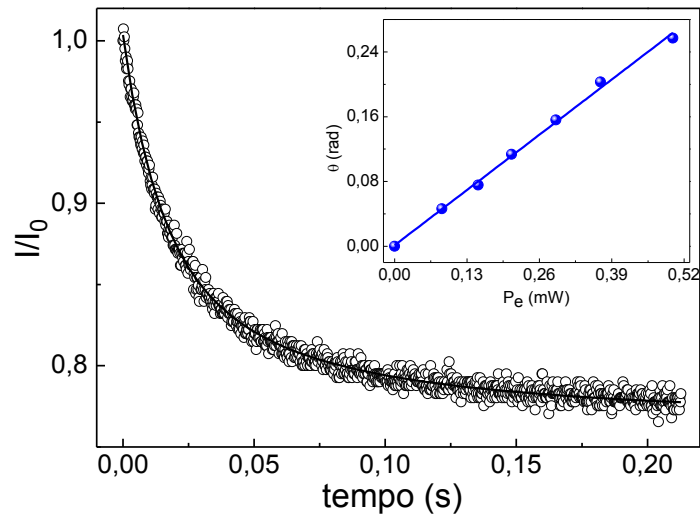


Figura 6. 15 – Sinal transiente de lente térmica para amostra GT:Nanquim ($\lambda_e = 514,5$ nm, $P_e = 0,5$ mW). Os valores obtidos do ajuste da curva são $\theta = (0,2571 \pm 0,0004)$ rad e $\tau_c = (1,460 \pm 0,006)$ ms.

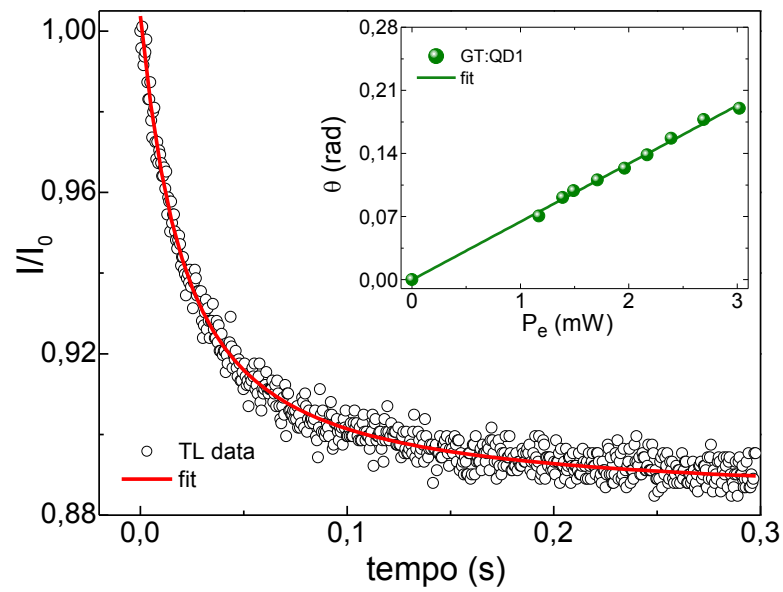


Figura 6. 16 – Sinal transiente para GT:QD1 ($\lambda_e = 514,5$ nm, $P_e = 1,96$ mW). Os valores obtidos do ajuste da curva foram $\theta = (0,1235 \pm 0,0004)$ rad e $\tau_c = (1,59 \pm 0,01)$ ms. O gráfico inserido mostra θ versus P_e para GT:QD1.

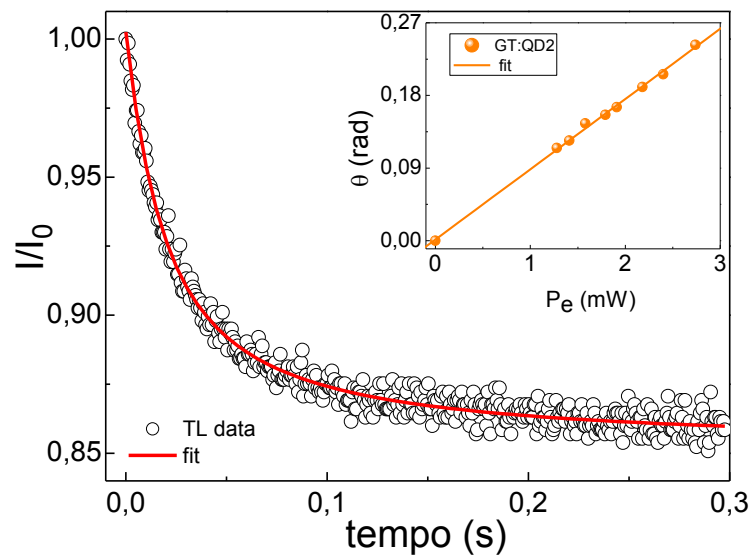


Figura 6. 17 - Sinal transiente para GT:QD2 ($\lambda_e = 514,5$ nm, $P_e = 1,8$ mW). Os valores obtidos do ajuste da curva foram $\theta = (0,1559 \pm 0,0005)$ rad e $\tau_c = (1,58 \pm 0,01)$ ms. O gráfico inserido mostra θ versus P_e para GT:QD2.

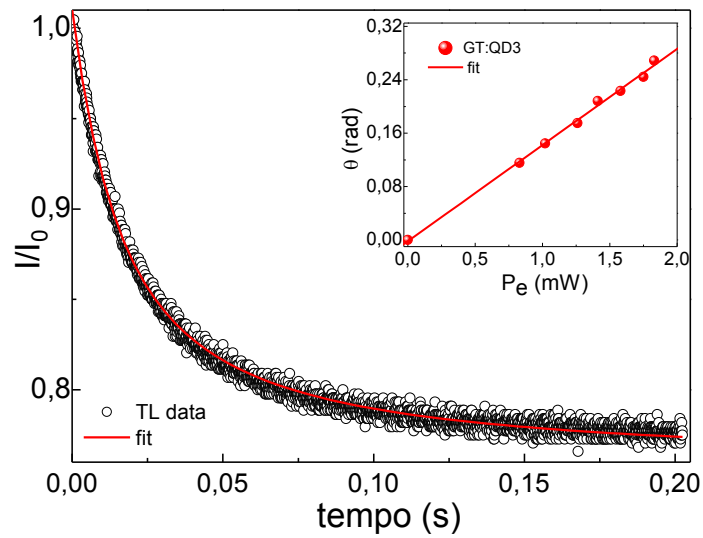


Figura 6. 18 - Sinal transiente para GT:QD3 ($\lambda_e = 514,5$ nm, $P_e = 1,83$ mW). Os valores obtidos do ajuste da curva foram $\theta = (0,26865 \pm 0,0005)$ rad e $\tau_c = (1,440 \pm 0,008)$ ms. O gráfico inserido mostra θ versus P_e para GT:QD3.

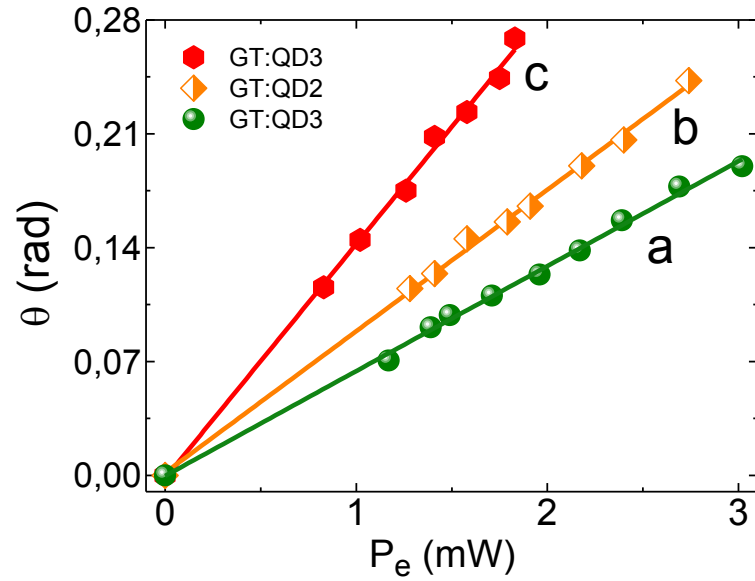


Figura 6. 19 - Gráfico de θ versus P_e para os nanocristais de CdSe/ZnS imersos na matriz de sílica/orgânico para (a) QD1, (b) QD2 and (c) QD3.

Os parâmetros térmicos da tinta naquim ou dos nanocristais na matriz de sílica/orgânico, $\Theta = \theta_i / P_{abs}$, foram determinados a partir do sinal transiente das medidas de lente térmica (em que θ_i é a amplitude do sinal de LT para os nanocristais ($i=cs$) ou para a tinta nanquim ($i=ink$) imersos na matriz de sílica/orgânico). Para determinar o valor de φ , foi considerado que para a amostra GT:Nanquim toda energia absorvida foi convertida em calor, isto é, $\varphi_{ink} = 1$ ($\eta_{ink} = 0$). Normalizando Θ por Θ_{ink} , obtêm-se (Eq.6.2):

$$\varphi = \frac{\Theta}{\Theta_{ink}} = 1 - \eta \left(\frac{\lambda_e}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right) \quad (6.2)$$

Aplicando a equação acima e usando os valores de $\langle \lambda_{em} \rangle$ e $\lambda_e = 514,5$ nm, foi possível calcular os valores de φ and η para os nanocristais imersos na matriz de sílica/orgânico. Os valores de φ e η obtidos pela técnica de lente térmica estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores de Θ , φ e η obtidos para os nanocristais de CdSe/ZnS imersos na matriz de sílica/orgânico e para a matriz de sílica/orgânico dopada com tinta nanquim.

Amostra	Θ (W ⁻¹)	φ	η
GT:QD ₁	(230 ± 90)	0,096	0,89
GT:QD ₂	(470 ± 100)	0,20	0,84
GT:QD ₃	(900 ± 200)	0,38	0,7
GT:Nanquim	(2400 ± 100)	1	--

Os valores de η são maiores na matriz híbrida do que para os nanocristais em tolueno [64] e dependem do tamanho do nanocristal. Para comparação, os valores de η para nanocristais de CdSe/ZnS suspensos em tolueno e solução aquosa são apresentados na Figura 6.20. O melhor resultado de η foi obtido para o menor nanocristal analisado (~2,4 nm). A dependência da eficiência quântica radiativa sobre o tamanho do nanocristal foi atribuída ao efeito de confinamento quântico (ECQ) [20, 65,66].

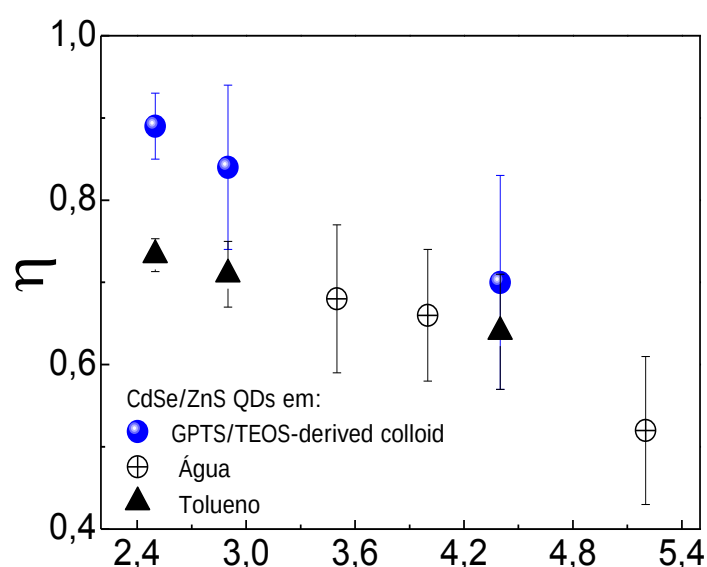


Figura 6. 20 – Eficiência quântica radiativa (η) em função dos nanocristais de CdSe/ZnS na matriz de sílica/orgânica (círculo fechado), tolueno (triângulo) e solução aquosa (diamante aberto).

Wu *et al.* [67] observaram um aumento do valor de η em 20 % para nanocristais de CdSe/ZnS encapsulados por cascas de sílica, sugerindo que o recobrimento de com a sílica aumenta a fluorescência dos nanocristais. Wang *et al.* [68] melhoraram em 35 % o valor de η de nanocristais de CdSe/Cd_xZn_{1-x}S após serem imersos em SiO₂. Os efeitos luminescentes de nanocristais cobertos por sílica também foram apresentados por Qian *et al.* [62], que reportaram um aumento em η de 10–20 % para 80 % após nanocristais de CdSe serem recobertos por sílica.

7 CONCLUSÕES

- Foi possível dopar a matriz híbrida de sílica com QD1, QD2 e QD3 e fazer medidas de absorção UV/VIS, emissão e LT *in situ* durante a cinética gelificação.
- Os picos de absorção, que estão associados aos nanocristais, tornam-se menos pronunciados durante a gelificação podendo indicar que as partículas estão se aglomerando na matriz de sílica/orgânica.
- O deslocamento da intensidade de emissão para o azul observado para os nanocristais durante a gelificação pode ser interpretado como resultado da oxidação dos nanocristais.
- Uma possível explicação para redução da intensidade de emissão dos nanocristais imersos na matriz híbrida seria uma ataque na superfície do nanocristal pelas moléculas de NH_4OH .
- O aumento da intensidade de fotoluminescência, após o ponto de gel, foi atribuído ao crescimento de SiO_2 sobre sua superfície, sugerindo a neutralização dos defeitos dos nanocristais causados pelo ataque do NH_4OH .
- A diminuição da intensidade de emissão está relacionada com a variação do pH da amostra, mas o aumento intensidade não está relacionado ao pH, porque este valor permanece constante.
- Os valores de ϕ e η são dependentes do tamanho dos nanocristais de CdSe/ZnS e a sílica/orgânico como matriz apresenta melhores valores de η quando comparado com os nanocristais suspensos em tolueno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] CARLOS, L. D.; FERREIRA, R. A. S.; BERMUDEZ, V. Z.; RIBEIRO S. J. L. Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic–Inorganic Hybrids: A Bet on the Future. **Advanced Materials**, v. 21, p. 509–534, 2009.
- [2] MARINO, I.G.; BERSANI, D.; LOTTICI, P.P. Photo-induced birefringence in DR1-doped Sol-Gel Silica and Ormosils thin films. **Optical Materials**, v. 15, p. 175-180, 2000.
- [3] RASCHELLA, R.; MARINO, I. G.; LOTTICI, P. P.; BERSANI, D.; LORENI, A; MONTENERO, A. Photorefractive gratings in DR1-doped hybrid Sol-Gel films. **Optical Materials**, v. 25, p. 419-423, 2004.
- [4] RIEHL, D.; CHAPUT, F.; LÉVY, Y.; BOILOT, J. P.; KAJZAR, F.; CHOLLET, P. A. Second-Order optical nonlinearities of azo chromophores covalent attached to a Sol-Gel matrix. **Chemical Physics Letters**, v. 245, p. 36-40, 1995.
- [5] MUTO, S.; KUBO, T.; KUROKAWA, Y.; SUZUKI, K. Third-order nonlinear optical properties of Dispersed Red 1 and Au nonometer-size particle-doped alumina films prepared by the sol-gel method. **Thin Solids Films**, v. 322, p. 233-237, 1998.
- [6] BRUCHEZ Jr, M.; MORONNE, M.; GIN, P ; *et al.* Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. **Science**, v.281, p. 2013-2016, 1998.
- [7] YONG, K.; QIAN, J.; ROY, I.; *et al.* Quantum Rod Bioconjugates as Targeted Probes for Confocal and Two-Photon Fluorescence Imaging of Cancer Cells. **Nano Letters**, v.7, p. 761-765, 2007.
- [8] ALIVISATOS, A. P.; GU, W.; LARABELL, C. Quantum Dots as Cellular Probes. **Annual Review of Biomedical Engineering**, v.7, p. 55-76, 2005.
- [9] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. San Diego: Academic Press Inc, 1990.
- [10] AVNIR, D.; LEVY, D.; REISFELD, R. The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped Rhodamine 6G. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, p. 5956-5959, 1984.

-
- [11] KAUFMAN, V. R.; LEVY, D.; AVNIR, D. A photophysical study of the sol-gel transition in silica structural dynamics and oscillations, room-temperature, phosphorescence and photochromic gel glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 82, p. 103-109, 1986.
- [12] KICKELBICK, G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 83-114, 2003.
- [13] JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais Híbridos orgânico-inorgânico: Preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, p. 281-288, 2005.
- [14] HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. **Química Nova**, v. 18, p. 171-180, 1995.
- [15] WOJTACH, K.; LACZKA, M.; CHOLEWA-KOWALSKA, K.; OLEJNICZAK, Z.; SOKOŁOWSKA J. Characteristics of colored inorganic–organic hybrid materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, p. 2099–2103, 2007.
- [16] SCHIMIDT, H.; JONSKER, G.; GOEDICKE, S.; MENNING, M. The Sol-Gel Process as a Basic Technology for Nanoparticles-Dispersed Inorganic-Organic Composites. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 19, p. 39-51, 2000.
- [17] CARRIÓN, C. C.; CÁRDENAS, S.; SIMONET, B. M.; VALCÁRCEL, M. Quantum dots luminescence enhancement due to illumination with UV/Vis light. **Chemical Communications**, p. 5214-5226, 2009.
- [18] EVIDENT TECHNOLOGIES Inc., **Nanomaterials Catalog**, v.7, 2005.
- [19] DUONG, H. D.; RHEE, J. I. Use of CdSe/ZnS luminescent quantum dots incorporated within sol–gel matrix for urea detection. *Analytica Chimica Acta*, v. 626, p. 53-61, 2008.

-
- [20] GERDOVA, I.; HACHÉ, A. Third-order non-linear spectroscopy of CdSe and CdSe/ZnS core shell quantum dots. **Optics Communications**, v. 246, p. 205-212, 2006.
- [21] BHATTACHARJEE, B.; HSU, C. H.; LU, C. H.; CHANG, W. H. Colloidal CdSe–ZnS core-shell nanoparticles: Dependence of physical properties on initial Cd to Se concentration. **Physica E**, v. 33, p. 388-393, 2006.
- [22] HUANG, C. P.; LI, Y. K.; CHEN, T. M. A highly sensitive system for urea detection by using CdSe/ZnS core-shell quantum dots. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 22, p.1835-1838, 2007.
- [23] RODRIGUEZ, E.; JIMENEZ, E.; PADILHA, L. A.; NEVES, A. A. R.; JACOB, G. J.; CÉSAR, C. L.; BARBOSA, L. C. SiO₂/PbTe quantum-dot multilayer production and characterization. **Applied Physics Letters**, v. 86, p.113117- 113117-3 (2005).
- [24] KLIMOV, V. I.; IVANOV, S. A.; NANDA, J.; ACHERMANN, M.; BEZEL, I.; McGUIRE, J. A.; PIRYATINSKI, A. Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals. **Nature**, v. 447, p. 441-446, 2007.
- [25] SOUNDERYA, N.; ZHANG, Y. Use of Core/Shell Structured Nanoparticles for Biomedical Applications. **Recent Patents on Biomedical Engineering**, v. 1, p. 34-42, 2008.
- [26] ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, p. 835-841, 2002.
- [27] AWANO, C. M. **Preparação e Caracterização de Sílicas Mesoporosas**. 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 2012.
- [28] BRINKER, C. J. Hidrolysis and Consolidation of silicates: effects on structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, p. 31-50, 1988.
- [29] BUCKLEY, A. M.; GREENBLATT, M. The Sol-Gel preparation of Silica gels. **Journal of Chemical Education**, v. 71, p. 599-602, 1994.
- [30] SCHOTTNER, G. Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 3422-3435, 2001.

-
- [31] SANCHEZ, C.; RIBOT, F.; LEBEAU, B. Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, p. 35-44, 1999.
- [32] ALVES, L. P.; PILLA, V.; MURGO, D. O. A.; MUNIN, E. Core-shell quantum dots tailor the fluorescence of dental resin composites. **Journal of Dentistry**, v. 38, p. 149–152, 2010.
- [33] MURPHY, C. J.; COFFER, J. L. Quantum Dots: A primer. **Applied Spectroscopy**, v. 56, p. 16-17, 2002.
- [34] MELLO, H. A.; BIASI, R. S. **Introdução à Física dos Semicondutores**. 1^a ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.
- [35] STREETMAN, B. G.; BANERJEE, S. **Solid State Electronic Devices**. 5^a ed. Prentice Hall, p. 524, 1999.
- [36] YANG, P.; LU, M.; XU, D.; YUAN, D.; PAN, M.; ZOU, G. The photoluminescence characteristics of ZnS nanocrystal doped with M^{3+} (M = In, Ga, Al). **Materials Research Bulletin**, v. 36, p. 1301- 1306, 2001.
- [37] GRAHN, H. T. **Introduction to Semiconductor Physics**. 1^a ed. New York: Word Scientific Publishing, 1999.
- [38] SCHATKOSKI, V. M. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Semicondutoras com Estrutura tipo “Núcleo/Casca” $Cd_xMn_{1-x}S/CdSe$ Obtidas por Rota Coloidal Aquosa**. 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- [39] JUZENAS, P.; CHEN, W.; SUN, Y.; *et al.* Quantum dots and nanoparticles for photodynamic and radiation therapies of cancer. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 60, p.1600-1614, 2008.
- [40] HINES, M. A.; GUYOT-SIONNEST, P. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-Capped CdSe nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p.468-471, 1996.

-
- [41] CUSTODIO, R.; KUBOTA, L. T.; ANDRADE, J. C. **Lei dos Processos de Absorção da Radiação**. Campinas: Chemkeys, 1999. Disponível em <<http://chemkeys.com/br/2000/03/18/lei-dos-processos-de-absorcao-da-radiacao>> Acesso em: 17 jun. 2013.
- [42] TAUC, J. Amorphous and Liquid Semiconductors. **Plenum**, p. 171, 1974.
- [43] SABARIS, T. P. P. **Estudo das propriedades ópticas e térmicas dos xerogéis de sílica dopados com rodamina B**. 2006. 80 p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. UNESP – Universidade Paulista Julio de Mesquita Filho. Rio Claro. SP. 2006.
- [44] BORTURIM, E. Luminescência. São Paulo, Disponível em <<http://nanoluminescent.blogspot.com.br/p/luminescencia.html>> Acesso em: 17 jun. 2013.
- [45] BASSI, A. B. M. S. **Conceitos Fundamentais em Espectroscopia**. Campinas: Chemkeys, 2001. Disponível em <<http://chemkeys.com/br/2001/09/18/conceitos-fundamentais-em-espectroscopia/>> Acesso em: 17 jun. 2013.
- [46] DATLA, R. U.; PARR, A. C. **Optical Radiometry**: Experimental Methods in the Physical Sciences. vol. 41.
- [47] CIE. **Commission internationale de l'Eclairage proceedings**, 1931. Cambridge: Cambridge University Press, 1932.
- [48] POYNTON, C. A. Digital Video and HDTV: Algorithms and Interfaces. 1 ed. São Francisco: Morgan Kaufmann, 2003.
- [49] PILLA, V.; LIMA, S. M.; CATUNDA, T.; MEDINA, A.; BAESSO, M. L.; JENSSEN, H. P.; CASSANHO, A. Thermal quenching of the fluorescence quantum efficiency in colquiriite crystals measured by thermal lens spectrometry. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 21, p. 1784-1791, 2004.

-
- [50] LIMA S. M.; SAMPAIO, J. A.; CATUNDA, T.; BENTO, A. C.; MIRANDA, L. C. M.; BAESSO, M. L. Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurement in optical glasses: a review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, p. 215-227, 2000.
- [51] FALCÃO, E. A.; EIRAS, J. A.; GARCIA, D.; MEDINA, A. N.; BAESSO, M. L. A utilização da técnica de lente térmica para a análise das propriedades térmicas de materiais transparentes. **Cerâmica**, v. 55, p. 337-340, 2009.
- [52] SIERRA, O. A. **Caracterização termo-óptica de polímeros em função da temperatura via espectroscopia de lente térmica e espelho térmico**. 2011. 86 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR. 2011.
- [53] PILLA, V.; MUNIN, E.; DANTAS, N. O.; SILVA, A. C. A.; ANDRADE, A. A. Photothermal Spectroscopic Characterization in CdSe/ZnS and CdSe/CdS Quantum Dots: a Review and new Applications, Quantum Dots/Book 2, Intech, ISBN 979-953-307-857-0.
- [54] PILLA, V.; MUNIN, E.; GESUALDI, M. R. R. Measurement of the thermo-optic coefficient in liquids by laser-induced conical diffraction and thermal lens techniques. **Journal of Optics A: Pure and Applied Optics**, v. 11, p. 105201-7, 2009.
- [55] BROCHARD, P.; MAZZA, V. G.; CABANEL, R. J. Thermal nonlinear refraction in dye solutions: a study of the transient regime. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 14, p. 405-414, 1997.
- [56] GEORGES, J.; PARIS, T. Influence of the Soret effect on the analytical signal in cw-laser thermal lens spectrometry of micellar solutions. **Analytica Chimica Acta**, v. 386, p. 287-296, 1999.
- [57] PILLA, V.; ALVES, L. P.; MUNIN, E.; PACHECO, M. T. T. Radiative quantum efficiency of CdSe/ZnS quantum dots suspended in different solvents. **Optics Communication**, v. 280, p. 225-229, 2007.
- [58] YU, W. W.; QU, L.; GUO, W.; PENG, X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 2854-2860, 2003.

-
- [59] JANKOWSKA, T. N. Some properties of isosbestic points. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 33, p. 2043-2050, 1971.
- [60] PECHSTEDT, K.; WHITTLE, T.; BAUMBERG, J.; MELVIN, T. Photoluminescence of Colloidal CdSe/ZnS Quantum Dots: The Critical Effect of Water Molecules. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 12069–12077, 2010.
- [61] KIM, Y. K.; CHOI, K. C.; AHN, S. H.; CHO, Y. S. A facile synthesis of SiO₂-based nanocomposites containing multiple quantum dots at high concentration for LED applications. **RSC Advances**, v. 2, p. 6411-6413, 2012.
- [62] QIAN, L.; BERA, D.; TSENG, T. K.; HOLLOWAY, P. H. High efficiency photoluminescence from silica-coated CdSe quantum dots. **Applied Physics Letters**, v. 94, p. 73112- 73112-3, 2009.
- [63] SUNG, T. W.; LO, Y. L. Ammonia vapor sensor based on CdSe/SiO₂ core-shell nanoparticles embedded in sol-gel matrix. **Sensors and Actuators B**, v. 188, p. 702– 708, 2013.
- [64] PILLA, V.; ALVES, L. P.; PACHECO, M. T. T. MUNIN, E. Radiative quantum efficiency of CdSe/ZnS core-shell colloidal solutions: Size-dependence. **Optics Communication**, v. 281, p. 5925-5928, 2008.
- [65] SEWALL, S. L.; COONEY, R. R.; ANDERSON, K. E. H.; DIAS, E. A.; KAMBHAMPATI, P. State-to-state exciton dynamics in semiconductor quantum dots. **Physical Review B**, v. 74, p. 235328-8, 2006.
- [66] NIRMAL, M.; MURRAY, C. B.; BAWENDI, M. G. Fluorescence-line narrowing in CdSe quantum dots: Surface localization of the photogenerated exciton. **Physical Review B**, v. 50, p.2293-2300, 1994.

[67] WU, C. S.; OO, M. K. K.; CUPPS, J. M.; FAN, X. Robust silica-coated quantum dot–molecular beacon for highly sensitive DNA detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, p. 3870-3875, 2011.

[68] WANG, S.; LI, C.; YANG, P.; ANDO, M.; MURASE, N. Silica encapsulation of highly luminescent hydrophobic quantum dots by two-step microemulsion method. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 395, p. 24-31, 2012.