

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Propriedades Ópticas de Nanopartículas de Halogenetos de Cobre Preparadas “*in situ*” em
Filmes Híbridos de Sílica.

Raquel Riciati do Couto Vilela

Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

Rio Claro (SP)

2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

Raquel Riciati do Couto Vilela

PROPRIEDADES ÓPTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE HALOGENETOS
DE COBRE PREPARADAS “*IN SITU*” EM FILMES HÍBRIDOS DE SÍLICA.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus
de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista
Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de
Bacharel em Física.

Rio Claro - SP

2015

535.2 Vilela, Raquel Riciati do Couto
V699p Propriedades ópticas de nanopartículas de halogenetos de
cobre preparadas "in situ" em filmes híbridos de sílica /
Raquel Riciati do Couto Vilela. - Rio Claro, 2015
35 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e
Ciências Exatas

Orientador: Dario Antonio Donatti

1. Física ótica. 2. Sol-Gel. 3. Materiais híbridos. 4.
Excitons. 5. Absorção óptica. I. Título.

RAQUEL RICIATI DO COUTO VILELA

PROPRIEDADES ÓPTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE HALOGENETOS
DE COBRE PREPARADAS “*IN SITU*” EM FILMES HÍBRIDOS DE SÍLICA.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus
de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista
Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de
Bacharel em Física.

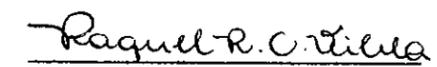
Comissão Examinadora

Prof. Dr. Dario Antonio Donatti (orientador)

Prof. Dr. Makoto Yoshida

Prof. Dr. Agnaldo Freschi

Rio Claro, 27 de Fevereiro de 2015.



Raquel Riciati do Couto Vilela



Dario Antonio Donatti

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ter sido minha maior e melhor força durante esses 4 anos de graduação. Sem Ele nada seria possível.

Aos meus pais, àqueles que eu realmente devo a realização desse sonho. Agradeço por sempre estarem presentes e por me ensinarem com tanto amor e paciência a ser quem eu sou hoje. A minha irmã Marina e meu irmão Leonardo por todo o apoio, atenção e carinho dedicados a mim durante todas as etapas da minha vida. Eu amo vocês incondicionalmente. Sou grata também a minha família mineira, que mesmo longe sempre esteve por perto.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Dario pelo auxílio fundamental no desenvolvimento deste trabalho, por dividir comigo um pouco de todo seu conhecimento nessa ciência tão nobre, Física. Por despertar em mim cada vez mais interesse pela área da pesquisa e, sobretudo, por ser um grande amigo.

A minha amiga e companheira de atividades no laboratório Beatriz, por todas as horas de trabalho, reflexão, descontração, e por me passar sempre tanta tranquilidade, mesmo quando as dificuldades do curso eram grandes. Vou me lembrar de cada momento com um sorriso no rosto, porque independente de tudo, era assim que terminavam os dias de trabalho.

Aos grandes amigos feitos no curso: Bruna, César, Torrinha e Wander, por terem dividido comigo essa jornada inesquecível. Agradeço especialmente aos meus queridos, Matheus e Júlia, pelas incansáveis noites de estudos, e todo o companheirismo vivido durante a graduação. Meu muito obrigado por estarem do meu lado com tanta disposição, e por tudo que aprendi convivendo com vocês esses anos.

Agradeço por fim, a todos do laboratório de Novos Materiais e aos professores do Departamento de Física/IGCE – Unesp Rio Claro, que de uma forma geral contribuíram para minha formação e tornaram possível este trabalho.

Raquel Riciati do Couto Vilela.

Resumo

O processo Sol-Gel é uma técnica baseada na hidrólise e policondensação de alcoóxidos metálicos e tem sido investigado como uma alternativa na preparação de materiais vítreos ou vítreo-cerâmicos, por permitir a obtenção de materiais de alta pureza a baixas temperaturas, bem como a obtenção de materiais híbridos com diferentes composições. Quando os ORMOSILs (Silicatos Organicamente Modificados) são dopados com nanopartículas, são chamados nanocompósitos, e sua funcionalidade surge quando elétrons confinados em estruturas tridimensionais de dimensão quase zero são excitados. Em princípio, tais materiais exibem nível de energia discreta, apresentando picos no espectro de absorção. Portanto, os vidros dopados com nano-cristais são importantes candidatos para a preparação de filtros ópticos com um corte abrupto, e estão sendo explorados comercialmente para colorir óculos. O presente trabalho avalia as propriedades ópticas apresentadas pelos filmes híbridos de sílica, dopados com nanopartículas de Cobre. A matriz foi preparada utilizando os alcoóxidos 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) e Tetraetilortosilicato (TEOS) dopados com Cu_2O e hidrolisados sob condição de refluxo em dois diferentes meios ácidos (HCl e HBr). Após tratamento térmico em temperaturas compreendidas entre 100 °C e 170 °C, e/ou sob ação de radiação da Luz Negra comercial, o CuCl e o CuBr presentes no filme híbrido são transformados em nanopartículas de CuCl ou CuBr. A espectroscopia de absorção UV-VIS permitiu identificar as bandas de absorção, bem como sua variação.

Palavras-Chave: Sol-Gel, materiais híbridos, nanopartículas, excitons.

Abstract

The sol-gel process is a technique based on the hydrolysis and polycondensation of metal alkoxides have been investigated as an alternative for the preparation of vitreous or glass-ceramic materials, for allowing the obtaining of high-purity materials at low temperatures, and to obtain hybrid materials with different compositions. When ORMOSILs are doped with nanoparticles, are called nanocomposites, and its functionality arises when electrons confined in scale three-dimensional structures near zero are excited. In principle, such materials exhibit discrete energy level, with peaks in the absorption spectrum. Therefore, the glasses doped semiconductor nanocrystals are important candidates for the preparation of optical filters with sharp cut-off, and are being exploited commercially for coloring glasses. This study evaluates the optical properties presented by hybrid films of silica doped with copper nanoparticles. The matrix was prepared using the alkoxides 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS) and tetraethylorthosilicate (TEOS) doped with Cu_2O and hydrolyzed under reflux conditions in two different acidic conditions (HCl and HBr). After thermal treatment at temperatures between 100 °C and 170 °C and/or under the action of commercial black light radiation, CuCl and CuBr present in the hybrid film are transformed into nanoparticles of CuCl or CuBr. The UV-VIS absorption identified the absorption bands, and its variation.

Keywords: Sol-Gel, hybrid materials, nanoparticles, excitons.

Lista de abreviaturas

Lista de abreviaturas dos compostos químicos que são mencionados nesse trabalho:

- TEOS - Tetraetilortosilicato
- GPTS - 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano
- HNO₃ - Ácido Nítrico
- HCl - Ácido Clorídrico
- HBr - Ácido Bromídrico
- TMOS - Tetrametilortosilicato
- Cu₂O - Óxido de Cobre
- CuCl - Cloreto de Cobre
- CuBr - Brometo de Cobre

Lista de Figuras

Figura 1: Tetraetilortosilicato (TEOS)	10
Figura 2: 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS).....	11
Figura 3: Esquema de preparação de alguns produtos pelo processo Sol-Gel.....	12
Figura 4: Espectro de absorção das nanopartículas de CuCl e CuBr a 4K.....	15
Figura 5: Etapas do processo dip-coating.....	20
Figura 6: Equipamento utilizado para deposição de filmes por “ <i>dip-coating</i> ”	21
Figura 7: Glove Box utilizada para a deposição das amostras.	21
Figura 8: Equipamento utilizado no tratamento térmico das amostras.	22
Figura 9: Espectro UV-VIS que apresenta pico de emissão em aproximadamente 370 nm para a lâmpada comercial utilizada.	23
Figura 10: Ilustração da lei de Beer.....	24
Figura 11: Espectrofotômetro „Varian Cary 50” utilizado para medidas de absorção.	25
Figura 12: Demonstração de um elétron após excitação eletrônica, e retorno para o estado fundamental com emissão de um fóton de luz.	26
Figura 13: Esquema simplificado do funcionamento de um fluorímetro.....	26
Figura 14: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS=1 - Cu ₂ O- HBr- Para diversos tempos de tratamento térmico e UV.....	28
Figura 15: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS=1 - Cu ₂ O- HBr- Em função da variação da temperatura.....	29
Figura 16: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS=1 - Cu ₂ O- HBr- Após retirada da camada do filme por abrasão.....	30
Figura 17: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS=1 e GPTS:TEOS=4 - Cu ₂ O- HCl- Após tratamento térmico.	31
Figura 18: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS=1 e GPTS:TEOS=4 - Cu ₂ O- HCl- Após tratamento UV.....	32

Sumário

Lista de Abreviaturas

Lista de Figuras

Resumo

Abstract

1	Introdução	9
2	Aspectos teóricos	10
2.1	O processo Sol-Gel	10
2.2	Materiais Híbridos	13
2.3	As nanopartículas	14
3	Objetivos	16
4	Materiais e metodologia de preparação das amostras	17
4.1	Materiais utilizados	17
4.2	Síntese do sol GPTS:TEOS.....	17
4.3	Síntese dos filmes contendo nanopartículas de CuCl.....	19
4.4	Síntese dos filmes contendo nanopartículas de CuBr	19
5	Técnicas de preparação e caracterização das amostras	20
5.1	Dip- coating	20
5.2	Tratamento térmico e UV	22
5.3	Espectroscopia UV-VIS	23
5.4	Medidas de luminescência.....	25
6	Resultados e Discussões	27
6.1	Análise das nanopartículas de CuBr	27
6.2	Análise das nanopartículas de CuCl	30
7	Conclusão	33
8	Referências	34

1. Introdução

A importância do processo Sol-Gel está baseada na sua ampla aplicabilidade em diversas áreas de estudo. A partir dessa técnica podem ser preparados uma série de materiais tais como fibras, filmes finos e vidros.

Num contexto histórico, esta técnica surgiu em 1846 quando Hebelman *et. al.* [1] observou na atmosfera um composto denominado Tetraetilortosilicato (TEOS). Este composto, que pode ser representado quimicamente por $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, reagia com a água presente no ambiente, processo denominado hidrólise, e se convertia lentamente em um gel vítreo.

Foi em 1939 que Geffchen *et. al.* [2] utilizou pela primeira vez o alcóxido de Silício (TEOS) para a preparação de filmes finos, processo que foi desenvolvido pela companhia alemã Scott Glass e explicado por Schroeder *et. al.* [3].

Embora seja uma técnica antiga, somente após 100 anos de sua descoberta é que de fato começou a ser utilizada para a preparação de vidros e cerâmicas.

No Brasil, o estudo do Processo Sol-Gel teve início com o Prof. Dr. Michael André Aegerter, em 1984, pela USP de São Carlos. O Grupo de Novos Materiais do Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas de Rio Claro – UNESP deu início às suas atividades na área de Sol-Gel em 1992, quando recebeu o primeiro auxílio à pesquisa para a implantação do Laboratório de Materiais [4]. Desde então o grupo de Novos Materiais tem estudado os processos de hidrólise e policondensação de géis preparados a partir do TEOS e TMOS e secos por técnica convencional (xerogéis) e secagem via extração hiper-crítica do CO_2 (aerogéis).

Esse trabalho dá continuidade aos estudos realizados pelo Laboratório de Novos Materiais, e em especial voltamos nossa atenção à preparação e caracterização de filmes finos dopados com nanopartículas dopados com halogenetos de cobre.

2. Aspectos teóricos

2.1. O processo Sol-Gel

O processo Sol-Gel [1,5,6,7] corresponde a um método de obtenção de materiais vítreos ou vítreos-cerâmicos sem a necessidade de promover a fusão dos precursores. Tal método baseia-se na preparação de uma suspensão coloidal de partículas sólidas num líquido, a qual recebe o nome de sol, seguida de sua geleificação e remoção da fase líquida. Os precursores são constituídos de um metal ligado a outros elementos ligantes, podendo eles ser orgânicos ou inorgânicos. Eles passam por duas reações químicas na preparação do sol: Hidrólise e Policondensação, tendo como catalisador da reação um ácido ou uma base. Ele tem sido amplamente utilizado na preparação de géis vítreos, filmes finos, fibras e partículas. Os alcoóxidos metálicos são os precursores mais comuns do processo Sol-Gel, pois reagem “facilmente” com a água.

Diversos tipos de alcoóxidos podem ser utilizados neste processo. Neste estudo, utilizamos o tetraetilortosilicato (TEOS) e 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) para a obtenção dos materiais a base de sílica.

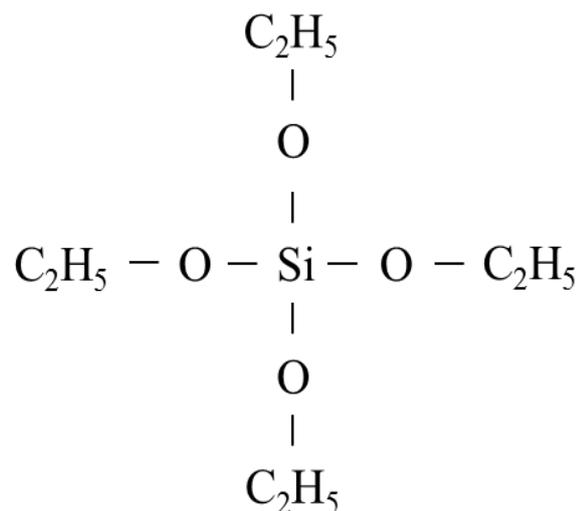


Figura 1: Tetraetilortosilicato (TEOS)

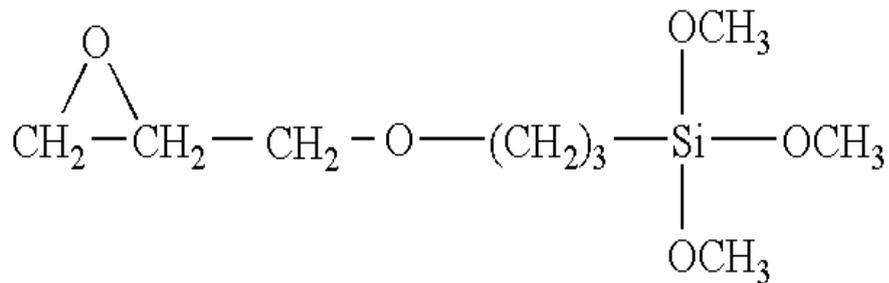


Figura 2: 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS)

Três reações são geralmente usadas para descrever o processo Sol-Gel [1,8]:

Reação de Hidrólise:



Reação de Condensação com produção de álcool:



Reação de Condensação com produção de água:



A preparação de materiais usando o processo Sol-Gel exige que as reações de hidrólise e condensação sejam feitas de forma controlada, sendo assim, os parâmetros que determinam sua evolução devem ser rigorosamente obedecidos. Estas reações dão origem a partículas sólidas de dimensões muito pequenas, aproximadamente entre 1 e 100 nm, onde a força gravitacional é desprezível e as interações dominantes são denominadas forças de Van der Waals. A forma do produto final pode ser um Filme Fino, uma Fibra, um Pó Fino Monodisperso ou ainda uma Cerâmica [1,5,6,7].

A figura 3 apresenta um esquema de preparação de alguns produtos obtidos através do processo Sol-Gel.

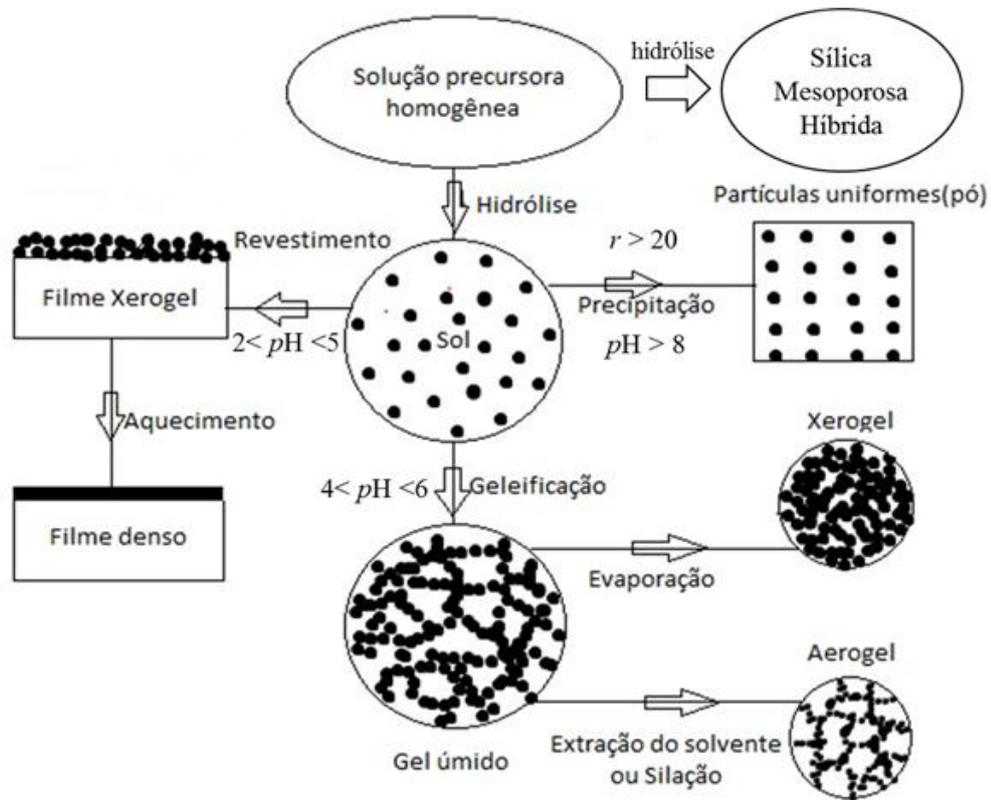


Figura 3: Esquema de preparação de alguns produtos pelo processo Sol-Gel [9].

Hoje existe uma grande variedade de precursores alcoóxidos e alcoóxidos funcionalizados, que permitem o processamento de materiais com novas composições, com multicomponentes e até Materiais Híbridos Orgânicos e Inorgânicos (OIHM) [10,11,12], com diversas aplicações na área científica e tecnológica.

O processo Sol-Gel exhibe vantagens e desvantagens quando comparado com métodos convencionais e dentre os quais podemos destacar:

- Vantagens:
 - Baixa temperatura de preparação;
 - Permite produzir produtos especiais tais como: filmes finos, partículas finas e compósitos;
 - Preparação de ORMOSILs (híbridos), etc.
- Desvantagens:
 - Alto custo da matéria prima;
 - Grande contração, ou seja, redução volumétrica na produção de vidros;
 - Manuseio de materiais nocivos à saúde.

2.2. Materiais híbridos

Materiais vítreos e cerâmicos são produtos obtidos pelo homem há milhares de anos. No entanto, apenas nas últimas décadas estes produtos vêm ganhando certa atenção, quando a pesquisa e aplicação industrial na área cresceram e geraram novas vertentes na produção de materiais. Estes materiais podem ser orgânicos, inorgânicos ou mesmo híbridos, comumente denominados OIHM (Organic-Inorganic Hybrid Materials) [13,14].

Os OIHM apresentam a flexibilidade dos polímeros e a dureza dos inorgânicos. Em geral, esses híbridos combinam as vantagens do processo Sol-Gel com características específicas dos polímeros orgânicos. A combinação atua 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.

Esses materiais podem ser divididos em duas principais classes:

- **Classe 1 (modificadores de rede):** Geralmente são moléculas ou polímeros orgânicos simplesmente embutidos na matriz inorgânica. Não existe nenhuma ligação covalente entre ambas as fases, somente forças fracas como Van der Waals, eletrostáticas ou pontes de hidrogênio;

- **Classe 2 (formadores de rede):** As partes orgânicas e inorgânicas estabelecem ligações covalentes. A esta classe correspondem os materiais híbridos que incorporam os alcoóxidos funcionalizados. Este método utiliza somente materiais amorfos onde a mistura é feita em nível molecular (fase líquida). A combinação de vários precursores na síntese de materiais híbridos é uma porta aberta na rotina de preparação e podem ser usados para preparar nanopartículas, filmes, fibras ou sólidos com diversas aplicações na tecnologia.

ORMOSILs [10,12] são os OIHM de silício, ou melhor, são Silicatos Organicamente Modificados. Aos ORMOSILs, também é possível incorporar íons metálicos, corantes orgânicos, tornando-os excelentes matrizes com propriedades ópticas lineares ou não lineares, com alta transparência, inertes, com alta resistência mecânica, hidrofóbicos ou hidrofílicos e são fáceis de preparar em forma de filmes.

Escolhemos portanto, para obtenção dos ORMOSILs, o Tetraetilortosilicato (TEOS) em diferentes razões molares com o 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS), o que nos permitiu

combinar as propriedades dos componentes orgânicos e inorgânicos em uma única matriz, conferindo-a interessantes propriedades ópticas, discutidas no presente trabalho.

2.3. As nanopartículas

O termo nanomateriais [15] é utilizado para descrever materiais com dimensões estruturais na escala de 10^{-9} m. Quando os ORMOSILs são dopados com nanopartículas, são chamados nanocompósitos. Tais materiais são promissores por apresentarem aplicações científicas e tecnológicas nas mais diversas áreas. Na óptica, a funcionalidade dos nanocompósitos surge quando existem excitações de elétrons confinados em estruturas tridimensionais de dimensão quase zero. Em princípio esses materiais exibem nível de energia discreta, apresentando bandas de absorção acentuada e bastante estreitas. Tal comportamento torna-os atraente para óptica não-linear e aplicações eletro-ópticas.

O método convencional para a síntese desses materiais é o processo de fusão. A alta temperatura de fusão restringe as aplicações potenciais em um estreito domínio, não permitindo que os filmes possam ser sintetizados. O processo Sol-Gel tem sido utilizado para a síntese de nanopartículas abaixo da temperatura de fusão, bem como no revestimento de grandes áreas.

Atualmente, filtros comerciais mostram uma absorção bastante larga, portanto, os vidros dopados com nano-cristais são importantes candidatos para a preparação de filtros ópticos com um corte abrupto. A figura 4 mostra o espectro de absorção das nanopartículas de CuCl e CuBr à temperatura do Hélio líquido. Cardona sugeriu que o topo da banda de valência desses halogenetos é triplamente degenerado e podem ser divididas em um duplete e um singleto. O duplete dá o pico $Z_{1,2}$ e o singleto corresponde ao pico Z_3 [15].

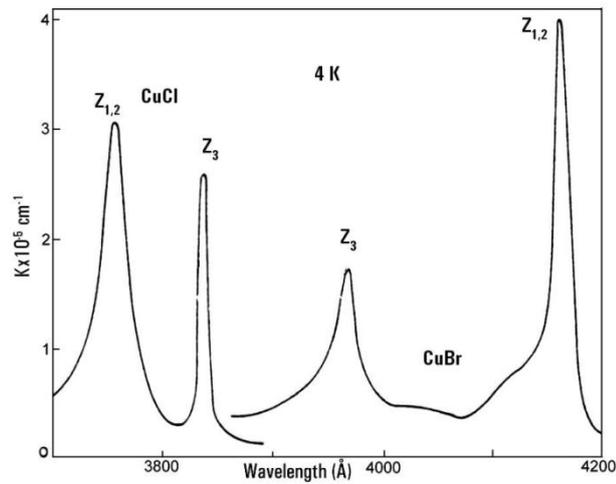


Figura 4: Espectro de absorção das nanopartículas de CuCl e CuBr a 4K [16].

Podemos observar que os picos de absorção dos excitons $Z_{1,2}$ e Z_3 das nanopartículas de CuBr e CuCl situam-se muito próximo do limite de UV-VIS. Este fato poderia permitir a preparação de um filtro com corte abrupto. Tal realização teria uma aplicação tecnológica bastante significativa. Portanto, nanocompósitos contendo halogenetos de cobre foram sintetizados e caracterizados nos capítulos seguintes.

3. Objetivos

Este trabalho dedicou-se a preparar e caracterizar as propriedades ópticas apresentadas pelos filmes híbridos de sílica dopados com halogenetos de Cobre. O sistema GPTS:TEOS mostrou ser um excelente hospedeiro, pois filmes preparados a partir dessa matriz mostraram-se aderentes, com boa qualidade óptica e mecânica. Optamos então por utilizar a matriz GPTS:TEOS e realizar as deposições dos filmes em atmosfera controlada. Após a preparação das amostras, estudamos o comportamento das bandas de absorção quando as amostras eram tratadas em diferentes temperaturas e/ou iluminadas com luz negra comercial. Tal procedimento teve como objetivo estudar a presença e a evolução das bandas de absorção referentes aos pontos quânticos criados em nossas amostras.

4. Materiais e metodologia de preparação das amostras

4.1. Materiais utilizados

Os materiais utilizados para a preparação e dopagem das amostras são:

- TEOS (Tetraethylortosilicate);
- GPTS (3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane);
- Água Deionizada;
- Etanol (99,8%);
- Acetonitrila
- Ácido Nítrico (Concentrado 70%);
- Ácido Clorídrico (Concentrado 37%);
- Ácido Bromídrico (Concentrado 48%);
- Óxido de Cobre (Cu_2O)

4.2. Síntese do sol GPTS:TEOS

As soluções matrizes foram preparadas via hidrólise dos alcoóxidos TEOS (Tetraetilortosilicato) em diferentes razões molares com o 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano, em condição ácida e em refluxo. A solução de GPTS:TEOS 1:1 foi preparada com 75 mL de Etanol, 62,5 mL de GPTS e 62,5 mL de TEOS sob agitação mecânica por 0,5h a 80 °C. Em seguida adicionamos 17,5 mL de HNO_3 (0,1M). Para promover a hidrólise, esta mistura permanece sob as mesmas condições de refluxo a 80 °C por 24h. Finalmente, adicionamos 50 mL de Etanol a fim de diminuir a viscosidade da solução final. A síntese de GPTS:TEOS para razões molares diferentes foram feitas de forma similar.

Segue o diagrama do procedimento adotado:

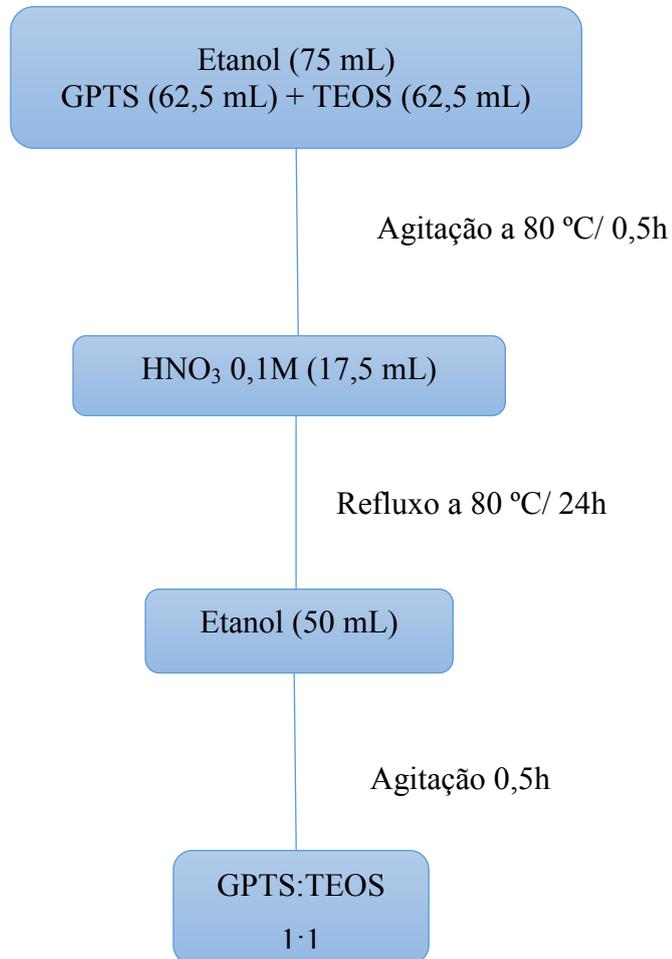


Tabela 1: Materiais envolvidos na preparação de GPTS:TEOS e suas quantidades.

Razão molar	GPTS	TEOS	Etanol	HNO₃
4:1	100 mL	25 mL	75 mL	17,5 mL
2:1	83 mL	42 mL	75 mL	17,5 mL
1:1	62,5 mL	62,5 mL	75 mL	17,5 mL
1:2	42 mL	83 mL	75 mL	17,5 mL
1:4	25 mL	100 mL	75 mL	17,5 mL

4.3. Síntese dos filmes contendo nanopartículas de CuCl

As nanopartículas de CuCl foram sintetizadas a partir da preparação de uma suspensão de 0,6g Cu₂O em 7,5 mL de Acetonitrila. Em seguida, adiciona-se a suspensão 17,5 mL da solução de GPTS:TEOS hidrolisada acrescida de 7,5 mL de Etanol. Finalmente, 3,0 mL de HCl (37%) são adicionados gota a gota. A solução é mantida em agitação mecânica por 48 horas, para garantir que o Cu₂O seja inteiramente solubilizado.

4.4. Síntese dos filmes contendo nanopartículas de CuBr

As nanopartículas de CuBr foram sintetizadas de forma similar. No entanto, a suspensão foi preparada com 0,3g Cu₂O em 7,5 mL de Acetonitrila. Em seguida, adiciona-se a suspensão 17,5 mL da solução de GPTS:TEOS hidrolisada juntamente com 7,5 mL de Etanol. Finalmente 3,2 mL de HBr (40%) são adicionados gota a gota. A solução é mantida em agitação mecânica por 48 horas, para que o Cu₂O seja solubilizado. A utilização do solvente Acetonitrila deve-se ao fato do íon Cu⁺ ser mais estável em Acetonitrila quando comparado ao íon Cu²⁺ [15].

5. Técnicas de preparação e caracterização das amostras

5.1. Dip- coating

As amostras são feitas na forma de filmes finos através da deposição de uma solução em um substrato, utilizando a técnica conhecida como Dip-Coating (Figura 5).

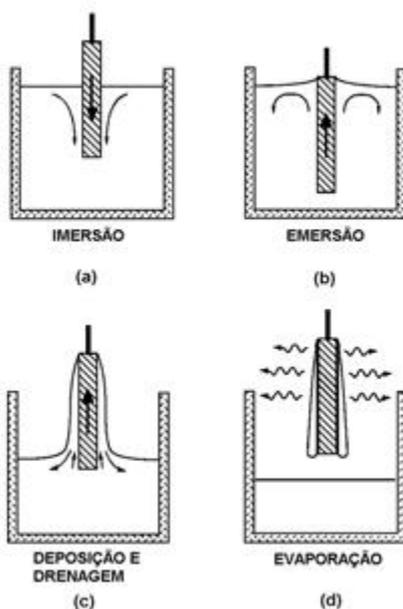


Figura 5: Etapas do processo dip-coating [17].

O método pode ser dividido em quatro etapas, sendo elas: imersão, emersão, deposição e drenagem, e finalmente evaporação. Alguns parâmetros influenciam na espessura dos filmes, tais como a velocidade de emersão do substrato, a concentração da solução, a viscosidade do meio, a densidade, a tensão superficial, a pressão de vapor e outros. Tendo em vista que a solução matriz utilizada para a obtenção dos filmes é bastante higroscópica e visando melhorar a qualidade das amostras, todos os procedimentos de deposição e pré-secagem dos filmes são realizados dentro de uma Glove Box em atmosfera de Nitrogênio 5.0 Analítico.

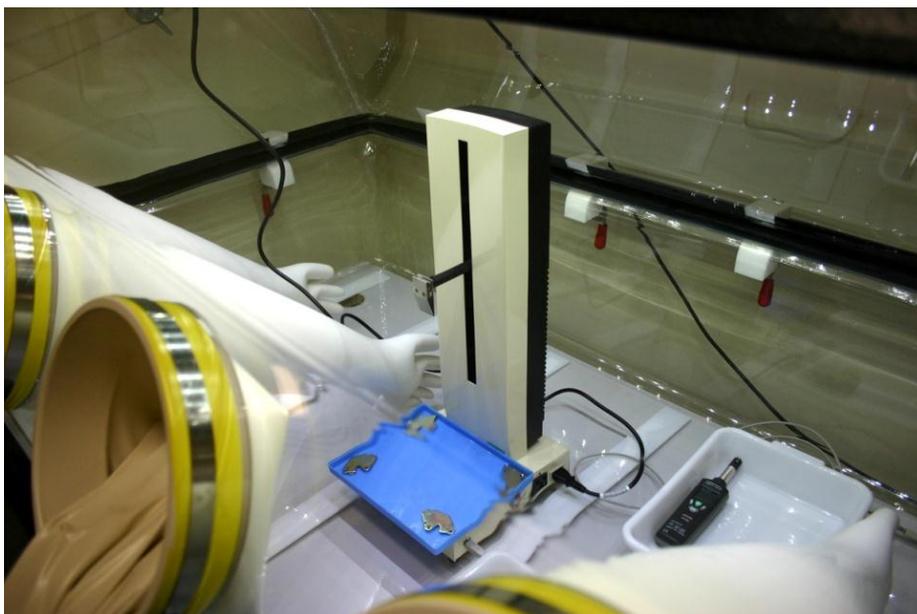


Figura 6: Equipamento utilizado para deposição de filmes por “*dip-coating*”

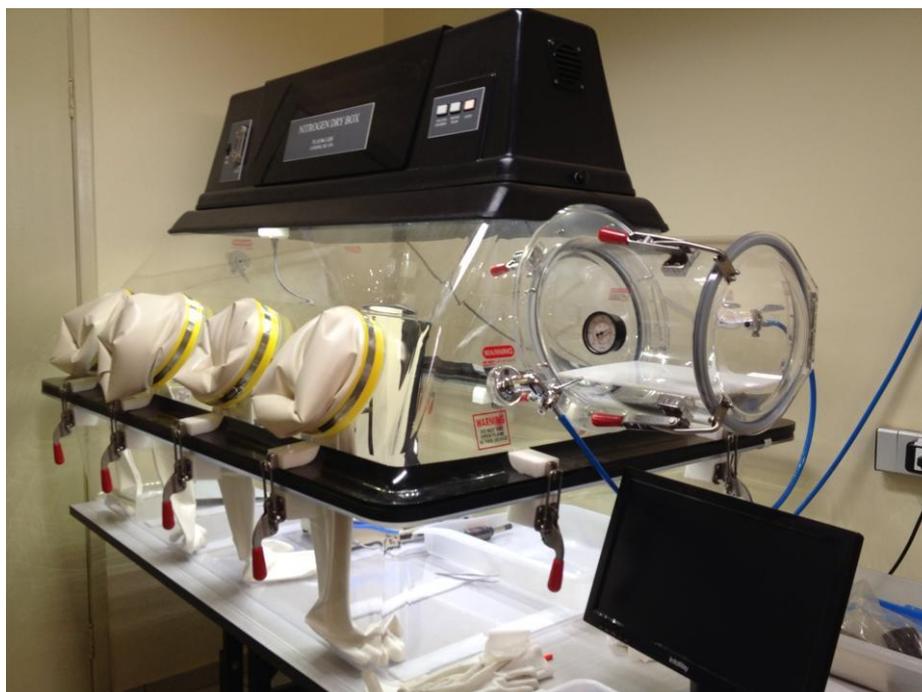


Figura 7: Glove Box utilizada para a deposição das amostras.

Após a secagem prévia, as lâminas são retiradas da Glove Box e efetivamente secas em forno convencional a temperatura próxima de 80 °C por períodos superiores a 60 minutos.

5.2. Tratamento térmico e UV

O equipamento utilizado para tratamento térmico das amostras foi especialmente construído para ser acoplado ao espectrofotômetro, permitindo que sejam realizadas medidas de absorção ou transmissão óptica em altas temperaturas e em tempo real, bem como permitir o tratamento térmico em conjunto com a ação da radiação ultravioleta.

Este equipamento é composto por um sistema resistivo tendo como sensor de temperatura, um termopar tipo J (sensibilidade: -50°C e 760°C), cujo suporte de amostra foi projetado para acolher a amostra em forma de sanduíche. Sua temperatura é controlada por um sistema P.I.D. e é capaz de realizar tratamentos térmicos em temperatura de até 400°C (figura 8).



Figura 8: Equipamento utilizado no tratamento térmico das amostras.

O tratamento ultravioleta foi realizado com o uso de lâmpada de luz negra comercial, com comprimento de onda de aproximadamente 370 nm. Foram utilizadas duas lâmpadas de 40 W cada, posicionadas em paralelo com a amostra, a uma distância de 3 cm.

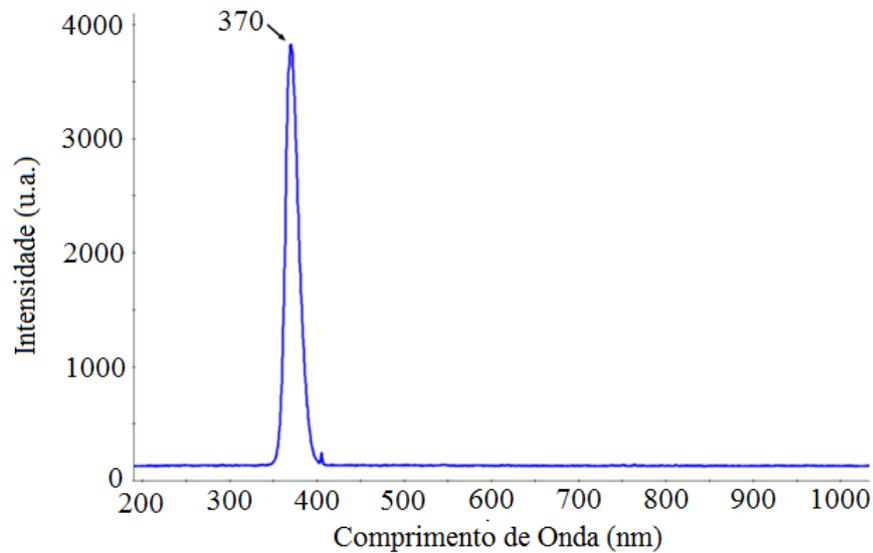


Figura 9: Espectro UV-VIS que apresenta pico de emissão em aproximadamente 370 nm para a lâmpada comercial utilizada [18].

5.3. Espectroscopia UV-VIS

A espectroscopia de absorção correlaciona à intensidade da energia absorvida em função do comprimento de onda da radiação incidente. Em 1852, August Beer [19] estudou a influência da concentração de corantes em soluções com a transmissão e absorção de luz. Esta lei ficou conhecida como lei de Beer, e pode ser definida por:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde I e I_0 são intensidade do feixe transmitido e incidente, respectivamente, α é o coeficiente de absorção e x é a espessura da amostra.

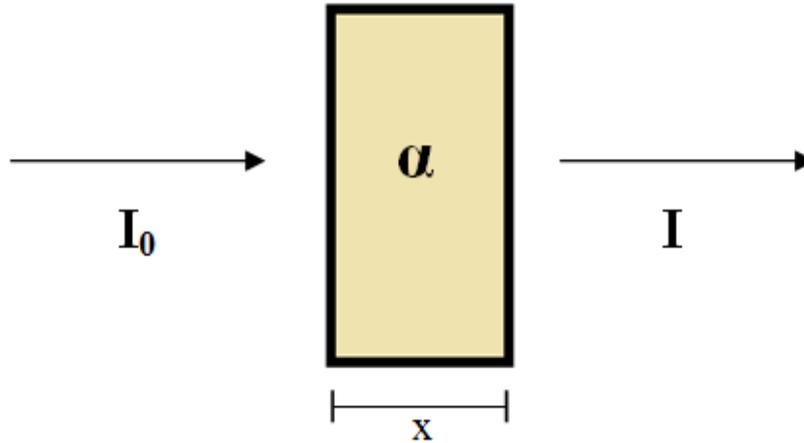


Figura 10: Ilustração da lei de Beer.

Os aparelhos comerciais de espectroscopia fazem o monitoramento da densidade óptica em função do comprimento de onda e pode ser expressa por:

$$DO = \log \frac{I_0}{I} = \log e^{\alpha x} = \frac{\alpha \cdot x}{2,30} \quad (\text{Equação 5})$$

As medidas de absorção UV-Vis foram realizadas no espectrofotômetro “Varian Cary 50”, que pode ser visto na figura 11. Este aparelho é composto por uma fonte de radiação eletromagnética, um conjunto de componentes ópticos que são responsáveis por monocromatizar a luz e levá-la até a amostra e ao detector. Todo o sistema de aquisição de dados e controle é efetuado por um computador e softwares específicos.



Figura 11: Espectrofotômetro „Varian Cary 50“ utilizado para medidas de absorção.

5.4. Medidas de luminescência

A fluorescência é um fenômeno que envolve a perda de energia de uma molécula no estado excitado por emissão de luz. Em temperatura ambiente, a maioria das moléculas está em seu nível vibracional no estado fundamental. Quando a molécula absorve um fóton de luz, um elétron é promovido do estado fundamental para um estado excitado. Como esse estado é instável, ocorre um relaxamento para o nível vibracional fundamental do estado excitado, e então, o retorno para o estado eletrônico fundamental com emissão de luz.

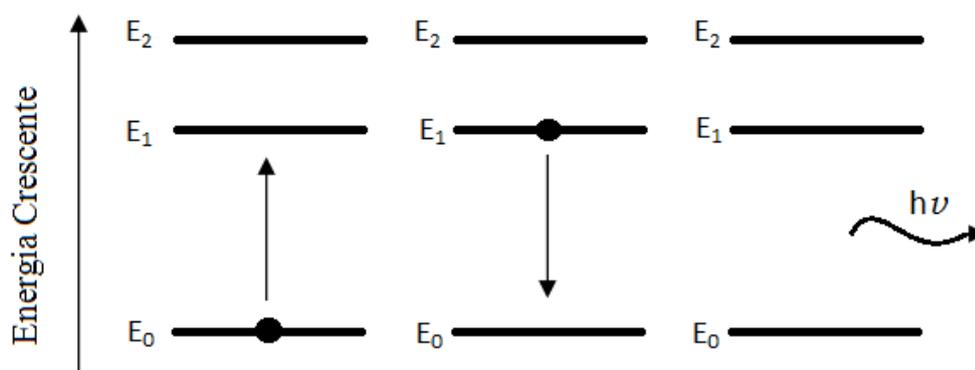


Figura 12: Demonstração de um elétron após excitação eletrônica, e retorno para o estado fundamental com emissão de um fóton de luz.

O fluorímetro é o aparelho utilizado na obtenção de informações sobre a luminescência dos materiais. Ele é basicamente composto por uma fonte eletromagnética que excita a amostra e mede sua emissão.

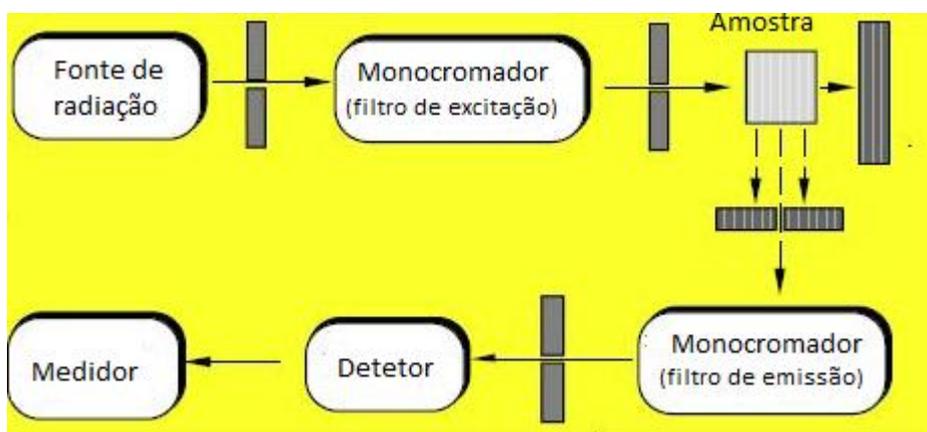


Figura 13: Esquema simplificado do funcionamento de um fluorímetro.

As medidas em nosso laboratório foram realizadas utilizando um “Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer”. Todo o sistema de aquisição de dados e controle é efetuado por um computador e softwares específicos. Esse aparelho permite que os dados de luminescência sejam recolhidos em tempo real, na ordem de 50 μ s. Para decaimentos que são ainda mais rápidos, o tempo mínimo detectado é de 1 em 1 μ s, e afim de melhorar o sinal, é feito uma média de uma série de decaimentos individuais.

6. Resultados e discussões

Os filmes de ORMOSILs (GPTS:TEOS) obtidos até o presente momento mostraram aderentes, com espessura entre 5,7 μm e 6,2 μm . A espessura foi determinada utilizando um Perfilômetro “DekTak 150” do Grupo de Fotônica, IFSC-USP. O espectro de absorção obtido após a preparação das amostras pode ser visto nas figuras 14 a 18. A princípio, foi feita a medida do espectro de absorção das amostras. Em seguida, adotamos esta banda como a Linha de Base na ausência de tratamento térmico e/ou expostas a radiação de Luz Negra comercial. No intervalo compreendido entre 300 nm e 600 nm não foi observado nenhuma banda de absorção característica, mas um aumento contínuo da absorção abaixo de 350 nm.

6.1. Análise das nanopartículas de CuBr

As figuras 14 e 15 apresentam a banda de absorção das nanopartículas de CuBr e suas variações para as amostras preparadas a partir da matriz GPTS:TEOS com razão molar igual a 1, para diversos tempos de tratamento térmico juntamente com a ação de radiação da Luz Negra e também sua evolução em função da temperatura. Nesta análise foram observadas estreitas linhas de absorção nas regiões de 418 nm e 399 nm, correspondentes a excitação dos excitons $Z_{1,2}$ e Z_3 das nanopartículas de CuBr.

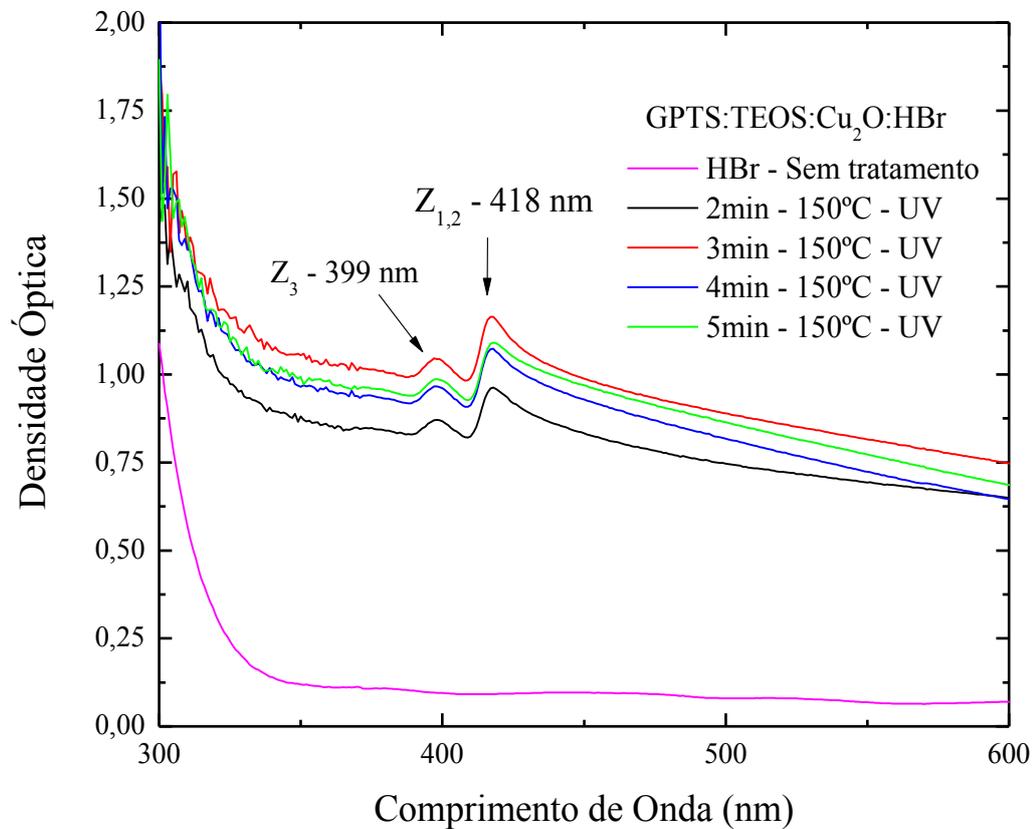


Figura 14: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS=1 - Cu₂O- HBr- Para diversos tempos de tratamento térmico e UV.

Tratamentos térmicos realizados em temperaturas superiores a 150 °C provocaram a redução dos picos de excitons observados, bem como o comprometimento da qualidade dos filmes. A figura 15 apresenta o espectro de absorção comparando os picos de excitons após tratamento térmico com temperatura variando entre 100 °C e 170 °C.

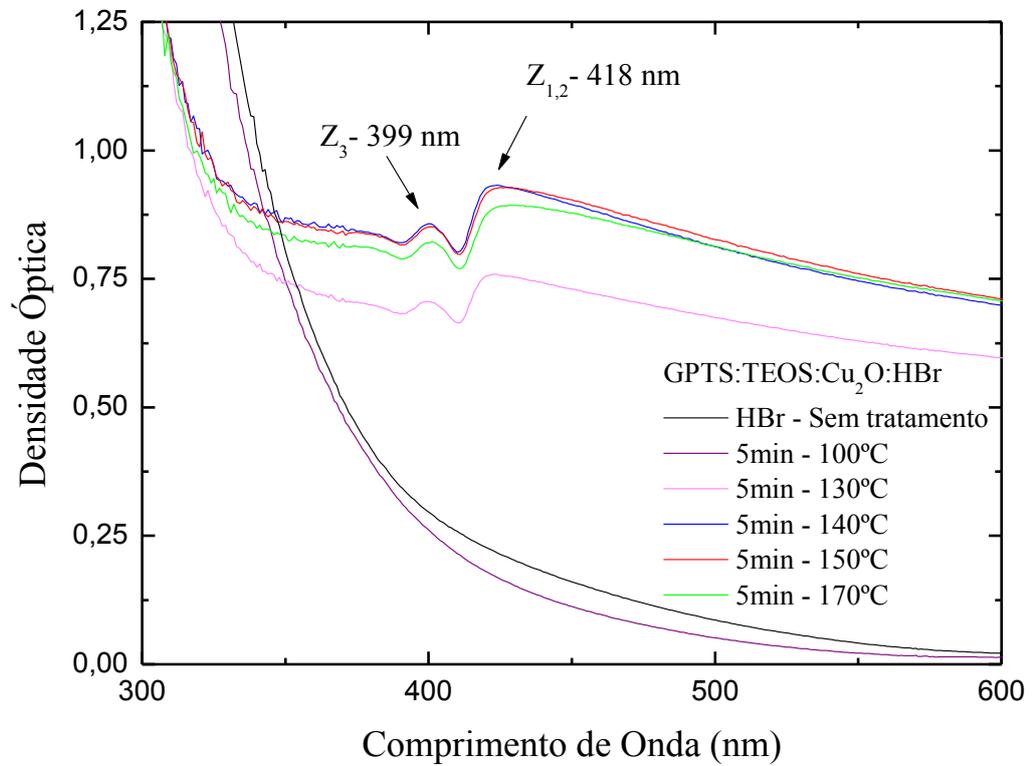


Figura 15: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS=1 - Cu₂O- HBr- Em função da variação da temperatura.

Observamos para o CuBr que, após a retirada da camada de filme por abrasão, os picos de excitons ainda se fazem presentes, com menor intensidade, porém mais definidos. Esse comportamento comprova que há uma difusão das nanopartículas para as lâminas de vidro.

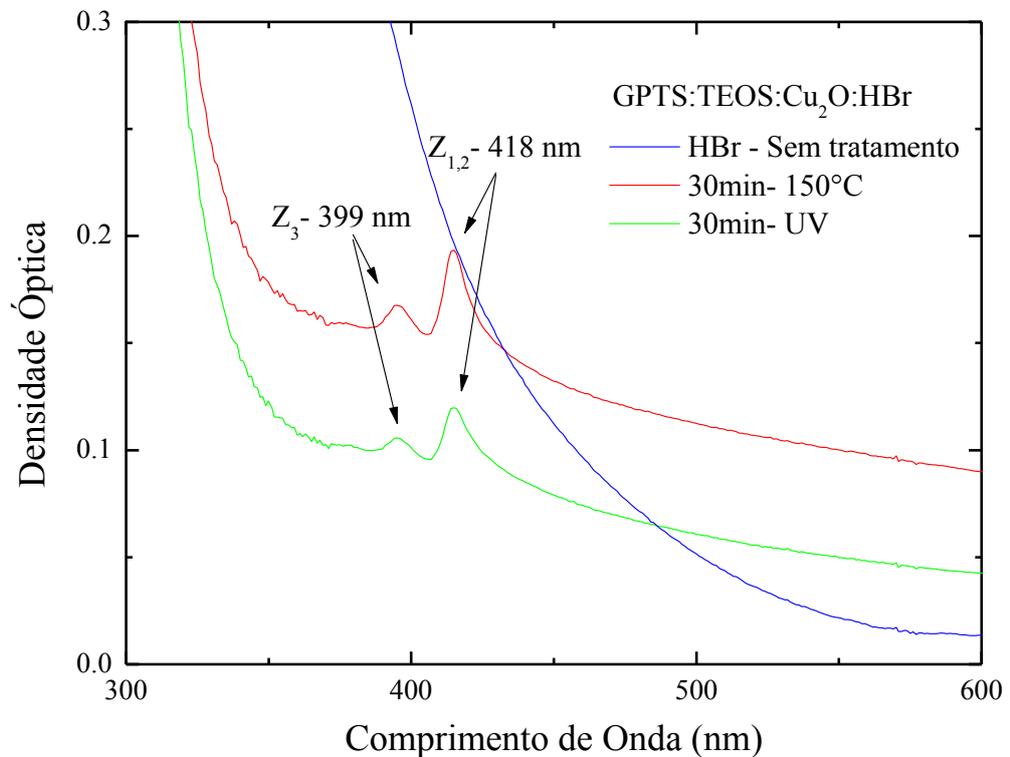


Figura 16: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS=1 - Cu₂O- HBr- Após retirada da camada do filme por abrasão.

6.2. Análise das nanopartículas de CuCl

A presença das nanopartículas de CuCl, (figuras 17 e 18) foi observada após as amostras serem tratadas em forno convencional a temperatura 170 ° C durante 1 hora. A figura 17 apresenta os espectros de absorção mostrando uma sobreposição das linhas de absorção nas regiões de 380 e 376 nm, correspondentes as excitações dos excitons Z₃ e Z_{1,2} para as amostras preparadas com relação molar GPTS:TEOS=1. Amostras preparadas com relação molar de GPTS:TEOS=4 apresentaram uma maior sobreposição das bandas sendo somente visível a banda Z₃, centrada em 376 nm. Amostras tratadas com luz negra comercial apresentaram somente uma banda de absorção centrada em 384 nm (GPTS:TEOS=1) e 394 nm (GPTS:TEOS=4).

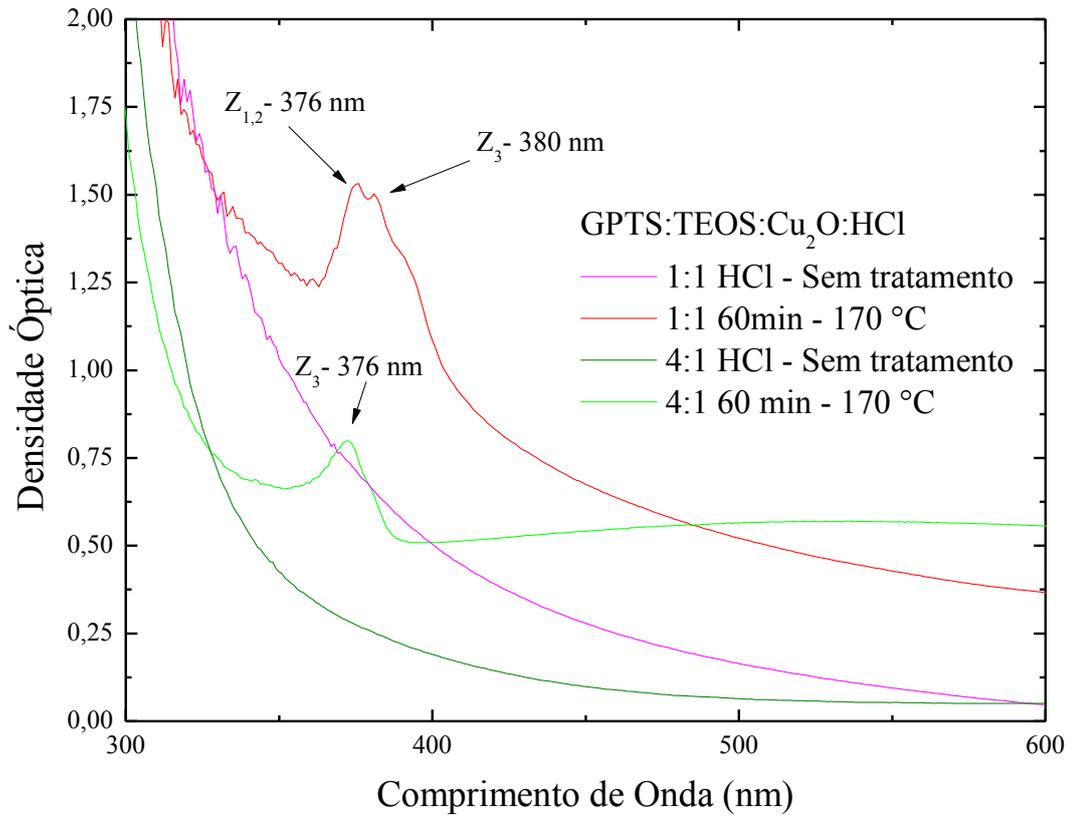


Figura 17: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS=1 e GPTS:TEOS=4 - Cu_2O - HCl- Após tratamento térmico.

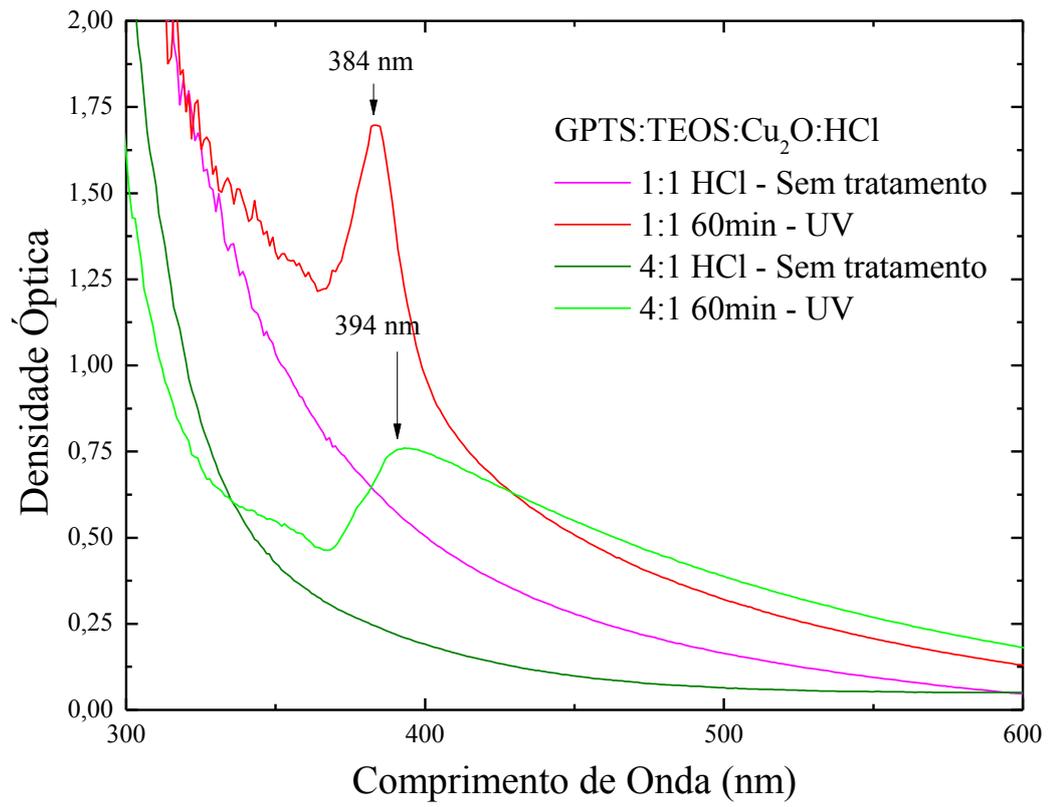


Figura 18: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS=1 e GPTS:TEOS=4 - Cu_2O - HCl- Após tratamento UV.

7. Conclusão

A técnica utilizada permitiu a preparação de filmes híbridos a partir da matriz GPTS:TEOS dopados com nanopartículas de CuCl e CuBr, aderentes com espessura de 5,7-6,2 μm . Na primeira parte deste trabalho observamos que o íon de cobre pode ser estabilizado como Cu^+ em solução ácida, na presença do solvente Acetonitrila. Estes complexos se decompõem durante o tratamento térmico e formam nanopartículas de halogeneto de cobre. A Espectroscopia UV-VIS confirmou a formação das nanopartículas de CuCl e CuBr. Observamos também que a razão molar de GPTS:TEOS presente na matriz influencia no aparecimento das mesmas, aumentando ou até mesmo anulando os efeitos observados.

O espectro de absorção obtido à temperatura ambiente mostrou picos de excitons $Z_{1,2}$ e Z_3 , confirmando a formação de nanopartículas de halogenetos de Cobre. A banda Z_3 (399 nm) dos excitons apresentados pelas nanopartículas de CuBr está localizada do lado de altas energias em relação a $Z_{1,2}$, enquanto que a banda Z_3 do CuCl está localizada do lado de baixa energia em relação a $Z_{1,2}$. Tratamentos térmicos realizados em temperatura superiores a 150 $^{\circ}\text{C}$ provocaram a redução dos picos de excitons de CuBr observados, bem como o comprometimento da qualidade óptica dos filmes. Foi observado também para o CuBr que, após a retirada da camada de filme por abrasão, os picos de excitons ainda se fazem presentes, houve uma pequena diminuição na intensidade, porém uma melhor definição dos picos. Esse comportamento comprova que há uma difusão das nanopartículas para as lâminas de vidro.

Para o CuCl, após a amostra permanecer 120 horas a temperatura ambiente, observamos um desaparecimento completo dos picos de excitons.

Foram realizadas medidas de luminescência das amostras. Uma vez que o fluorímetro detecta pontos de dados de luminescência a cada 1 μs e o tempo de vida dos elétrons excitados em nossas amostras é estimado em torno de 10^{-8} s, nenhuma luminescência foi observada após excitações nos picos $Z_{1,2}$ e Z_3 , pois o aparelho não realiza medidas nessa escala de tempo.

8. Referências

- [1] Brinker, J. C.; Scherer, W. G.; **“Sol-Gel Science - The physics and chemistry of Sol-Gel processing”**, Academic Press Elsevier, 1990;
- [2] Geffcken, W., Berger, E., **German Patent**, 736 411 (1939);
- [3] Schroeder, H., **Phys. Thin Films**, 5, 87-147 (1968);
- [4] Donatti, D. A., **“Estudo do Processo Sol-Gel para a obtenção de xerogéis e aerogéis monolíticos”**, Tese de Livre Docência, UNESP, IGCE, 2003;
- [5] Klein, L. C.; **“Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty”**, Park Ridge, Noyes Publication, 1988; 18;
- [6] Sakka, S.; **“Handbook of Sol-Gel Science and Technology- Processing Characterization and Applications”**, Kluwer Academic Publishers, vol. I, II, II, 2005;
- [7] Klein, L. C.; **“Sol-Gel optics: Processing and applications”**, Dordrecht Kluwer, 1994;
- [8] Brinker, J. C.; **“Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure”**, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 100, p. 31-50, Março 1988;
- [9] Awano, C. M., **“Preparação e caracterização de sílicas mesoporosas”**, Dissertação de Mestrado, UNESP, IGCE, 2012;
- [10] Schottner, Gerhard, **Chemicals Materials**, v. 13 (2001), págs: 3422-3435;
- [11] Schubert, U.; Hüsing, N., **Wiley-VCH**, Alemanha, 1º ed., cap. 4, 2001;
- [12] Rosa-Fox, N. de La; Piñero, M.; Esquivias, L.; **“Organic-Inorganic Hybrid Materials from Sonogels, Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials from Sonogels”** – 26 April 2002, American Scientific Publishers (2003);

- [13] Donatti, D. A.; Ruiz, A. I.; Vollet, “**A kinetic study of drying of TEOS-derived gels under nearly isothermal conditions D. R.**”, Materials Research, v. 1,43-47, 1999.
- [14] Vollet, D. R.; Donatti, D. A.; Ruiz, A. I., “**Hydrolysis Rates of TMOS Catalyzed by Oxalic Acid and Stimulated by Ultrasound**”, Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 15, 5-11, 1999.
- [15] Suyal, G.; “**Synthesis of nanocomposite glass-like films containing semiconductor nanocrystals and noble bimetallic colloids by Sol-Gel route and their characterization**” PhD Tesis - Universität des Saarlandes- Saarbrücken 2002;
- [16] Cardona, M., Physical Review, **129(1)** (1963) 69;
- [17] Mello, T. B., “**Preparação e caracterização de filmes fotossensíveis de TEOS/PMMA obtidos a partir do processo Sol-Gel**”, Dissertação de Mestrado, UNESP, IGCE, 2013;
- [18] Giorgi, R. C., “**Estudo da fotossensibilidade em materiais híbridos de sílica dopados com heteropoliânions de tungstênio**”, Dissertação de Mestrado, UNESP, IGCE, 2013;
- [19] Custodio, R.; Kubota, L. T.; Andrade, J. C.; “**Lei dos Processos de Absorção da Radiação**”, Chemkeys 1999, págs: 1-5.

: