UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de Rio Claro

Raquel Riciati do Couto Vilela

Caracterização Óptica de Nanopartículas de CuCl e CuBr Sintetizadas em Filmes ORMOSILs

Rio Claro - SP
2017

Raquel Riciati do Couto Vilela

Caracterização Óptica de Nanopartículas de CuCl e CuBr Sintetizadas em Filmes ORMOSILs

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

Orientador: Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

Rio Claro
2017

621 Vilela, Raquel Riciati do Couto
V699c Caracterização óptica de nanopartículas de CuCl e CuBr sintetizadas em filmes ORMOSILs / Raquel Riciati do Couto Vilela. - Rio Claro, 2017
63 f. : il., figs., gráfs., fots.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Dario Antonio Donatti

1. Física aplicada. 2. Nanopartículas. 3. Sol-Gel. 4. Matrizes híbridas. 5. Síntese de nanocompósitos. 6. Espectroscopia de absorção. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

Raquel Riciati do Couto Vilela

Caracterização Óptica de Nanopartículas de CuCl e CuBr Sintetizadas em Filmes ORMOSILs

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

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Dario Antonio Donatti
UNESP - Rio Claro
Orientador

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente
UNESP - Rio Claro

Prof. Dr. Ivan de Oliveira
UNICAMP - Limeira

Rio Claro, 15 de Março de 2017.

Aos meus pais,
Marta e Mauro,
dedico.

Agradecimentos

Eu poderia dizer que ninguém sabe o quanto me esforçei para chegar até aqui, mas eu estaria sendo injusta porque na verdade, muita gente sabe. Pessoas que sem o fundamental apoio e incentivo eu não teria suportado as inúmeras dificuldades que apareceram no caminho. Pessoas pelas quais eu serei eternamente grata por me ajudarem a lutar pelos meus objetivos.

Agradeço primeiramente à Deus, por ter me proporcionado todas as ocasiões que me trouxeram até aqui. Por me guiar ao longo dos anos e dar tranquilidade para seguir em frente. À Ele, hoje e sempre, por ser minha maior e melhor força.

Aos meus pais, Marta e Mauro, por tudo que tenho e sou. Agradeço por toda motivação e por me mostrarem o quão importante é estudar. E apesar de não entenderem até hoje do porquê Física (já que é curso de louco) não me negaram a realização desse sonho um minuto sequer.

À minha irmã Marina e meu irmão Leonardo pela a atenção e carinho dedicados a mim durante todas as etapas da minha vida. Agradeço também por aturarem o meu dom de falar demais, e por todas as vezes que mesmo sem disposição, paravam para me ouvir tagarelar sobre a minha rotina na faculdade, sobre as tarefas que eu já havia executado e aquelas que precisavam ser feitas ainda, sobre as possibilidades para o futuro pós-mestrado, sobre meus medos e inseguranças, sobre o desespero que batia quando datas finais e provas se aproximavam, e enfim, sobre qualquer coisa que me dava vontade de falar e vocês eram os escolhidos pra ouvir.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Dario Antonio Donatti por conduzir os primeiros passos da minha vida acadêmica, essa que eu espero continuar por muito tempo. Sou grata pelo auxílio fundamental no desenvolvimento deste trabalho, pela confiança e autonomia conferidas a mim durante o processo e por estar sempre disposto a discutir dúvidas e ideias, não exitando em dividir comigo um pouco de todo seu conhecimento nessa ciência tão nobre. Agradeço, sobretudo, por ser um grande amigo.

Especialmente agradeço ao Matheus, uma das melhores pessoas que eu poderia ter conhecido na faculdade e que hoje é mais do que um amigo. Não consigo imaginar como teria sido chegar até aqui sem o nosso companherismo e tudo o que passamos juntos ao longo desses últimos anos. Agradeço o carinho, preocupação, toda palavra de conforto, e pela ajuda fundamental nas mais diversas questões.

Agradeço aos grandes amigos feitos durante os 6 anos que estive na UNESP, aqueles que compartilharam comigo momentos de estudos e diversão. Não cabe aqui citar todos os nomes, mas o importante é que cada um saiba o papel fundamental que teve durante esta jornada, e o lugar especial que sempre vão ocupar na minha vida. Meu muito obrigado por estarem do meu lado com tanta disposição, e por tudo que aprendi convivendo com vocês esses anos.

Agradeço também 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 a realização deste trabalho.

Agradeço por fim as agências de fomento CAPES, CNPq e Fapesp pelo suporte financeiro.

"Foi o tempo que dedicastes à tua rosa que a fez tão importante."

(Antoine de Saint-Exupéry)

Resumo

A incorporação de nanopartículas em matrizes híbridas produz materiais com grande potencial para aplicações em diversas áreas de estudo. Na óptica, sua funcionalidade surge quando elétrons confinados em estruturas tridimensionais nanométricas são excitados. Em princípio, esses materiais exibem nível de energia discreto, apresentando picos estreitos no espectro de absorção. Tal comportamento torna-os atrativos para óptica não-linear e aplicações eletro-ópticas. Neste trabalho, o processo sol-gel foi utilizado para a síntese de nanocompósitos contendo CuCl ou CuBr. Cu_2O, HBr e HCl foram utilizados como precursores para os CuBr e CuCl, e a matriz Orgânica/Sílica foi preparada a partir dos alcóxidos 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) e Tetraetilortosilicato (TEOS). As amostras foram preparadas na forma de filmes finos depositados sobre lâminas de vidro, utilizando a técnica *Dip-Coating*. Após a secagem, as amostras foram tratadas num forno convencional e/ou expostas à radiação UV utilizando uma luz negra comercial. A espectroscopia de absorção UV-VIS permitiu identificar estreitas bandas de absorção, bem como sua variação. O espectro de absorção (UV-VIS) registrou à temperatura ambiente picos em 418 e 399 nm para as nanopartículas de CuBr e a 376 e 380 nm para as nanopartículas CuCl, correspondente aos excitons $Z_{1,2}$ e Z_3 respectivamente. Comportamento semelhante foi relatado na literatura.

Palavras-chave: Nanopartículas, sol-gel, ORMOSILs, excitons, CuCl, CuBr.

Abstract

The incorporation of nanoparticles in hybrid matrices has produced materials with great potential for applications in many fields of study. In optics, its functionality arises when electrons confined in nanometric three-dimensional structures are excited. At first, these materials exhibit discrete energy level, with sharp peaks in the absorption spectrum. Such behavior makes them attractive to non-linear optical and electro-optical applications. In this work, the sol-gel process was used for the synthesis of nanocomposite containing CuCl or CuBr. These complexes decompose during thermal or ultraviolet treatment, and form copper halide nanoparticles. Cu_2O, HCl and HBr were used as precursors for the CuBr and CuCl, and the organic matrix/silica was prepared from alkoxides of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS) and tetraethylorthosilicate (TEOS). The samples were made in the form of thin films deposited on glass slides using the dip-coating technique. After drying, they were treated in a conventional oven and/or exposed to UV radiation using a commercial black light. The UV-VIS absorption spectrum allowed to identify narrow absorption bands, such as its variation. The absorption spectrum (UV-Vis) recorded at room temperature showed peaks at 418 and 399 nm CuBr nanoparticles and 376 and 380 to CuCl nanoparticles corresponding to the excitons $Z_{1,2}$ and Z_3 respectively. Similar behavior has been reported in the literature.

Keywords: Nanoparticles, sol-gel, ORMOSILs, excitons, CuCl, CuBr.

Lista de Figuras

1.1 Esquema de agregação de partículas durante a transição sol-gel. Em (a) o sistema é constituído por partículas dispersas. Em (b) essas partículas se ligam até formar uma cadeia ramificada, e não decantam devido a sua densidade semelhante à dispersão (c). Em (d) a viscosidade tende ao infinito e o ponto gel é atingido. A partir daí, as regiões estruturadas crescem até a rede ocupar todo o volume (e-f). Adaptado da referência [16]. 18
1.2 Esquema de preparação dos principais produtos obtidos pelo processo sol-gel. A solução precursora pode seguir rotinas diferentes e dar origem a produtos como filmes finos, fibras, pós finos monodispersos, ou ainda vidros e vitro-cerâmicas. . 19
1.3 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, $C_9H_{20}O_5Si$ (GPTS). 24
1.4 Tetraetilortosilicato, $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS). 25
1.5 Estrutura cristalina blenda de Zinco assumida pelos halogenetos de cobre. Os átomos vermelhos representam o Cu, enquanto os brancos representam o Cl ou Br. Adaptado das referências [38, 39]. 27
1.6 Espectro de absorção das nanopartículas de CuCl e CuBr obtidos a 88 K. Para o CuBr a banda Z_3 está localizada do lado de altas energias em relação a $Z_{1,2}$, enquanto para o CuCl a banda Z_3 está localizada do lado de baixas energias em relação a $Z_{1,2}$. Adaptado da referência [40]. 28

3.1 Etapas do procedimento de síntese do sol GPTS:TEOS. 33
3.2 Equipamento utilizado para a deposição dos filmes. 34
3.3 Estágios de preparação dos filmes através da técnica *dip-coating*. A imersão (a) e emersão (b) ocorrem sucessivamente, enquanto que a deposição e drenagem (c) e evaporação do solvente (d) ocorrem simultaneamente. 35
3.4 Glove Box utilizada para a deposição das amostras. A atmosfera foi de Nitrogênio 5.0 Analítico, onde a umidade relativa do ar atingiu valores inferiores a 7%. . . . 36
3.5 Equipamento utilizado no tratamento térmico das amostras. O suporte de amostra (centro do aparelho) foi projetado para acolher a amostra em forma de sanduíche. 37
3.6 Espectro UV-VIS que apresenta pico de emissão em aproximadamente 370 nm para a lâmpada comercial utilizada [43]. 37

4.1 Diagrama representativo da luz absorvida por uma amostra em função da distância percorrida pela luz em seu interior (caminho óptico). 42
4.2 Espectrofotômetro "Varian Cary 50" utilizado para medidas de absorção óptica. 43

5.1 Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HBr - Para diferentes tempos de tratamento térmico. 45
5.2 Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HBr - Corrigido - Quando submetida ao tratamento térmico sob temperatura de 70 ºC e 100 ºC. . 46
5.3 Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HBr - Em função da variação do tempo de exposição à radiação ultravioleta. 47
5.4 Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HBr - Corrigido - 15 e 80 minutos exposto à radiação ultravioleta. 48
5.5 Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HBr - Com duas camadas do filme absorvedor, em função da variação do tempo de exposição à radiação ultravioleta. 49
5.6 Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HBr - Corrigido - Com duas camadas do filme absorvedor, 15 e 30 minutos exposto à radiação ultravioleta. 49
5.7 Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HCl - Quando submetida ao tratamento térmico sob temperatura de 170 ºC. 50
5.8 Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HCl - Corrigido - Quando submetida ao tratamento térmico sob temperatura de 170 ºC. 51
5.9 Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HCl - Em função da variação do tempo de exposição à radiação ultravioleta. 52
5.10 Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HCl - Corrigido - 15 e 60 minutos exposto à radiação ultravioleta. 52
5.11 Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HCl - Com duas camadas do filme absorvedor, em função da variação do tempo de exposição à radiação ultravioleta. 53
5.12 Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HCl - Corrigido - Com duas camadas do filme absorvedor, 15, 40 e 60 minutos exposto à radiação ultravioleta. 54

6.1 Espectro de absorção para nanopartículas de CuBr, sob tratamento UV-IR (1200 W - 150 ºC) medido à temperatura ambiente. Adaptado da referência [40]. . . 55
6.2 Espectro de absorção para nanopartículas de CuCl, sob tratamento UV-IR (1200 W - 150 ºC) medido à temperatura ambiente. Adaptado da referência [40]. . . . 56

Sumário

Introdução **14**

1 Revisão Bibliográfica **16**
1.1 O Processo Sol-Gel . . . 16
1.1.1 Resenha histórica . . . 16
1.1.2 Fundamentos do processo Sol-Gel . . . 17
1.1.3 Processo Sol-Gel dos alcóxidos de Silício . . . 20
1.1.4 Vantagens e desvantagens do processo Sol-Gel . . . 22
1.2 Materiais híbridos Orgânicos - Inorgânicos (OIHM) . . . 22
1.3 Silicatos Organicamente Modificados (ORMOSILs) . . . 23
1.4 Nanopartículas . . . 25
1.4.1 Regime de Confinamento Quântico . . . 26
1.5 Halogenetos de Cobre . . . 26

2 Justificativa e Objetivos **30**

3 Materiais e Metodologia de Preparação das Amostras **31**
3.1 Materiais Utilizados . . . 31
3.2 Síntese do sol GPTS:TEOS . . . 32
3.3 Síntese dos filmes contendo CuCl e CuBr . . . 33
3.3.1 Síntese do sol contendo CuCl . . . 33
3.3.2 Síntese do sol contendo CuBr . . . 34
3.4 Técnica aplicada à deposição dos Filmes . . . 34
3.5 Tratamento Térmico e UV . . . 36

4 Conceitos básicos dos métodos de Caracterização **39**
4.1 Aspectos Gerais . . . 39
4.2 Espectroscopia de Absorção Óptica . . . 40

5 Resultados **44**
5.1 Nanopartículas de CuBr . . . 45
5.2 Nanopartículas de CuCl . . . 50

6 Discussões **55**

7 Conclusão **58**

Referências **60**

Introdução

Em 29 de dezembro de 1959, na reunião anual da Sociedade Americana de Física, o físico norte- americano Richard Feynman se dirigiu ao público com uma palestra visionária sob o título: *"There is Plenty of Room at the Bottom: Invitation to Enter a New Field of Physics"* (Há mais espaços lá embaixo: Um convite para inserir um novo campo da física). Com esta palestra sobre o problema de manipular as coisas em pequena escala, Feynman abriu o campo da nanotecnologia. Mais significativamente, ele previu que quando temos algum controle sobre a disposição das coisas em pequena escala, as substâncias podem ter uma gama maior de possíveis propriedades. É exatamente o arranjo de coisas em baixa escala que é a base para toda a excitação e sucesso da moderna ciência dos materiais [1].

O prefixo nano (do grego = anão) descreve uma ordem de grandeza que corresponde essencialmente a um bilionésimo de algo que se quer mensurar. Quando falamos em materiais nanoestruturados, estamos nos referindo à materiais que apresentam uma de suas dimenões na ordem do bilionésimo do metro, ou seja, pelo menos uma de suas dimensões na ordem do nanômetro. A nanociência e nanotecnologia são, portanto, ciência e tecnologia que acontecem ou são feitas nessa escala de comprimento, e envolvem fenômenos que muitas vezes não ocorrem em outras escalas de tamanho [2].

Os nanomateriais apresentam características bem peculiares e podem exibir respostas únicas de suas propriedades em função da variação de temperatura, do comprimento de onda de radiação incidente, dentre outros. Sendo assim, o presente trabalho tem como intuito contribuir com as pesquisas nessa área, mais precisamente no que se refere às propriedades ópticas de nanocompósitos de halogenetos de cobre.

Nos últimos anos, nanopartículas de CuCl e CuBr dispersas em matrizes de vidro vêm sendo intensamente estudadas, devido às suas potenciais aplicações científicas e tecnológicas nas mais diversas áreas. Na óptica, a funcionalidade desses nanocompósitos surge quando existem excitações de elétrons confinados em

estruturas tridimensionais de dimensão quase zero [3]. Em princípio esses materiais exibem níveis de energia discretos, apresentando bandas de absorção acentuadas e bastante estreitas.

O método convencional para a síntese desses materiais é o processo de fusão, seguido pela precipitação da fase das nanopartículas. No entanto, a alta temperatura envolvida na fusão do vidro restringe as aplicações destes materiais em um estreito domínio, não permitindo que filmes orgânicos possam ser sintetizados. O processo sol-gel é um método baseado na hidrólise e policondensação de alcóxidos metálicos e tem sido utilizado para a síntese de nanopartículas à temperatura ambiente. Sua investigação como alternativa para o revestimento de substratos de vidro tem procedido a um ritmo rápido ao longo dos últimos anos, pois esta via de baixa temperatura é fácil de ser preparada na forma de filmes, além de permitir que maiores concentrações do precursor de cobre sejam incorporadas à matriz vítrea, obtendo amostras com a distribuição de tamanho de partículas relativamente uniforme [3].

Atualmente, filtros comerciais mostram uma absorção bastante larga, portanto, os vidros dopados com nanopartículas são importantes candidatos para a preparação de filtros ópticos com um corte abrupto. Trabalhos relatados na literatura [3, 4] mostram que os picos de absorção das nanopartículas de CuBr e CuCl situam-se muito próximos do limite de UV-VIS. Este fato poderia permitir a preparação de um filtro capaz de bloquear a radiação UV, transmitindo grande parte da luz visível. Tal realização teria uma aplicação tecnológica bastante significativa. Contudo, neste trabalho foram sintetizados e caracterizados por meio de estudos de espectroscópicos, filmes nanocompósitos de halogenetos de cobre.

Capítulo

1

Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica apresenta os aspectos gerais da técnica utilizada para a preparação das amostras, Sol-Gel. Essa técnica corresponde a um método alternativo de obtenção de materiais vítreos ou vítreos-cerâmicos, sem a necessidade de promover a fusão dos precursores a altas temperaturas, dando origem a materiais orgânicos, inorgânicos ou até mesmo híbridos, comumente denominados OIHM (*Organic-Inorganic Hibrid Materials*). Apresentamos então, as propriedades conferidas a esses materiais e as vantagens do processo quando comparadas a métodos convencionais. Também apresentamos nesta revisão os fundamentos teóricos que servirão de base para o entendimento sobre os pontos quânticos criados em nossas amostras.

1.1 O Processo Sol-Gel

1.1.1 Resenha histórica

Num contexto histórico, a técnica Sol-Gel surgiu em 1845 quando Ebelman *et. al.* [5] sintetizou pela primeira vez um composto denominado Tetraetilortosilicato (TEOS). Este composto, que pode ser representado quimicamente por $Si(OC_2H_5)_4$, reagia com a água presente na atmosfera, processo denominado hidrólise, e se convertia lentamente em um gel vítreo imerso em um meio aquoso. Em 1864, Graham [6] mostrou que a água presente nos géis poderia ser trocada por solventes

orgânicos, argumentando a favor da teoria de que o gel era constituído de uma rede sólida com poros comunicantes. Foi só em 1938 que Hurd [7] mostrou que os géis de sílica consistiam de um esqueleto polimérico embebido por uma fase líquida independente.

Esta técnica foi empregada pela primeira vez em escala industrial pela Schott Glass [8] em 1939, para deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros, mesma época em que Kistler *et. al.* [9] mostrou que a estrutura do gel se mantém quando a secagem do solvente é efetuada em condições supercríticas, o que permitiu mostrar a existência do esqueleto estrutural sólido no interior dos géis e, a partir disso, preparar sólidos altamente porosos.

No final dos anos 60, Dislich [10] mostrou a viabilidade de preparar vidros multicomponentes apenas controlando-se as reações de hidrólise e condensação de alcóxidos durante o processo.

Outro desenvolvimento significativo na área se deu em meados da década de 80 quando Schmidt *et. al.* [11] descobriu a possibilidade de preparar materiais constituídos por géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos e copolímeros. Desde então, o uso desta técnica se estendeu as mais diversas áreas e grandes esforços têm sido dedicados ao seu entendimento.

No Brasil, o estudo do processo Sol-Gel teve início em fins de 1984 na Universidade de São Paulo - USP campus São Carlos, por um grupo liderado pelo Prof. Dr. Michel André Aegerter. Em 1992, pesquisadores do Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas - UNESP campus Rio Claro receberam o primeiro auxílio à pesquisa para a implantação do Laboratório de Materiais. A partir daí, o grupo de Novos Materiais iniciou seus trabalhos na área de sol-gel estudando os processos de hidrólise e policondensação do TEOS e TMOS, seguidos de envelhecimento e secagem [12]. Tais estudos permitiram determinar os parâmetros essenciais para a preparação de xerogéis e aerogéis monolíticos puros, dopados com íons metálicos como Cromo, Ferro, Cobre e com corantes orgânicos como Rodhamina e anilinas.

1.1.2 Fundamentos do processo Sol-Gel

O processo sol-gel corresponde a um método de obtenção de materiais vítreos ou vítreos-cerâmicos sem a necessidade de promover a fusão dos seus precursores. Tal método baseia-se na preparação de uma suspensão coloidal, a qual recebe o nome de sol (*"solids on liquids"*), em que a fase dispersa são partículas sólidas, podendo

conter de 10^6 a 10^9 átomos. Essas partículas sólidas são tão pequenas (na escala de 10^{-9} m) que a força gravitacional é desprezível e as interações dominantes são forças de curto alcance, como atração de Van Der Waals e as forças elétricas devido às cargas de superfície [5, 13, 14, 15].

Se houver alguma desestabilização da fase sol ocasionada principalmente por mudanças de pH e/ou temperatura, poderá haver uma conectividade entre as partículas e consequentemente a viscosidade do meio pode aumentar abruptamente de modo a tornar o material rígido. Esse processo conhecido como gelificação dá origem ao "gel", cujo termo é utilizado para definir uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [16].

A transição sol-gel começa com a formação de fragmentos sólidos que se agregam e crescem até que se estendam em todo sol [16]. A figura 1.1 ilustra as modificações estruturais que ocorrem durante a transição.

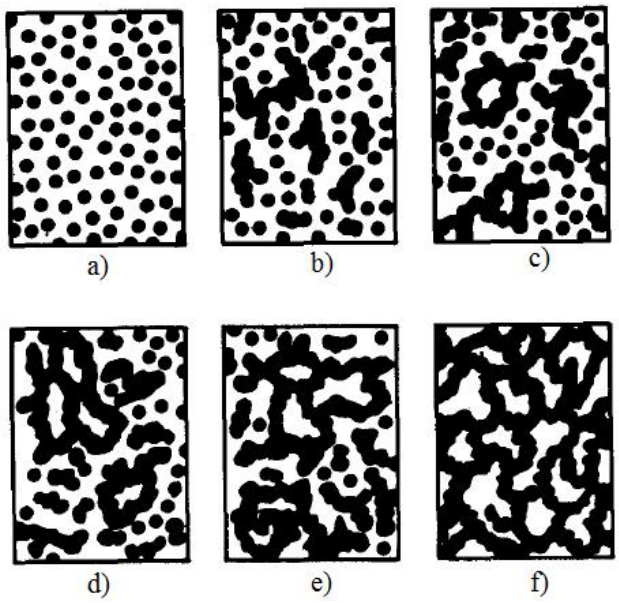

Figura 1.1: Esquema de agregação de partículas durante a transição sol-gel. Em (a) o sistema é constituído por partículas dispersas. Em (b) essas partículas se ligam até formar uma cadeia ramificada, e não decantam devido a sua densidade semelhante à dispersão (c). Em (d) a viscosidade tende ao infinito e o ponto gel é atingido. A partir daí, as regiões estruturadas crescem até a rede ocupar todo o volume (e-f). Adaptado da referência [16].

Inicialmente o sistema é constituído por partículas dispersas (a), e dependendo das condições do meio, essas partículas se ligam até formar uma cadeia ramificada (b). Estas regiões estruturais possuem aproximadamente a mesma densidade da dispersão, portanto não decantam (c) e crescem até a situação onde a viscosidade

tende ao infinito e o ponto gel é atingido (d). A partir do ponto gel, as regiões estruturadas crescem até a rede ocupar todo o volume e o sistema passa a se comportar como um sólido elástico (e-f).

Quando o solvente é removido, o gel se converte para um xerogel (do grego xero = seco), que consiste na secagem por evaporação da fase líquida a pressão ambiente; aerogel (do grego aero = ar), obtidos pela extração supercrítica da fase líquida (isto é, em condições de temperatura e pressão acima das do ponto crítico do solvente em questão) ou secagem à pressão ambiente depois de tratamento por agente modificador de superfície do gel; e criogel (do grego crio = frio), quando a fase líquida do gel é congelada e extraída por sublimação a vácuo [17].

A versatilidade deste processo dá possibilidades para a formação de materiais com diferentes composições e morfologias. A figura 1.2 apresenta um esquema de preparação de alguns produtos obtidos via processo sol-gel.

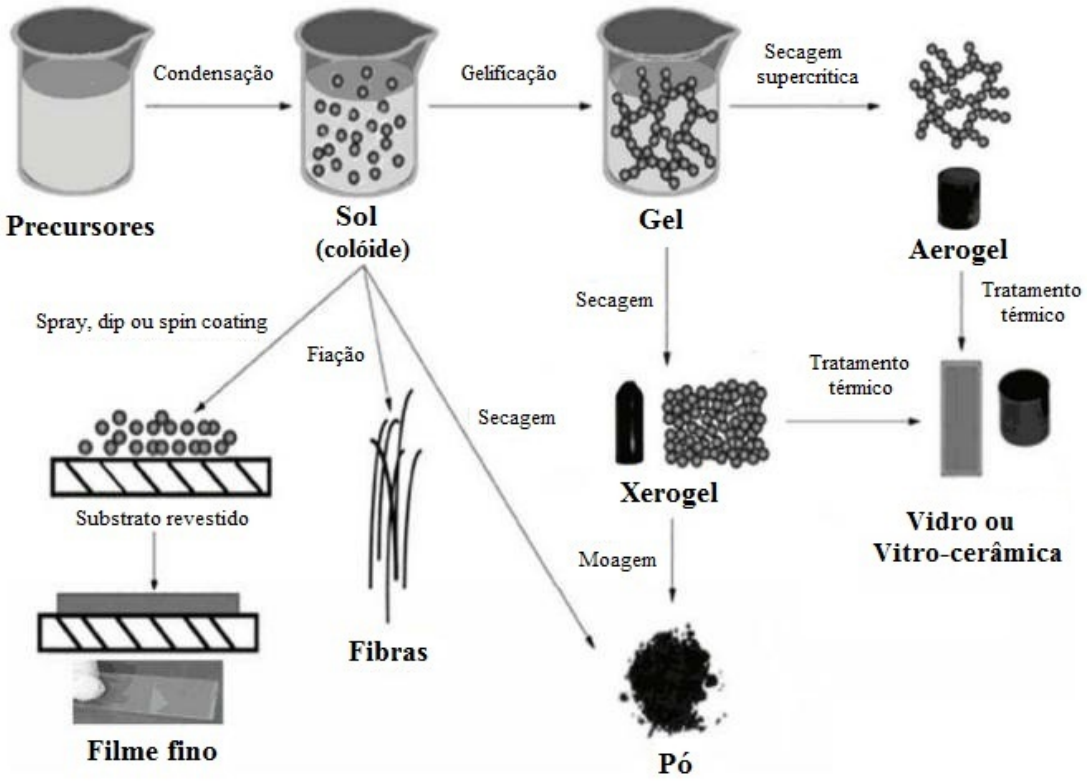

Figura 1.2: Esquema de preparação dos principais produtos obtidos pelo processo sol-gel. A solução precursora pode seguir rotinas diferentes e dar origem a produtos como filmes finos, fibras, pós finos monodispersos, ou ainda vidros e vitro-cerâmicas.

Os precursores do processo sol-gel são, geralmente, constituídos de um metal ligado a outros elementos ligantes, podendo eles ser orgânicos ou inorgânicos. Como exemplo, temos os precursores de óxido de alumínio, que podem ser sais inorgânicos

como $Al(NO_3)_3$ ou compostos orgânicos como $Al(OC_4H_9)_3$. Dependendo da natureza do precursor utilizado, o processo sol-gel pode ser dividido em duas classes: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, dentre outros) e a dos alcóxidos [18]. Atualmente, a rotina que envolve precursores alcóxidos tem sido a mais explorada.

1.1.3 Processo Sol-Gel dos alcóxidos de Silício

Um alcano 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 C_nH_{2n+2}. Removendo-se um próton de hidrogênio de uma molécula de alcano, temos um composto denominado alquil. Por exemplo: metil ($\bullet CH_3$) ou etil ($\bullet C_2H_5$), 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 (C_2H_5OH). Um alcóxido é um composto formado pela remoção de um próton de hidroxila ou de um álcool, como metóxi ($\bullet OCH_3$) ou etóxi ($\bullet OC_2H_5$). Alcóxidos metálicos são membros de uma família de compostos metalorgânicos, que são compostos orgânicos ligados a um átomo de metal ou semimetal, e são populares nesse processo, pois reagem "facilmente" com a água [5].

Os alcóxidos de silício são muito utilizados para obtenção de materiais a base de sílica. Para descrever a cinética das reações envolvidas, no nível mais simples, utilizamos somente a concentração dos grupos funcionais, sem se preocupar como esses grupos estão ligados aos átomos de silício. Dessa forma, três reações são necessárias para descrever o processo sol-gel [5]. A primeira reação é chamada de hidrólise, onde o radical hidroxila da água liga-se diretamente com o metal. Dependendo da quantidade de água, do catalisador, da temperatura, da forma de homogeneização, do pH da solução, dentre outros fatores, a reação de hidrólise pode ocorrer até se completar integralmente. A reação abaixo mostra somente um radical do alcóxido metálico de silício sendo hidrolisado.

$$Si(OR)_4 + H_2O \rightarrow HO - Si(OH)_3 + ROH \tag{1.1}$$

onde: R representa o radical Alquil, e ROH representa o álcool (Metanol, Etanol, Propanol, e outros). A reação de hidrólise se completa quando todos os grupos OR são substituídos por OH, como segue:

$$Si(OR)_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4ROH \tag{1.2}$$

Outras duas reações acontecem com o aparecimento de moléculas hidrolisadas, podendo desencadear dois processos de condensação envolvendo os grupos silanol ($Si-OH$) com a produção de siloxano ($Si-O-Si$) e liberação de água ou álcool.

Reação de Condensação com produção de álcool:

$$(OR)_3Si-OR+HO-Si(OR)_3 \rightarrow (OR)_3Si-O-Si(OR)_3+ROH \qquad (1.3)$$

Reação de Condensação com produção de água:

$$(OR)_3Si-OH+HO-Si(OR)_3 \rightarrow (OR)_3Si-O-Si(OR)_3+H_2O \qquad (1.4)$$

A liberação de água na reação de condensação permite que o processo de hidrólise continue, de modo que uma razão molar inicial $r=[H_2O]/[Si]=2$ seria teoricamente suficiente para completar a reação global de hidrólise e policondensação (equação 1.5), rendendo como produtos finais apenas sílica e álcool. Entretanto, mesmo com água em excesso (r>4) as reações de hidrólise e policondensação podem não se completar, devido principalmente aos efeitos estéricos e às reações reversas que estariam restabelecendo as ligações $Si-OR$ dos alcóxidos [5].

Reação global de Hidrólise e Policondensação:

$$Si(OR)_4+rH_2O \rightarrow SiO_2+(r-2)H_2O+4ROH \qquad (1.5)$$

Como os alcóxidos de silício possuem baixa reatividade, catalisadores ácidos ou básicos são adicionados ao processo para aumentar a velocidade das reações. Dependendo do produto final desejado, a relação molar $[H_2O]/[Si]$ na reação de hidrólise pode variar de 1 a mais de 50, enquanto a concentração de ácido ou base pode variar de menos que 0,01 a 7 Molar. 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 [5, 19, 20].

A preparação de materiais usando o processo sol-gel exige que as reações de hidrólise e condensação sejam feitas de forma controlada, e durante esta etapa, todos os componentes devem ser misturados de maneira a formar um sol límpido,

pois precipitação ou turvamento pode indicar segregação de um dos componentes. Dependendo do precursor, o sol ou solução pode ser obtido em meio aquoso ou não. Como é o caso do TEOS, que reage preferencialmente com a água, levando à precipitação precoce do precursor. Neste caso, o estudo cinético das reações de hidrólise e condensação tem sido feito normalmente na presença de um co-solvente comum atuando como agente homogeneizante, tal como o álcool ou acetona [21, 22].

1.1.4 Vantagens e desvantagens do processo Sol-Gel

O processo sol-gel, segundo os pesquisadores, exibe diversas vantagens quando comparado aos métodos convencionais de obtenção de materiais vítreos e vitro-cerâmicos. Podemos destacar a possibilidade de obtenção de vidros mono e multicomponentes, os quais são altamente homogêneos por serem preparados a nível molecular (mistura na fase líquida); o processamento à temperatura ambiente, que permite incorporar materiais orgânicos à matriz; mínima perda por evaporação; é um processo econômico do ponto de vista energético; a alta pureza dos seus precursores; e permite produzir produtos especiais, tais como: filmes finos, partículas finas e compósitos.

Algumas desvantagens desse processo são atribuídas ao tempo relativamente prolongado para sua conclusão, e a grande contração do material durante o processo de secagem.

1.2 Materiais híbridos Orgânicos - Inorgânicos (OIHM)

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 Hibrid Materials*) [23, 24]. Alguns dos primeiros e mais bem conhecidos orgânico-inorgânicos são certamente os obtidos a partir de tintas e de polímeros, onde pigmentos inorgânicos são dispersos em componentes orgânicos (solventes, tensoativos, polímeros, etc.) para produzir ou melhorar propriedades óticas e mecânicas. Esses materiais são homogêneos, devido à mistura dos componentes em nível molecular, usualmente em escala de nanômetro.

O processamento desses materiais é feito à temperatura ambiente, utilizando um alcóxido metálico e solventes orgânicos adicionados a polímeros orgânicos ou alcóxidos organicamente modificados. 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 [25, 26, 27].

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. Podemos citar como exemplo desta classe os corantes orgânicos ou biomoléculas incorporadas no gel inorgânico e poroso. Devido às pontes de hidrogênio entre as partes orgânicas e inorgânicas existe transparência e nenhuma separação de fase é observada;
- Classe 2 (formadores de rede): Aqueles onde as partes orgânicas e inorgânicas estabelecem ligações covalentes. A esta classe correspondem os materiais híbridos que incorporam os alcóxidos 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.

1.3 Silicatos Organicamente Modificados (ORMOSILs)

ORMOSILs são os OIHM de silício, ou seja, são Silicatos Organicamente Modificados. São materiais amorfos preparados a nível molecular (mistura na fase líquida), aos quais 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 [26, 27, 28]. Os OIHM podem ser divididos em três tipos:

- Tipo A: (Armadilha orgânica) Em geral, são polímeros orgânicos embutidos nos poros da matriz de sílica. Não existe nenhuma ligação entre a parte orgânica e a inorgânica;
- Tipo B: (Impregnação orgânica) É bastante utilizada como controlador da porosidade dos géis de sílica, tamanho e distribuição. A ligação entre parte orgânica e inorgânica é feita através de pontes de hidrogênio, a qual evita a separação de fase e dá transparência ao compósito;
- Tipo C: (Orgânico-inorgânico quimicamente ligado) Neste caso, o orgânico e o inorgânico são quimicamente ligados por ligações covalentes. A natureza mais forte da ligação covalente melhora as propriedades mecânicas desses híbridos. Um dos melhores sistemas para e obter ORMOSIL é a reação combinada de polímeros com terminações silanol, ou alcóxidos de silício funcionalizados como, por exemplo, os alcóxidos do tipo epóxi-silicatos.

Este estudo foi dedicado ao processo sol-gel tendo como metal a sílica, e como ligante um composto orgânico. Escolhemos portanto, para obtenção dos ORMOSILs, o Tetraetilortosilicato (TEOS) com o 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS). Tais alcóxidos permitem obter ORMOSILs do tipo C, já que o silício está covalentemente ligado ao componente orgânico. Isso nos permitiu combinar as propriedades dos componentes orgânicos e inorgânicos em uma única matriz, conferindo-a interessantes propriedades ópticas, discutidas no presente trabalho. O trialcóxido de silício (GPTS) apresenta três grupos alcóxidos e um grupo orgânico ligado ao metal. Já o TEOS possui, além do silício, quatro grupos etilóxido (ou etóxido) e é o tetralcoóxido mais utilizado do processo sol-gel, devido a sua facilidade em formar ligações $Si-O-Si$ em temperatura ambiente. As estruturas moleculares desses compostos estão representadas a seguir:

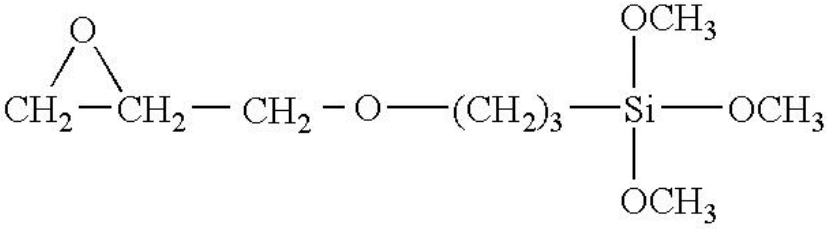

Figura 1.3: 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, $C_9H_{20}O_5Si$ (GPTS).

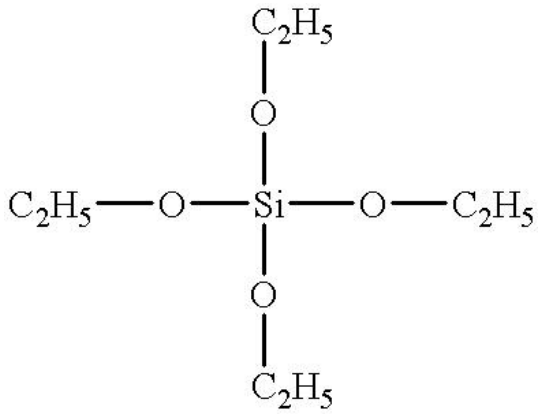

Figura 1.4: Tetraetilortosilicato, $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS).

1.4 Nanopartículas

O desenvolvimento de métodos alternativos de preparação e o estudo das propriedades de nanoestruturas semicondutoras, os chamados pontos quânticos (*quantum dots*) são áreas da ciência que encontram-se em grande ascensão. Seus fundamentos teóricos e experimentais vêm sendo explorados por profissionais das mais diversas áreas, aos quais se incluem químicos inorgânicos, físicos do estado sólido e engenheiros de materiais. Recentemente, têm despertado interesse de pesquisadores das áreas biológicas e médicas, dentre outras engenharias. Cada classe busca, nas nanoestruturas, diferentes propriedades e aplicações tecnológicas. No entanto, todos os pontos de vista estão cercados de propriedades advindas de um mesmo fenômeno [29].

Um dos efeitos mais diretos ao se reduzir o tamanho dos materiais à escala nanométrica é o aparecimento de efeitos de quantização por tamanho, devido ao confinamento quântico dos portadores de carga [30]. Dependendo do tamanho da estrutura, isto conduz a discretização dos níveis de energia, como é conhecido a partir de um potencial simples bem tratado na mecânica quântica. Seguindo esta linha, estruturas artificiais com propriedades diferentes dos materiais tipo "bulk" podem ser criados. É o controle sobre as dimensões, bem como a composição das estruturas, que torna possível adaptar as propriedades do material para aplicações específicas.

Um elétron em um átomo isolado possui estados quânticos estacionários que se caracterizam por níveis de energia discretos e quantizados [31]. Em um átomo com muitos elétrons, o estado fundamental é obtido a partir da distribuição eletrônica

nos níveis de menor energia, obedecendo o Princípio de Exclusão de Pauli. Uma vez que o elétron é possui spin semi-inteiro, cada estado orbital comporta dois elétrons com spins opostos. No entanto, quando um grande número de átomos (da ordem de 10^{22}) é colocado junto de forma organizada para formar um sólido cristalino, os elétrons presentes em cada átomo ficam sujeitos a interações com os átomos vizinhos e com os defeitos de superfície e volume, assim seus níveis de energia se interpolam para formar bandas de energia de estados permitidos quase contínuas, as quais são separadas por uma região proibida denominada *band gap*. O *gap* é a energia mínima necessária para promover um elétron da camada menos energética, chamada de valência, para a camada mais energética, chamada de condução [31]. O fato de alguns materiais serem condutores enquanto outros são isolantes pode ser atribuído à ocupação e distribuição das bandas de energia.

1.4.1 Regime de Confinamento Quântico

Materiais com níveis organizacionais intermediários entre moléculas individuais e grupos de aproximadamente 100 nanômetros são classificados como nanomateriais. Devido ao seu diminuto tamanho, os nanomateriais apresentam propriedades físicas e químicas únicas e diferentes do mesmo material como sólido estendido (*bulk*) [32]. Dentre os nanomateriais mais conhecidos, podemos destacar as nanopartículas de semicondutores.

Como discutido anteriormente, em macrocristais o desdobramento dos níves de energia dão origem a bandas que podem ser aproximadas para um espectro quase contínuo. No entanto, em suas nanopartículas (apesar de possuírem o mesmo arranjo cristalino) os portadores de carga podem estar em um regime de confinamento quântico, onde as excitações eletrônicas sofrem influência das limitações da partícula e em resposta a estas alterações de tamanho, apresentam uma modificação no seu espectro de energia. Este fenômeno é conhecido como efeito de confinamento quântico e as nanopartículas com tais propriedades são denominadas de pontos quânticos (*quantum dots*) [33, 34]. Quanto menor o tamanho da nanopartícula, maior o afastamento entre os níveis de energia, tornando-os discretos.

1.5 Halogenetos de Cobre

Quando os ORMOSILs são dopados com nanopartículas, são chamados de nanocompósitos. Um compósito é um material constituído por duas fases ou

mais que exibe além das propriedades de cada componente, as propriedades intermediárias resultantes da formação de uma região de interface. As fases dos compósitos são denominadas matriz - podendo ela ser cerâmica, polimérica ou metálica - e a fase dispersa - que geralmente são fibras ou partículas. A matriz é um material contínuo que envolve a fase dispersa [35]. Tais materiais são promissores por apresentarem aplicações científicas e tecnológicas nas mais diversas áreas.

Em particular, nanopartículas de halogenetos de cobre dispersas em matrizes vítreas tem chamado a atenção nos últimos anos devido às suas propriedades ópticas e por serem candidatos promissores para os materiais fotossensíveis [36, 37].

Os halogenetos de cobre, CuCl e CuBr, cristalizam sob condições ambientes numa estrutura de fase cúbica conhecida também como blenda de Zinco (figura 1.5), e constituem o grupo I-VII dos semicondutores tetraédricos.

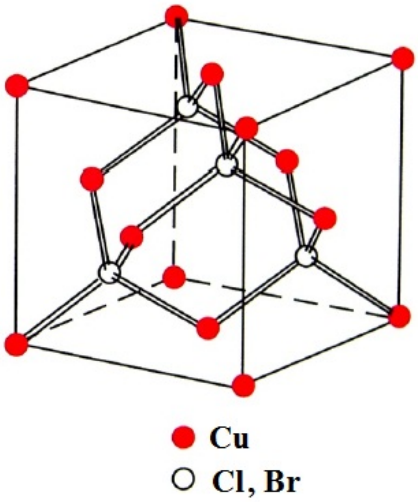

Figura 1.5: Estrutura cristalina blenda de Zinco assumida pelos halogenetos de cobre. Os átomos vermelhos representam o Cu, enquanto os brancos representam o Cl ou Br. Adaptado das referências [38, 39].

Em 1963, Cardona [4] sugeriu que o topo da banda de valência destes compostos é triplamente degenerado. Esta degenerescência pode ser dividida em um dupleto e um singleto. O dupleto dá origem ao pico $Z_{1,2}$ e o singleto dá origem ao pico Z_3. O espectro de absorção registrado à temperatura do nitrogênio líquido (88 K) obtido por [40] para as nanopartículas de CuCl e CuBr pode ser visto na figura 1.6.

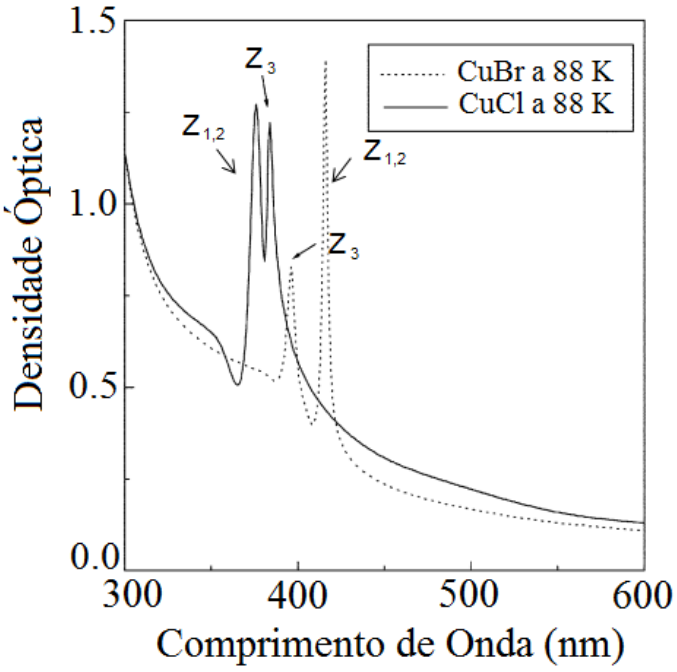

Figura 1.6: Espectro de absorção das nanopartículas de CuCl e CuBr obtidos a 88 K. Para o CuBr a banda Z_3 está localizada do lado de altas energias em relação a $Z_{1,2}$, enquanto para o CuCl a banda Z_3 está localizada do lado de baixas energias em relação a $Z_{1,2}$. Adaptado da referência [40].

A banda Z_3 dos excitons apresentados pelas nanopartículas de CuBr está localizada do lado de altas energias em relação a $Z_{1,2}$, no entanto a banda Z_3 do CuCl está localizada do lado de baixas energias em relação a $Z_{1,2}$, isso devido a contribuição negativa do cobre na interação spin-órbita deste composto.

De acordo com a teoria de F. Itoh a posição espectral do pico Z_3 à temperatura de 77 K como uma função aproximada do raio da partícula $\bar{r}$ pode ser descrito pela expressão 1.6 [41]:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 M_x \bar{r}^2} \tag{1.6}$$

onde M_x é a massa translacional do exciton Z_3 ($M_s = 2,3 m_0$, em que m_0 corresponde à massa do elétron no vácuo) e $\hbar$ é a constante de Plank dividida por 2π.

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 filtros capazes de bloquear totalmente a radiação UV transmitindo parte da luz visível. Tal realização teria uma aplicação tecnológica bastante significativa.

É devido a estas observações que esforços têm sido dedicados para sintetizar materiais contendo nanopartículas cristalinas de halogenetos de cobre, e portanto, nanocompósitos de CuCl e CuBr foram sintetizados e caracterizados nos capítulos seguintes.

Capítulo

2

Justificativa e Objetivos

Devido à versatilidade apresentada pelos híbridos orgânico-inorgânicos, esses materiais podem ser preparados com uma grande variedade de combinações de compostos que estão disponíveis no mercado. A utilização de diferentes dopantes na matriz híbrida muda a perspectiva sobre a compreensão e manipulação desses novos materiais, permitindo que cada vez mais fenômenos ópticos sejam observados.

Estudos preliminares comprovaram que a técnica sol-gel permite a preparação de filmes híbridos a partir da matriz de GPTS:TEOS, sob diferentes razões molares (4:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:4) e dopados com nanopartículas de CuCl e CuBr. Observamos que a razão molar de GPTS:TEOS presente na matriz influencia no aparecimento das nanopartículas, aumentando ou até mesmo anulando os efeitos observados. Este resultado foi confirmado experimentalmente pela Espectroscopia UV-VIS. Verificamos que os espectros de absorção obtidos para as amostras cuja a razão molar dos alcóxidos foi 1:1 apresentaram picos de absorção com amplitudes superiores quando comparadas com as demais amostras, e devido a essas observações, fixamos o valor da razão molar em 1:1.

Feitas as devidas considerações, os objetivos deste trabalho foram preparar os filmes híbridos dopados com halogenetos de cobre e caracterizá-los em termos de suas propriedades ópticas. Estudamos o comportamento das bandas de absorção óptica quando as amostras foram tratadas em diferentes temperaturas ou iluminadas com luz UV comercial. Tal procedimento faz-se necessário para estudar a presença e a evolução das nanopartículas presentes em nossas amostras.

Capítulo

3

Materiais e Metodologia de Preparação das Amostras

Este capítulo descreve a rotina utilizada para a preparação das amostras, desde o processamento das suspensões coloidais utilizando o processo sol-gel, passando pela técnica de deposição de filmes finos conhecida como *Dip-Coating*, até finalmente o tratamento térmico e ultravioleta aos quais as amostras foram submetidas. Todos os materiais e técnicas foram disponibilizados pelo Laboratório de Novos Materiais do Departamento de Física do IGCE - UNESP - Campus Rio Claro.

3.1 Materiais Utilizados

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

- TEOS (Tetraetilortosilicato);
- GPTS (3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano);
- Água Deionizada;
- Etanol (99,8%);
- Acetonitrila
- Ácido Nítrico (Concentrado 70%);
- Ácido Clorídrico (Concentrado 37%);

- Ácido Bromídrico (Concentrado 48%);
- Óxido de Cobre (Cu_2O)

3.2 Síntese do sol GPTS:TEOS

A matriz híbrida de sílica foi preparada via hidrólise do alcóxido Tetraetilortosilicato (TEOS) com o 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS), em solvente mútuo (etanol), sob condição ácida e em refluxo. A princípio foi preparada uma solução de 75 mL de etanol, 62,5 mL de GPTS e 62,5 mL de TEOS em um balão Erlenmeyer de 500 mL, conectado a um condensador. A solução foi mantida sob agitação mecânica por 30 minutos a 80 °C para homogeneização. Em seguida foram adicioandos, gota a gota, 17,5 mL de HNO_3 (0,1 M). Para promover a hidrólise, esta mistura permanece sob as mesmas condições de refluxo a 80 °C por 24h. Para garantir que a temperatura da solução fosse exatamente 80 °C durante o processo, um sistema de banho- maria foi construído especialmente para a proposta. A temperatura da placa de aquecimento foi ajustada a fim de que a água presente no banho estivesse dentro deste valor.

Finalmente, adicionamos 75 mL de Etanol para diminuir a viscosidade da solução final. O ORMOSIL obtido por este processo, é um líquido pouco viscoso, translúcido e estável contra gelificação por meses. O sol é composto por partículas primárias de sílica/orgânico dispersas no solvente. A matriz sol utilizada foi preparada a partir de soluções precursoras de GPTS, TEOS sob as razões molares 1 : 1. Segue o diagrama do procedimento adotado (figura 3.1):

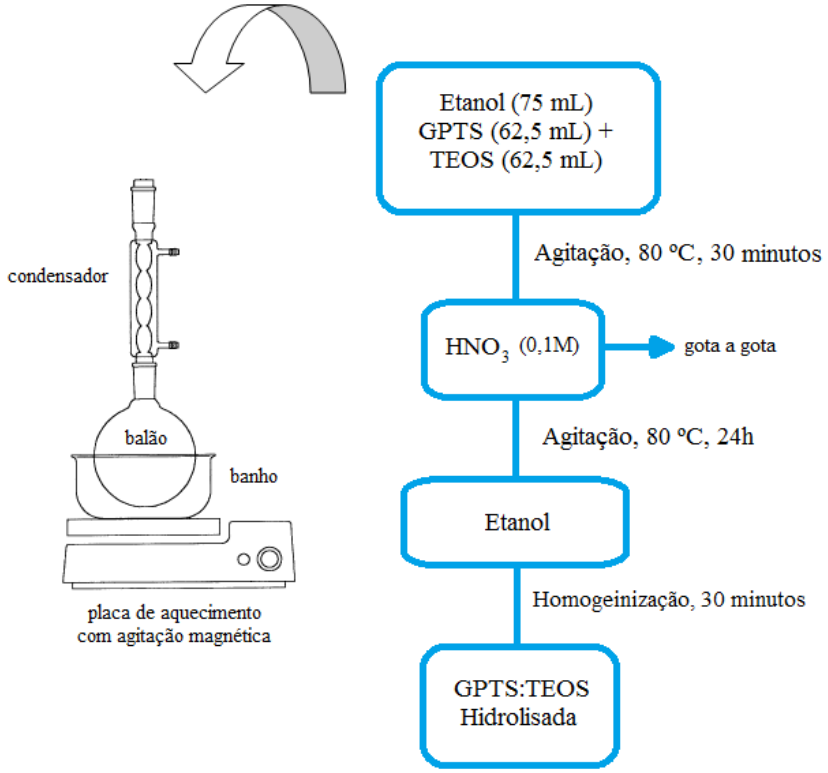

Figura 3.1: Etapas do procedimento de síntese do sol GPTS:TEOS.

3.3 Síntese dos filmes contendo CuCl e CuBr

3.3.1 Síntese do sol contendo CuCl

As nanopartículas de CuCl foram sintetizadas a partir da preparação de uma suspensão de 0,6 g de Cu_2O em 7,5 mL de Acetonitrila. Esta suspensão foi tratada em banho ultrassônico por 5 minutos. Em outro bequer, adiciona- se 17,5 mL da solução de GPTS:TEOS hidrolisada acrescida de 7,5 mL de Etanol. A suspensão de óxido de cobre foi adicionada gota a gota na matriz híbrida e, finalmente, 3,0 mL de HCl (37%) são adicionados gota a gota. A solução final foi mantida em agitação mecânica por 48 horas, para garantir que o Cu_2O seja inteiramente solubilizado. Assim como o Cu_2O, o sol da matriz Ormosil é perfeitamente compatível e solúvel em diversos solventes orgânicos como a Acetonitrila. Essa escolha deve-se ao fato do íon Cu^+ ser mais estável em Acetonitrila quando comparado ao íon Cu^{2+}.

3.3.2 Síntese do sol contendo CuBr

As nanopartículas de CuBr foram sintetizadas de forma similar a descrita anteriormente. No entanto, a suspensão foi preparada com 0,3 g Cu_2O em 7,5 mL de Acetonitrila, e tratada em banho ultrassônico por 15 minutos. Em outro bequer, adiciona- se 17,5 mL da solução de GPTS:TEOS hidrolisada acrescida de 7,5 mL de Etanol. A suspensão de óxido de cobre foi adicionada gota a gota na matriz híbrida. Finalmente 3,2 mL de HBr (40%) são adicionados gota a gota. A solução final foi mantida em agitação mecânica por 48 horas, para que o Cu_2O seja solubilizado. Tanto para a solução contendo CuCl como para a solução contendo CuBr, a escolha do solvente deve-se ao fato do íon Cu^+ ser mais estável em Acetonitrila quando comparado ao íon Cu^{2+}.

3.4 Técnica aplicada à deposição dos Filmes

As amostras foram preparadas na forma de filmes finos através da imersão de um substrato em solução, utilizando a técnica conhecida como *Dip-Coating*. O substrato, que pode ser uma lâmina de vidro cuja espessura varia de 1 a 1,2 mm, é preso na garra do aparelho (figura 3.2) e submetido a imersão vertical.

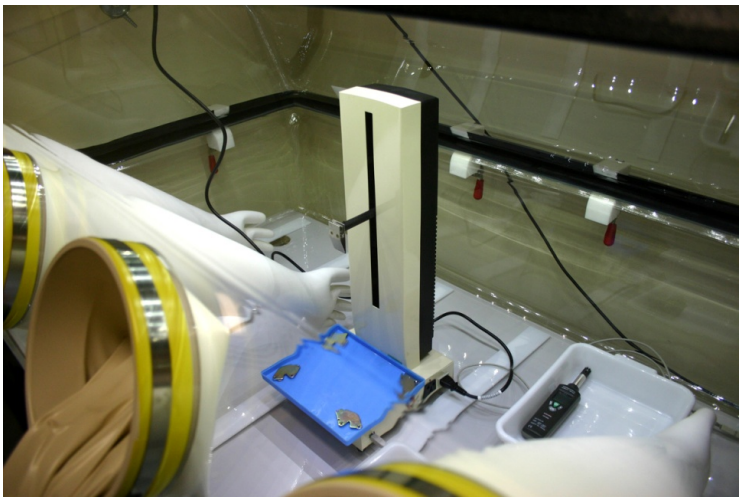

Figura 3.2: Equipamento utilizado para a deposição dos filmes.

Em suma, o método pode ser dividido em quatro etapas, sendo elas: imersão, emersão, deposição e drenagem, e evaporação do solvente. Essas etapas podem ser bem visualizadas na figura 3.3. Na imersão (a) existe uma forte dependência das extremidades do substrato, devendo estas ser o mais liso possível a fim de evitar o

aparecimento de bolhas na solução, que por sua vez, poderão grudar no substrato quando o mesmo estiver passando pelo processo de emersão (b). Na parte (c) temos o processo de drenagem da solução no substrato. A drenagem é iniciada pelas bordas da amostra e atrasada pelas forças de arrasto viscoso da solução. À medida que a amostra vai emergindo, podemos notar que a região inferior do substrato tem sua espessura aumentada, tendo como fator agravante a força da gravidade. A evaporação do solvente (d) ocorre também simultaneamente à deposição e drenagem, e pode ser explicada pelo alto grau de volatilidade da solução [42].

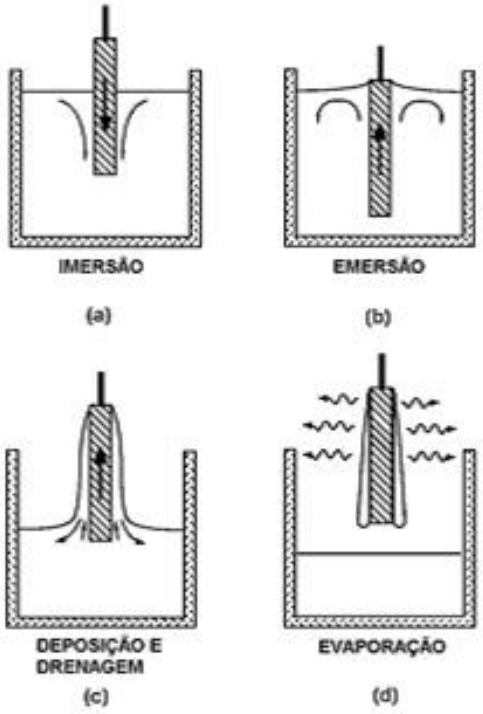

Figura 3.3: Estágios de preparação dos filmes através da técnica *dip-coating*. A imersão (a) e emersão (b) ocorrem sucessivamente, enquanto que a deposição e drenagem (c) e evaporação do solvente (d) ocorrem simultaneamente.

Vários parâmetros presentes nessa técnica podem influenciar durante a deposição e interferem diretamente 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, o número de camadas depositadas, entre outros. Daí a importância de se ter um bom controle sobre esses parâmetros.

Uma vantagem deste método é que não são necessários aparatos muito sofisticados para a obtenção de amostras excelentes, assim como o processo não está limitado a uma única camada. Uma vez que o filme esteja seco e não seja solúvel na solução que o originou, a rotina pode ser repetida para aumentar a sua espessura ou até mesmo ser imerso em outra solução [42].

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 (figura 3.4) em atmosfera de Nitrogênio 5.0 Analítico. Após a secagem prévia, as lâminas são retiradas da Glove Box e efetivamente secas em forno convencional a temperatura próxima de 60 °C por períodos superiores a 60 minutos.

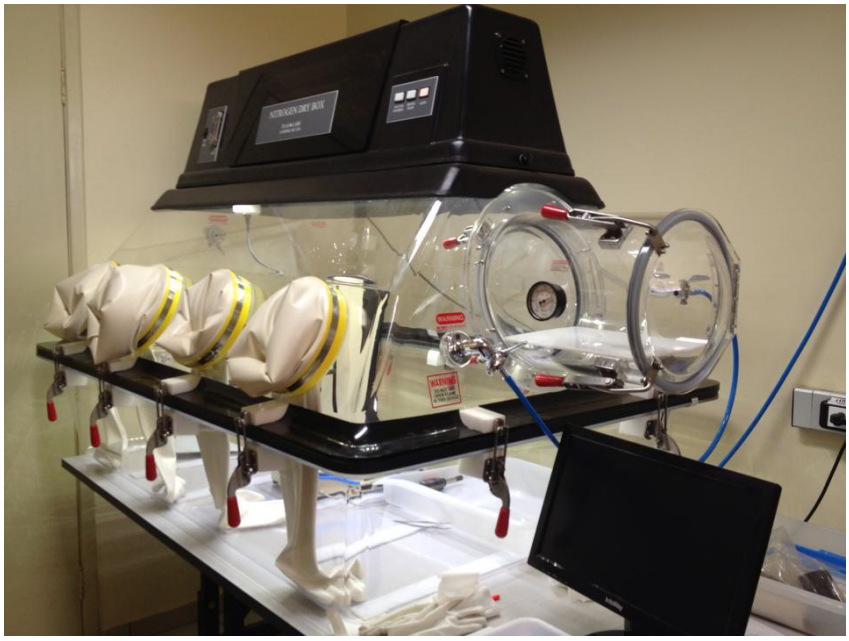

Figura 3.4: Glove Box utilizada para a deposição das amostras. A atmosfera foi de Nitrogênio 5.0 Analítico, onde a umidade relativa do ar atingiu valores inferiores a 7%.

3.5 Tratamento Térmico e UV

O equipamento utilizado para tratamento térmico dos filmes 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.

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 3.5).

Figura 3.5: Equipamento utilizado no tratamento térmico das amostras. O suporte de amostra (centro do aparelho) foi projetado para acolher a amostra em forma de sanduíche.

O tratamento ultravioleta foi realizado com o uso de uma lâmpada de luz negra comercial, com comprimento de onda de aproximadamente 370 nm. O espectro de emissão da lâmpada utilizada pode ser visto na figura 3.6.

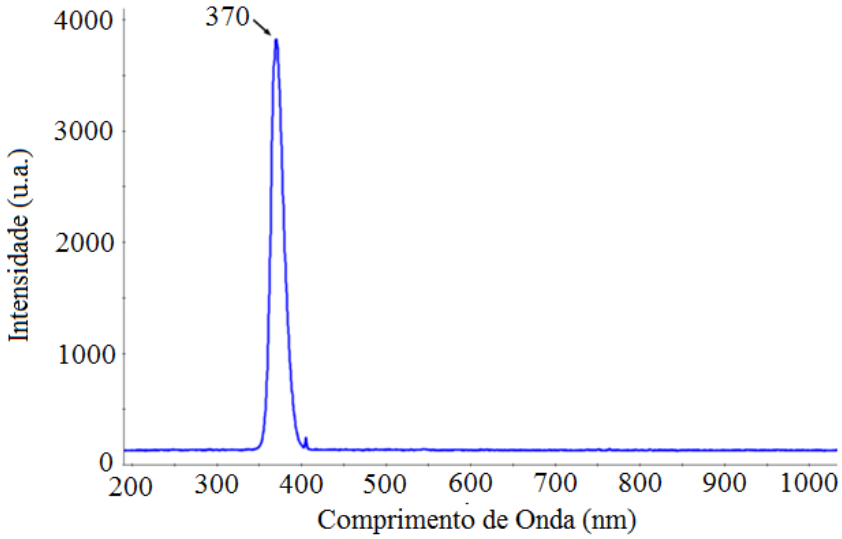

Figura 3.6: Espectro UV-VIS que apresenta pico de emissão em aproximadamente 370 nm para a lâmpada comercial utilizada [43].

Expressamos a intensidade de radiação UV como irradiância ou intensidade de fluxo, que corresponde à potência sob toda a área irradiada (W/m^2). O tempo integral no qual ocorre a irradiância é chamado de dose de exposição e pode ser obtido pela equação 3.1:

$$Dose(J/m^2) = Tempo \quad de \quad Exposição(s) \quad . \quad Irradiância \quad (W/m^2) \qquad (3.1)$$

Foi utilizada uma lâmpada UV de 20 W, a uma distância de aproximadamente 2 cm da amostra para diversos tempos de exposição. A irradiância foi determinada utilizando-se o equipamento Optical Power Meter "LaserMATE-Q" e teve seu valor fixado em 1 $\mu W/cm^2$ sobre a amostra.

Capítulo

4

Conceitos básicos dos métodos de Caracterização

A caracterização óptica de um material pode ser descrita pela perturbação causada por um feixe incidente de radiação (na faixa do ultravioleta, visível e infravermeho), seguido pela avaliação da resposta da matéria submetida a este estímulo. Observações desse tipo resultam em modelos que permitem explicar ou prever as propriedades de um determinado material. O capítulo que segue trata sobre os princípios físicos que estão relacionados às técnicas utilizadas para a caracterização óptica de nossas amostras e serão apresentados alguns conceitos fundamentais necessários para a compreensão dos efeitos espectroscópicos associados com o fenômeno de absorção de luz.

4.1 Aspectos Gerais

Os efeitos resultantes da interação de radiações eletromagnéticas com a matéria evidenciam seu comportamento microscópico [44]. A espectroscopia é o estudo dessa interação e consiste basicamente na absorção, emissão ou espalhamento da radiação por átomos ou moléculas. Ondas eletromagnéticas são caracterizadas por comprimento de onda (λ) e frequência (ν), podendo essas grandezas físicas estarem relacionadas através da equação [45, 46]:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \tag{4.1}$$

onde c é a velocidade da luz para um determinado meio.

Além das propriedades ondulatórias, as ondas eletromagnéticas também possuem propriedades corpusculares e se comportam como partículas (fótons) com energia bem definida $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck. Sendo assim, uma radiação eletromagnética de comprimento de onda λ é formada por fótons com energia dada pela equação 4.2 [46]:

$$E = \frac{hc}{\lambda}. \tag{4.2}$$

Segundo a mecânica quântica um átomo ou molécula só pode ter energias num conjunto de valores discretos e quantizados, os quais são chamados de níveis de energia. Os níveis principais são determinados pelas possíveis distribuições espaciais de seus elétrons e recebem o nome de níveis eletrônicos. O nível de energia mais baixa é chamado de estado fundamental e nele as energias eletrônica e dos movimentos internos têm seus valores mínimos [46].

Em temperatura ambiente, a maioria dos átomos e moléculas encontram-se no seu estado fundamental. Ao serem irradiados, podem ser excitados até outro nível mais energético, isso se a energia da radiação incidente corresponder exatamente à diferença de energia entre os dois níveis. Neste caso dizemos que a molécula está em um estado excitado e a energia de excitação é usualmente convertida em calor pela colisão entre as moléculas, ou é reemitida como fluorescência.

Podemos excitar a molécula submetendo-a a um campo externo, como por exemplo, o campo elétrico da radiação incidente, que interage com suas partículas carregadas. O potencial elétrico externo é capaz de ocasionar uma probabilidade de transição entre os diferentes estados de energia da molécula.

4.2 Espectroscopia de Absorção Óptica

A absorção óptica é decorrente de transições eletrônicas entre os níveis de energia de átomos ou moléculas, quando estes são atingidos por fótons. O espectro de absorção é uma particularidade de cada substância química e pode ser caracterizado pela intensidade de luz absorvida, absorbância ou densidade óptica, e também pela posição de suas bandas de energia [47].

Quando um feixe monocromático de radiação incide sobre uma amostra de faces paralelas, parte de radiação incidente pode ser absorvida, refletida (em função do absorvedor ou da difereça entre os índices de refração do meio e da amostra) ou ainda espalhada (caso o meio não seja homogêneo) [48]. Um aspecto importante é que todos estes efeitos estão relacionados entre si por uma expressão linear, descrita pela equação 4.3:

$$I_0 = I_r + I_e + I_a + I_t \tag{4.3}$$

onde:

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;

Convencionalmente, a intensidade do feixe refletido I_r pode ser minimizado com o uso de medidas relativas e de amostras sem a substância de interesse. Sucintamente, o método consiste em realizar uma medida de intensidade do feixe transmitido através de, por exemplo, duas lâminas de vidro. Uma contendo a camada absorvedora e outra não. Este procedimento nos permite descontar os possíveis efeitos de reflexão observados no experimento.

Uma vez que a maioria dos experimentos envolvem amostras homogêneas, a intensidade de radiação espalhada (I_e) pode ser considerada nula. Sendo assim, a equação 4.3 se resume em dois processos:

$$I_0 = I_a + I_t \tag{4.4}$$

em que a parte absorvida pode ser obtida pela diferença entre I_0 e I_t.

As primeiras investigações sobre a relação existente entre essas grandezas foram dadas pelas experiências de Pierre Bouguer (1729) e de Johann Heindrich Lambert (1760) [48]. Estes dois cientistas fizeram observações independentes e verificaram que:

- A intensidade de luz (monocromática) transmitida por um corpo homogêneo é proporcional à intensidade de luz incidente, ou seja $I_t = kI_0$;

- A intensidade da luz (monocromática) transmitida decresce exponencialmente à medida que a espessura do meio absorvente aumenta (figura 4.1).

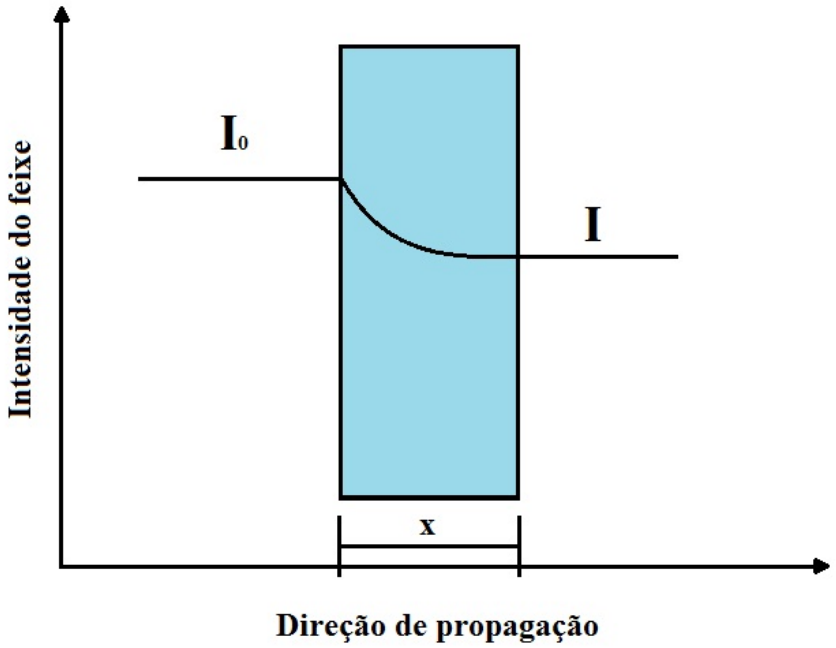

Figura 4.1: Diagrama representativo da luz absorvida por uma amostra em função da distância percorrida pela luz em seu interior (caminho óptico).

Mais tarde, em 1852, August Beer estudou a influência da concentração de corantes em soluções com a transmissão e absorção de luz. Beer concluiu que, mantendo-se constante a espessura do meio, a transmissão de luz decai exponencialmente a medida que se aumenta a concentração dessas soluções. A partir destas conclusões, foi enunciada a lei de Beer-Lambert-Bouguer, também conhecida como lei de Beer-Lambert ou apenas lei de Beer. Esta lei é uma relação empírica que relaciona a absorção e transmissão de luz com as propriedades do material e pode ser expressa como:

$$I = I_0.e^{-\alpha x} \tag{4.5}$$

em que

$$\alpha = \sigma N \tag{4.6}$$

Onde I e I_0 são intensidade do feixe transmitido e incidente, respectivamente, α é o coeficiente de absorção (cm^{-1}), N é a concentração da substância (cm^{-3}), σ é a secção transversal de absorção (cm^2) e x é a espessura da amostra (cm) [49, 50].

Geralmente, os aparelhos comerciais de espectroscopia fazem o monitoramento da densidade óptica em função do comprimento de onda incidente. A intensidade do feixe de luz absorvido e transmitido pela amostra estão relacionadas com a densidade óptica através da equação 4.7:

$$DO = log\frac{I_0}{I} = -loge^{-\alpha x} = \frac{\alpha x}{2,303} \tag{4.7}$$

Conhecendo-se a densidade óptica e a espessura do material, também é possível determinar seu coeficiente de absorção α:

$$\alpha = \frac{2,303.DO}{x} \tag{4.8}$$

Medidas de absorção óptica foram uilizadas para a caracterização dos filmes finos contendo nanopartículas de halogenetos de cobre. As medidas de absorção UV - VIS foram realizadas no espectrofotômetro "Varian Cary 50", que pode ser visto na figura 4.2. Este tipo de aparelho em geral 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 aos detectores, que acabam por quantificar a intensidade de radiação. Todo o sistema de aquisição de dados e controle é efetuado por um computador e softwares específicos.

Figura 4.2: Espectrofotômetro "Varian Cary 50" utilizado para medidas de absorção óptica.

Capítulo

5

Resultados

As técnicas experimentais descritas nos capítulos anteriores possibilitaram a obtenção de filmes de ORMOSILs dopados com nanopartículas de halogenetos de cobre. A matriz GPTS:TEOS utilizada neste trabalho, apresenta propriedades poliméricas (tais como plasticidade e elasticidade) devido à alta concentração dos grupos epóxi do GPTS na matriz, além das vantagens relacionadas às temperaturas relativamente baixas de síntese e secagem, que fica em torno de 50 à 80 °C. Estes ORMOSILs portanto, formam excelentes matrizes inertes e fáceis de preparar, com alta resistência mecânica e transparência na região do UV-VIS, com potenciais aplicações para materiais ópticos.

Amostras matrizes preparadas sob as mesmas condições experimentais deste trabalho tiveram sua espessura variando entre 5,7 μm e 6,2 μm. A espessura foi determinada utilizando um Perfilômetro "DekTak 150" do Grupo de Fotônica, do IFSC - USP. Utilizando este resultado, foi possível estimar um valor para o coeficiente de absorção de nossas amostras.

A maioria dos compostos de cobre são solúveis apenas em meio ácido ou básico fortes. Sendo assim, a cloração e a bromação dos íons de cobre foram obtidas incorporando HCl e HBr ao sol precursor contendo o sal Cu_2O. A utilização do solvente Acetonitrila deve-se ao fato do íon Cu^+ ser mais estável em Acetonitrila quando comparado ao íon Cu^{2+} [3].

Os espectros de absorção obtidos após a preparação das amostras serão apresentados nas próximas seções. A princípio, foi feita a medida do espectro de absorção das amostras e, em seguida, adotamos esta banda como a linha de

base na ausência de tratamento térmico e/ou expostas a radiação de Luz Negra comercial. Após devidos tratamentos, foram observadas as bandas características correspondentes às nanopartículas de CuCl e CuBr.

5.1 Nanopartículas de CuBr

A figura 5.1 apresenta o espectro de absorção dos filmes finos de GPTS:TEOS contendo nanopartículas de CuBr, quando submetidos ao tratamento térmico à temperatura de 70 °C e 100 °C por 60 minutos.

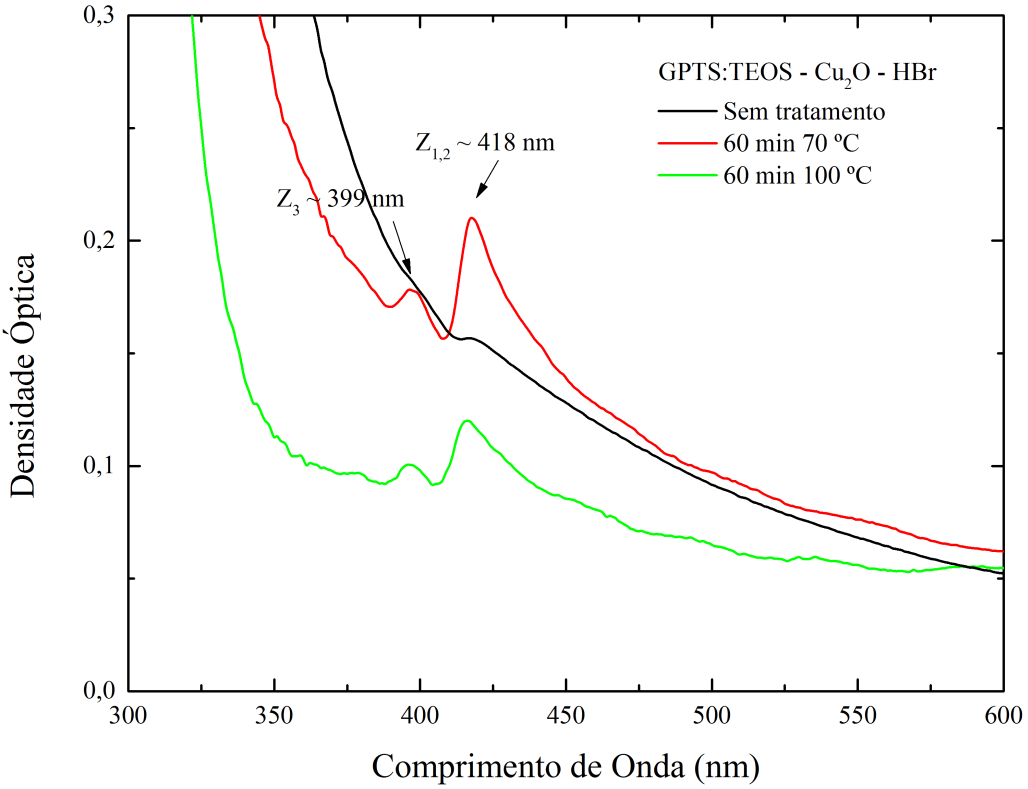

Figura 5.1: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HBr - Para diferentes tempos de tratamento térmico.

O espectro acima se assemelha com o relatado na literatura [3]. 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. Nota-se que o aumento da temperatura provoca uma redução dos picos, com redução também da linha de base do espectro. Isso indica que houve uma atenuação no

espalhamento de luz pela matriz, e portanto, melhorou-se a qualidade óptica dos filmes. No entanto, parte das nanopartúclas foram destruídas.

Com o intuito de determinar a real amplitude das bandas de absorção, bem como a posição exata dos picos de excitons de nossas amostras, apresentamos abaixo os gráficos de Densidade Óptica vs. Comprimento de Onda obtidos a partir da subtração da linha de base.

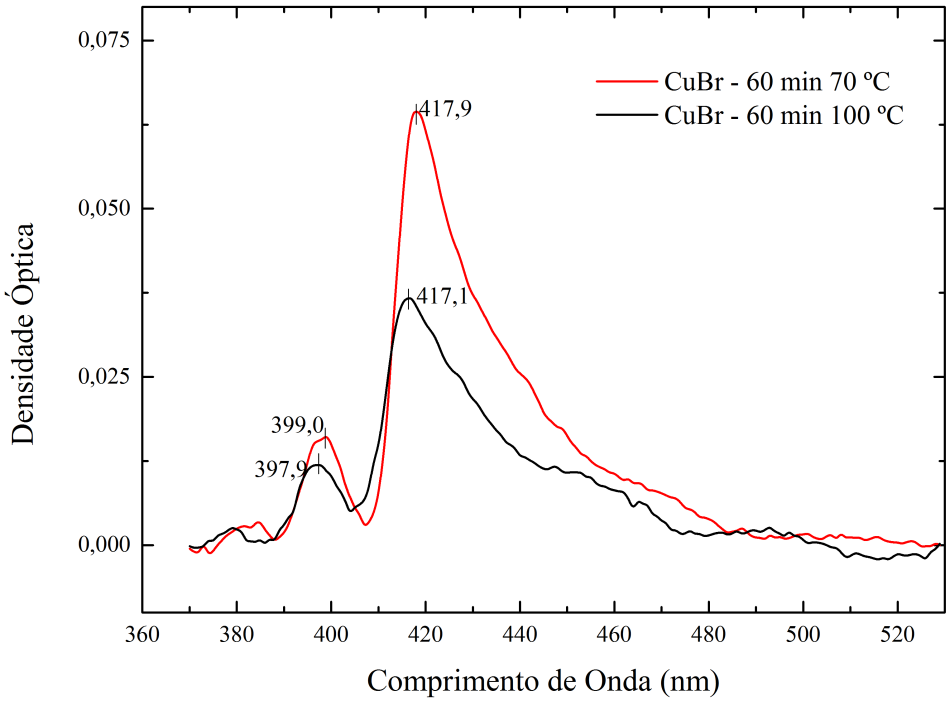

Figura 5.2: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HBr - Corrigido - Quando submetida ao tratamento térmico sob temperatura de 70 °C e 100 °C.

Os resultados mostram que a banda de absorção apresentou amplitudes de cerca de 0,06 D.O. para o pico $Z_{1,2}$ e 0,04 D.O. para o pico Z_3, quando a amostra foi aquecida à 70 °C. Este resultado demonstra que é possível obter à temperatura ambiente, as mesmas bandas características referentes aos pontos quânticos de CuBr à temperatura do nitrogênio líquido (ver figura 1.6, página 28).

Os espectros de absorção das nanopatículas de CuBr obtidos após tratamento ultravioleta estão contidos na figura 5.3. Nesta análise variamos o tempo de exposição à radição UV de 15 a 80 minutos. Os picos mostraram-se centralizados nas mesmas regiões quando comparados com o resultado anterior, onde foram submetidas apenas ao tratamento térmico.

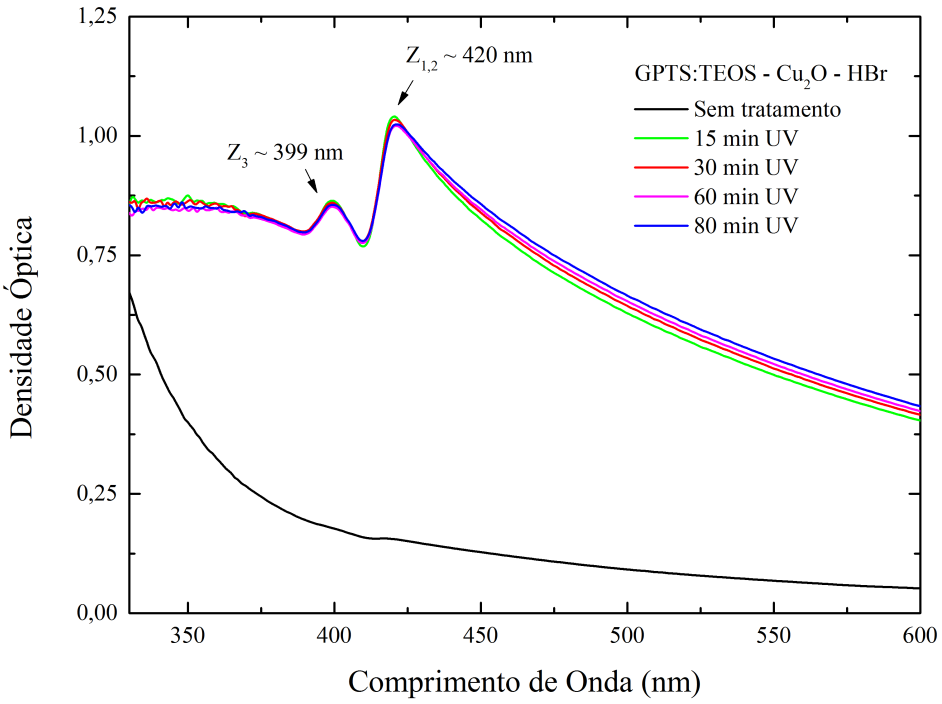

Figura 5.3: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HBr - Em função da variação do tempo de exposição à radiação ultravioleta.

Em termos de irradiância, as amostras receberam doses de 0,9 mJ/cm^2, 1,8 mJ/cm^2, 3,6 mJ/cm^2 e 4,8 mJ/cm^2, correspondentes à exposição de 15, 30, 60 e 80 minutos, respectivamente, e seus espectros apresentaram bandas de absorção praticamente constantes para todo o tratamento.

Os valores de amplitude das bandas de absorção foram de 0,32 D.O. para o pico $Z_{1,2}$ e 0,08 D.O. para o pico Z_3. Esses valores foram determinados a partir dos espectros de absorção com subtração da linha de base (figura 5.4).

Utilizando a teoria proposta por F. Itoh [41], foi possível estimar à temperatura ambiente o tamanho das nanopartículas de CuBr em nossas amostras. A teoria proposta relaciona o raio médio das nanopartículas com a posição da banda de absorção do pico Z_3. Através das posições dos picos observados e considerando as partículas esféricas com diâmetro igual a $2r$ obtivemos o valor de aproximadamente 4,1 nm para as nanopartículas de CuBr.

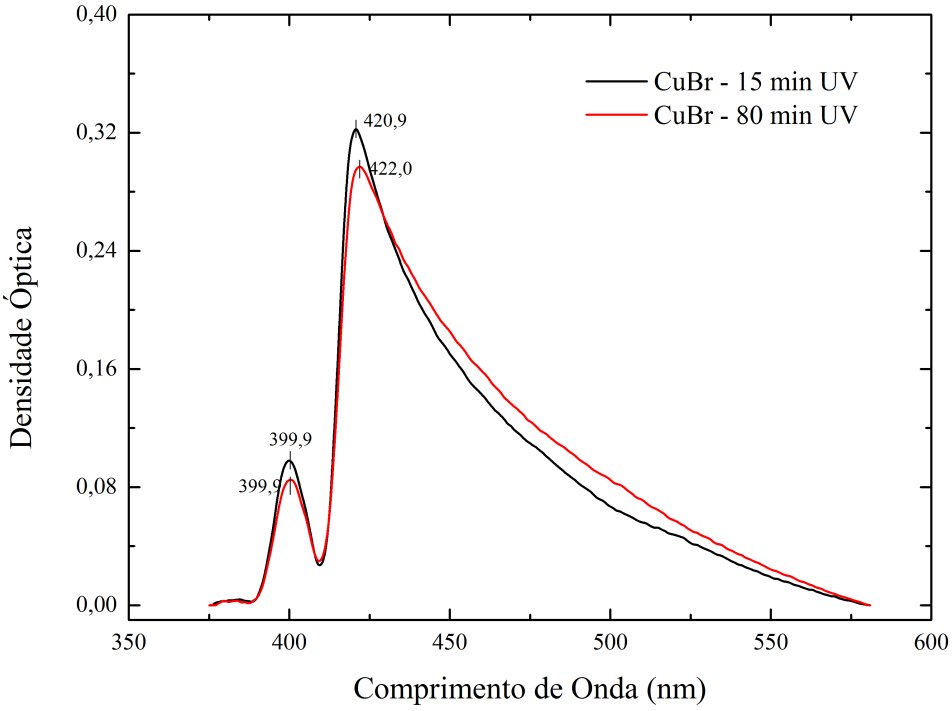

Figura 5.4: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HBr - Corrigido - 15 e 80 minutos exposto à radiação ultravioleta.

Uma das vantagens apresentadas pela técnica *Dip-Coating* utilizada para a deposição dos filmes, é que o processo não está limitado a uma única camada. Uma vez que o filme esteja seco e não seja solúvel na solução que o originou, a rotina pode ser repetida para aumentar a sua espessura. Sendo asim, foram confeccionadas amostras com duas camadas do filme contendo nanopartículas de CuBr, ambas com a mesma velocidade de imersão e emersão. O espectro de absorção quando tratadas sob radiação ultravioleta está representado a seguir (figura 5.5), seguido pelos espectros de absorção obtidos a partir da subtração da linha de base (figura 5.6).

Na figura 5.5, observa-se que a banda de absorção para as amostras dopadas com nanopartículas de CuBr com duas camadas do filme apresentaram amplitudes de cerca de 0,22 D.O. para o pico $Z_{1,2}$ e 0,07 D.O. para o pico Z_3, quando as mesmas são irradiadas durante 15 minutos pela lâmpada UV. As estreitas bandas de absorção apresentam meia largura de aproximadamente 10 nm neste caso.

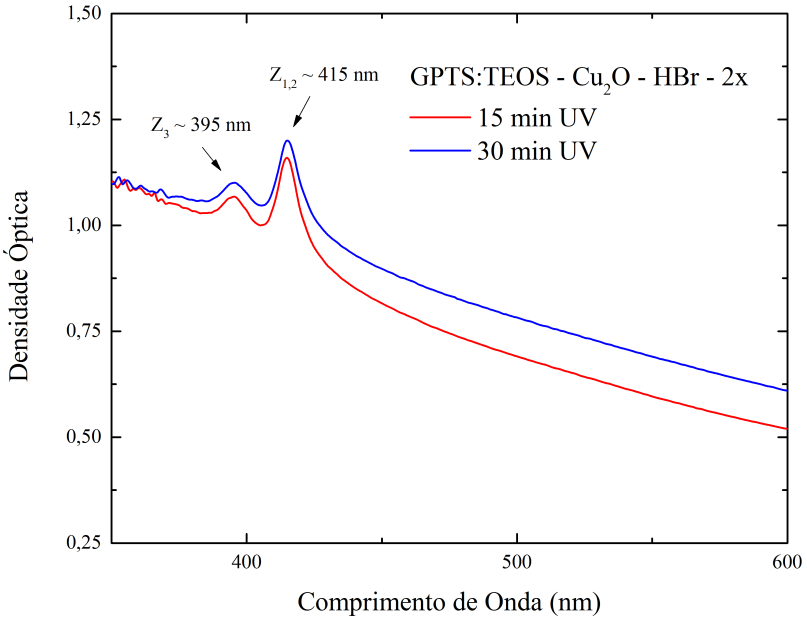

Figura 5.5: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HBr - Com duas camadas do filme absorvedor, em função da variação do tempo de exposição à radiação ultravioleta.

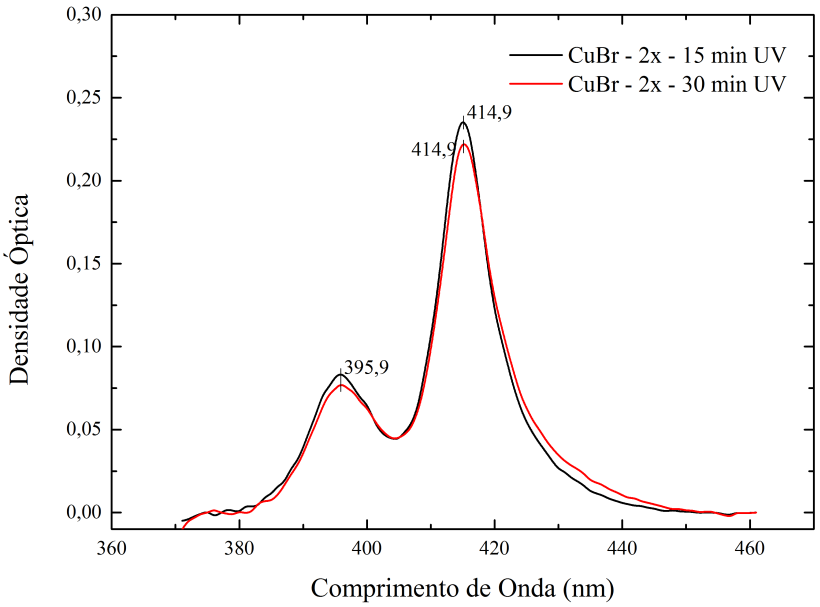

Figura 5.6: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HBr - Corrigido - Com duas camadas do filme absorvedor, 15 e 30 minutos exposto à radiação ultravioleta.

5.2 Nanopartículas de CuCl

A presença das nanopartículas de CuCl foi observada após as amostras serem tratadas à temperatura de 170 °C durante 60 minutos. A figura 5.7 apresenta o espectro de absorção mostrando uma sobreposição quase que total das linhas de absorção nas regiões de 380 e 376 nm, correspondentes as excitações dos excitons Z_3 e $Z_{1,2}$, respectivamente.

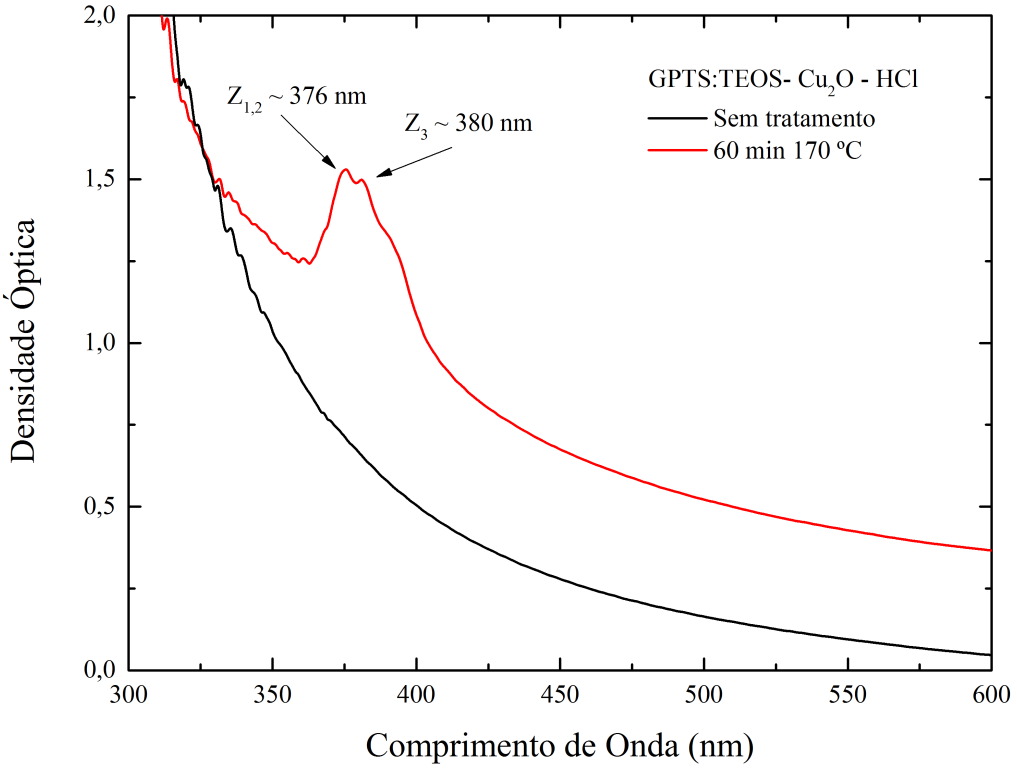

Figura 5.7: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HCl - Quando submetida ao tratamento térmico sob temperatura de 170 °C.

Com o intuito de determinar a real amplitude das bandas de absorção, assim como a posição exata dos picos de excitons das nanopartículas de CuCl, apresentamos abaixo o gráfico de Densidade Óptica vs. Comprimento de Onda obtidos a partir da subtração da linha de base.

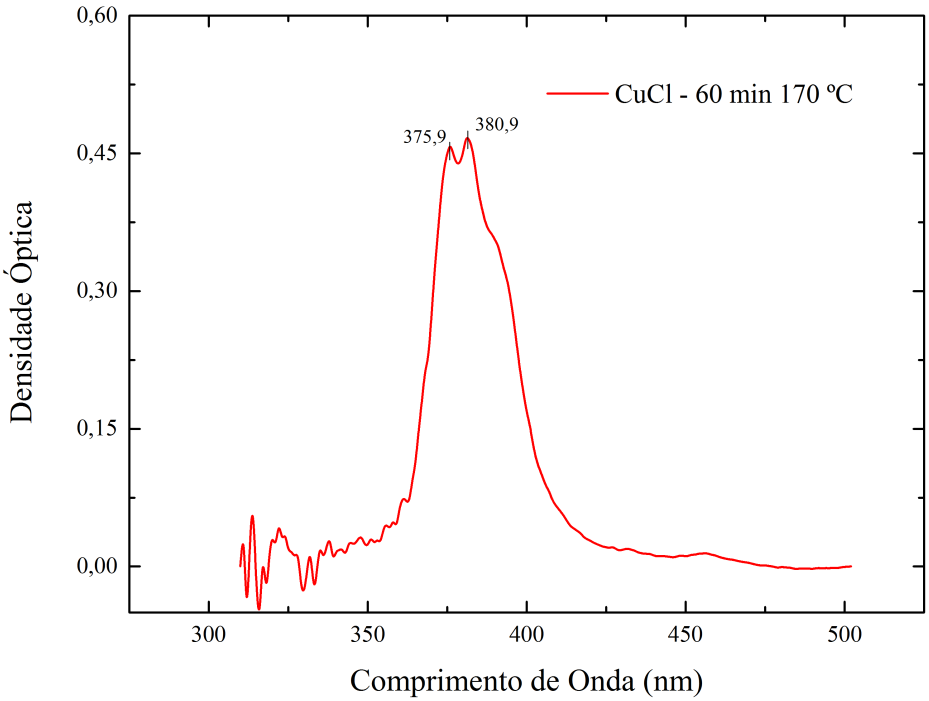

Figura 5.8: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HCl - Corrigido - Quando submetida ao tratamento térmico sob temperatura de 170 °C.

A sobreposição das bandas de absorção nas regiões de 380 e 376 nm pode ser atribuída ao fato de que, considerando uma amostra real, os pontos quânticos apresentam grande dispersão em seu tamanho. Neste caso, os diferentes valores de energia dos picos de absorção se distribuem em torno de uma região média, correspondente ao tamanho médio das partículas.

A figura 5.9 apresenta o espectro de absorção das nanopartículas de CuCl quando expostas à radiação UV por diferentes períodos. Em termos de irradiância, as amostras receberam doses de 0,9 mJ/cm^2, 1,8 mJ/cm^2 e 3,6 mJ/cm^2, correspondentes a exposição à radiação ultravioleta por períodos equivalentes a 15, 30 e 60 minutos, respectivamente. Apresentamos em seguida (figura 5.10), o espectro de absorção das amostras dopadas com nanopartículas de CuCl quando expostas à radiação UV com subtração da linha de base.

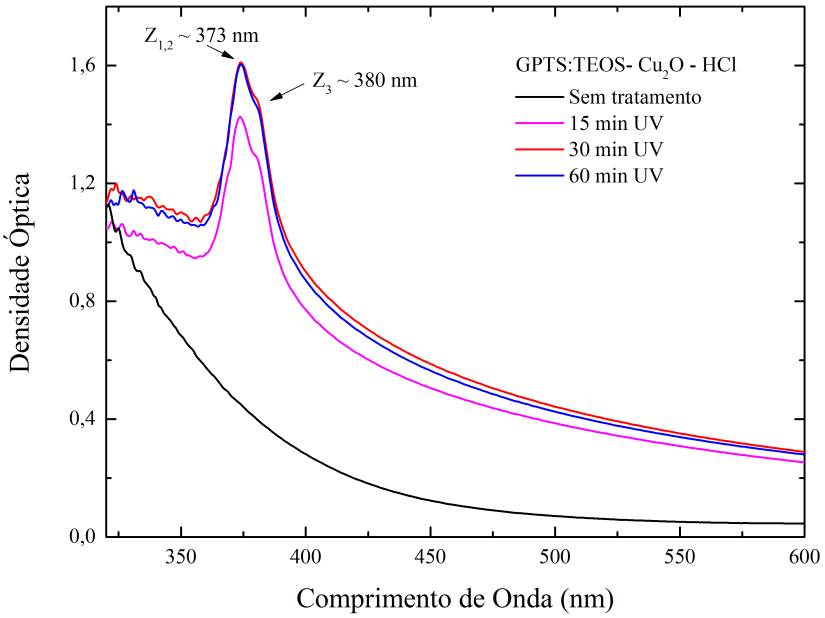

Figura 5.9: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HCl - Em função da variação do tempo de exposição à radiação ultravioleta.

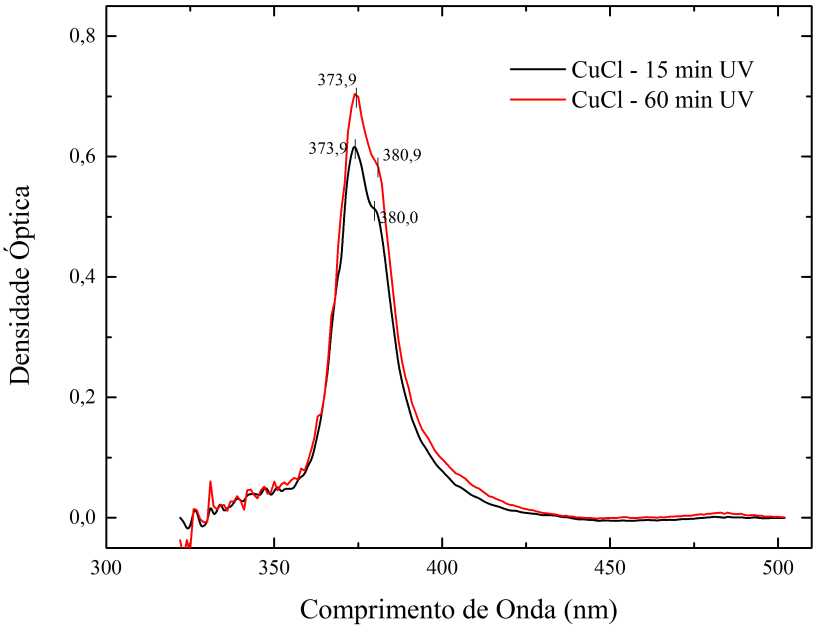

Figura 5.10: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HCl - Corrigido - 15 e 60 minutos exposto à radiação ultravioleta.

A sobreposição das bandas de absorção foram observadas também para amostras tratadas sob radiação UV. As estreitas bandas de absorção apresentaram amplitudes de 0,45 D.O. para amostras aquecidas à 170 °C e 0,7 D.O. sob ação da radiação ultravioleta por 60 minutos, com meia largura dos picos de aproximadamente 20 nm.

De maneira análoga a anterior, o tamanho das nanopartículas foi estimado, à temperatura ambiente, através da referência [41], que relaciona o seu raio médio com a posição da banda de absorção do pico Z_3. Dessa forma obtivemos o valor de aproximadamente 4,4 nm para as nanopartículas de CuCl.

Como discutido anteriormente, uma das vantagens da técnica *Dip-Coating* é que o processo não está limitado a uma única camada. Amostras com duas camadas do filme de nanopartículas de CuCl também foram preparadas e analisadas. O espectro de absorção quando tratadas sob radiação ultravioleta está representado na figura 5.11, seguido pelos espectros de absorção obtidos a partir da subtração da linha de base (figura 5.12).

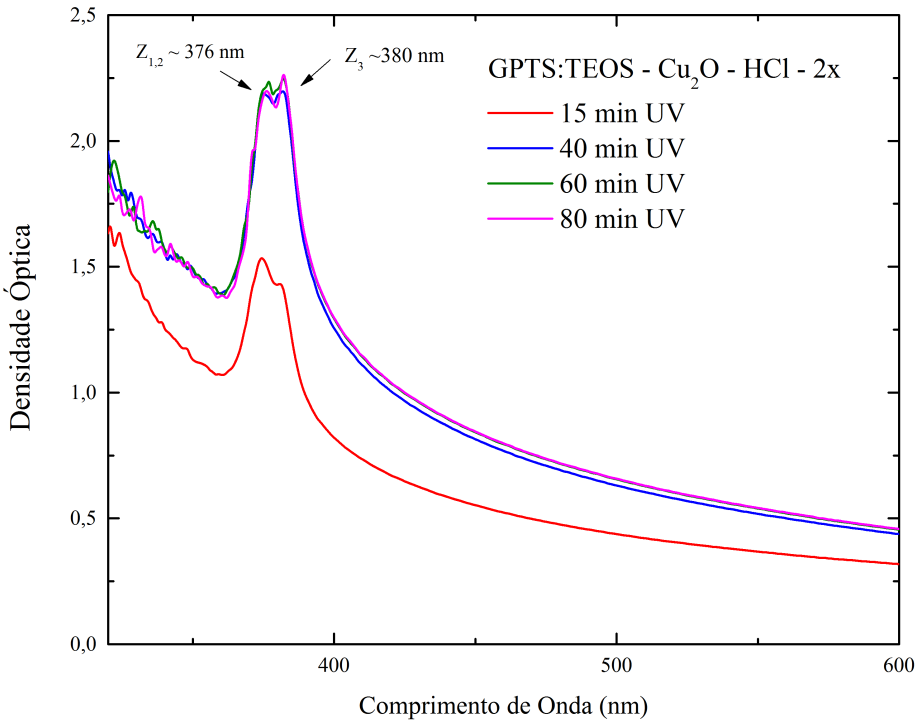

Figura 5.11: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HCl - Com duas camadas do filme absorvedor, em função da variação do tempo de exposição à radiação ultravioleta.

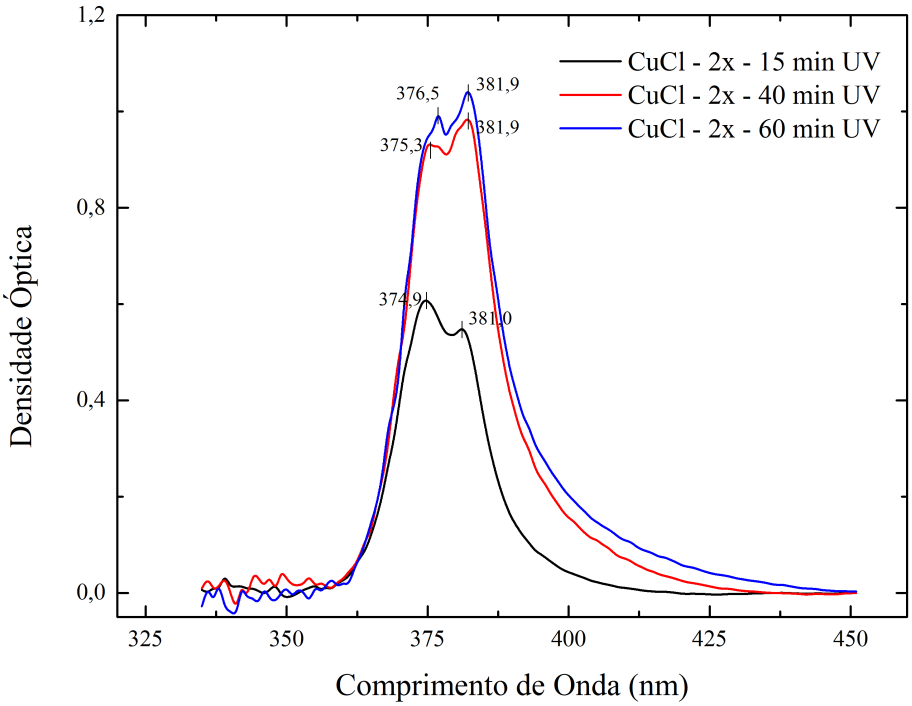

Figura 5.12: Espectro de absorção para amostra GPTS:TEOS - Cu_2O - HCl - Corrigido - Com duas camadas do filme absorvedor, 15, 40 e 60 minutos exposto à radiação ultravioleta.

Na figura 5.12, têm-se que a amplitude da banda de absorção das nanopartículas para as amostras de CuCl com duas camadas do filme chega a 1 D.O., quando as mesmas são irradiadas por 60 minutos pela lâmpada UV. Dizer que determinada amostra apresenta variação de densidade óptica igual a 1, significa que $log\frac{I_0}{I}$ é igual a 1, ou seja, a intensidade de radiação transmitida pela amostra é apenas 10% do valor incidente. Ou seja, a amostra mostrou-se altamente absorvedora na região de 381,9 nm com meia largura dos picos de absorção correspondentes a aproximadamente 20 nm.

Capítulo

6

Discussões

Os resultados obtidos para as nanopartículas de CuCl e CuBr mostram-se significativos do ponto de vista científico principalmente quando comparados com aqueles encontrados na literatura. Sistemas preparados sob condições experimentais semelhantes a descrita neste trabalho foram analisados anteriormente por Suyal e apresentaram os espectros de absorção representados abaixo [40]:

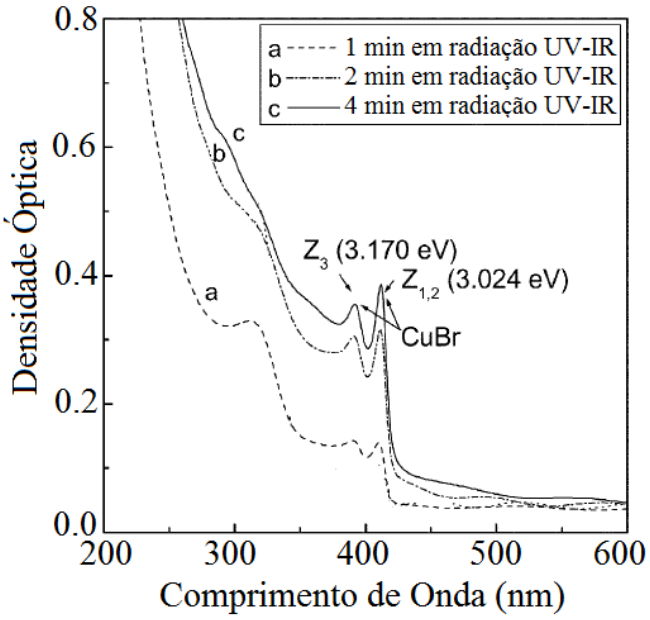

Figura 6.1: Espectro de absorção para nanopartículas de CuBr, sob tratamento UV-IR (1200 W - 150 °C) medido à temperatura ambiente. Adaptado da referência [40].

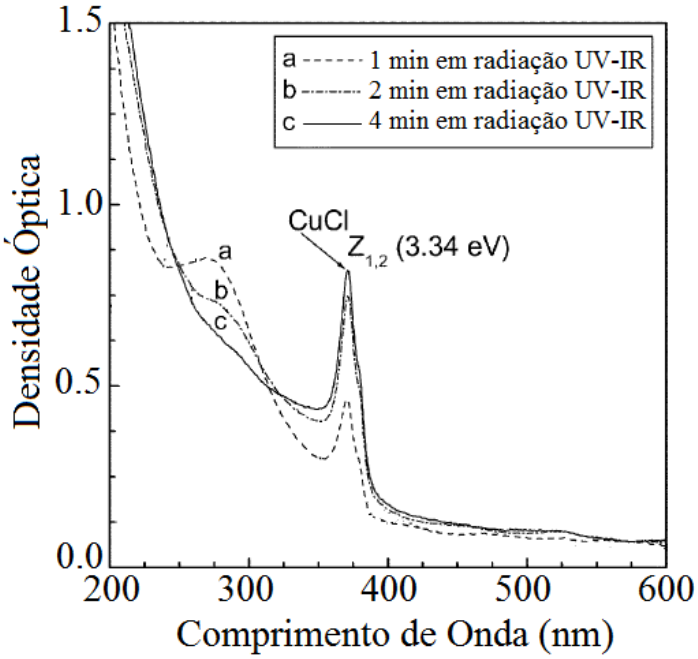

Figura 6.2: Espectro de absorção para nanopartículas de CuCl, sob tratamento UV-IR (1200 W - 150 °C) medido à temperatura ambiente. Adaptado da referência [40].

Os picos de excitons das nanopartículas observados neste trabalho estão localizados nas mesmas regiões apresentadas pela literatura, ambos medidos à temperatura ambiente.

As amostras dopadas com nanopartículas de CuBr mostraram-se mais sensíveis ao tratamento ultravioleta do que ao tratamento térmico. As banda de absorção neste caso chegaram a amplitudes de aproximadamente 0,32 D.O. para o pico $Z_{1,2}$ e 0,08 D.O. para o pico Z_3 quando imersas uma única vez na solução que as originou. Na figura 6.1 vê-se que os valores obtidos na literatura após tratamento térmico numa máquina de UV-IR ligada a uma lâmpada Hg-Xe de baixa pressão (1200 W) e irradiação infravermelha (IV - 150 °C) não ultrapassaram esse valor.

Os resultados obtidos para os ORMOSILs dopados com nanopartículas de CuCl com apenas uma camada apresentaram variação da banda de absorção semelhante à literatura apresentada acima, embora as condições de tratamento térmico e ultravioleta sejam diferentes. Chamamos a atenção para o valor alcançado quando as amostras foram submetidas a uma segunda imersão, em que a amplitude da banda de absorção observada chegou a 1 D.O.

A relevância deste resultado justifica-se pelo fato de que bandas de absorção com essas amplitudes não foram encontrados na literatura. O espectro de absorção dado pela figura 1.6 na página 28 deste trabalho apresenta banda de absorção equivalente, mas vale ressaltar que o espectro mencionado foi registrado à temperatura próxima do nitrogênio líquido (88 K).

Feitas as devidas comparações, podemos ressaltar a importância dos resultados por nós obtidos, pois conseguimos à temperatura ambiente estreitas bandas de absorção referentes às nanopartículas de CuBr e CuCl, bem mais expressivas quando comparadas à literatura e com meia largura de aproximadamente 10 nm para CuBr e 20 nm para CuCl.

Capítulo

7

Conclusão

As técnicas experimentais descritas neste trabalho possibilitaram a obtenção de filmes de ORMOSILs dopados com nanopartículas de halogenetos de cobre. Os filmes obtidos mostraram-se com boa qualidade óptica, aderentes, livres de trincas ou fissuras. Neste trabalho observamos que a estabilidade do íon de cobre é afetada pelo solvente, podendo ser estabilizado como Cu^+ em solução ácida por meio do solvente Acetonitrila. Esta estabilidade é confirmada pela coloração verde da solução, característica atribuída à presença majoritária de Cu^+.

O espectro de absorção obtido à temperatura ambiente mostrou picos de excitons $Z_{1,2}$ e Z_3 semelhantes à literatura, confirmando a formação de nanopartículas de halogenetos de Cobre em nossas amostras.

Para as amostras de CuBr foram observadas estreitas linhas de absorção nas regiões de 418 nm e 399 nm, correspondentes aos excitons $Z_{1,2}$ e Z_3, tanto para tratamento térmico quanto quando foram expostas por diversos períodos à radiação ultravioleta. Nesta análise, a banda de absorção apresentou amplitudes de cerca de 0,05 D.O. para o pico $Z_{1,2}$ e 0,02 D.O. para o pico Z_3, quando tratados em temperatura de 70 °C e cerca de 0,3 D.O. para o pico $Z_{1,2}$ e 0,07 D.O. para o pico Z_3 quando expostas à radiação UV.

Através das posições dos picos observados e considerando as nanopartículas esféricas com diâmetro igual a $2r$ obtivemos o valor de aproximadamente 4,1 nm para as nanopartículas de CuBr.

Amostras dopadas com nanopartículas de CuCl apresentaram em seu espectro uma sobreposição das linhas de absorção nas regiões de 380 e 376 nm,

correspondentes Z_3 e $Z_{1,2}$. A amplitude das bandas de absorção foi mais significativa para essas amostras, assumindo os valores de 0,42 D.O. e 0,57 D.O. quando tratadas térmicamente e sob radiação ultravioleta, respectivamente. Através das posições dos picos observados e considerando as nanopartículas esféricas com diâmetro igual a $2r$ obtivemos o valor de aproximadamente 4,4 nm para as nanopartículas de CuCl.

A banda Z_3 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 baixas energias em relação a $Z_{1,2}$.

Com o intuito de aumentar os efeitos observados, foram analisadas também amostras preparadas com duas camadas do filme contendo nanopartículas de CuBr e CuCl, ambas com a mesma velocidade de imersão e emersão. Para amostras dopadas com CuBr, têm-se que a amplitude das bandas de absorção fica em torno de 0,22 D.O. para o pico $Z_{1,2}$ e 0,02 D.O. para o pico Z_3, quando as mesmas são irradiadas durante 15 minutos pela lâmpada UV. Na figura 5.12, observa-se que a banda de absorção para amostras dopadas com CuCl chega a 1 D.O., quando as mesmas são irradiadas por 60 minutos pela lâmpada UV, ou seja, a intensidade de radiação transmitida pela amostra é somente 10% do valor incidente, na região de 382 nm.

Vale ressaltar a importância dos resultados por nós obtidos pois conseguimos à temperatura ambiente estreitas bandas de absorção referentes às nanopartículas dos halogenetos de Cobre, bem mais expressivas quando comparadas à literatura, com meia largura de aproximadamente 20 nm para CuCl e 10 nm para CuBr.

Referências Bibliográficas

[1] RODUNER, E.; **"Nanoscopic Materials: Size-Dependent Phenomena"**, Institute of Physical Chemistry, University of Stuttgart, RSC Publishing, 299 f, 2006;

[2] SCHULZ, P. A. B.; **"O que é nanociência e para que serve a nanotecnologia?"**, Física na Escola, v6., n.1, 2005;

[3] 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;

[4] CARDONA, M.; Physical Review, 129(1) (1963) 69;

[5] BRINKER, J. C.; SCHERER, W. G.; **"Sol-Gel Science - The physics and chemistry of Sol-Gel processing"**, Academic Press Elsevier, 1990;

[6] GRAHAM, T.; J. Chem, Soc, 17 (1864) 318-327;

[7] HURD, C.B.; Chem. Rev., 22, (1938) 403-422;

[8] GEFFCKEN,W.; Berger, E.; German Patent, 1939;

[9] KISTLER, S. S.; Journal Physics Chemistry, 1932; 38-52;

[10] DISLICH, H.; Angewandt Chemie, 1971; 10, 363;

[11] **"Sol-Gel Science and Technology"**, Edited by Aergerter M.A., Jafelicci Jr., M., Souza, D. F.; Zanotto, E. D., World Scientific Singapore (1989);

[12] DONATTI, D. A.; **"Estudo do Processo Sol-Gel para obtenção de xerogéis e aerogéis monolíticos"** 2003. 107f. Tese(Livre Docência) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, 2003;

[13] KLEIN, L. C.; **"Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty"**, Park Ridge, Noyes Publication, 1988;

[14] SAKKA, S.; **"Handbook of Sol-Gel Science and Technology- Processing Characterization and Applications"**, Kluwer Academic Publishers, v. I, II, II, 2005;

[15] KLEIN, L. C.; **"Sol-Gel optics: Processing and applications"**, Dordrecht Kluwer, 1994;

[16] HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; **"O Processo Sol-Gel: uma visão físico-química"**, 1994;

[17] AWANO, C. M.; **"Preparação e Caraterização de Sílicas Mesoporosas"**, 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, 2012;

[18] 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;

[19] BRINKER, J. C.; **"Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure"**, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 100, p. 31-50, Março 1988;

[20] BUCKLEY, A. M.; GREENBLATT, M.; **"The Sol-Gel preparation of Silica gels"**, Journal of Chemical Education, v. 71, p. 599-602, 1994;

[21] CHANG, S.Y.; RING, T.A.; J. Non-Cryst. Solids 147-148 (1992) 56;

[22] KLEMPERER, W.G.; RAMAMURTHI, S.D.; J. Non-Cryst. Solids 121 (1990) 16;

[23] DONATTI, D. A.; RUIZ, A. I.; VOLLET, D. R.; **"A kinetic study of drying of TEOS-derived gels under nearly isothermal conditions D. R."**, Materials Research, v. 1,43-47, 1999;

[24] 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;

[25] SCHUBERT, U.; HÜSING, N.; **"Synthesis of inorganic materials"**, Wiley-VCH, Alemanha, 1º ed., cap. 4, 2001;

[26] SCHOTTNER, G.; **"Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials"**, Chemistry of Materials, v. 13, p. 3422-3435; 2001;

[27] ROSA-FOX, N. de L; 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);

[28] JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A.; **"Materiais Híbridos orgânico-inorgânico: Preparação e algumas aplicações"**, Química Nova, v. 28, p. 281-288, 2005;

[29] ROMANO, R.; **"Nanocompósitos e Nanoestruturas de Semicondutores das Famílias II-VI e IV-VI"**, 2007. 147f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2007;

[30] PEDERSEN, K; **"Quantum size effects in nanostructures"**, Department of Physics and Nanotechnology, Aalborg University, 2006;

[31] OLIVEIRA, A. R. de F; **"Caracterização Óptica de Pontos Quânticos Semicondutores de CdS em Matrizes Poliméricas"**, 2009. 46f. - Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009;

[32] RAMANERY, F. P; **"Síntese e Caracterização de Nanopartículas Semicondutoras com Estrutura tipo "Núcleo/Casca" CdSe/CdS obtidas por Rota Coloidal Aquosa"**, 2012. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012;

[33] FERNANDES, G. de L; **"Estudo das propriedades ópticas, morfológicas e magnéticas de pontos quânticos de CdTe e $Cd_{1-x}Mn_xTe$ em matriz vítrea"**, 2013. 88f. Dissertação (Mestrado em Física)- Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013;

[34] KLIMOV, V.; **Nanocrystal quantum dots** [S.1.] Taylor & Francis Group, 2010;

[35] NETO, J. M. M.; **Compósitos**, Teresina: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Piauí, 2006;

[36] HEIRECHE, H.; BOUHAFS, B.; AOURAG, H.; FERHAT, M.; CERTIER, M.; **"Eletronic and optical properties of copper halides mixed crystal $CuCl_{1-x}Br_x$"**, J. Phys. Chem. Solids, v.59, 6-7, pp. 997-1007, 1998;

[37] KAMEL, M.; AMERI, M.; AMERI,I.; BIDAI, K.; ZAOUI, A.; BENSAID, D.; AL-DOURI, Y.; **"Structural, electronic, elastic, optical and thermodynamic properties of copper halides CuCl, CuBr and their ternary alloys $CuCl_{1-x}Br_x$ $(0.0 \leqslant x \leqslant 1.0)$ using full-potential linear muffin-tin orbital(FP-LMTO) method"**, Elsevier Optik 127, 4559-4573, 2016;

[38] FOY, B.; **"Growth and Characterisation of Thin Films of CuCl and Related Materials"**, PhD Tesis - School of Physical Sciences, Dublin City University, Glanevin, Dublin, 2012;

[39] YU, P. Y.; CARDONA, M.; **"Fundamentals of Semiconductors"**, Springer, p. 22, 2005;

[40] SUYAL, G.; MENNIG, M.; SCHMIDT, H.; **"Sol-gel synthesis of cupous halide nanoparticles in a glassy matrix and their caracterization"**, Journal of Materials Chemistry, 2003, v.13, p. 1783-1788;

[41] ITOH, T.; IWABUCHI, Y.; KIRIHARA, T.; Phys. Stat. Sol. (b) 1998, 146, 531;

[42] MELLO, T. B.; **"Preparação e caracterização de filmes fotossensíveis de TEOS/PMMA obtidos a partir do processo sol-gel"**, 2013. 75 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, 2013;

[43] GIORGI, R. C.; **"Estudo da fotossensibilidade em materiais híbridos de sílica dopados com heteropoliânions de tungstênio"**, Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, 2013;

[44] BASSI, A. B. M. S.; **"Conceitos Fundamentais em Espectroscopia"**, Chemkeys 2001, p. 1-14;

[45] HOLLAS, J. M.; **"Modern Spectroscopy"**, John Wiley and Sons Ltd. 4th edition (2004);

[46] GUEVARA, E. A. C.; **"Fotodegradação de fenotiazinas e seus efeitos estruturais sobre a Na^+, K^+ -ATPase: Estudo através de fluorescência"**, 2010. 153 f. Tese (Doutorado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010;

[47] VILHENA, F. de S. D. dos S.; **"Mecanismos de Nitrosilação de Ferro-porfirinas por SNAP: Cinética de reação e estabilidade em ambiente aeróbico"**, 2006. 161 f. Tese (Doutorado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006;

[48] CUSTODIO, R. ; KUBOTA, L. T.; ANDRADE, J. C.; **"Lei dos Processos de Absorção da Radiação"**, Chemkeys 1999, p. 1-5;

[49] PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R; **"Introduction to Spectroscopy"**, Bellingham: Brooks/Cole, (2009);

[50] PAULA, K. T.; **"Preparação e caracterização óptica de filmes de ORMOSIL obtidos via processo sol-gel dopados com azocorantes"**, 2016. 83f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, 2016;