

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA

LUANA ESTÉFHANE SANTOS SILVA

INOVAÇÃO NO CRESCIMENTO DE NANOCRISTAIS DE CdS E $Cd_{1-x}Cr_xS$ COM
VIDRO RECICLADO COMO ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL À MATRIZ SNAB

MACEIÓ, AL
2024

LUANA ESTÉFHANE SANTOS SILVA

**INOVAÇÃO NO CRESCIMENTO DE NANOCRISTAIS DE CdS E Cd_{1-x}Cr_xS COM
VIDRO RECICLADO COMO ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL À MATRIZ SNAB**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Física da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Licenciado em Física.

Orientador: Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas

Coorientador: Prof. Dr. Éder Vinícius
Guimarães

MACEIÓ, AL

2024

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S586i

Silva, Luana Estéfane Santos.

Inovação no crescimento de nanocristais de CdS e $Cd_{1-x}Cr_xS$ com vidro reciclado como alternativa sustentável à matriz SNAB / Luana Estéfane Santos Silva. – 2024.

92 f. : il.

Orientador: Noelio Oliveira Dantas.

Co-orientador: Éder Vinícius Guimarães.

Monografia (Trabalho de conclusão de curso em física : licenciatura) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 83-92.

1. Nanocristais. 2. Sistema vítreo alternativo. 3. Sulfeto de cádmio. 4. $Cd_{1-x}Cr_xS$. 5. Cr_xS . 6. Cr^{2+} . 7. Cr^{3+} . I. Título.

CDU: 53

FOLHA DE APROVAÇÃO
LUANA ESTEFHANE SANTOS SILVA

INOVAÇÃO NO CRESCIMENTO DE NANOCRISTAIS DE CdS E Cd_{1-x}Cr_xS COM
VIDRO RECICLADO COMO ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL À MATRIZ SNAB

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito para obtenção do grau de licenciado em Física pela Universidade Federal de Alagoas.



Documento assinado digitalmente
NOELIO OLIVEIRA DANTAS
Data: 01/10/2024 07:24:56-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Noélio Oliveira Dantas (IF-UFAL)



Documento assinado digitalmente
PEDRO VALENTIM DOS SANTOS
Data: 01/10/2024 14:44:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Pedro Valentim dos Santos (IF-UFAL)



Documento assinado digitalmente
SERGIO HENRIQUE ALBUQUERQUE LIRA
Data: 01/10/2024 16:14:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Sérgio Henrique Albuquerque Lira (IF-UFAL)



Documento assinado digitalmente
EDER VINICIUS GUIMARAES
Data: 01/10/2024 07:46:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Éder Vinícius Guimarães (UFS)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado forças para continuar no curso, especialmente nos momentos em que pensei em desistir.

Aos meus pais e meu irmão, que sempre me apoiaram e ajudaram de todas as formas possíveis para que eu pudesse frequentar a faculdade.

À Maiara, a única amiga que Deus me deu no curso e também a melhor amiga que hoje posso chamar de irmã, obrigada por sempre estar ao meu lado.

Aos meus amigos, Anderson, Flávio e Badú, que sempre me ajudaram todas as vezes que precisei. E a todos os amigos e colegas que conheci durante o curso.

À Prof. Dra. Anielle Christine Almeida Silva, por ter me convidado para fazer parte do grupo de pesquisa LNMNF, obrigada pelo incentivo e apoio.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Éder Vinícius Guimarães, por todo o apoio e orientação.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas, por todo o aprendizado e incentivo durante os anos que passei como bolsista de PIBIC. Obrigada por me apresentar à pesquisa; sem você, eu nunca teria descoberto minha paixão pelas diversas formas de sínteses e uso de vidros.

Ao CNPq pelo suporte financeiro através do PIBIC.

RESUMO

Neste trabalho, nanocristais (NCs) de CdS e $Cd_{1-x}Cr_xS$ foram sintetizados e crescidos com sucesso na matriz vítrea SNAB, com composição nominal $40SiO_2 \cdot 30Na_2CO_3 \cdot 1Al_2O_3 \cdot 29B_2O_3$ (mol%), dopada com CdS e Cr_2O_3 , utilizando o método de fusão. Além disso, NCs de CdS foram crescidos em um sistema alternativo, o vidro da garrafa de cerveja Heineken. As propriedades desses materiais foram analisadas por Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (FL), Espalhamento Raman (ER) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Através dos espectros de AO, foi possível identificar a banda de absorção do NCs de CdS e as transições características dos íons Cr^{2+} e Cr^{3+} na faixa do visível. A Teoria do Campo Cristalino (TCC), aplicada nos espectros de AO, confirmou os sítios com coordenação tetraédrica (T_t) e octaédrica (O_c) dos íons $Cr^{2+}(3d^4)$ / $Cr^{3+}(3d^3)$ em NCs de $Cd_{1-x}Cr_xS$. Os espectros de FL mostraram que o aumento da dopagem com Cr suprimem as emissões dos NCs de CdS, prevalecendo as transições do Cr^{2+} e Cr^{3+} . Isso indica uma transferência de energia dos NCs de CdS para íons Cr^{2+}/Cr^{3+} na matriz SNAB, além da formação de CrO (Cr^{2+}) e Cr_2O_3 (Cr^{3+}). No sistema vítreo alternativo (Heineken), a transferência de energia ocorre no sentido inverso, do Cr^{3+} para os NCs de CdS. Os espectros RPE comprovam a valência dos íons Cr^{3+} . Os sinais ressonantes e fator-g resultam da coordenação octaédrica distorcida dos íons Cr^{3+} em NCs de CdS e na matriz vítrea SNAB. Os espectros Raman reforçam a evidência do crescimento de NCs de $Cd_{1-x}Cr_xS$, CrO, Cr_2O_3 na matriz SNAB, devido à presença de seus típicos modos vibracionais. No sistema vítreo alternativo (Heineken), os espectros Raman identificam um vidro soda-cal-sílica com a presença do Cr^{3+} .

Palavras chave: Nanocristais; sistema vítreo alternativo; CdS; $Cd_{1-x}Cr_xS$; Cr^{2+} e Cr^{3+} .

ABSTRACT

In this work, CdS and Cd_{1-x}Cr_xS nanocrystals (NCs) were successfully synthesized and grown in the SNAB glass matrix, with a nominal composition of 40SiO₂ · 30Na₂CO₃ · 1Al₂O₃ · 29B₂O₃ (mol%), doped with CdS and Cr₂O₃, using the melt-quenching method. Additionally, CdS NCs were grown in an alternative system, the Heineken beer bottle glass. The properties of these materials were analyzed by Optical Absorption (OA), Photoluminescence (PL), Raman Scattering (RS), and Electron Paramagnetic Resonance (EPR). Through the OA spectra, it was possible to identify the absorption band of CdS NCs and the characteristic transitions of Cr²⁺ and Cr³⁺ ions in the visible range. The Crystal Field Theory (CFT), applied to the OA spectra, confirmed the tetrahedral (Tt) and octahedral (Oc) coordination sites of Cr²⁺ (3d⁴) / Cr³⁺ (3d³) ions in Cd_{1-x}Cr_xS NCs. The PL spectra showed that the increase in Cr doping suppresses the emissions from CdS NCs, with Cr²⁺ and Cr³⁺ transitions prevailing. This indicates an energy transfer from CdS NCs to Cr²⁺/Cr³⁺ ions in the SNAB matrix, in addition to the formation of CrO (Cr²⁺) and Cr₂O₃ (Cr³⁺). In the alternative glass system (Heineken), the energy transfer occurs in the opposite direction, from Cr³⁺ to CdS NCs. The EPR spectra confirm the valence of Cr³⁺ ions. The resonant signals and g-factor result from the distorted octahedral coordination of Cr³⁺ ions in CdS NCs and the SNAB glass matrix. The Raman spectra reinforce the evidence of the growth of Cd_{1-x}Cr_xS, CrO, and Cr₂O₃ nanocrystals in the SNAB matrix, due to the presence of their typical vibrational modes. In the alternative glass system (Heineken), the Raman spectra identify a soda-lime-silica glass with the presence of Cr³⁺.

Keywords: Nanocrystals; alternative glass system; CdS; Cd_{1-x}Cr_xS; Cr²⁺ and Cr³⁺.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. 1. Região de controle do *gap* de energia de vários semicondutores em função do tamanho do nanocristal. Em ● o *gap* do “*bulk*”, em ▲ o *gap* de nanocristais com raio de 10 nm e em ▼ *gap* de nanocristais com raio de 3nm. As retas tracejadas horizontais compreendem a região de comunicação óptica (HARRISON *et al.*., 2000).....16
- Figura 1. 2. Esquema da formação do semicondutor magnético diluído ($Cd_{1-x}Cr_xS$) a partir da dopagem de CdS com Cr (Adaptação YAKOUT 2020).....18
- Figura 1. 3. Propriedades de spin, eletrônicas e ópticas utilizadas ao mesmo tempo resultam na eletrônica de spin (Spintrônica) (SILVA, 2008).....19
- Figura 2. 1. Representação bidimensional: (A) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal decomposição A_2O_3 ; (B) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade (ZARZYCKI, 1991).....25
- Figura 2. 2. Variação do volume de um material formador de vidro em função da temperatura, T_g é a temperatura de transição vítrea e T_m temperatura de fusão desse material. (Zarzycki, 1991).....25
- Figura 2. 3. Constituintes utilizados neste trabalho (Autora, 2024).....29
- Figura 2. 4. Representação do vidro antes e depois do resfriamento. (Adaptação ZARZYCKI, 1991).....31
- Figura 2. 5. Níveis de energia dos orbitais que são formados quando N átomos se juntam e formam um quase contínuo de energia.....32
- Figura 2. 6. Tipos de estruturas cristalinas do CdS: (a) estrutura cúbica de blenda de zinco e (b) estrutura hexagonal de *wurtzita*. (Disponível em:

https://www.chemicalbook.com/article/what-is-the-crystal-structure-of-cadmium-sulfide.htm . Acesso em: 20 agosto 2024).....	34
Figura 2. 7. Estrutura de Bandas para a fase hexagonal do CdS (BERGSTRESSER,1967)....	34
Figura 2. 8. Estrutura de bandas polarizadas por spin calculada para $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ utilizando as abordagens PBEsol (GHAZAL <i>et al.</i> (2023)).....	35
Figura 2. 9. Estrutura de bandas polarizadas por spin calculada para $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ utilizando as abordagens TB-mBJ (GHAZAL <i>et al.</i> (2023)).....	36
Figura 2. 10. representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de estados que portadores podem apresentar em 3D, 2D, 1D e 0D.....	37
Figura 2. 11. Variação da energia do éxciton em função do tamanho para nanocristais com propriedades de confinamento quântico e de <i>bulk</i> (SILVA, 215).....	38
Figura 2. 12. Orbitais atômicos <i>d</i> (modificado a partir de (ORCHIN <i>et al.</i> , 2005)).....	41
Figura 2. 13. (a) Geometria de coordenação octaédrica (Disponível em http://www.moderna.com.br , acesso em: mai. 2015) e (b) a correspondente estrutura cristalina (cúbica simples) (NEVES, 2008).....	42
Figura 2. 14. Variações de energia dos orbitais <i>d</i> em campo cristalino octaédrico (FARIAS, 2009).....	43
Figura 2. 15. (a) Geometria de coordenação tetraédrica (Disponível em: http://www.quimitube.com/ . Acesso em: mai. 2015) e (b) a correspondente estrutura cristalina (<i>zincblende</i>) (Disponível em: http://minerva.mlib.cnr.it . Acesso em: mai. 2015).....	44
Figura 2. 16. Variações de energia em orbitais <i>d</i> em campo tetraédrico (FARIAS, 2009).....	44
Figura 2. 17. Diagrama de Tanabe-Sugano para um íon d^3 num campo octaédrico e sua utilização para determinar os parâmetros do campo cristalino no ponto $\Delta / B = 16$, $v_3 / v_2 = 35 / 14 = 2,50$, que é aproximadamente o valor correto. Portanto, 16	

	é aproximadamente o valor correto para Δ / B (Adaptação: SHRIVER; ATKINS, 2008; HOUSE, 2013).....	47
Figura 3. 1.	Fotografia das amostras vítreas sintetizadas (Autora 2024).....	53
Figura 3. 2.	Representação do processo de transições de absorção (AO) e emissão (FL) para pontos quânticos (PQs) e NCs bulk (SILVA, 2015).....	55
Figura 3. 3.	Esquema do Espalhamento Raman. Ω_i representa uma frequência vibracional do sistema (amostra).....	57
Figura 4. 1.	(a) Espectros AO da matriz SNAB nanoestruturada com NCs de $Cd_{1-x}Cr_xS$ para as seguintes concentrações xCr: (a) $x = 0,01$ a $x = 0,10$; (b) $x = 0,10$ a $x = 1,00$; (c) Espectros AO da matriz SNAB dopada com xCr (sem NCs de CdS).....	61
Figura 4. 2.	Dados de AO para o diagrama Tanabe-Sugano $C/B = 4,5$; (a) $3d^2$ tetraédrico com linha pontilhada vertical em $\Delta / B = 2,81$; (b) $3d^3$ octaédrico com linha pontilhada vertical em $\Delta / B = 22,85$	62
Figura 4. 3.	O diagrama de energia de todas as transições de AO relacionadas a matriz SNAB nanoestruturada com NCs $Cd_{1-x}Cr_xS$	63
Figura 4. 4.	Espectros FL da matriz SNAB nanoestruturada com NCs de $Cd_{1-x}Cr_xS$ para as seguintes concentrações xCr: (a) $x = 0,01$ a $x = 0,10$; (b) $x = 0,10$ a $x = 1,00$...66	66
Figura 4. 5.	(a) Espectros de FL das amostras da matriz vítrea dopada com Cr: SNAB: xCr ($x = 0,01$ a $x = 1,00$); (b) Razão das emissões ${}^3T_1({}^3H) \rightarrow {}^5T_2({}^5D)$ ECr^{2+} e ${}^4T_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$ ECr^{3+}	67
Figura 4. 6.	O diagrama de energia de todas as transições relacionadas a FL da matriz SNAB nanoestruturada com NCs de $Cd_{1-x}Cr_xS$ e dopados com xCr.....	67

Figura 4. 7. Espectros RPE da matriz SNAB nanoestruturada com NCs de $Cd_{1-x}Cr_xS$ dopados com concentrações de xCr variando de: (a) $x = 0,01$ à $x = 0,10$; (b) $x = 0,10$ à $x = 1,00$	71
Figura 4. 8. Ilustração da estrutura desordenada da matriz vítrea SNAB e possíveis cenários de íons Cr^{3+} dopante sem sítios Octaédricos.....	72
Figura 4. 9. Espectros Raman à temperatura ambiente da matriz SNAB: nanoestruturada com NCs $Cd_{1-x}Cr_xS$ (a); dopadas com xCr (b); para xCr ($x = 0,01$ a $x = 1,00$), conforme indicado nos painéis.....	75
Figura 4. 10. Espectros de AO das amostras da matriz vítrea SNAB e sistema vítreo alternativo (Heineken), conforme indicado no painel.....	78
Figura 4. 11. O diagrama de energia de transições relacionadas para o vidro Heineken dopado com NCs de CdS	78
Figura 4. 12. Espectros de FL das amostras da matriz vítrea SNAB: NCs CdS e SNAB: NCs $Cd_{1-x}Cr_xS$; $x = 0,50$ e sistema vítreo alternativo *Heineken (H) e H: CdS , conforme indicado no painel.....	80
Figura 4. 13. Espectros Raman à temperatura ambiente da matriz vítrea SNAB e sistema vítreo alternativo (Heineken).....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1. Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga.....	21
Tabela 2. 2. Principais estudos e desenvolvimentos dos vidros nos últimos 300 anos.....	22
Tabela 2. 3. Espécies químicas (agentes de coloração) utilizados para dar cor aos vidros.....	28
Tabela 2. 4. Distribuição eletrônica do Cd (Cádmio) e S (Enxofre).....	33
Tabela 3. 1. Cálculo da massa resultante referente à composição química da matriz vítrea SNAB e ponto de fusão de cada composto químico.....	49
Tabela 3. 2. Cálculo das massas referente à composição química das amostras: SNAB + 1,0 CdS + xCr, onde os números em negrito representam as massas utilizadas de cada composto.....	51

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1. 1 Pontos Quânticos Semicondutores.....	16
1. 2. Pontos Quânticos Semimagnéticos.....	17
1. 3. Objetivos desta Pesquisa.....	19
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	21
2. 1. História do Vidro.....	21
2. 2. Definição de Vidro.....	24
2. 3. Transição Vítreo.....	25
2. 4. Principais Constituintes do Vidro.....	26
2. 5. Cinética de Formação de Vidros e Processos de Nucleação e Crescimento.....	30
2. 6. Semicondutores.....	31
2. 7. Estruturas de Bandas.....	32
2. 8. Confinamento Quântico.....	36
2. 9. Origem do Magnetismo em SMD.....	39
2. 10. Interações de Troca em NCs SMD.....	40
2. 11. Teoria do Campo Cristalino.....	40
2. 12. Diagramas de Tanabe-Sugano.....	45
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	48
3. 1. Materiais e Métodos.....	48
3. 1. 1. Composição Química da Matriz Vítreo.....	48
3. 1. 2. Método de Fusão.....	49
3. 2. Preparo das Amostras.....	50
3. 2. 1. Pesagem e Síntese da Matriz Vítreo.....	50
3. 2. 2. Pulverização da Matriz Vítreo.....	50
3. 2. 3. Pesagem e Dopagem.....	50
3. 2. 4. Fusão da Matriz Vítreo Dopada.....	51
3. 2. 5. Fusão do Sistema Vítreo Alternativo.....	52
3. 2. 6. Polimento Óptico.....	52
3. 3. Caracterizações Ópticas.....	53
3. 3. 1. Absorção Óptica (AO).....	53
3. 3. 2. Fotoluminescência (FL).....	54

3. 4. Caracterização Magnética.....	55
3. 4. 1. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	55
3. 5. Teoria do Espalhamento Raman.....	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	58
4. 1. NCs de CdS e Cd_{1-x}Cr_xS Crescido no Sistema Vítreo SNAB.....	58
4. 1. 1. Espectroscopia de Absorção Óptica UV-VIS-NIR.....	58
4. 1. 2. Fotoluminescência.....	63
4. 1. 3. Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	68
4. 1. 4. Espectroscopia Raman.....	72
4. 2. NCs de CdS Crescido em Sistema Vítreo Alternativo.....	76
4. 2. 1. Espectroscopia de Absorção Óptica UV-VIS-NIR.....	76
4. 2. 2. Fotoluminescência.....	78
4. 2. 3. Espectroscopia Raman.....	79
5. CONCLUSÕES.....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

1. INTRODUÇÃO

Com a palestra intitulada “Há muito espaço lá embaixo”, proferida em 1959 pelo físico Richard Feynman no encontro da Sociedade Americana de Física, deu-se início a um marco histórico e científico que futuramente viria a ser chamado de Nanociência e Nanotecnologia (MARTINS, 2012). A nanociência é o estudo de sistemas e materiais em escala nanométrica, enquanto a nanotecnologia é a aplicação desse conhecimento para a criação de produtos, serviços ou processos que envolvam o controle da matéria na escala do bilionésimo do metro (10^{-9} m) (MARQUES, 2014; ALLHOFF, 2009).

A nanociência é uma área interdisciplinar que integra várias áreas do conhecimento científico, como física, química, biologia, engenharia, entre outras. No ensino fundamental, os estudantes são introduzidos a conceitos básicos de ciências da natureza, e no ensino médio, a conceitos mais profundos de física, química e biologia. No entanto, conceitos relacionados à nanociência e nanotecnologia, que atualmente estão presentes em praticamente todos os aspectos da vida moderna, ainda não fazem parte do currículo do ensino médio. Incluir tópicos relacionados à nanociência e nanotecnologia desde os primeiros anos na escola é fundamental para criar uma cultura de interesse e compreensão dessas novas linhas de pesquisa. Além disso, é importante ressaltar que nem todos os estudantes terão acesso ao ensino superior ou incentivo à pesquisa através de programas como o Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC), que podem proporcionar esses conhecimentos. Portanto, introduzir esse novo conhecimento na grade curricular não só prepara os estudantes para o futuro, como também pode aumentar o interesse deles em cursar uma universidade e desenvolver novas pesquisas, como, as relacionadas a materiais nanoestruturados.

Os materiais nanoestruturados têm sido amplamente estudados, pois eles geralmente apresentam propriedades diferentes devido à escala nanométrica, em comparação aos materiais *bulk*. A literatura apresenta diversos exemplos de como as propriedades magnéticas, ópticas, ponto de fusão, calor específico, entre outras, podem ser afetadas pelo tamanho da partícula (GONÇALVES, 2017). Além disso, a adição de impurezas (dopantes) na estrutura de um material nanométrico causa alterações em sua estrutura, devido principalmente à diferença nas características do átomo substituinte em relação às características do átomo que está sendo substituído (MACIEL, 2003; BUHRO, 2003).

Dentre os materiais nanométricos, destacam-se os vidros nanoestruturados, nos quais nanopartículas e nanocristais são crescidos em sistemas vítreos, alterando significativamente as propriedades físicas, químicas e mecânicas do vidro em comparação com um vidro

convencional (não nanoestruturado). Por exemplo, os vidros nanoestruturados com nanocristais semicondutores apresentam propriedade de confinamento quântico (pontos quânticos), que a depender do tamanho e forma muda o espectro de energia. Isso permite o estudo de emissões e absorções de energias em comprimentos de ondas específicos.

As possíveis aplicações de materiais com estas propriedades incluem: aumentar espetacularmente a capacidade de armazenamento e processamento de dados dos computadores; criar novos mecanismos para entrega de medicamentos, mais seguros e menos prejudiciais ao paciente do que os disponíveis atualmente; e desenvolver materiais mais leves e mais resistentes do que metais e plásticos, para prédios, automóveis, aviões, entre outros (GONÇALVES, 2017).

As primeiras evidências da existência de nanocristais em vidros, submetidos a tratamento térmico, foram dadas por Rocksby por volta de 1930 (MENDES JUNIOR, 2004).

Em virtude da relevância mundial na área de nanociência e nanotecnologia, o Laboratório de Novos Materiais Nanoestruturados e Funcionais (LNMNF) do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) vem, desde o ano de 2018, desenvolvendo pesquisas tanto com vidros como com compostos nanoestruturados (DANTAS, 2005), resultando em várias publicações e concretizações de projetos de iniciação científica, mestrado, doutorado e pós-doutorado.

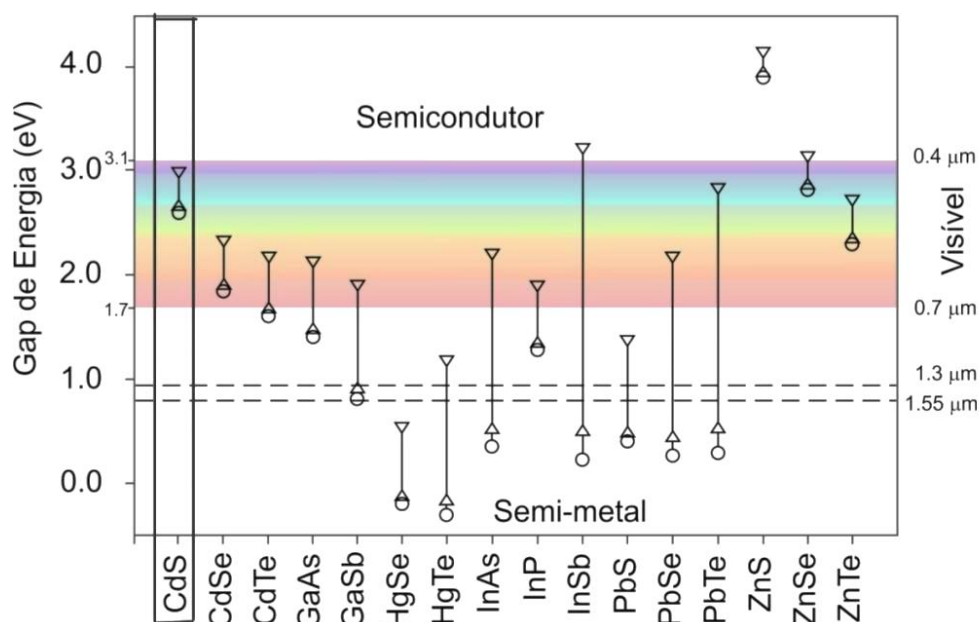
Neste trabalho, foram crescidos, provavelmente pela primeira vez, NCs de $Cd_{1-x}Cr_xS$ e explorada uma nova alternativa para sistemas vítreos nanoestruturados utilizando vidro reciclado (Heineken). O vidro é um material que pode ser reciclado 100%, pois não perde a qualidade e nem altera suas propriedades com o tempo. Reutilizar vidro, que normalmente é reciclado apenas para a fabricação de peças decorativas, para fazer garrafas novamente, entre outro, com enfoque na pesquisa é uma ideia inovadora. Essa ideia oferece várias vantagens, como a disponibilidade do material, que pode ser encontrado no lixo, economia de energia e recursos, já que sintetizarmos nossa própria matriz vítrea no laboratório. Além disso, promove a sustentabilidade. A reciclagem de vidro para pesquisa não só é uma prática ecológica, mas também abre portas para novos avanços tecnológicos e oportunidades econômicas, ao permitir o desenvolvimento de novos materiais e aplicações inovadoras.

Esses materiais inovadores demonstram propriedades promissoras para aprimorar dispositivos fotovoltaicos, células solares, dispositivos magnéticos e aplicações spintrônicas oferecendo novas perspectivas para o desenvolvimento dessas tecnologias.

1.1. Pontos Quânticos Semicondutores

Um dos mais promissores materiais da era da nanociência e nanotecnologia são os pontos quânticos (PQs) semicondutores, que são nanocristais (NCs) semicondutores que apresentam propriedades de confinamento quântico que é controlado através das dimensões espaciais (x, y, z). Devido a este confinamento quântico, elétrons e buracos em um PQ têm sua energia quantizada em valores discretos, como em um átomo. Por essa razão, PQs são, por vezes, denominados como “átomos artificiais”. É importante destacar que, todos os PQs são NCs, mas nem todos NCs são pontos quânticos. Os NCs que não apresentam características de pontos quânticos mantêm propriedades de materiais em escala *bulk*. Um exemplo de NC semicondutor é o Sulfeto de Cádmio (CdS), que varia sua energia de confinamento quântico em função do seu tamanho e possui propriedades ópticas muito interessantes que diferem significativamente das observadas no material com propriedades de *bulk* (sem confinamento quântico). A Figura 1. 1 mostra a variação do *gap* de energia de vários semicondutores em função do tamanho. Em ● o *gap* do “*bulk*”, em ▲ o *gap* de nanocristais com raio de 10 nm e em ▼ *gap* de nanocristais com raio de 3 nm. As retas tracejadas horizontais compreendem a região de comunicação óptica.

Figura 1. 1. Região de controle do *gap* de energia de vários semicondutores em função do tamanho do nanocristal.



Fonte: HARRISON (2000)

Nos últimos anos, a fabricação de PQs, em particular CdS, têm despertado grande interesse na comunidade científica, principalmente devido a suas propriedades ópticas na região do visível, em que podem resultar em inúmeras aplicações tecnológicas. Na tentativa de produzir PQs que apresentem as propriedades físicas desejadas, muitos métodos de síntese vêm sendo utilizados, tais como: soluções coloidais (NORRIS *et al.*, 2008); filmes finos (PACIFICI *et al.*, 2007); implantação iônica em uma matriz transparente seguida por um tratamento térmico (ISHIZUMI *et al.*, 2005), dentre outros.

Outra maneira de produzir PQs com um custo relativamente baixo, comparado com outras técnicas, é crescê-los em um sistema vítreo hospedeiro utilizando o método de fusão-nucleação. Nesse método, o controle do tamanho dos PQs é feito ajustando a temperatura e o tempo de tratamento térmico das amostras sintetizadas (FREITAS NETO, 2009).

1. 2. Pontos Quânticos Semimagnéticos

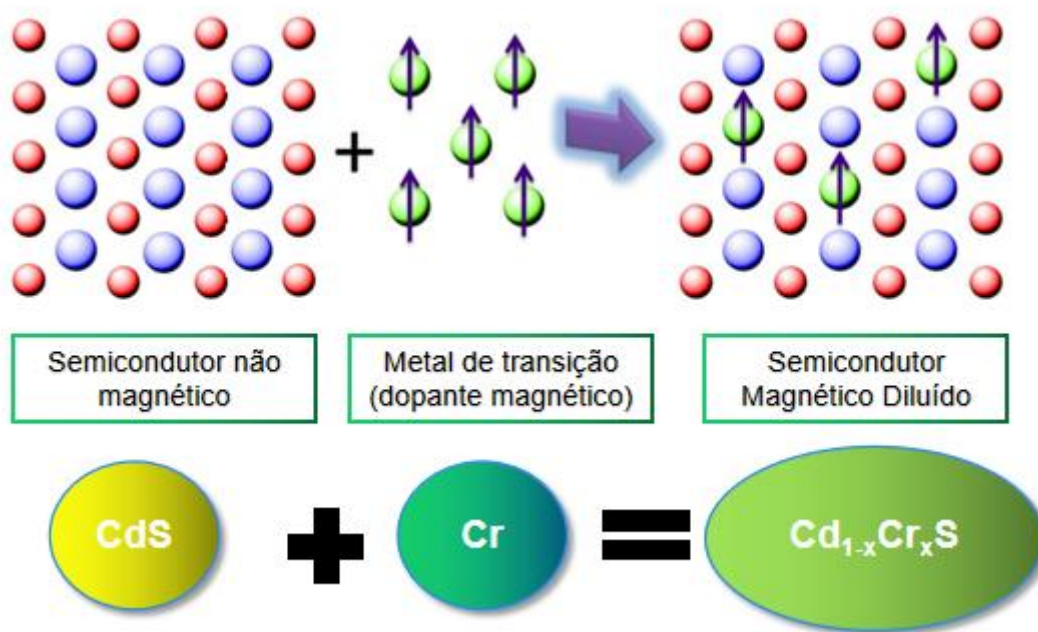
Os materiais semimagnéticos são também conhecidos como semicondutores magnéticos diluídos (DMS, do inglês "*diluted magnetic semiconductor*"), nos quais uma impureza magnética é intencionalmente introduzida. Ou seja, uma pequena fração dos átomos nativos do semicondutor hospedeiro não magnético é substituída por átomos magnéticos.

NCs de CdS dopado com o metal de transição cromo (Cr), denominados de $Cd_{1-x}Cr_xS$, e que possuem o efeito de confinamento quântico, fazem parte de uma nova classe de materiais denominada pontos quânticos semicondutores magnéticos diluídos (SMD). A principal característica desses SMD é a possibilidade de uma interação de troca entre os elétrons dos subníveis *sp* do semicondutor hospedeiro e os elétrons dos subníveis *d*, parcialmente preenchidos, provenientes do átomo magnético, introduzido intencionalmente. A incorporação de íons metais de transição em semicondutores hospedeiros cria estados de energia intermediários entre as bandas de valência e de condução, o que permite o controle simultâneo das propriedades semicondutoras e magnéticas desses SMD, e favorece aplicações tecnológicas promissoras, como a utilização do spin de portadores de cargas, que pode produzir novas funções para dispositivos spintrônicos (YAO *et al.*, 2014; SAPRA *et al.*, 2002; JAYANTI *et al.*, 2007; JUN *et al.*, 2002; NA *et al.*, 2006; DIETL *et al.*, 2014; WOJNAR *et al.*, 2012; WOLF *et al.*, 2001).

Na figura 1. 2. podemos observar a representação esquemática da formação do semicondutor magnético diluído ($Cd_{1-x}Cr_xS$), utilizado neste trabalho. O semicondutor não magnético inicial (CdS), composto por átomos de cádmio (em azul) e enxofre (em vermelho),

é dopado com um metal de transição magnético, como o cromo (Cr), representado pelos átomos verdes e pelas setas indicando o spin dos elétrons. Após a dopagem, o resultado é um semiconductor magnético diluído, onde os spins dos átomos de Cr geram magnetização no material. A fórmula química do material resultante é $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, onde "x" indica a proporção de Cr substituído no lugar do Cd.

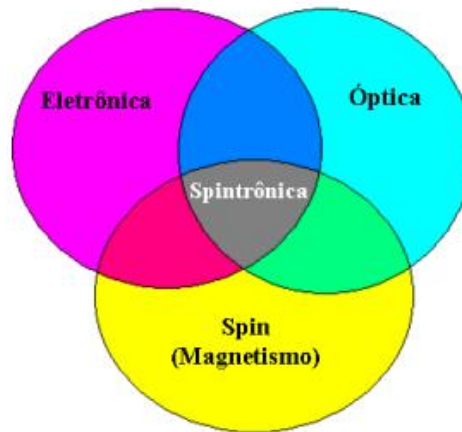
Figura 1. 2. Esquema da formação do semiconductor magnético diluído ($\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$) a partir da dopagem de CdS com Cr.



Fonte: Adaptação YAKOUT (2020)

A spintrônica é uma tecnologia recente que combina os avanços tecnológicos desenvolvidos a partir de materiais magnéticos e semicondutores no controle do movimento dos elétrons através do campo magnético externo que atua sobre o spin, possibilitando a utilização das propriedades de spin, eletrônicas e ópticas ao mesmo tempo.

Figura 1. 3. Propriedades de spin, eletrônicas e ópticas utilizadas ao mesmo tempo resultam na eletrônica de spin (Spintrônica).



Fonte: SILVA (2008)

A depender de sua orientação magnética, devido à sua natureza quântica, o spin pode assumir duas orientações possíveis: spin *up* e spin *down*. Neste contexto, pesquisas têm sido realizadas com o intuito de introduzir pequenas quantidades de impurezas magnéticas em materiais semicondutores magnéticos diluídos, tais como $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ (LIU e FURDYNA, 2006); $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (DANTAS *et al.*, 2008); $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (SILVA *et al.*, 2007); $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (DANTAS *et al.*, 2012).

1.3. Objetivo desta Pesquisa

O objetivo geral desta pesquisa é sintetizar pontos quânticos de Sulfeto de Cádmio (CdS) e nanocristais semicondutores magnéticos diluídos $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ de alta qualidade em sistemas vítreos à base de óxidos, utilizando o método de fusão-nucleação e realizar caracterizações ópticas e magnética.

Os objetivos específicos necessários para alcançar esse objetivo geral, são os seguintes:

- Sintetizar NCs de CdS e SMD de $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, na matriz vítrea SNAB pelo método de fusão-nucleação;
- Realizar caracterizações ópticas dos NCs de CdS e $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ por: Absorção Óptica (AO), fotoluminescência (FL) e Espalhamento Raman (ER);

- Identificar as transições eletrônicas e a competição de Cr^{2+} e Cr^{3+} através dos espectros de AO e PL desses NCs com diferentes concentrações de Cr;
- Analisar, com base na teoria do campo cristalino (TCC), como o aumento da concentração de Cr altera o campo cristalino local e identificar os tipos de sítios os íons de Cr^{2+} e Cr^{3+} estão incorporados;
- Aplicar o diagrama de Tanabe-Sugano para analisar os níveis de energia dos complexos metálicos e correlacionar com dados espectroscópicos experimentais;
- Investigar os modos vibracionais de CdS e as alterações induzidas pelo aumento da dopagem magnética através dos modos Raman;
- Comprovar a incorporação dos íons de Cr^{2+} em NCs de CdS e o estados de oxidação do Cr através da Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE);
- Crescer NCs de CdS no sistema vítreo alternativo (Heineken) e realizar caracterizações ópticas: Absorção Óptica (AO), fotoluminescência (FL) e Espalhamento Raman (ER).

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo, são apresentados os fundamentos teóricos que servirão de base para o entendimento dos processos físicos envolvidos na formação e crescimento de nanocristais (NCs) de CdS e $Cd_{1-x}Cr_xS$ em vidros. A seguir, é feita uma revisão dos principais tópicos tratados neste trabalho. De forma resumida, são apresentados aspectos da teoria dos vidros, incluindo: história, definição, discussões sobre a transição vítrea, principais constituintes do vidro, cinética de formação de vidro e processos de nucleação e crescimento de cristais. Também são abordados fundamentos teóricos relacionados a semicondutores, estruturas de bandas, confinamento quântico e teoria do campo cristalino.

2. 1. História do Vidro

O vidro, do latim vitrum, constitui-se em um material dos mais antigos conhecidos pela humanidade (NASCIMENTO, 2000). Sua origem tem sido alvo de muitas controvérsias, pois os historiadores não fornecem dados precisos sobre o seu surgimento.

Porém, Plínio, o grande naturalista romano, nascido no ano 23 de nossa era, em sua enciclopédia *Naturalis Historia* atribui aos fenícios a obtenção dos vidros. Segundo o relato, ao desembarcarem nas costas da Síria há cerca de 7000 anos a.C., os fenícios improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia. Observaram que, passado algum tempo de fogo vivo, escorria uma substância líquida e brilhante que se solidificava rapidamente. Admite-se que os fenícios dedicaram muito tempo à reprodução daquele fenômeno, chegando à obtenção de materiais utilizáveis (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2005).

Na tabela 2. 1. podemos verificar mais alguns fatos importantes sobre a história do vidro.

Tabela 2. 1. Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga.

PERÍODO	REGIÃO	DESENVOLVIMENTO
8000 a.C	Síria	Primeira fabricação de vidros pelos fenícios
7000 a.C	Egito	Fabricação dos vidros antigos
3000 a.C	Egito	Fabricação de peças de joalheria e vasos
1000 a.C	Mediterrâneo	Fabricação de grandes vasos e bolas

669-626 a.C	Assíria	Formulações de vidro encontradas nas tábuas da biblioteca do Rei Assurbanipal
100	Alexandria	Fabricação de vidro incolor
200	Babilônia e Sidon	Técnica de sopragem de vidro
1000-1100	Alemanha, França	Técnica de obtenção de vitrais
1200	Alemanha	Fabricação de peças de vidro plano com um dos lados cobertos por uma camada de chumbo - antimônio: espelhos
1688	França	Fabricação de espelhos com grandes superfícies

Já os períodos dos séculos XVIII, XIX e XX foram marcados por avanços significativos tanto na produção quanto no uso de vidros. Na Tabela 2. 2. encontram-se os principais pontos de destaque ao longo dos últimos 300 anos.

Tabela 2. 2. Principais estudos e desenvolvimentos dos vidros nos últimos 300 anos.

DATA	ESTUDOS E DESENVOLVIMENTOS
1765	Início da produção do vidro cristal
1787	Utilização de aparelhos de vidro para o estudo das propriedades físicas dos gases: Lei de Boyle e Charles
1800	Revolução Industrial abre nova era na fabricação de vidros. Matérias-primas sintéticas são usadas pela primeira vez. Vidros com propriedades controladas são disponíveis
1840	Siemens desenvolve o forno do tipo tanque, para a produção de vidro em grande escala; produção de recipientes e vidro plano
1863	Processo “Solvay” reduz dramaticamente o preço da principal matéria-prima para fabricação de vidros: óxido de sódio
1875	Vidros especiais são desenvolvidos na Alemanha por Abbe, Schott e Carl Zeiss. A Universidade de Jena, na Alemanha, tornou-se o maior centro de ciência e engenharia do vidro. A química do vidro está em sua infância
1876	Bauch & Lomb Optical Company é fundada em Rochester, Nova York. Tem início a fabricação de lentes e outros componentes ópticos
1881	Primeiros estudos sobre propriedade-composição de vidros para a construção de instrumentos ópticos,

	tais como o microscópio
1886	Desenvolvida por Ashley a primeira máquina para soprar vidro
1915	A Universidade de Sheffield, na Inglaterra, funda o Departamento. de Tecnologia do Vidro, hoje chamado Centro para a Pesquisa do Vidro
1920	Griggith propõe a teoria que permite compreender a resistência dos bulbos de vidro, o que levou ao entendimento e aperfeiçoamento da resistência dos vidros
1926	Wood e Gray desenvolveram uma máquina que permitiu a fabricação de bulbos e invólucros de vidro em grande escala (1000 peças/minuto)
1932	Zachariasen publica seu famoso trabalho sobre a hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros no Journal of American Chemical Society
1950-1960	A companhia americana Ford Motor Co. funda o principal centro de pesquisa em vidro. A Ciência do Vidro torna-se sua maior área de pesquisa
1960	Turnbull e Cohen propõem modelo para a formação de vidros, baseado no controle da cristalização através da taxa de resfriamento
1970	A Corning Glass americana produz a primeira fibra óptica de sílica, usando técnicas de deposição de vapor químico para reduzir a atenuação e aumentar o sinal da transmissão
1984	Marcel e Michel Poulain e Jacques Lucas descobrem os primeiros vidros fluoretos em Rennes, na França

Nos últimos anos, a utilização do vidro nas áreas de pesquisa tem crescido constantemente. Diversos tipos de vidro inovadores surgiram, incluindo vidros inteligentes, fotovoltaicos, laminados, temperados, além de vidros para dispositivos eletrônicos e para aplicações de saúde, como o biovidro. E com o avanço da nanociência e nanotecnologia, agora temos os vidros nanoestruturados com propriedades únicas.

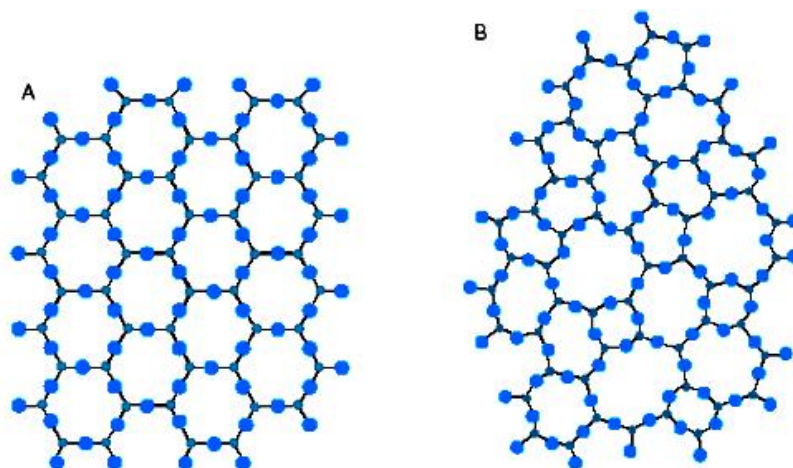
2. 2. Definição de Vidro

Os vidros tradicionais, à base de óxidos como a sílica, são caracterizados não só pela ausência de cristalinidade, mas sobretudo por passarem progressiva e reversivelmente para um estado cada vez mais fluido à medida que a temperatura aumenta. Durante esse processo, suas propriedades físicas, como calor específico, índice de refração, volume específico, mudam, em uma determinada temperatura que é denominada como temperatura de transição vítrea. Zarzycki (1991) definiu o vidro como: “*Um vidro é um sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea*”. O estado físico correspondente é o estado vítreo (Zarzycki, 1991).

É importante enfatizar que nem todos os sólidos não-cristalinos são vidros. Sólidos não-cristalinos são todos os materiais que apresentam ausência de simetria e periodicidade translacional. Os cristais, por outro lado, possuem uma estrutura ordenada, na qual átomos, íons ou moléculas estão organizados de forma simétrica e periódica. O vidro tem uma estrutura desordenada e amorfa, caracterizada pela ausência de simetria e periodicidade que o torna a melhor opção para o crescimento de NCs. A rede amorfa do vidro é mais aberta, isso oferece uma maior flexibilidade e controle sobre o tamanho e a distribuição dos NCs. Além disso, o vidro possui estabilidade térmica e química, permitindo a realização de tratamentos térmicos que favorece o crescimento dos NCs pelo processo de difusão dos íons precursores. A temperatura de tratamento térmico deve ser inferior à temperatura de cristalização, ou seja, próxima à temperatura de transição vítrea. Logo, a cristalização observada em um vidro está relacionada à formação dos NCs.

Na Figura 2.1, podemos observar a representação bidimensional da mesma composição química de A_2O_3 , em que (A) é do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal e (B) é a representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade

Figura 2. 1. Representação bidimensional: (A) cristal (B) vidro.

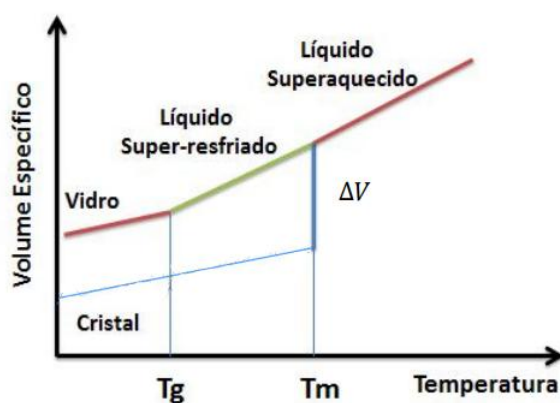


Fonte: ZARZYCKI (1991)

3. Transição Vítreia

A temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser entendida como a menor temperatura em que ainda é possível observar o movimento molecular estrutural, uma vez que a viscosidade do líquido aumenta continuamente, à medida que a temperatura diminui. Essa temperatura é característica para os vidros, definindo a passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico, através da chamada relaxação estrutural. Para compreender melhor esse processo, é conveniente estudar a evolução de uma variável termodinâmica, como o volume específico (V), em função da temperatura (T) do sistema, como mostrado na Figura 2. 2.

Figura 2. 2. Variação do volume de um material formador de vidro em função da temperatura, T_g é a temperatura de transição vítrea e T_m temperatura de fusão desse material.



Fonte: Zarzycki (1991)

Começando com um líquido a uma temperatura elevada, a diminuição da temperatura provoca primeiro uma contração. Quando o ponto de fusão (*melt temperature* - T_m) é atingido, dois fenômenos podem ocorrer, dependendo da temperatura de resfriamento:

- o líquido cristaliza-se e a descontinuidade ΔV surge;
- o líquido passa para um estado superesfriado não ocorrendo a cristalização.

No primeiro caso, ao se completar a cristalização, à medida que o calor é retirado do material, o sólido resultante contrai-se novamente, tornando a inclinação da curva menor do que no estado líquido – cerca de 1/3. No segundo caso, o material ignora a existência do ponto de solidificação e segue a extensão da curva l do líquido, além do ponto T_m , sem descontinuidade. A diminuição da temperatura continua provocando a contração do líquido superesfriado, com uma certa temperatura T_g , o qual solidifica-se rapidamente e o coeficiente angular da curva decresce para se aproximar ou se igualar ao do sólido cristalizado. Essa mudança na curva de resfriamento marca a passagem de um líquido superesfriado ao vidro, sendo caracterizada por uma temperatura de transição vítrea ou temperatura de transformação vítrea, T_g .

É importante destacar que a uma pressão constante, a posição da temperatura de transição T_g não é fixa como é T_m , mas varia com a taxa de resfriamento submetida ao líquido. O resfriamento rápido tem o efeito de deslocar T_g para temperaturas altas (Zarzycki, 1991).

2. 4. Principais Constituintes do Vidro

O vidro é composto, na maior parte dos materiais fabricados, por SiO_2 , CaO , Na_2O , MgO , TiO_2 e Al_2O_3 (CALLISTER 2000), em diferentes proporções para assim obter as propriedades desejadas. No entanto, cada componente exerce uma determinada função durante o processo de cristalização e influencia as propriedades finais do produto como, por exemplo, transparência, viscosidade e dilatação térmica. Desta forma, alguns dos principais constituintes do vidro estão dispostos abaixo.

- Óxidos Formadores de Rede

Marçal (2011) e Wang *et al.* (2016) afirmam que óxidos como, por exemplo, SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO podem formar estruturas vítreas, sendo esses materiais denominados de formadores de rede, pois quando incorporados na matriz de sílica quebram a ligação de siloxano (Si-O-Si) e formam oxigênio não híbridos gerando uma rede tridimensional na estrutura. Óxidos como As_2O_3 e Sb_2O_3 também são formadores de reticulado, porém o sólido amorfo só é produzido quando submetido a altas taxas de resfriamento (MARÇAL, 2011).

- Óxidos Modificadores de Rede

Os óxidos modificadores de rede têm o papel de diminuir a temperatura de fusão dos vidros, permitindo assim que o material apresente um custo de produção mais baixo (MARÇAL, 2011). Os modificadores de rede incluem óxidos de metais alcalinos, alcalino-terrosos, metais de transição e terras raras. A exemplo desses óxidos tem-se: Y_2O_3 , MgO , CaO , PbO , Na_2O , K_2O (MARÇAL, 2011). Sendo os óxidos de sódio, potássio, magnésio e cálcio, mais utilizados industrialmente.

- Óxidos Intermediários

Os óxidos como TiO_2 , ZnO , BeO , PbO_2 e Al_2O_3 ainda que não sejam formadores de rede, quando adicionados em um reticulado já existente substituem o silício e tornam-se parte da rede, estabilizando-a, fazendo assim o papel de formador sendo então nomeados de intermediários de rede (MARÇAL, 2011; WANG *et al.*, 2016).

- Agentes de Refino

Os agentes de refino são responsáveis por promover a remoção de bolhas geradas no fundido. Incluem-se aí os óxidos de antimônio e arsênio, KNO_3 , NaNO_3 , NaCl , CaF_2 , NaF , Na_3AlF_6 e alguns sulfatos (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2005).

- Agentes de Cor

Os primeiros vidros coloridos controladamente, entretanto, só foram obtidos por volta de 100 d.C., em Alexandria, graças à introdução de óxido de manganês nas composições e de melhoramentos importantes nos fornos, como o controle de altas temperaturas e da atmosfera de combustão, os quais tiveram marcada influência sobre a qualidade dos vidros e permitiram uma fusão mais eficiente dos materiais constituintes (NASCIMENTO, 2000).

Com relação à coloração dos vidros (agentes de cor), este é obtido com a adição de alguns compostos de metais de transição (3d) ou terras-raras (4f), por exemplo, os elementos relatados na Tabela 2.3. Vale ressaltar que a cor final obtida depende do estado de oxidação do metal, da sua concentração, da composição do vidro e do tratamento térmico ao qual foi submetido. (MARÇAL, 2011; ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2005)

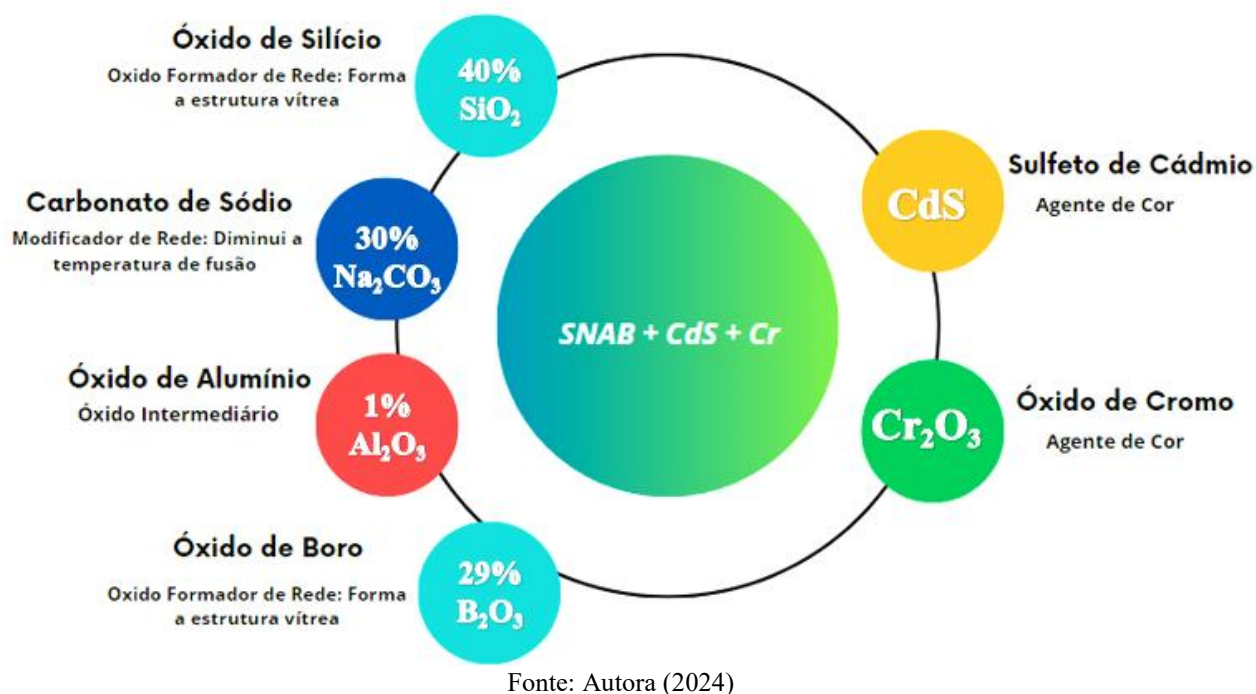
Tabela 2. 3. Espécies químicas (agentes de coloração) utilizados para dar cor aos vidros.

AGENTE DE COLORAÇÃO	ESTADOS DE OXIDAÇÃO	COLORAÇÃO
Cobre	Cu^{2+}	Azul claro
Crômo	Cr^{3+} Cr^{6+}	Verde Amarelo
Manganês	Mn^{3+} Mn^{4+}	Violeta Preto
Ferro	Fe^{3+} Fe^{2+}	Marrom-amarelado Verde-azulado
Cobalto	Co^{2+} Co^{3+}	Azul intenso ou rosa Verde
Níquel	Ni^{2+}	Marrom, amarelo, verde, azul a violeta, dependendo da matriz vítrea
Vanádio	V^{3+}	Verde, em vidros silicatos e Marrom, em vidros boratos
Titânio	Ti^{3+}	Violeta
Neodímio	Nd^{3+}	Violeta-amarelado

Praseodímio	Pr^{3+}	Verde claro
Ouro	Au^0	Rubi (partículas coloidais dispersas na matriz vítrea)
Cádmio	CdS, CdSe	Laranja

Na figura 2. 3, são apresentados os constituintes utilizados neste trabalho. A matriz vítrea escolhida como meio hospedeiro para o crescimento dos NCs, denominada SNAB, foi produzida pelo professor Noelio Dantas.

Figura 2. 3. Constituintes utilizados neste trabalho.



2. 5. Cinética de Formação de Vidros e Processos de Nucleação e Crescimento

A formação de um vidro ocorre tradicionalmente por meio de um rápido resfriamento de um líquido abaixo da temperatura de fusão (T_m), impedindo a organização dos átomos/íons em uma estrutura cristalina. No entanto, se o resfriamento for muito lento, poderá ocorrer a

cristalização do material. Por exemplo, a composição nominal da matriz vítrea SNAB quando fundida a 1350°C, o *melt* (líquido) resultante pode ser resfriado a diferentes temperaturas:

- (a) 0°C/s - O *melt* é entornado em uma chapa metálica dentro de um freezer.
- (b) 25°C/s - O *melt* é entornado em uma chapa metálica a temperatura ambiente.
- (c) 350°C/s - O *melt* é entornado em uma outro forno.

Quanto maior a temperatura de resfriamento, maior será a temperatura de transição vítrea (T_g), ou seja: $T_g(0^\circ\text{C/s}) > T_g(25^\circ\text{C/s}) > T_g(350^\circ\text{C/s})$. Isso significa que, quanto maior for a T_g , maior será o grau de desordem do vidro resultante, ou seja, maior a entropia (menor equilíbrio termodinâmico). Por essa razão, neste trabalho, utilizamos uma temperatura de resfriamento muito alta de 0°C/s em relação a temperatura inicial de 1200°C, garantindo a não cristalização do vidro.

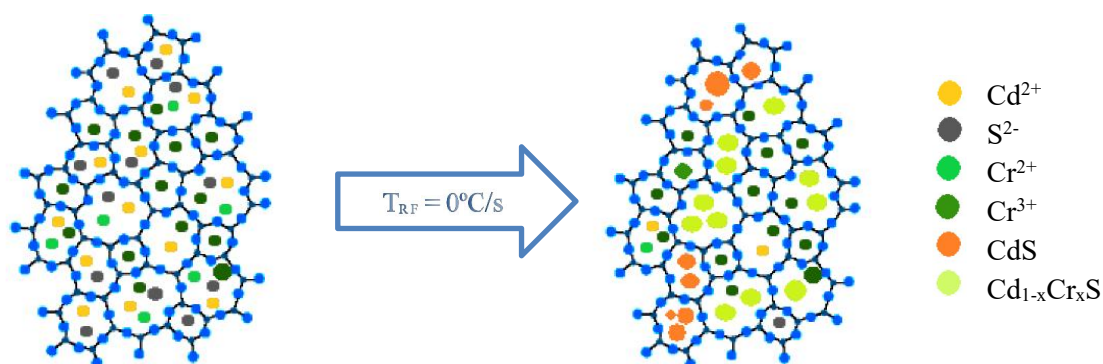
Da mesma forma, o processo de síntese de vidros com nanocristais, a taxa de resfriamento relativamente rápida favorece além da formação do sistema vítreo, certa estabilidade dos precursores responsáveis pela formação e crescimento dos nanocristais. Durante o resfriamento os precursores podem se difundir no vidro em temperaturas acima do T_g , onde certa mobilidade é permitida.

Portanto, a formação de vidro pode ser considerada em termos de uma competição entre as velocidades de cristalização e de resfriamento. Formalmente, o termo cristalização se refere à combinação de dois processos: nucleação e crescimento. A etapa de nucleação tem lugar quando o sistema começa a se ordenar em alguns pontos, chamados núcleos. Na verdade, as duas etapas podem ocorrer simultaneamente, mas são distintas com relação à lei de velocidades que obedecem. A etapa de nucleação é muito importante, pois, se não houvessem núcleos presentes, a cristalização jamais ocorreria. Por sua vez, o impedimento do crescimento pode acarretar a existência de núcleos com tamanho muito reduzido, a ponto de não serem detectados, mas o material, em termos práticos, ainda poderá ser considerado um vidro. Neste contexto, as velocidades de nucleação e crescimento, juntamente com a taxa de resfriamento, determinam se um vidro é ou não formado (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2005).

A figura 2.4. ilustra a formação dos NCs deste trabalho, temos a rede amorfa do vidro silicato contendo íons de Cd^{2+} , S^{2-} , Cr^{2+} e Cr^{3+} . Esses íons são formados durante o processo de fusão, quando ocorre a quebra das ligações do CdS e do Cr_2O_3 . Durante o resfriamento rápido

a 0°C/s , ocorre a nucleação e crescimento dos cristais de CdS e dos SMD $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, processo que, nesta pesquisa, ocorreu sem tratamento térmico.

Figura 2. 4. Representação do vidro antes e depois do resfriamento.



Fonte: Adaptação ZARZYCKI (1991)

2. 6. Semicondutores

Um material é classificado como semicondutores quando à temperatura ambiente, a magnitude da banda proibida de energia do seu diagrama de bandas for menor ou igual a 3,5 eV, dando a esse material propriedades intermediárias entre aquelas inerentes aos isolantes e aos condutores (WIRTH, 2013).

Os semicondutores estão presentes nos mais variados aspectos da vida, uma vez que suas propriedades características, oriundas das impurezas, das excitações térmicas, dos defeitos da rede ou de desvios de suas composições químicas nominais, são a base para o desenvolvimento da eletrônica moderna. Os transistores, os diodos, as células fotovoltaicas, os detectores, entre outros, são tipos de dispositivos construídos a partir de semicondutores que encontram vasta utilização (MENDES JÚNIOR, 2004; ROMANO, 2003).

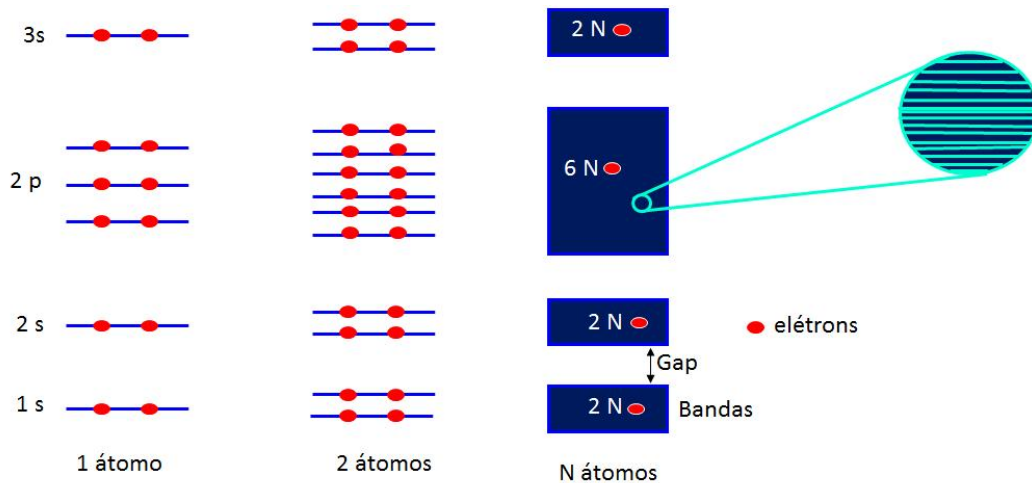
Historicamente, o termo semicondutor tem sido utilizado para denotar materiais com condutividade mais alta que os isolantes, porém mais baixa que os metais, à temperatura ambiente (GRAHN, 1999). Apesar de correta, esta definição está incompleta. O que realmente distingue metais de semicondutores é a dependência da condutividade com a temperatura. Enquanto metais (exceto supercondutores) e semimetais mantêm a condutividade metálica em baixas temperaturas, semicondutores são transformados em isolantes em temperaturas muito baixas. Nesse sentido, semicondutores e isolantes são

atualmente uma classe de materiais que difere de metais e semimetais. Essa classificação está diretamente relacionada à existência de uma lacuna, também conhecida como *gap* de energia, entre estados ocupados e impurezas.

2. 7. Estruturas de Bandas

A estrutura de bandas eletrônica é formada devido a superposição dos níveis de energia dos átomos constituintes. No caso do CdS, quando os átomos de cádmio (Cd) e enxofre (S) são colocados juntos para formarem nanocristais de CdS, eles interagem entre si e os níveis de energia de seus elétrons se superpõem, dando origem a conjuntos quase contínuos de estados possíveis e energeticamente distintos, resultando em bandas de energia, densidade de estados contínuos, e *gap*. A formação de bandas pode ser observada na figura 2. 5.

Figura 2. 5. Níveis de energia dos orbitais que são formados quando N átomos se juntam e formam um quase contínuo de energia.



Considerando o composto CdS, onde os dois elétrons do orbital $5s$ do cádmio preenchem o orbital $3p$ do enxofre, a banda de valência é formada principalmente pelos orbitais p do enxofre, enquanto a banda de condução é composta pelos orbitais s do cádmio. Dessa forma, a banda de valência apresenta simetria p , enquanto a banda de condução exibe simetria s , o que é verificado na Tabela 2. 4.

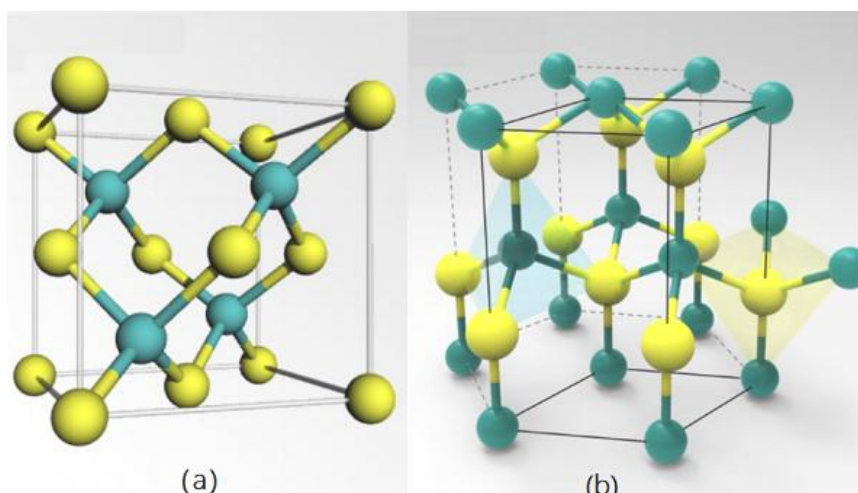
Tabela 2. 4. Distribuição eletrônica do Cd (Cádmio) e S (Enxofre).

Camadas	Cd	S
1	$1s^2$	$1s^2$
2	$2s^2 2p^6$	$2s^2 2p^6$
3	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$3s^2 3p^4$
4	$4s^2 4p^6 4d^{10}$	
5	$5s^2$	

As bandas de energia são características de sólidos cristalinos, como semicondutores, metais e isolantes. A banda de valência (BV) é faixa de energia formada pelos elétrons de valência que pode estar cheia ou parcialmente preenchida. A banda de condução (BC) é a faixa de energia superior à banda de valência e não contém elétrons, porém quando o material é excitado os elétrons podem passar da BV para a BC. Entre essas duas bandas, existe uma faixa proibida para elétrons chamada *gap* de energia. Entretanto, dentro do *gap* de energia, podem existir níveis de defeitos na estrutura do material. Esses níveis são estados eletrônicos que podem surgir devido a imperfeições na estrutura cristalina, como vacâncias, átomos intersticiais ou podem ser intencionais, como é o caso da adição de impurezas na estrutura cristalina durante a síntese do material.

A estrutura de bandas de um material não depende apenas dos átomos constituintes, mas também da estrutura cristalina. O CdS é um semicondutor do grupo II-VI, que pode apresentar duas estruturas cristalinas: cúbica e hexagonal. Neste trabalho, utilizaremos as informações da forma Hexagonal, por ser a mais comum em nanocristais de CdS, CdSe e CdS_xSe_{1-x} (CHANG, 1983). O CdS em estrutura *wurtzita* pode ser descrito como vários planos alternados compostos por íons S^{2-} e Cd^{2+} coordenados tetraédricamente, empilhados ao longo do eixo c (AN, 2021). Como os átomos na *wurtzita* são coordenados tetraedricamente, essa estrutura é referida como similar à blenda de zinco (*zinc-blend*).

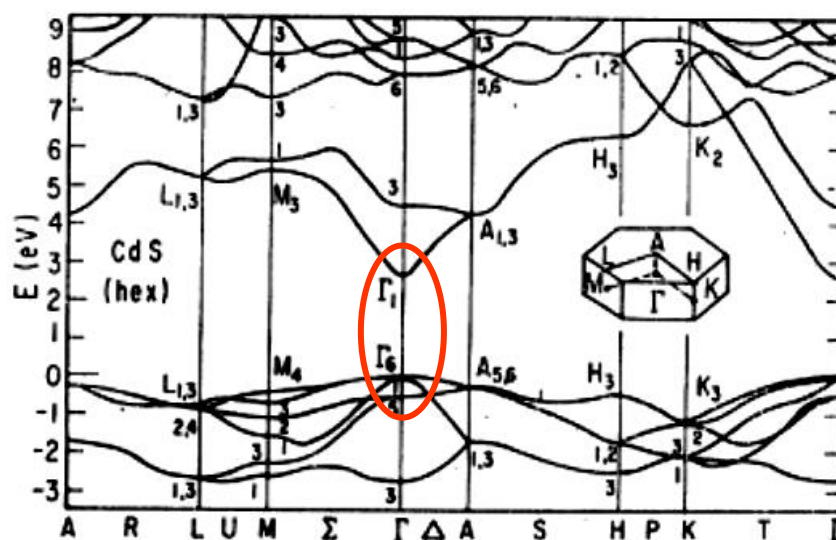
Figura 2. 6. Tipos de estruturas cristalinas do CdS: (a) estrutura cúbica de blenda de zinco e (b) estrutura hexagonal de *wurtzita*.



Fonte: Disponível em: <https://www.chemicalbook.com/article/what-is-the-crystal-structure-of-cadmium-sulfide.htm>. (Acesso em: 20 agosto 2024)

Na Figura 2. 7. visualiza-se a estrutura de bandas do CdS em uma estrutura cristalina hexagonal. O CdS é um semiconductor que possui *gap* de energia direto no ponto Γ , o seu valor a temperatura ambiente é $E_{g \text{ CdS}} = 2,58 \text{ eV}$ (BRUS, 1984). Essa largura do *gap* corresponde à diferença de energia entre o topo da banda de valência e o vale da banda de condução, destacado em vermelho na figura.

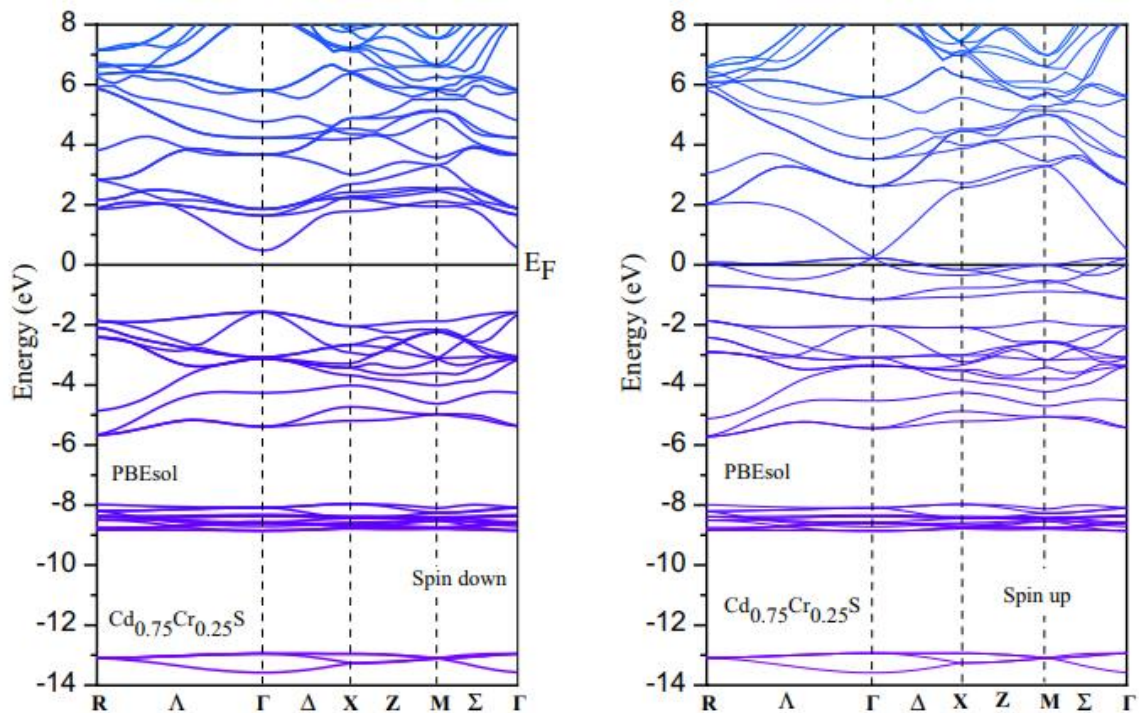
Figura 2. 7. Estrutura de Bandas para a fase hexagonal do CdS



Fonte: BERGSTRESSER (1967).

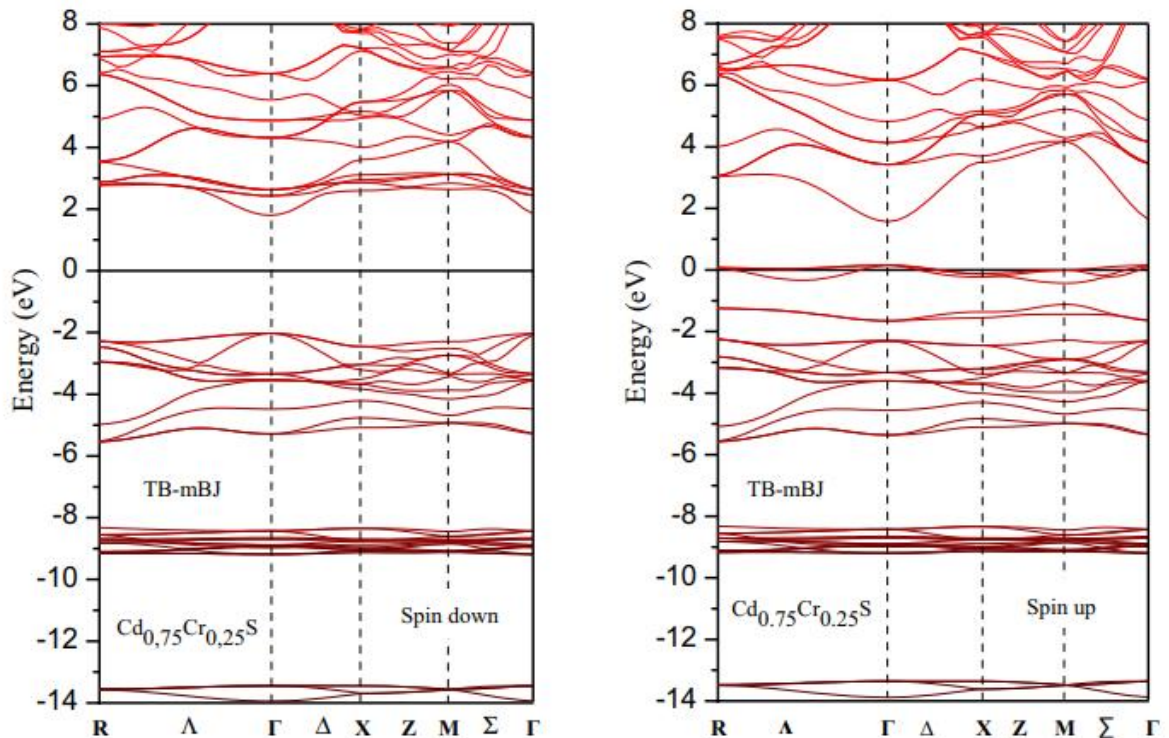
Quando temos CdS dopado com Cr, que é um metal de transição, obtemos um semicondutor diluído magnético (SMD) do tipo $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$. Isso significa que a estrutura de bandas do CdS será alterada devido à presença do Cr. Pesquisadores teóricos publicaram recentemente um estudo sobre a estrutura de bandas para $\text{Cd}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{S}$, utilizando a aproximação GGA, que considera as variações na densidade eletrônica e para melhorar a precisão dos cálculos, utilizaram os potenciais PBEsol e TB-mBJ. O PBEsol é ajustado para prever com maior exatidão as propriedades estruturais de sólidos, enquanto o TB-mBJ é conhecido por melhorar significativamente a precisão na previsão do *band gap* em semicondutores e isolantes. De acordo com GHAZAL *et al.* (2023), para os compostos dopados com cromo, a natureza semicondutora é mantida para o alinhamento de spin *down*, enquanto o alinhamento de spin *up* exibe comportamento metálico. O potencial TB-mBJ mostrou uma melhoria significativa na previsão do *band gap* e elevou a degeneração dos estados *d* do Cr no nível de Fermi. Os resultados desse estudo sobre a estrutura de bandas do $\text{Cd}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{S}$ podem ser observados nas figuras 2. 8. e 2.9..

Figura 2. 8. Estrutura de bandas polarizadas por spin calculada para $\text{Cd}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{S}$ utilizando as abordagens PBEsol.



Fonte: GHAZAL *et al.* (2023)

Figura 2. 9. Estrutura de bandas polarizadas por spin calculada para $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ utilizando as abordagens TB-mBJ.



Fonte: GHAZAL *et al.* (2023)

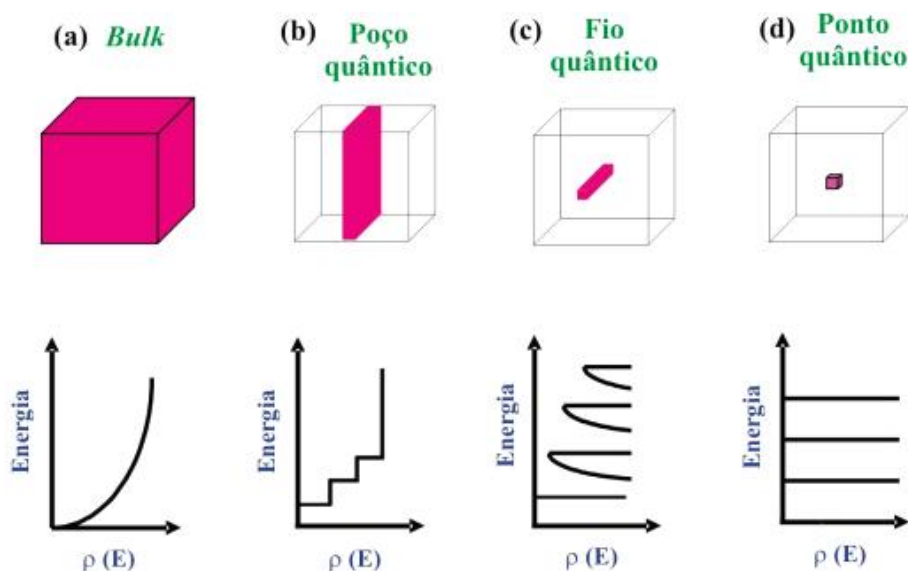
2. 8. Confinamento Quântico

O confinamento quântico altera de forma significativa as propriedades ópticas dos materiais, pois os leva a ter uma estrutura eletrônica que consiste em estados discretos, assemelhando-se aos estados eletrônicos de átomos e moléculas, diferente dos “quase contínuos” de energia presentes em semicondutores tipo *bulk* (Efros, 1982). Os portadores confinados por terem seu movimento limitado ao interior de uma região reduzida geram um aumento da própria energia cinética. Isso faz com que os estados permitidos de energia sofram deslocamentos entre si, o que determina o deslocamento do *gap* de absorção para o azul (energias maiores) (Priero, 1998). Quanto menor o tamanho do material, maior é o afastamento entre os níveis de energia, tornando-os discretos.

Quando o tamanho da estrutura cristalina é reduzido para a escala nanométrica em uma das direções e esta é envolvida por um segundo material que atua como barreira de potencial, então a liberdade de movimento dos portadores naquela direção torna-se restrita (SILVA, 1999). Estes confinamentos resultam na quantização da energia e em vários tipos de

densidade de estados para elétrons e buracos que são as características de maior interesse para a tecnologia de semicondutores de baixa dimensionalidade. A Figura 2.10, apresenta os tipos de confinamento quântico com as respectivas densidades de estados.

Figura 2.10. Representação dos tipos de confinamento quântico e suas respectivas densidades de estados.



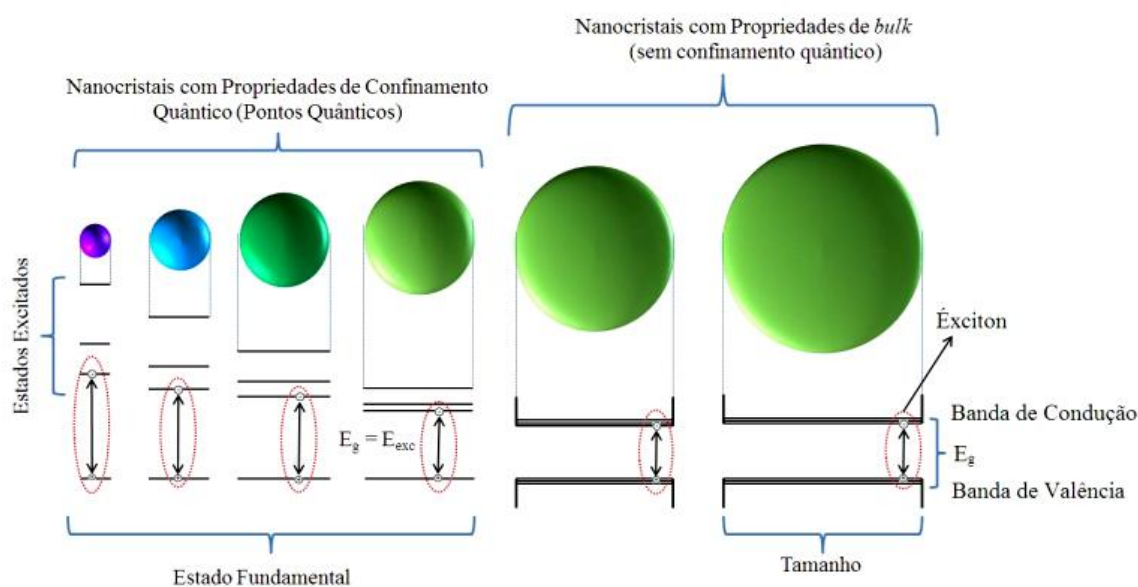
Fonte: GAPONENKO (1998)

Quando o material é excitado, por exemplo, absorvendo luz, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. Esse elétron pode permanecer ligado ao buraco através de uma atração eletrostática existente entre eles. O sistema ligado elétron-buraco denomina-se éxciton, o qual modifica os espectros de absorção óptica a baixas temperaturas, criando uma estrutura para energias abaixo do *gap* do material, onde se esperaria não haver absorção. Adotando-se o modelo de Bohr para o éxciton, enquanto o elétron se desloca de maneira orbital em torno do buraco, os dois transladam na estrutura cristalina da rede semicondutora, formando assim um átomo hidrogenóide. O éxciton é análogo a um átomo de hidrogênio e pode ser comparado ao estado eletrônico menos excitado de um sólido (Wise, 2000). A distância média entre os dois portadores, durante o movimento dos mesmos na rede cristalina, é denominada raio de Bohr do éxciton (a_{Bexc}) (Priero, 1998).

Um nanocristal esférico é considerado ponto quântico quando o parâmetro de rede do semicondutor (I_c) é muito menor que o raio do nanocristal (R) ($I_c \ll R$), e este satisfaça a

condição $R \sim a_{\text{Bexc}}$, onde a_{Bexc} é o raio de Bohr dos portadores fotoexcitados, ou raio de Bohr do éxciton. Essa grandeza física é definida como a distância do par elétron-buraco, a qual é inversamente proporcional à massa efetiva dos portadores. A massa efetiva leva em consideração a massa do portador, bem como as suas interações com os íons da rede cristalina. Essa é uma grandeza que está associada à curvatura da banda (de valência ou de condução). A Figura 2. 11. mostra uma representação esquemática de nanocristais esféricos que apresentam propriedades de confinamento quântico (pontos quânticos) e de *bulk*, bem como a variação da energia do éxciton com o tamanho do NC. Em NCs com propriedades de *bulk*, os níveis de energia são próximos uns dos outros, formando bandas. Já, em pontos quânticos, os níveis de energia são discretizados.

Figura 2. 11. Variação da energia do éxciton em função do tamanho para nanocristais com propriedades de confinamento quântico e de *bulk*.



Fonte: SILVA (2015)

Dependendo da relação entre o raio R do nanocristal e o raio de Bohr dos éxcitons (a_{Bexc}), três regimes de confinamento são definidos:

- (i) Se $R \ll a_{\text{Bexc}}$, tem-se um regime de confinamento forte e ocorre a quantização de elétrons e buracos;
- (ii) Se $R \approx a_{\text{Bexc}}$, tem-se um regime de confinamento intermediário e somente os elétrons têm o seu movimento quantizado;

(iii) Se $R \gg a_{\text{Bex}}$, obtém-se o regime de confinamento fraco e somente o par elétron-buraco (éxcitons) têm o seu movimento confinado. Mais detalhes sobre esses três regimes de confinamento quântico podem ser encontrados na literatura (EFROS e EFROS, 1982; TSUDA, 1994; REYNOSO, 1996; BRUS, 1984; GRAHN, 1998).

2. 9. Origem do Magnetismo em SMD

Nanocristais semicondutores magnéticos diluídos (SMD) dopados com metais de transição exibem, simultaneamente, propriedades semicondutoras e magnéticas, que permitem mais aplicações tecnológicas quando comparados com semicondutores não dopados (HU *et al.*, 2011; OGALE, 2010). Entre esses metais de transição, o cromo (Cr) pertence à primeira série dos metais de transição, o grupo do ferro, cujas configurações eletrônicas são do tipo $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n 4s^m$. Dependendo do seu estado de oxidação, o Cr pode ter o estado trivalente (Cr^{3+}), com configuração eletrônica é $[\text{Ar}] 3d^3$ e o estado bivalente (Cr^{2+}), com configuração eletrônica é $[\text{Ar}] 3d^4$. No SDM $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, a formação ocorre pela dopagem substitucional do Cd^{2+} pelo Cr^{2+} .

As propriedades magnéticas de SMD, como o $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x$, são determinadas basicamente por quatro contribuições importantes (SOUTO, 2006):

- I. **Interação de Troca *sp-d*:** Envolve a interação entre os íons dos subníveis *d* dos metais de transição, como Cr^{3+} e Cr^{2+} , e os elétrons *sp* da banda de condução ou buracos *sp* da banda de valência do semicondutor hospedeiro, que, no caso, é o CdS. A interação *sp-d* é fundamental para o comportamento magnético dos SMD.
- II. **Interação de Troca *d-d*:** Refere-se à interação magnética entre íons de metal de transição vizinhos (Cr-Cr). Nos SMD como o $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, essa interação ocorre quando íons de Cr^{3+} ou Cr^{2+} próximos trocam momentos magnéticos entre si.
- III. **Configuração do Íon de Metal de Transição:** O tipo de configuração do íon introduzido no SMD influencia suas propriedades magnéticas. O cromo, com configurações eletrônicas de Cr^{3+} ($[\text{Ar}] 3d^3$) e Cr^{2+} ($[\text{Ar}] 3d^4$), altera a estrutura eletrônica dos portadores de carga no CdS. Para Cr^{3+} , a camada 3d é incompleta, enquanto para Cr^{2+} , há quatro elétrons na camada 3d. Essas configurações afetam o comportamento magnético do CdS dopado com Cr, pois os elétrons nos orbitais 3d são influenciados pelo campo elétrico dos ânions do CdS.

IV. **Concentração dos Íons Magnéticos:** A concentração de íons magnéticos, como Cr^{3+} e Cr^{2+} , influenciam os parâmetros da rede cristalina do CdS e o comportamento magnético do SMD.

2. 10. Interações de Troca em NCs SMD

Quando íons de metais de transição (MT), que possuem propriedades magnéticas, são incorporados em semicondutores, como os do grupo II-VI, ocorre uma forte interação entre os elétrons d dos íons MT e os estados s ou p da banda de condução (BC) ou da banda de valência (BV) em $k = 0$, conhecida como interação de troca $sp-d$. Aqui, k representa o vetor de onda no espaço recíproco, e $k = 0$ indica o ponto da zona de Brillouin correspondente ao estado fundamental do sistema, onde a simetria máxima das interações ocorre. Essa interação de troca origina-se da função de onda eletrônica, espacialmente estendida, de portadores que se sobrepõem com um número grande de momentos de spin magnético local, alinhado na presença de um campo magnético externo. Desse modo, o Hamiltoniano para um éxciton em um semicondutor dopado (SMD) sob a ação de um campo magnético externo é dado (segundo, BEAULAC *et al.*, 2010; EFROS *et al.*, 1996; SOUTO, 2006) por:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int} + \mathcal{H}_{sp-d} + \mathcal{H}_{d-d} \quad (II.1)$$

Nesse Hamiltoniano, \mathcal{H}_0 descreve as energias cinéticas e potencial do éxciton em um cristal perfeito, \mathcal{H}_{int} descreve a interação intrínseca do éxciton com o campo magnético externo, \mathcal{H}_{sp-d} descreve as interações de troca ($sp-d$) magnética (elétrons (e) e buracos (h)) e os dopantes magnéticos, e \mathcal{H}_{d-d} refere-se à interação entre os íons MT vizinhos, que interagem através da chamada interação de dupla troca $d-d$. A depender da concentração do dopante magnético (baixas concentrações), essa interação $d-d$ é menor que a interação $sp-d$, uma vez que, neste caso, pode ser desprezada.

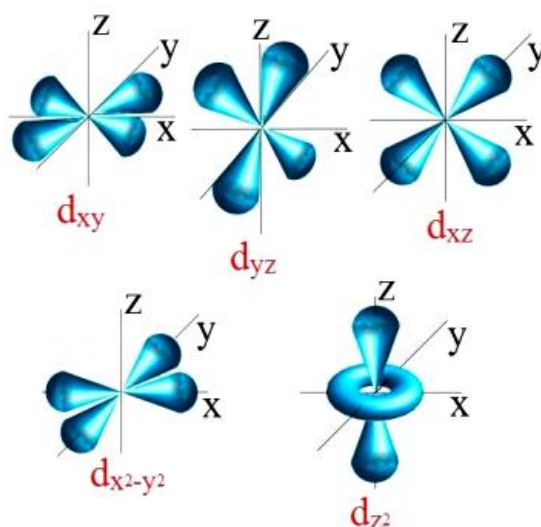
2. 11. Teoria Do Campo Cristalino

A Teoria do Campo Cristalino (TCC), proposta por Hans Bethe em 1929, faz uma abordagem simples da formação de compostos de coordenação, analisando-se, apenas, os efeitos causados pelos ligantes sobre os orbitais d do átomo central. Esses efeitos são muito

interessantes para interpretar propriedades espectroscópicas, magnéticas e termoquímicas de compostos com configuração eletrônica d^n ($n = 1, 2, \dots, 10$). Essa teoria tem como pressuposto básico que a interação metal-ligante é, exclusivamente, de natureza eletrostática (HOUSECROFT, 2013). As espécies ligantes são entendidas como cargas pontuais negativas que interagem com elétrons dos orbitais d do elemento central, promovendo o desdobramento desses em novos grupos de orbitais, cujas energias são diferentes (FARIAS, 2009).

De acordo com a mecânica quântica, existem cinco orbitais d (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}), como apresentados na Figura 2. 12, que são os estados estacionários da função de onda de um elétron, dados pela equação de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$, onde Ψ é a função de onda (ORCHIN et al., 2005). Em átomos ou íons isolados, esses cinco orbitais d são degenerados, ou seja, apresentam a mesma energia. Contudo, quando esses átomos ou íons coordenam com os ligantes, as energias dos referidos orbitais tornam-se diferentes. Dessa forma, em compostos formados nessas combinações, originam-se os campos cristalinos, que são determinados a partir da diferença de energia dos orbitais d .

Figura 2. 12. Orbitais atômicos d .



Fonte: Silva (2015)

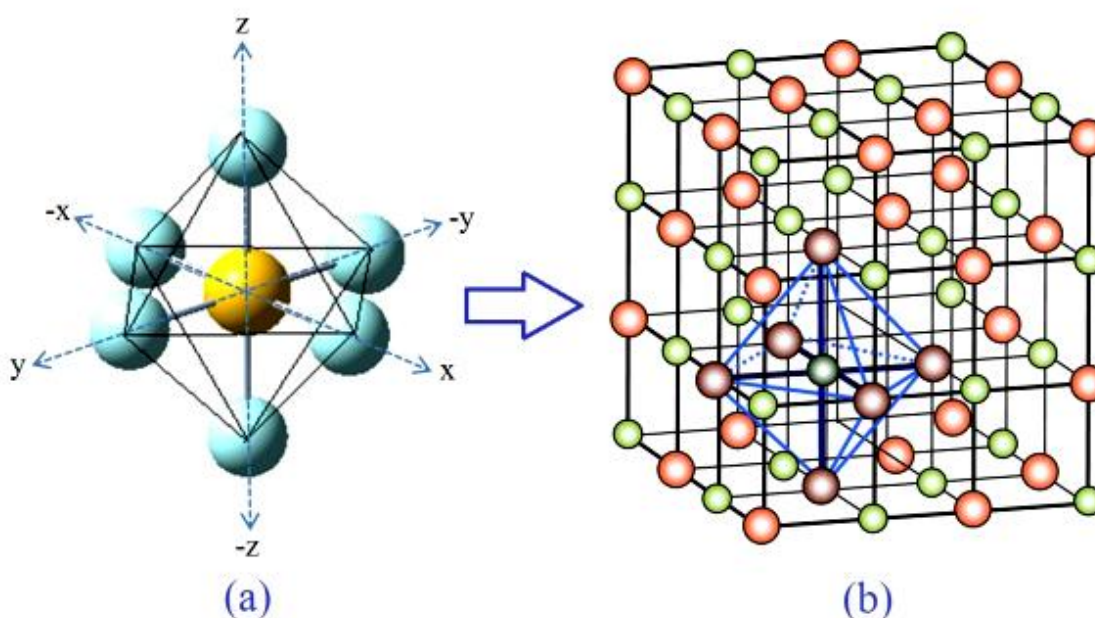
Antes de aplicar a TCC, precisa-se conhecer a geometria dos complexos, uma vez que os números de coordenação mais importantes e responsáveis pela maioria absoluta dos compostos de coordenação (NC) são 4 e 6. NC = 4 correspondem à geometria tetraédrica e quadrática plana e, NC = 6, correspondem à geometria octaédrica (FARIAS, 2009;

HOUSECROFT, 2013). Assim, para aplicação em espectroscopia, a TCC oferece soluções para geometrias octaédrica e tetraédrica.

- Simetria Octaédrica (O_c)

Em compostos de coordenação, se os ligantes formassem um campo cristalino esférico em torno do átomo central, as energias de todos os orbitais aumentariam igualmente. Contudo, como os ligantes ocupam apenas algumas posições em torno desse átomo, o campo produzido influenciará sobre alguns orbitais mais intensamente do que outros. Por exemplo, em compostos de simetria octaédrica (O_c) os átomos ou ligantes estão simetricamente arranjados ao redor de um átomo central, nas posições x , $-x$, y , $-y$, z e $-z$, definindo os vértices de um octaedro, como apresentado na Figura 2. 13(a). A Figura 2. 13(b), mostra um exemplo de estrutura cristalina (cúbica simples), que apresenta coordenação octaédrica local.

Figura 2. 13. (a) Geometria de coordenação octaédrica e (b) a correspondente estrutura cristalina (cúbica simples).

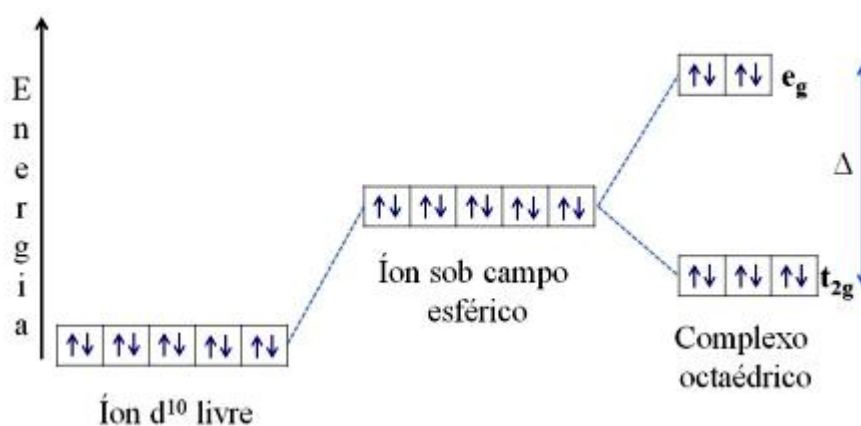


Fonte: NEVES (2008)

Nesse tipo de coordenação, os ligantes interagem mais fortemente com os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_z , que têm maior densidade sobre os eixos cartesianos, e menos intensamente com os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , que ficam entre esses eixos. Isso provoca a separação dos orbitais d em dois grupos, simbolizados por t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) e e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_z) (FARIAS, 2009; HOUSECROFT, 2013). A diferença de energia entre esses dois grupos de orbitais é crucial para entender as propriedades eletrônicas dos complexos metálicos e é definida pelo parâmetro $10Dq$ (ou Δ). O parâmetro $10Dq$ quantifica o desdobramento do campo cristalino, representando a energia necessária para promover um elétron de um orbital t_{2g} para um orbital e_g . A magnitude de $10Dq$ depende da força da interação entre os íons metálicos e os ligantes, que pode ser influenciada por diversos fatores, como a natureza dos ligantes, a carga do metal e a geometria do complexo. Em suma, $10Dq$ é uma medida fundamental que determina a estabilidade eletrônica dos complexos de coordenação e está intimamente relacionada ao comportamento magnético e às propriedades ópticas dos compostos.

A Figura 2. 14. mostra os desdobramentos em espécies, cujos átomos centrais tem configuração d^{10} .

Figura 2. 12. Variações de energia dos orbitais d em campo cristalino octaédrico



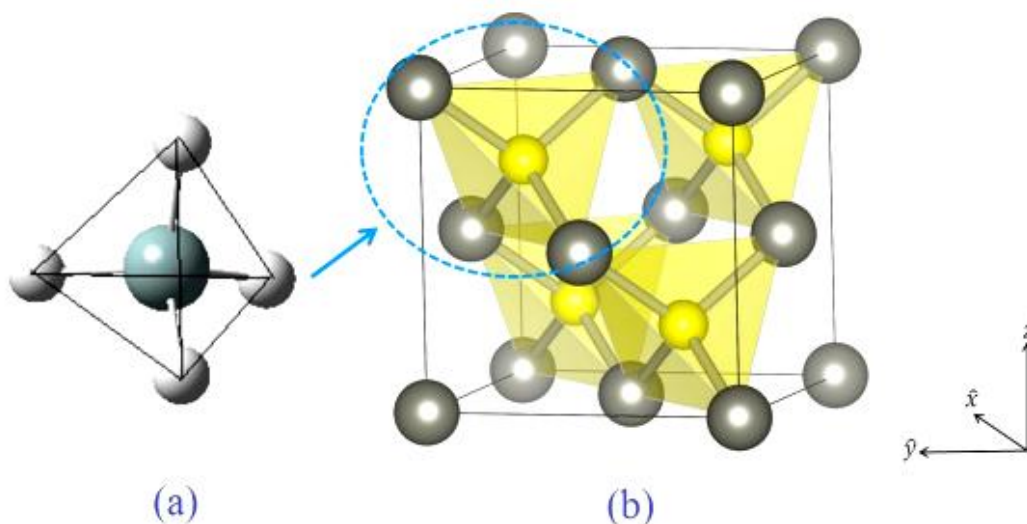
Fonte: FARIAS (2009)

- Simetria Tetraédrica (Tt)

Em compostos com coordenação tetraédrica (Tt) os quatro ligantes estão localizados, simetricamente, em torno do átomo central, entre os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , interagindo mais fortemente com elétrons desses orbitais do que com elétrons dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_z . A Figura 2.

15. apresenta a estrutura idealizada de um composto com geometria de coordenação tetraédrica e um exemplo de estrutura cristalina (*zincblende*) correspondente a esse tipo de simetria.

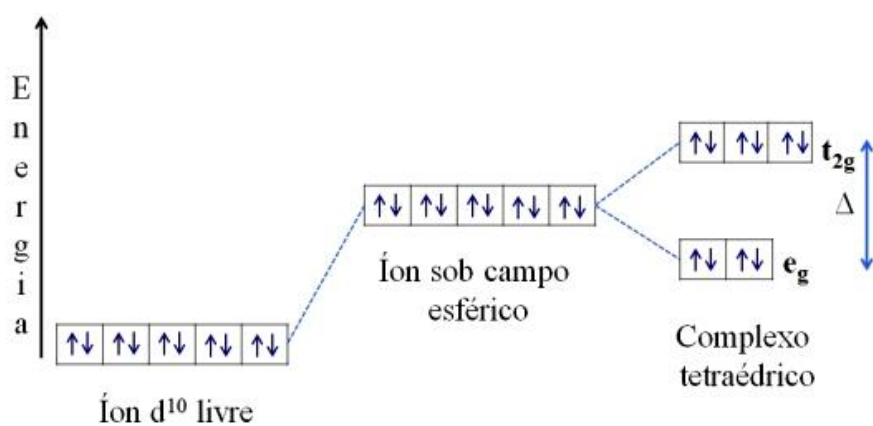
Figura 2. 15. (a) Geometria de coordenação tetraédrica e (b) a correspondente estrutura cristalina (*zinc-blende*).



Fonte: Silva (2015)

De forma inversa à que ocorre em compostos octaédricos, em compostos com coordenação tetraédrica os orbitais d desdobram-se conforme é ilustrado no diagrama apresentado na Figura 2. 16.

Figura 2. 16. Variações de energia em orbitais d em campo tetraédrico



Fonte: FARIAS (2009)

Nesse tipo de coordenação, existem apenas quatro ligantes interagindo mais diretamente com elétrons de três dos orbitais d (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}), diferentemente do que ocorre em sistemas octaédricos, nos quais seis ligantes interagem frontalmente com os elétrons de, apenas, dois orbitais d ($d_{x^2-y^2}$ e d_z). Conseqüentemente, os valores de Δ em campos tetraédricos são sempre menores do que em campos octaédricos. De acordo com a TCC, essa relação pode ser expressa na forma [$\Delta(\text{Td}) \sim 0,5 \Delta(\text{Oh})$] (BURNS, 1993). Dessa forma, quando se passa da simetria tetraédrica para a octaédrica, o valor de Δ aumenta, devido os ligantes ficarem mais próximos dos orbitais d no segundo caso do que no primeiro e, também, devido à presença de mais ligantes interagindo de forma mais direta com menos orbitais do átomo central.

2. 12. Diagramas Tanabe-Sugano

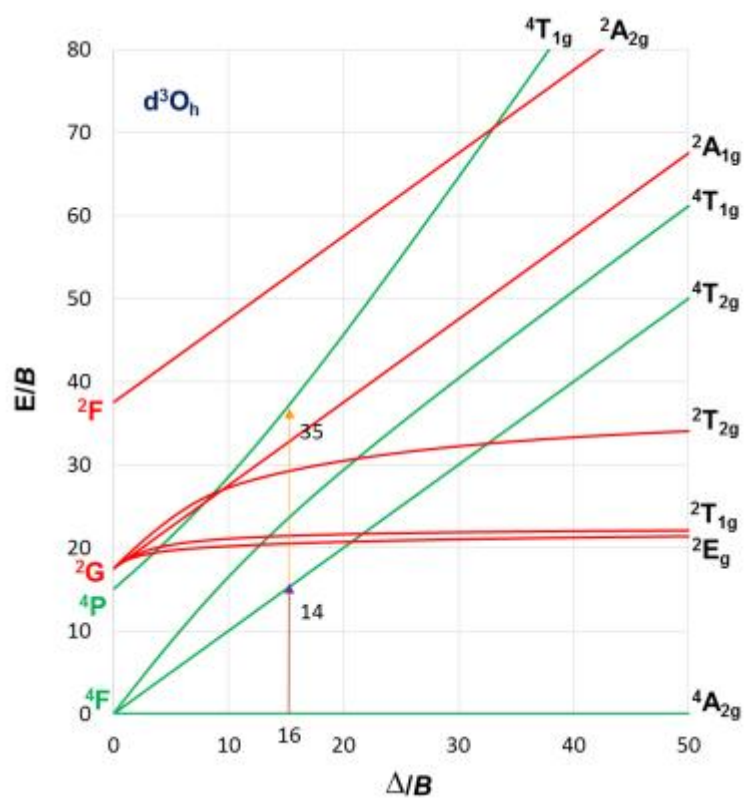
Os diagramas Tanabe-Sugano são utilizados na química de coordenação para estudar as transições dos centros metálicos envolvendo os orbitais d , denominadas de transições $d-d$. Dessa forma, pode-se prever absorções no espectro eletromagnético de vários compostos de coordenação.

O eixo x desses diagramas é expresso pelo parâmetro Δ , que representa a diferença de energia entre os grupos de orbitais t_{2g} e e_g . Este parâmetro é fundamental, pois determina a energia necessária para promover um elétron de um estado de menor energia (t_{2g}) para um estado de maior energia (e_g). O eixo y, por sua vez, representa as energias relativas dos termos eletrônicos, que são estados quânticos do sistema. Esses termos são frequentemente representados por símbolos como $2^{S+1}L_J$, onde S é o número de spins, L indica o momento angular orbital total (com letras como D , T e A correspondendo a diferentes simetrias), e J é o momento angular total. Por exemplo, $^4T_{1g}$ indica um termo com multiplicidade 4 (o que significa que há quatro possíveis estados devido ao spin) e simetria T_1 , enquanto g indica que é um estado que possui simetria em relação à inversão de paridade. Essas designações ajudam a classificar os estados eletrônicos em função de suas propriedades e interações. Ambos os eixos são normalizados em relação ao parâmetro de Racah B , que quantifica a intensidade da interação eletrostática entre os elétrons nos orbitais d . A normalização permite comparar diferentes complexos metálicos, pois B pode variar dependendo do ambiente químico e do metal em questão. As linhas do diagrama correspondem a cada estado eletrônico. O termo de menor energia (estado fundamental) é colocado como referência, atribuindo-lhe um valor de

zero. Essa referência é crucial para entender as transições de energia e as propriedades espectroscópicas dos complexos de coordenação.

O uso de um diagrama de Tanabe-Sugano na análise espectral é relativamente simples. A Figura 2.17. mostra um diagrama simplificado de Tanabe-Sugano para um íon metálico d^3 . Suponha que um complexo $Cr(X)_6^{3-}$ tenha duas bandas de absorção, $\nu_1 = 11000 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_3 = 26500 \text{ cm}^{-1}$. Para esse complexo a razão ν_3 / ν_1 é igual a 2,4, desse modo, a razão entre comprimentos das linhas que representam a terceira e primeira transições no diagrama da figura 2.17. deve ser aproximadamente equivalente a este valor. Como as linhas que representam os estados excitados divergem à medida que Δ muda, há apenas um ponto no eixo horizontal onde essa razão de 2,4 é satisfeita. Esse valor de Δ / B pertencente as distâncias desde o estado fundamental (o eixo horizontal), até o primeiro e terceiro estados excitados, têm razão de 2,5 e indica um Δ / B de aproximadamente 16 de acordo com o diagrama da figura 2.17. Portanto, como o valor de E / B pode ser lido diretamente do diagrama, B pode ser determinado devido ao fato de já se conhecer a energia E proveniente da banda do espectro. Assim, com B e Δ / B tendo sido determinados, Δ é prontamente obtido (SHRIVER; ATKINS, 2008; HENDERSON; IMBUSCH, 1989; FIGGIS; HITCHMAN, 2000; HOUSE, 2013).

Figura 2. 17. Diagrama de Tanabe-Sugano para um íon d^3 num campo octaédrico e sua utilização para determinar os parâmetros do campo cristalino no ponto $\Delta / B = 16$, $\nu_3 / \nu_2 = 35 / 14 = 2,50$, que é aproximadamente o valor correto. Portanto, 16 é aproximadamente o valor correto para Δ / B .



Fonte: Adaptação: SHRIVER; ATKINS, 2008; HOUSE, (2013)

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, são descritos os detalhes experimentais quanto à fabricação do sistema vítreo $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (mol %), dopado com os precursores correspondentes para a formação de nanocristais de CdS e $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$. Posteriormente, são detalhadas as metodologias de caracterização aplicadas às amostras vítreas sintetizadas. Estas técnicas consistem em: Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (FL), Ramam e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

3. 1. Materiais e Métodos

3. 1. 1. Composição Química da Matriz Vítreas

Para escolher a composição química de uma matriz vítreas, é necessário um estudo a respeito das características e funções de cada composto, de acordo com o objetivo da pesquisa. Com base nisso, optamos pela matriz vítreas SNAB, pois sua composição é a mais semelhante ao vidro reciclado (Heineken). Depois da escolha da matriz vítreas, são selecionados os compostos de interesse e suas respectivas quantidades, e então sintetizada. Após a síntese, observou-se que a qualidade permaneceu a mesma, em que apresentou livre de higroscopicidade, totalmente transparente e sem a presença de bolhas. Essas propriedades da matriz vítreas são fundamentais, uma vez que a mesma deverá ser um bom hospedeiro para os íons precursores que formarão os nanocristais. A utilização de reagentes químicos de purezas relativamente altas (99,9%), bem como a precisão na pesagem desses compostos, são fatores determinantes quanto às características das matrizes vítreas.

Os cálculos efetuados para obtenção de quantidades desejadas de cada composto químico presente na matriz SNAB são apresentados na Tabela 3. 1.

Tabela 3.1. Cálculo da massa resultante referente à composição química da matriz vítrea SNAB e ponto de fusão de cada composto químico. Fonte: FREITAS NETO (2009)

SNAB: 40SiO ₂ .30Na ₂ CO ₃ .1Al ₂ O ₃ .29B ₂ O ₃ (mol%)				
Fórmula Química (mol%)	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Massa Parcial (g)	Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g)
40SiO ₂	60,08	1710	0,40 × 60,08 = 24,0320	4 × 24,0320 = 96,1280
30Na ₂ CO ₃	105,99	270	0,30 × 105,99 = 31,7970	4 × 31,7970 = 127,1880
1Al ₂ O ₃	101,96	2072	0,01 × 101,96 = 1,0196	4 × 1,0196 = 4,0784
29B ₂ O ₃	69,62	450	0,29 × 69,62 = 20,1898	4 × 20,1898 = 80,7592
Massa Total Parcial (g)			77,0384g	Fator = 4
Massa Total Resultante (g)			308,1536g	

3. 1. 2. Método de Fusão

Nesta etapa, são detalhados os procedimentos necessários para a formação do vidro. Após a escolha da matriz vítrea, são selecionados os compostos na forma de pó, devidamente pesados seguindo a estequiometria descrita na seção 3.1.1, e então misturados e homogeneizados. Em seguida, é colocado o pó dentro de cadinhos de platina, alumina ou porcelana, que são levados ao forno de alta temperatura para ser fundido. A fusão pode ser efetuada em diferentes condições atmosféricas, de acordo com os objetivos da pesquisa. Por exemplo, é possível fundir a composição química sem dopantes intencionais (matriz vítrea), utilizando fornos de alta temperatura que têm como elementos de aquecimento, resistências elétricas ou barras de carvão de silício e sem vácuo.

Após a fusão da composição química, o *melt* resultante é entornado sobre uma chapa metálica a uma temperatura específica, determinada pelo objetivos da pesquisa. Essa temperatura pode ser ambiente, previamente aquecida ou resfriada a valores pré-determinados visando atingir taxas de resfriamento adequadas. Assim, existem dois tipos de resfriamento: o resfriamento relativamente rápido (*quenching*) que é feito para se evitar a precipitação dos íons Cd²⁺, S²⁻, Cr²⁺, Cr³⁺ e também o crescimento descontrolado das nanocristais. O resfriamento lento que favorece a rápida nucleação dos cristais e torna impossível o controle do crescimento dos nanocristais.

Em seguida, o *melt* entornado solidifica-se e transforma-se em vidro, um sólido não cristalino que apresenta a propriedade de transição vítrea. Esse vidro formado pode

ser refundido com outros dopantes da seguinte maneira: a matriz vítrea é pulverizada até formar um pó, o dopante é adicionado, e o procedimento anterior é repetido até obter o um vidro dopado com compostos químicos pré determinados.

Uma segunda alternativa durante a síntese das amostras é pesar a matriz vítrea dopada a partir da composição química da matriz sem refundi-la, apenas adicionando o dopante à composição básica. Este procedimento adotado para sintetizar vidros dopados pode desfavorecer alguns dopantes com baixo ponto de fusão. A metodologia adotada na síntese de materiais vítreos depende principalmente dos objetivos da pesquisa. A seguir, será explicado de forma detalhada o método de fusão aplicado e a preparação das amostras estudadas neste trabalho.

3. 2. Preparo das Amostras

3. 2. 1. Pesagem e Síntese da Matriz Vítrea

A composição da matriz vítrea foi pesada misturando-se bem todos os compostos em um recipiente limpo e seco. Fundiu-se o material previamente homogeneizado a 1300°C por 30 min em um forno de carbetto de silício, com atmosfera redutora rica em carbono, utilizando cadinhos de alumina. Entornou-se o *melt* sobre uma placa de latão à temperatura ambiente, obtendo desta forma, lâminas de vidro com espessura em torno de 2 mm.

3. 2. 2. Pulverização da Matriz Vítrea

Pulverizou-se a matriz vítrea sintetizada, utilizando um almofariz e um pistilo de porcelana.

3. 2. 3. Pesagem e Dopagem

A dopagem da matriz vítrea, sintetizada pelo método de fusão, foi efetuada refundindo-a já pulverizada, com a adição de dopantes. A massa da matriz vítrea SNAB foi utilizada como parâmetro de referência para quantizar os dopantes adicionados à composição das amostras, com o objetivo de formar os nanocristais de CdS e $Cd_{1-x}Cr_xS$. O dopante acrescentado, com percentual em peso relativo à matriz vítrea SNAB, foi o sulfeto de cádmio

(CdS) em pó, possibilitando a síntese dos nanocristais de CdS. Para os nanocristais de $Cd_{1-x}Cr_xS$ adicionou-se óxido de cromo (Cr_2O_3) em pó, além do dopante já mencionado (CdS), sendo a quantidade de Cr relativa ao peso de cádmio (Cd) presente na composição. Essa metodologia, para formação dos nanocristais de $Cd_{1-x}Cr_xS$, visa estudar as propriedades desses nanocristais semicondutores diluídos magnéticos e a influência do cromo na matriz vítrea SNAB. A tabela 3. 2 mostra os cálculos realizados nessa etapa.

Tabela 3. 2. Cálculo das massas referente à composição química das amostras: SNAB + 1,0 CdS + xCr , onde os números em negrito representam as massas utilizadas de cada composto.

Fonte: Autora (2024)

Planilha de Cálculo de Massa (g)														
Matriz vítrea: SNAB $40SiO_2 \cdot 30Na_2CO_3 \cdot 1Al_2O_3 \cdot 29B_2O_3$ (mol%); Semicondutor Magnético Diluído: $Cd_{1-x}Cr_xS$														
Nº	Amostras	Concentração		matriz vítrea	Semicondutor CdS					Dopante				
		%	X		% SNAB	CdS (g)	MM CdS	MM Cd	Razão	Cd em CdS (g)	MM Cr_2O_3 (g)	MM2Cr	Razão	Cr_2O_3 (g)
1	SNAB	0	0	5,0000										
2	SNAB + 1CdS	0	0	5,0000	1	0,0500								
3	SNAB + Cr_x	10	0,1	5,0000	0	0,0000	144,476	112,41	0,7781	0,0389	151,9900	103,9900	0,6842	0,0057
4	SNAB + $1Cd_{1-x}Cr_xS$	1	0,01	5,0000	1	0,0500	144,476	112,41	0,7781	0,0389	151,9900	103,9900	0,6842	0,0006
5	SNAB + $1Cd_{1-x}Cr_xS$	2	0,02	5,0000	1	0,0500	144,476	112,41	0,7781	0,0389	151,9900	103,9900	0,6842	0,0011
6	SNAB + $1Cd_{1-x}Cr_xS$	3	0,03	5,0000	1	0,0500	144,476	112,41	0,7781	0,0389	151,9900	103,9900	0,6842	0,0017
7	SNAB + $1Cd_{1-x}Cr_xS$	4	0,04	5,0000	1	0,0500	144,476	112,41	0,7781	0,0389	151,9900	103,9900	0,6842	0,0023
8	SNAB + $1Cd_{1-x}Cr_xS$	5	0,05	5,0000	1	0,0500	144,476	112,41	0,7781	0,0389	151,9900	103,9900	0,6842	0,0028
9	SNAB + $1Cd_{1-x}Cr_xS$	6	0,06	5,0000	1	0,0500	144,476	112,41	0,7781	0,0389	151,9900	103,9900	0,6842	0,0034
10	SNAB + $1Cd_{1-x}Cr_xS$	7	0,07	5,0000	1	0,0500	144,476	112,41	0,7781	0,0389	151,9900	103,9900	0,6842	0,0040
11	SNAB + $1Cd_{1-x}Cr_xS$	8	0,08	5,0000	1	0,0500	144,476	112,41	0,7781	0,0389	151,9900	103,9900	0,6842	0,0045
12	SNAB + $1Cd_{1-x}Cr_xS$	9	0,09	5,0000	1	0,0500	144,476	112,41	0,7781	0,0389	151,9900	103,9900	0,6842	0,0051
13	SNAB + $1Cd_{1-x}Cr_xS$	10	0,1	5,0000	1	0,0500	144,476	112,41	0,7781	0,0389	151,9900	103,9900	0,6842	0,0057
14	SNAB + $1Cd_{1-x}Cr_xS$	20	0,2	5,0000	1	0,0500	144,476	112,41	0,7781	0,0389	151,9900	103,9900	0,6842	0,0114
15	SNAB + $1Cd_{1-x}Cr_xS$	30	0,3	5,0000	1	0,0500	144,476	112,41	0,7781	0,0389	151,9900	103,9900	0,6842	0,0171
16	SNAB + $1Cd_{1-x}Cr_xS$	40	0,4	5,0000	1	0,0500	144,476	112,41	0,7781	0,0389	151,9900	103,9900	0,6842	0,0227
17	SNAB + $1Cd_{1-x}Cr_xS$	50	0,5	5,0000	1	0,0500	144,476	112,41	0,7781	0,0389	151,9900	103,9900	0,6842	0,0284
18	SNAB + $1Cd_{1-x}Cr_xS$	60	0,6	5,0000	1	0,0500	144,476	112,41	0,7781	0,0389	151,9900	103,9900	0,6842	0,0341
19	SNAB + $1Cd_{1-x}Cr_xS$	70	0,7	5,0000	1	0,0500	144,476	112,41	0,7781	0,0389	151,9900	103,9900	0,6842	0,0398
20	SNAB + $1Cd_{1-x}Cr_xS$	80	0,8	5,0000	1	0,0500	144,476	112,41	0,7781	0,0389	151,9900	103,9900	0,6842	0,0455
21	SNAB + $1Cd_{1-x}Cr_xS$	90	0,9	5,0000	1	0,0500	144,476	112,41	0,7781	0,0389	151,9900	103,9900	0,6842	0,0512
22	SNAB + $1Cd_{1-x}Cr_xS$	100	1	5,0000	1	0,0500	144,476	112,41	0,7781	0,0389	151,9900	103,9900	0,6842	0,0569

3. 2. 4. Fusão Da Matriz Vítrea Dopada

A fusão da Matriz Vítrea dopada ocorreu a uma temperatura inferior àquela utilizada inicialmente na síntese da matriz vítrea SNAB (1300°C), com o intuito de minimizar a perda dos dopantes (CdS) durante o processo de fusão. Foram realizadas várias tentativas, utilizando diferentes tempos e temperaturas, a fim de encontrar a melhor condição para o objetivo da

pesquisa. Dessa forma, o sistema vítreo pulverizado e dopado foi fundido a 1200°C por 10 minutos. Após esse período, o *melt* foi despejado sobre uma chapa de latão a 0°C e em seguida prensado com outra placa semelhante, mantida à mesma temperatura.

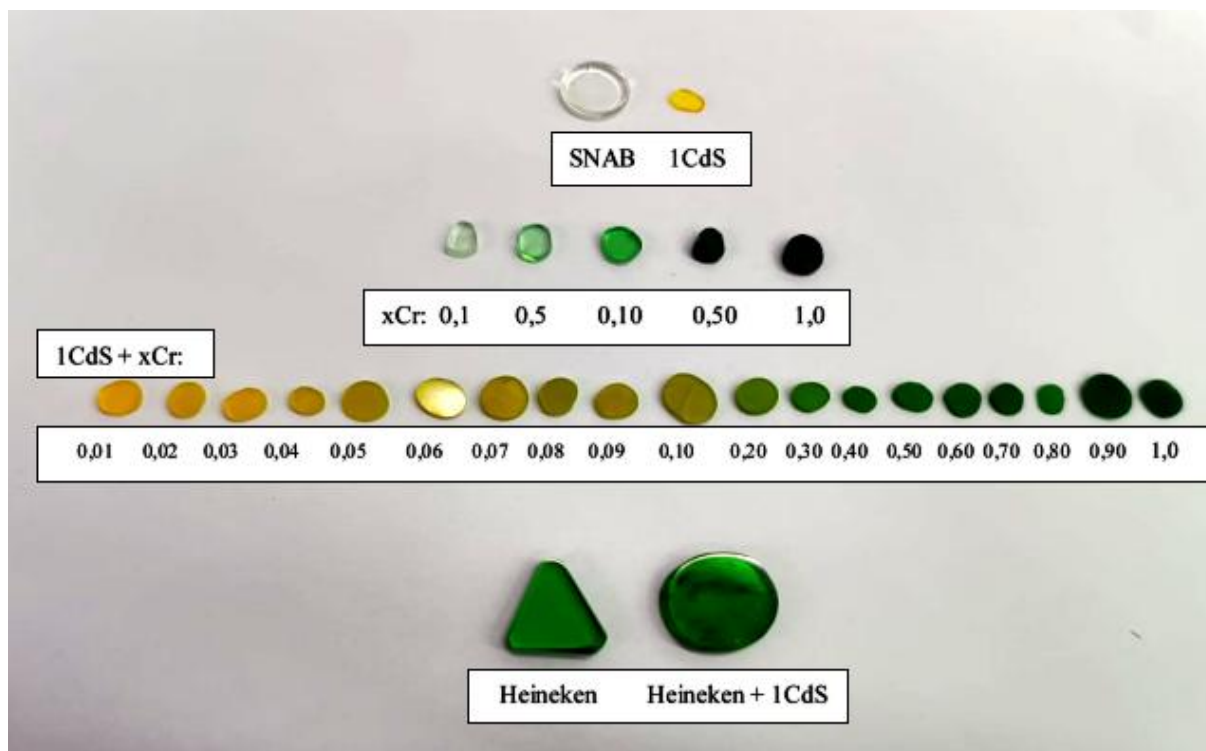
3. 2. 5. Fusão do Sistema Vítreo Alternativo

A garrafa de vidro da cerveja Heineken foi lavada para remover qualquer resíduo da bebida. Em seguida, foi pulverizada e separada com granulação menor ou igual a 212 micrômetros. O pó foi dopado com 1% de CdS e submetido a 1350°C por 15 minutos. Devido à alta viscosidade do vidro, elevou-se a temperatura a 1500°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/s. O melt resultante desse processo duplo de fusão foi entornado sobre uma chapa de latão à temperatura ambiente e, em seguida, prensado com outra placa semelhante, mantida à mesma temperatura.

3. 2. 6. Polimento Óptico

Para a realização de todas as caracterizações ópticas, magnéticas e morfológica as amostras vítreas, em forma de lâmina, foram submetidas a um processo de polimento rigoroso em um intervalo de tempo longo, a fim de garantir que a rugosidade da superfície do vidro seja menor que o tamanho dos nanocristais. Assim, para diminuir a rugosidade das superfícies de todas as amostras vítreas, deixando-as paralelas, utilizou-se lixas d'água, com os correspondentes abrasivos, nesta ordem: 600, 1000, 1200, 1500, 2000 e 2500. Essas amostras polidas foram analisadas utilizando-se as seguintes técnicas de caracterização: absorção óptica(AO); fotoluminescência (FL) e espectroscopia Raman. Para ressonância paramagnética eletrônica (RPE), foram utilizadas amostras na forma de pó. Na figura 3.1. podemos observar as amostras sintetizadas neste trabalho.

Figura 3. 1. Fotografia das amostras vítreas sintetizadas.



Fonte: Autora (2024)

3. 3. Caracterizações Ópticas

3. 3. 1. Absorção Óptica (AO)

A transição de absorção, na região do espectro eletromagnético visível (VIS) e ultravioleta próximo (UV), é caracterizada pela excitação de elétrons, em átomos e moléculas, do estado fundamental a um estado excitado. Em materiais isolantes e semicondutores, essa excitação ocorre quando um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco, com carga oposta à do elétron, na banda de valência.

Através de espectros de absorção óptica, é possível acompanhar a cinética de crescimento de nanocristais em matrizes vítreas, observando a evolução da(s) banda(s) de absorção. A análise da uniformidade de tamanhos dos nanocristais pode ser encontrada por análise do espectro de absorção. Por exemplo, o deslocamento para o vermelho dos espectros de absorção são evidências experimentais claras do efeito do confinamento nos pontos quânticos. O espectro de absorção óptica de um determinado material, nas regiões dos espectros infravermelho, visível e ultravioleta, também pode identificar os agentes modificadores.

As propriedades ópticas da matéria podem ser modificadas através de inclusões ou exclusões de agentes modificadores, como: dopantes e/ou íons modificadores e, também no caso de cristais, imperfeições na rede cristalina. Esse fenômeno pode ser observado em materiais e substâncias orgânicas e inorgânicas, como também em sólidos cristalinos e amorfos. O deslocamento para comprimentos de ondas menores, dos espectros de absorção são evidências experimentais claras do efeito do confinamento nos nanocristalitos, os pontos quânticos (MEDEIROS *et al*, 1991). O deslocamento dos espectros está relacionado ao tamanho dos nanocristalitos nas amostras, de modo que o deslocamento se dá para energias maiores nos nanocristalitos menores e para energias menores nos nanocristalitos maiores.

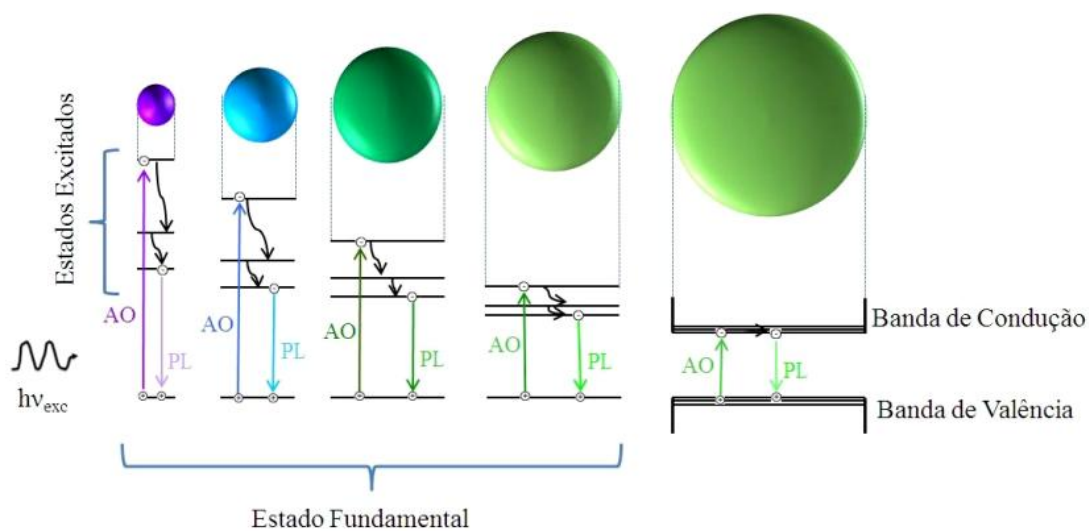
Os espectros de absorção óptica, de uma determinada amostra, são obtidos através de espectrofotômetros apropriados para cada região espectral de interesse. A maioria dos espectrofotômetros registra diretamente a grandeza absorbância ou densidade óptica em função do número de onda dos fótons incidentes na amostra. A absorbância ou densidade óptica representa o decréscimo de intensidade de fótons ao atravessar a matéria. Segundo a Lei de Beer, o decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessar uma amostra de espessura x é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes. As medições de absorção óptica (AO) deste trabalho foram registradas com um espectrômetro Shimadzu UV-VIS-NIR, modelo UV-3600, operando entre 190 e 3300 nm.

3. 3. 2. Fotoluminescência (FL)

A técnica de fotoluminescência consiste, essencialmente, na criação do par elétronburaco a partir da absorção de luz incidente em um cristal. O feixe incidente deve possuir fótons com energia ($E_{exc} = h\nu_{exc}$) maior ou igual ao *gap* de energia (E_g) do cristal ($E_{exc} \geq E_g$), suficiente para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Ao ocorrer esse processo, o elétron, na banda de condução, e o buraco, na banda de valência, possuem excesso de energia em relação ao estado fundamental do sistema. O comportamento inicial dos portadores, recém-criados, envolve um processo denominado termalização. Nesse processo, ocorre a relaxação do elétron para o fundo da banda de condução e do buraco para o topo da banda de valência, através da criação de fônons (recombinação elétron-buraco não radiativa). Posteriormente, esses elétrons e buracos recombinaem-se por emissão espontânea de luz, emitindo fótons com energia correspondente ou não ao valor do *gap* (GFROERER, 2000). A Figura 3. 2. ilustra todo esse processo de excitação, termalização e recombinação de elétrons e buracos para NCs com confinamento quântico (PQs) e com propriedades de *bulk*.

Observa-se, na Figura 3. 2, que a redução do tamanho dos PQs resulta no aumento da energia de transição entre os estados fundamental e excitado.

Figura 3. 2. Representação do processo de transições de absorção (AO) e emissão (FL) para pontos quânticos (PQs) e NCs *bulk*



Fonte: SILVA (2015)

A partir da técnica de fotoluminescência, também, é possível observar a formação de PQs e acompanhar a cinética de crescimento desses NCs em matrizes vítreas, a partir da evolução da (s) banda (s) de emissão, quanto à posição, forma e largura de banda, em função de tratamentos térmicos prévios aos quais as amostras foram submetidas. É possível, também, verificar a incorporação substitucional de íons metais de transição em NCs SMD, ao variar a concentração de íons magnéticos. As medições de FL deste trabalho foram realizadas com um laser de onda contínua de 405 nm ($\approx 3,06$ eV), focado em um raio de ≈ 200 μm , com uma potência de excitação de 13 mW.

3. 4. Caracterização Magnética

3. 4. 1. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

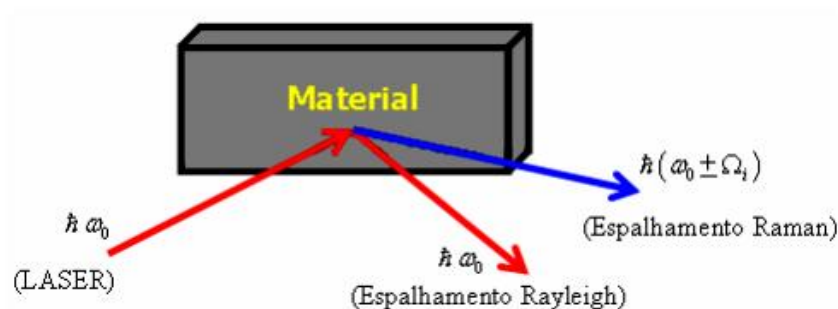
A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) foi descoberta por Zavoisky em 1945 e consiste na absorção ressonante da energia de microondas por spins de elétrons não pareado em um campo magnético (IKEYA, 1993). Usualmente, o experimento de RPE é realizado em sistemas paramagnéticos que se encontram no estado fundamental, no qual existe

degenerescência dos níveis de energia eletrônicos, quando não há nenhum campo magnético externo. Quando existem elétrons não pareados em um material, seus spins estão alinhados aleatoriamente na ausência de um campo magnético. Entretanto quando se aplica um campo magnético estático sobre este material cada spin orienta-se em uma direção preferencial e, como o número quântico de spin de um elétron é $1/2$, pode-se considerar que cada um descreve um movimento de precessão, “girando” no sentido horário ou anti-horário em torno da direção do campo aplicado. A espectroscopia de RPE mede, essencialmente, a energia necessária para reverter o spin de um elétron não pareado. Através da Ressonância Magnética também obtêm-se informações estruturais tais como estruturas cristalinas, estrutura eletrônica, estado de oxidação e transição de fase. A ressonância paramagnética eletrônica (RPE) deste trabalho foi realizada em temperatura ambiente usando um espectrômetro ST ER4102 (espectrômetro Bruker EMX) com uma cavidade retangular, uma frequência de micro-ondas de 9,75 GHz (banda X), uma potência de micro-ondas de 20 mW e uma modulação de campo de 100 kHz.

3. 5. Teoria Do Espalhamento Ramam

Considere uma radiação monocromática (laser), com frequência ω_0 , incidindo sobre um material (sólido, líquido ou gasoso). Caso a frequência do laser não coincida com nenhuma das frequências naturais do sistema (material), não ocorrerá absorção de radiação e conseqüentemente não poderá haver emissão estimulada. Mesmo assim, através de uma análise espectroscópica, verifica-se que a luz espalhada contém, além de uma componente mais intensa de frequência igual à do laser, ω_0 , outras componentes menos intensas de frequências $\omega_0 \pm \Omega_i$ (TEIXEIRA DIAS, 1986). A componente da luz que tem a mesma frequência do laser (ω_0) trata-se de um espalhamento elástico e é chamado de Espalhamento Rayleigh, enquanto que a componente com frequência deslocada em relação ao laser ($\omega_0 \pm \Omega_i$) trata-se de um espalhamento inelástico e é chamado de Espalhamento Raman ou Efeito Raman. Este efeito primeiramente foi postulado por Smekal em 1923, mas somente em 1928 foi observado pelo físico indiano C. V. Raman (RAMAN, 1928). Devido à descoberta do efeito que leva o seu nome, C. V. Raman ganhou o prêmio Nobel de física em 1930. O Espalhamento Raman (ER) consiste de um espalhamento inelástico da luz que ocorre quando a radiação eletromagnética interage com os modos normais de vibração de um material (LEITE, 2005). A Figura 3. 3, representa esquematicamente o mecanismo do ER.

Figura 3.3. Esquema do Espalhamento Raman. Ω_i representa uma frequência vibracional do sistema (amostra).



Fonte: Silva (2015)

O ER possui duas componentes opostas, sendo elas: Stokes e Anti-Stokes. A primeira ocorre quando o fóton espalhado possui frequência menor que a frequência do fóton incidente. A segunda componente ocorre quando a frequência do fóton espalhado é maior que a frequência do fóton incidente. O ER é o resultado da interação fóton-fônon, na qual pode ocorrer a criação de fônons ópticos no sistema (componente Stokes) ou a aniquilação de fônons no sistema (componente Anti-Stokes). Quando no ER ocorre criação ou aniquilação de apenas um fônon óptico tem-se o Espalhamento Raman de primeira ordem. No entanto, é possível ocorrer um ER onde dois fônons participam, sendo este chamado de Espalhamento Raman de segunda ordem.

O sistema Raman usado para registrar os espectros deste trabalho foi um espectrômetro triplo comercial (Jobin Yvon Modelo T64000), equipado com um detector CCD (dispositivo acoplado por carga). A linha de 532 nm de um laser de íon-árgon foi usada para iluminar as amostras com uma potência óptica de ≈ 10 mW, e a resolução espectral do instrumento foi de $\approx 0,5$ cm^{-1} , usando uma grade de 1800 ranhuras/mm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. 1. NCs de CdS e Cd_{1-x}Cr_xS crescido em sistema vítreo SNAB

4. 1. 1. Espectroscopia de Absorção Óptica UV-VIS-NIR

A caracterização por absorção óptica (AO) é uma técnica fundamental no estudo de nanocristais (NCs). A partir da análise de AO é possível acompanhar a cinética de crescimento dos NCs. A formação e o crescimento de NCs podem ser acompanhados quando uma banda do espectro de AO desloca-se para regiões de maiores comprimentos de ondas. Isto acontece em virtude da energia de confinamento quântico diminuir com o crescimento dos NCs, passando este a absorver em regiões de menores energias, ou seja, maiores comprimentos de ondas (LOURENÇO *et al.*, 2019; GAPONENKO, 2019; GUIMARAES *et al.*, 2018).

Os espectros de AO foram obtidos na faixa de 250 nm (4,96 eV) a 800 nm (1,55 eV), à temperatura ambiente, para matriz vítrea SNAB dopada com CdS e com metal de transição Cr. As Figuras 4. 1(a) e 4. 1(b) mostram a matriz vítrea SNAB dopada com NCs de CdS (SNAB: NCs CdS) e dopados com xCr (SNAB: NCs Cd_{1-x}Cr_xS), para xCr variando de x = 0,01 a x = 0,10 e x = 0,10 a x = 1,00. A Figura 1 (c) mostra a matriz vítrea SNAB dopada com Cr (SNAB: xCr) para concentrações xCr (x = 0,01; 0,05; 0,10; 0,50; 1,00). Tais espectros de absorção AO UV-Vis-NIR fornecem fortes evidências de NCs de CdS e dopagem de íons Cr (FREITAS NETO *et al.*, 2013; GUIMARAES *et al.*, 2020).

O aumento da concentração de xCr reflete uma diminuição na tonalidade transparente das amostras, de amarelo para verde escuro. As amostras de cor sugerem a primeira evidência de competição entre íons Cr²⁺/Cr³⁺ e a presença majoritária de Cd_{1-x}Cr_xS NCs (Cr²⁺Cd) para x ≤ 0,10 e íons Cr³⁺ em sítios O_c no vidro SNAB, para x > 0,10. Esses espectros UV-Vis-NIR AO fornecem evidências fortes para Cd_{1-x}Cr_xS NCs e dopagem de Cr no vidro SNAB.

Os espectros de AO para a matriz vítrea SNAB mostram uma borda (cauda) em proximamente em 300 nm (4,13 eV). Nenhuma banda foi observada dentro da faixa espectral mostrada para a matriz SNAB, o que significa que ela é transparente na região espectral analisada e um excelente meio para observar a formação dos NCs de CdS e a dopagem com íons Cr. Nos espectros da Figuras 4. 1(a) e 4. 1(b), a borda da banda da matriz SNAB sofre um *redshift*, enquanto na Figura 4. 1(c) a borda da banda da matriz SNAB não sofre o *redshift* e permanece na mesma posição. Ou seja, em aproximadamente 300 nm (4,13 eV) para

amostras de matriz vítrea SNAB dopadas com concentrações xCr (SNAB: xCr). Esse *redshift* observado nas Figuras 4. 1(a) e 4. 1(b) é uma forte evidência de crescimento de NCs de CdS na matriz vítrea SNAB. O comprimento de onda (energia) analisados para matriz SNAB, assim como o *redshift* observado, também foram evidenciados em NCs de Bi_{2-x}Cr_xS₃ (GUIMARAES *et al.*, 2020) e Pb_{1-x}Co_xS (SILVA *et al.*, 2021).

Conforme descrito na literatura (FREITAS NETO *et al.*, 2013), 2,58 eV corresponde o band gap do semicondutor CdS *bulk*. Para todas as amostras, a borda da banda de energia no visível em 500 nm (2,45 eV) é atribuída à absorção excitônica dos NCs de CdS, confinados quanticamente e com propriedades de *bulk*. Os NCs de Cd_{1-x}Cr_xS primordialmente são nucleados e crescidos em meio vítreo SNAB. O deslocamento sutil da borda da banda atribuída a SNAB nanoestruturada, com NCs de Cd_{1-x}Cr_xS dopados com concentrações xCr, são consequências das interações de troca *sp-d*. Tais interações ocorre entre elétrons *sp* e estados localizados parcialmente preenchidos com elétrons 3d dos íons Cr (GUIMARAES *et al.*, 2020; SILVA, A. S *et al.*, 2018). Portanto, nenhuma mudança significativa ocorre no tamanho quântico dos NCs de CdS com a incorporação de Cr.

O conjunto dos espectros de AO (Figuras 4. 1a – c) na região visível para as amostras dopadas com Cr mostram quatro bandas de energia, que se tornaram mais evidentes com o aumento da intensidade em concentrações crescentes de xCr. Tais bandas observadas foram atribuídas a transições de spin dos íons Cr²⁺ e Cr³⁺, com coordenação tetraédrica (T₁) e octaédrica (O_c), respectivamente (GUIMARAES *et al.*, 2020; SILVA, A. S *et al.*, 2018; SAKTHIVEL, 2018; ARAUJO *et al.*, 2020). As transições permitidas e proibidas por spin dos íons Cr²⁺ e Cr³⁺, foram analisadas com base na teoria do campo cristalino (TCC) e diagramas de Tanabe-Sugano (DTS), conforme ilustrado na Figura 4. 2. (SILVA, A. S *et al.*, 2018; ARAUJO *et al.*, 2020; TANABE; SUGANO, 1954).

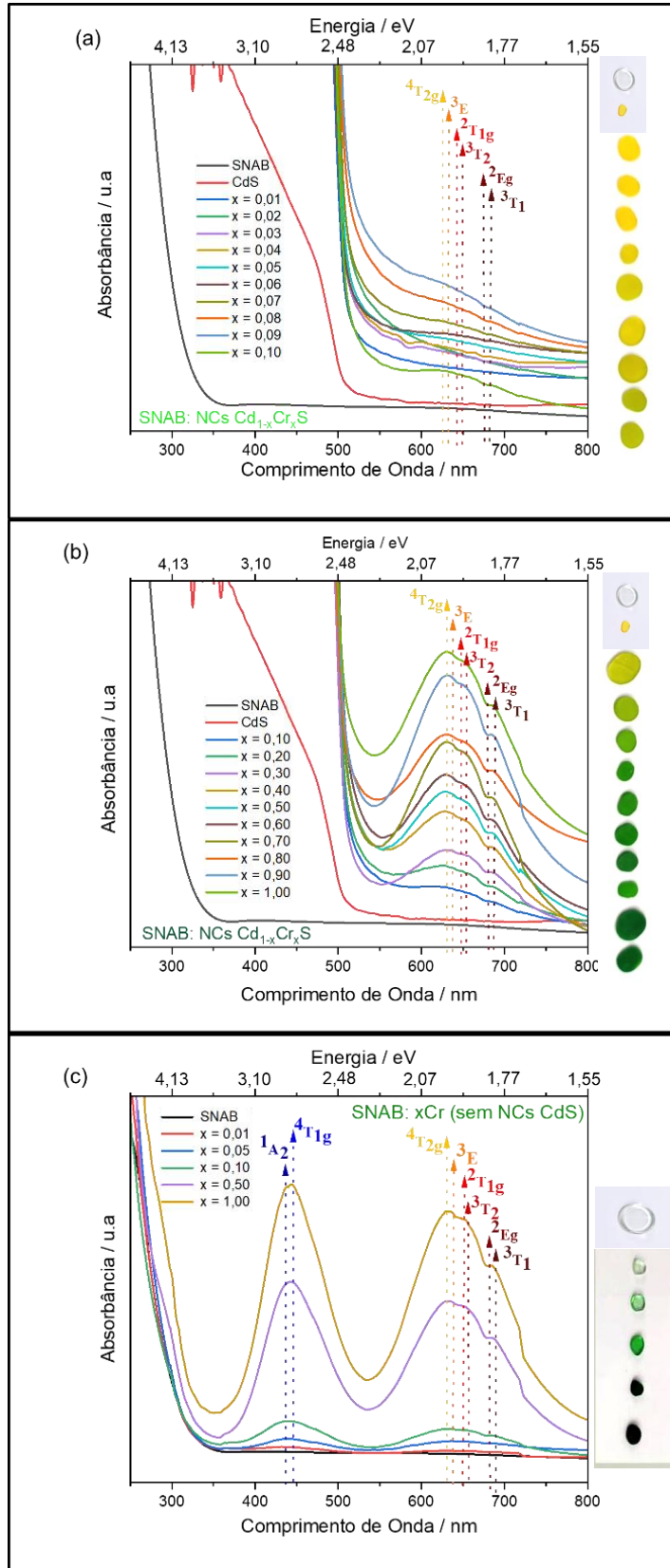
A aplicação da TCC utiliza espectros de AO (Figura 4. 1.), para calcular a intensidade do campo cristalino (Δ) e o parâmetro de Racah (B) que mede a repulsão eletrônica. Para Δ e B foram utilizados a configuração eletrônica tetraédrica e octaédrica, de íons Cr²⁺ (3d⁴) e Cr³⁺ (3d³), respectivamente. Para o conjunto dos espectros de AO (Figuras 4. 1 a-c), encontramos um total de 8 transições eletrônicas, com base na TCC e DTS (Figura 4. 2.). Para uma coordenação T₁ de íons Cr²⁺, temos quatro transições proibidas denominadas ⁵T₂(⁵D) → ³T₁(³H) (689 nm; 1,80 eV), ⁵T₂(⁵D) → ³T₂(³H) (657 nm; 1,89 eV), ⁵T₂(⁵D) → ³E(³H) (638 nm; 1,94 eV) e ⁵T₂(⁵D) → ¹A₂(¹I) (436 nm; 2,84 eV) (SILVA, A. S *et al.*, 2018). Enquanto que, para os íons Cr³⁺ em sítios O_c, temos duas transições proibidas e permitidas por spin, denominadas ⁴A_{2g} (⁴F) → ²E_g (²G), (683 nm; 1,82 eV), ⁴A_{2g} (⁴F) → ²T_{1g} (²G) (651 nm; 1,90

eV), ${}^4A_{2g} ({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g} ({}^4F)$ (630 nm; 1,96 eV) e ${}^4A_{2g} ({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g} ({}^4F)$, (445 nm; 2,77 eV) (GUIMARAES *et al.*, 2020; ARAUJO *et al.*, 2020; DE VICENTE *et al.*, 2014).

No DTS da Figura 4. 2 (a), o estado de energia mais baixo 5D de um íon livre Cr^{2+} ($3d^4$) se divide no estado fundamental 5T_2 , sob a ação do campo cristalino T_1 (SILVA, A. S *et al.*, 2018). As transições de energia correspondentes à configuração $3d^4$, podem ser bem descritas com um parâmetro de Racah, $B = 669,0 \text{ cm}^{-1}$ e a intensidade do campo cristalino, $\Delta = 1881 \text{ cm}^{-1}$ apresentados pela linha vertical tracejada, onde $\Delta/B = 2,81$. Em contrapartida, no DTS da Figura 2 (b), o estado de energia mais baixo 4F de um íon livre Cr^{3+} ($3d^3$) se divide no estado fundamental ${}^4A_{2g}$, sob a ação do campo cristalino O_c (GUIMARAES *et al.*, 2020; ARAUJO *et al.*, 2020). As transições de energia correspondentes à configuração $3d^3$ podem ser bem descritas com um parâmetro de Racah, $B = 694,0 \text{ cm}^{-1}$ e a intensidade do campo cristalino, $\Delta = 15848 \text{ cm}^{-1}$ apresentados pela linha vertical tracejada, onde $\Delta/B = 22,85$.

Nos respectivos espectros de AO das figuras 4. 1(a) e 4. 1(b) para amostras da matriz vítrea SNAB nanoestruturada, a banda das transições ${}^5T_2({}^5D) \rightarrow {}^1A_2({}^1I)$ e ${}^4A_{2g} ({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g} ({}^4F)$ dos íons dopantes Cr^{2+} e Cr^{3+} , respectivamente, são sobrepostas pela borda referente aos NCs de CdS. A intensidade das três bandas de AO que permanecem sendo observadas no visível correspondem com o aumento da concentração de Cr. Este comportamento está associado com o aumento de íons Cr^{2+} e Cr^{3+} localizados em sítios t_i e O_c . Todas essas absorções são mostradas no diagrama de energia da Figura 4. 3. Enfim, as interações de troca *sp-d* são intensificadas, devido ao efeito de dos estados de energia localizados dos íons Cr^{2+}/Cr^{3+} do *band gap* para a banda de condução da matriz vítrea dopada com NCs $Cd_{1-x}Cr_xS$ (GUIMARAES *et al.*, 2020; ARAUJO *et al.*, 2020; SILVA, A. S *et al.*, 2018).

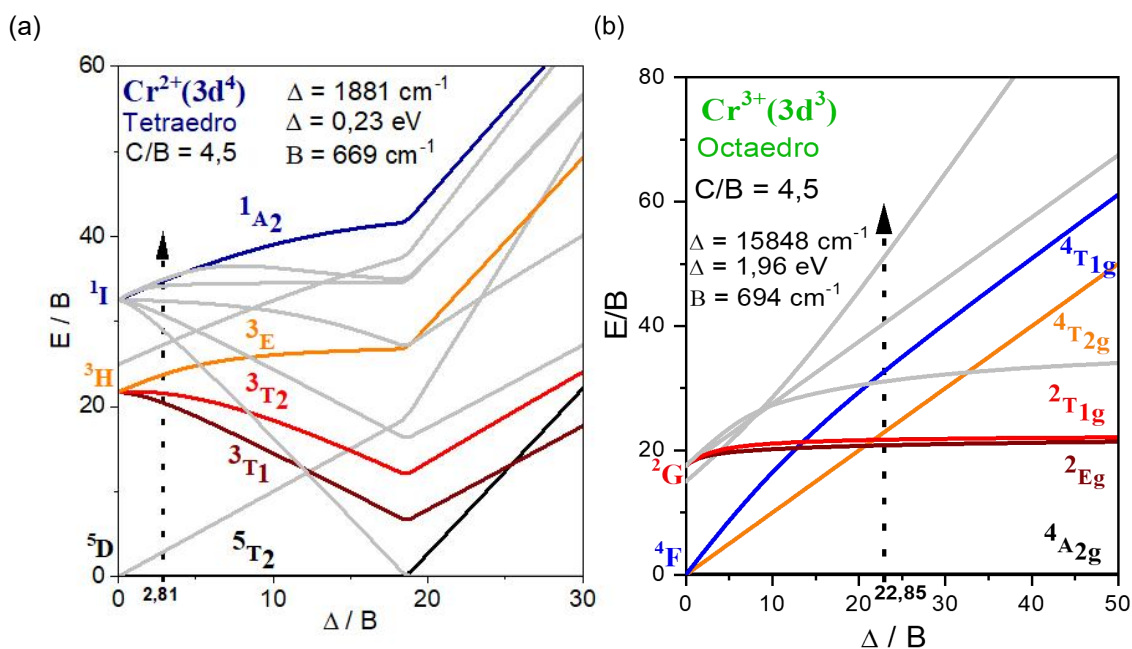
Figura 4. 1. (a) Espectros AO da matriz SNAB nanoestruturada com NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ para as seguintes concentrações xCr: (a) $x = 0,01$ a $x = 0,10$; (b) $x = 0,10$ a $x = 1,00$; (c) Espectros AO da matriz SNAB dopada com xCr (sem NCs de CdS).



Fonte: autora (2024)

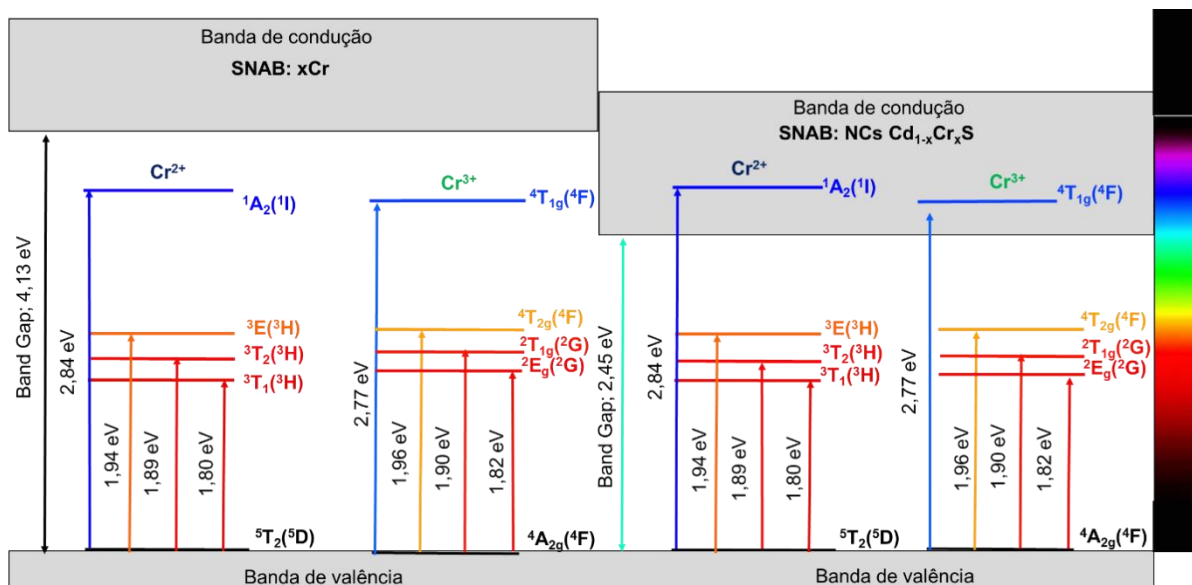
Baseados nos dados da TCC, para Δ e B podemos sugerir que NCs de CdS são preferencialmente dopados por íons Cr^{2+} substituindo os Cd^{2+} em simetria tetraédrica para baixas concentrações. A partir dos DTS com $C/B = 4,5$ em simetria T_t e O_c , o parâmetro de Racah B do Cr^{2+} (T_t) é ligeiramente menor do que dos íons Cr^{3+} (O_c). Isso indica, uma maior repulsão eletrônica por parte da simetria O_c . O Δ para Cr^{2+} (1385 cm^{-1}) é bem menor que em Cr^{3+} (15848 cm^{-1}), indicando um maior comprimento de ligação (distância interatômica) R entre Cr^{2+} -R do que entre Cr^{3+} -R, dado que $\Delta \approx R^{-5}$ (ARAUJO *et al.*, 2020; SILVA, A. S *et al.*, 2018). A diferença de energia Δ/B entre Cr^{2+} (T_t) e Cr^{3+} (O_c) é consistente, e explica a maior concentração de íons Cr^{3+} (O_c) no sistema SNAB: NCs $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$. Na verdade, pode-se sugerir que existe competição entre os íons Cr^{2+} (T_t) e Cr^{3+} (O_c) no sistema. Portanto, os espectros OA e TCC fornecem evidências da incorporação substitucional de íons Cr^{2+} em NCs de CdS até seu limite de solubilidade ($x \approx 0,10$). A concentração limite sugerida é baseado na literatura para NCs SMD em meios vítreos (SILVA *et al.*, 2016; GUIMARAES *et al.*, 2024). Em concentrações mais altas ($x > 0,100$), os íons Cr^{2+} (T_t) se encontram majoritariamente diluídos na matriz vítrea SNAB, competindo diretamente com íons Cr^{3+} (O_c).

Figura 4. 2. Dados de AO para o diagrama Tanabe-Sugano $C/B = 4,5$; (a) $3d^2$ tetraédrico com linha pontilhada vertical em $\Delta / B = 2,81$; (b) $3d^3$ octaédrico com linha pontilhada vertical em $\Delta / B = 22,85$.



Fonte: autora (2024)

Figura 4. 3. O diagrama de energia de todas as transições de AO relacionadas a matriz SNAB nanoestruturada com NCs $Cd_{1-x}Cr_xS$.



Fonte: autora (2024)

4. 1. 2. Fotoluminescência

A Figura 4. 4. mostra espectros de FL (450 a 850 nm) de amostras da matriz vítrea SNAB nanoestruturada com NCs de $Cd_{1-x}Cr_xS$. Os espectros FL das Figuras 4. 4 (a) e (b) corresponde as concentrações xCr ($x = 0,01$ a $x = 0,10$) e ($x = 0,10$ a $x = 1,00$), respectivamente. Os espectros FL (Figuras 4. 4a e 4b) para a amostra SNAB com NCs de CdS (sem dopagem magnética) mostram emissões em uma banda larga na faixa do visível ao infravermelho próximo no espectro eletromagnético. Os espectros FL na Figura 4. 4. (a e b) para o CdS ($xCr = 0,00$) mostram duas emissões de grupos de NCs de tamanhos diferentes denominadas de excitônica (E_{exc}) para QDs em 505 nm (2,45 eV) e uma recombinação elétron-buraco (E_{c-b}) de NCs bulk em 607 nm (2,05 eV). Outras três emissões são observadas no espectro de FL a para a amostra SNAB: NCs CdS ($xCr = 0,00$). Duas são decorrentes de vacâncias de Cd na estrutura cristalina Wurtzita do CdS. Estas são denominadas de vacâncias de Cd em QDs (V_{CdQDs}) a 553 nm (2,24 eV) e em NCs de CdS bulk (V_{CdBulk}) a 670 nm (1,85 eV) (FREITAS NETO *et al.*, 2013; NAJM *et al.*, 2022; YUXIANG *et al.*, 2017). A terceira pertence a estados de defeitos profundos (E_{dp}) em 814 nm (1,52 eV) de NCs de CdS bulk (FREITAS NETO *et al.*, 2013). Quando as amostras de SNAB: NCs $Cd_{1-x}Cr_xS$ são dopadas com xCr, surgem mais seis transições eletrônicas decorrentes dos íons Cr^{2+} (T_1) e Cr^{3+} (O_c)

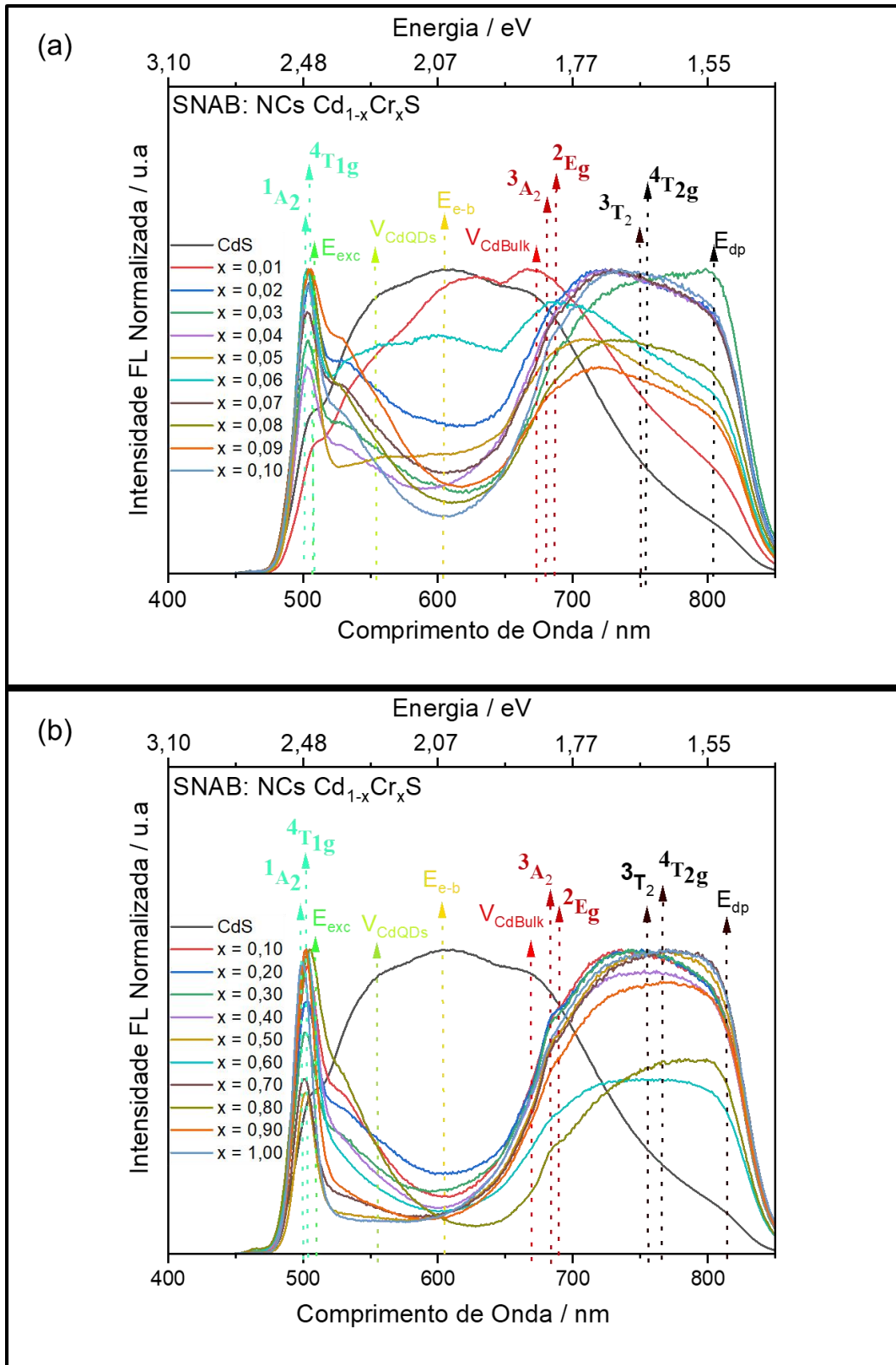
nas faixas azul, vermelho e infravermelha. Tais bandas de emissão do Cr são atribuídas a transições ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$ (504 nm; 2,46 eV), ${}^2E_g({}^4G) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$ (684 nm; 1,81 eV) e ${}^4T_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$ (766 nm; 1,62 eV) para íons Cr^{3+} octaédricos e ${}^1A_2({}^1I) \rightarrow {}^5T_2({}^5D)$ (502 nm; 2,47 eV), ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^5T_2({}^5D)$ (682 nm; 1,81 eV) e ${}^3T_2({}^3H) \rightarrow {}^5T_2({}^5D)$ (756 nm; 1,64 eV) para íons Cr^{2+} em coordenação tetraédrica (GUIMARAES *et al.*, 2020; ARAUJO *et al.*, 2020; SILVA, A. S *et al.*, 2018). Todas essas emissões são mostradas no diagrama de energia da Figura 4. 6. Os espectros FL (Figuras 4. 4a e 4b) evidenciam claramente que, o aumento da concentração magnética xCr suprimem fortemente as emissões de E_{exc} e E_{e-b} . Esse efeito é causado por um aumento na transferência de energia não radiativa de QDs e NCs *bulk* do CdS para íons Cr^{2+}/Cr^{3+} (SILVA, A. S *et al.*, 2018; GUIMARAES *et al.*, 2023). Conseqüentemente, observa-se em tal fenômeno, o aumento da intensidade das transições características dos íons Cr^{2+}/Cr^{3+} dopantes. Além disso, a completa supressão na emissão dos estados V_{CdQDs} , V_{CdBulk} e E_{dp} está relacionado aos íons Cr^{2+}/Cr^{3+} que preenchem as vacâncias de cádmio do CdS (QDs e *Bulk*) e os estados de defeitos profundos dos NCs de CdS *bulk*.

Como descrito anteriormente, em ambos os espectros FL (Figuras 4. 4a e 4b) ocorre um aumento da intensidade das emissões dos íons Cr dopantes e a supressão das emissões das transições do NCs de CdS. Este comportamento sugere que, inicialmente ($xCr = 0,01$), os átomos de Cr incorporam em sítios tetraédricos, na forma de íons Cr^{2+} substitucionais à Cd^{2+} na rede *Wurtzita* do CdS. A partir da concentração ($xCr = 0,01$), ou seja, para concentrações variando ($xCr = 0,02$ a $xCr = 1,00$) podemos observar de forma mais evidente as emissões características dos íons Cr^{2+} (T_t) e Cr^{3+} (O_c). Isso sugere que, a dopagem de cromo no sistema SNAB nanoestruturado com $Cd_{1-x}Cr_xS$ provavelmente favorece uma competição entre os íons Cr^{2+}/Cr^{3+} . Por conseguinte, uma diminuição na taxa de substituição de íons Cr^{2+} nos NCs de CdS até o limite de solubilidade. Assim como, na proporção de íons Cr^{3+} (O_c) intersticiais no sistema vítreo hospedeiro SNAB (SILVA, A. S *et al.*, 2018).

A competição de íons Cr^{2+}/Cr^{3+} no sistema vítreo pode ser melhor investigada com base no espectro de FL da Figura 4. 5 (a). A Figura 4. 5 (a) mostra o espectro de FL (600 a 1100 nm) da matriz vítrea SNAB dopada apenas com Cr (SNAB: xCr) para concentrações ($x = 0,01$ a $x = 1,00$), ou seja, sem presença de NCs de CdS. Observa-se no espectro FL para amostras SNAB: xCr duas emissões nítidas no infravermelho próximo. Tais emissões são denominadas e provenientes das transições ${}^4T_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$ para íons Cr^{3+} octaédricos e ${}^3T_1({}^3H) \rightarrow {}^5T_2({}^5D)$ para íons Cr^{2+} em coordenação tetraédrica (SILVA, A. S *et al.*, 2018). As duas emissões são representadas no diagrama de energia da Figura 4. 6. Para entender melhor a competição de íons Cr^{2+}/Cr^{3+} , a proporção de intensidades relativa de FL com relação as

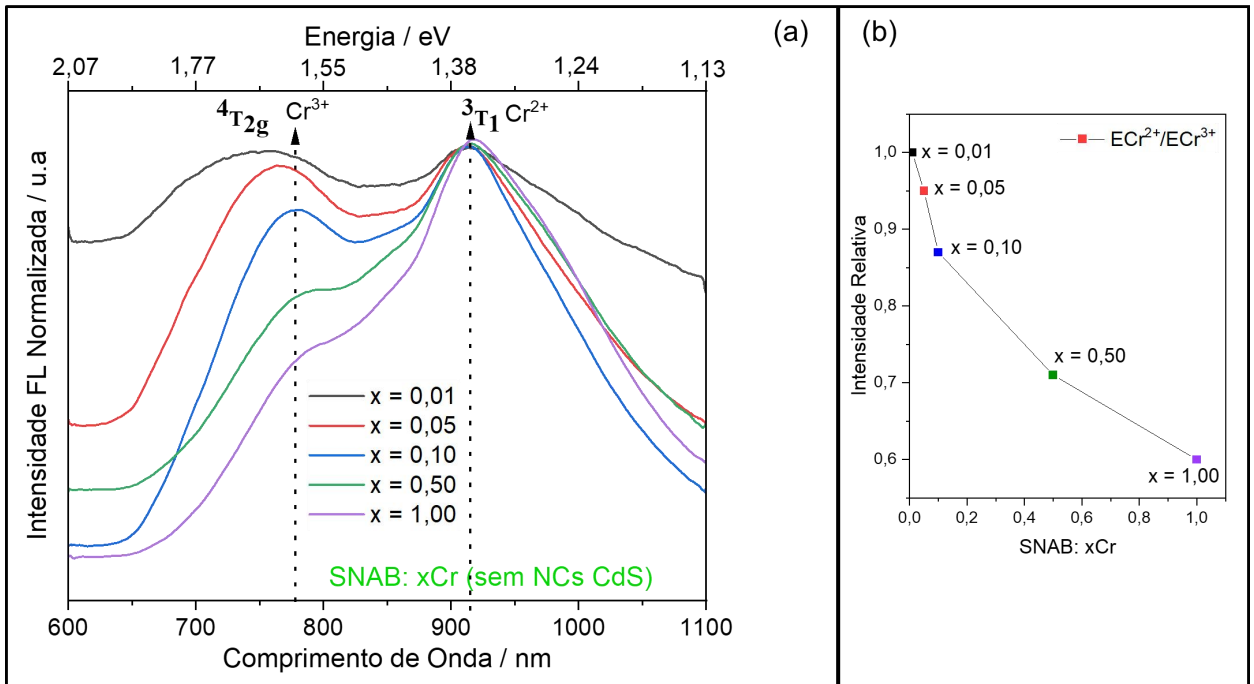
emissões do cromo foram determinadas e são mostradas na figura 4. 5 (b). Pode se observar uma nítida diminuição na relação $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$. Isso resulta em uma diminuição da proporção de íons Cr^{3+} em sítios octaédricos na matriz vítrea SNAB. Os íons Cr^{3+} (O_c) passa a ter a companhia do Cr^{2+} (T_i), ou seja, ambos competem no sistema vítreo. Além disso, as interações de troca *sp-d* são extremamente pronunciadas. Para baixas concentrações ($\approx x\text{Cr} < 0,10$), os íons Cr^{2+} atuam preferencialmente como dopantes nos NCs de CdS. Isso dá origem a NCs SMD de $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ na matriz vítrea SNAB. Portanto, a competição de íons $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ e interações de troca *sp-d* se pronunciam desde a primeira concentração ($x\text{Cr} = 0,01$) de cromo dopante no sistema SNAB nanoestruturado. Inicialmente íons Cr^{2+} interagem *sp-d* com íons S^{2-} e a medida que a concentração de $x\text{Cr}$ aumenta, as interações $\text{Cr}-\text{O}$ se intensificam no sistema vítreo SNAB.

Figura 4. 4. Espectros FL da matriz SNAB nanoestruturada com NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ para as seguintes concentrações $x\text{Cr}$: (a) $x = 0,01$ a $x = 0,10$; (b) $x = 0,10$ a $x = 1,00$.



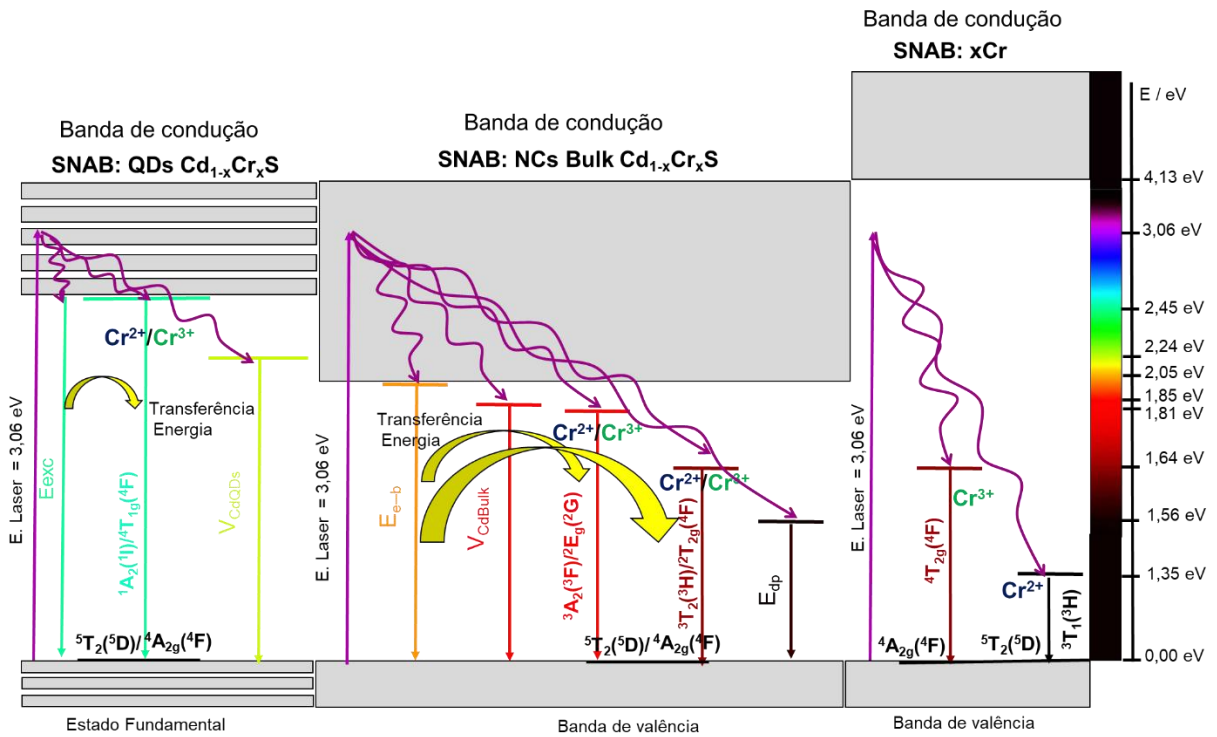
Fonte: autora (2024)

Figura 4. 5. (a) Espectros de FL das amostras da matriz vítrea dopada com Cr: SNAB: xCr (x = 0,01 a x = 1,00);
 (b) Razão das emissões ${}^3T_1({}^3H) \rightarrow {}^5T_2({}^5D)$ ECr²⁺ e ${}^4T_2g({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$ ECr³⁺.



Fonte: autora (2024)

Figura 4. 6. O diagrama de energia de todas as transições relacionadas a FL da matriz SNAB nanoestruturada com NCs de Cd_{1-x}Cr_xS e dopados com xCr.



Fonte: autora (2024)

4. 1. 3. Ressonância Paramagnética Eletrônica

Um dos estudos das propriedades magnéticas de metais de transição em matrizes vítreas hospedeiras pode ser realizado a partir da técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Os íons livres de metais de transição apresentam em sua configuração fundamental a camada $3d$ incompleta, que é responsável pelo paramagnetismo. Na presença de uma rede de um cristal, os íons metais de transição passam a ter os níveis eletrônicos desdobrados pelo campo cristalino. Por conseguinte, este desdobramento faz diminuir a contribuição do movimento orbital no momento magnético, sendo o magnetismo destes íons atribuído fundamentalmente ao spin do elétron (ROESSLER, 2018).

NCs SMD incorporados em vidros tem sido extensivamente estudados pela RPE (SILVA *et al.*, 2019; GUIMARAES, 2024). O estado ressonante intrínseco dos spins permite que esta técnica determine o estado de oxidação dos íons magnéticos na estrutura de um semicondutor. A pesquisa apresentada neste trabalho consiste na investigação do estado de oxidação de íons Cr na matriz vítrea nanoestruturada com NCs de $Cd_{1-x}Cr_xS$. Além disso, o estudo RPE visa fornecer informações relevantes sobre a interação dos ligantes com o íon Cr dopante.

A Figura 4. 7. exibe os espectros de RPE investigados das amostras da matriz vítrea SNAB nanoestruturada com NCs de $Cd_{1-x}Cr_xS$ dopados com concentrações xCr: (a) xCr = 0,01 a xCr = 0,10; (b) xCr = 0,10 a xCr = 1,00. Nos espectros também se encontram a análise para a SNAB sem dopante e a mesma contendo NCs de CdS. De fato, nenhum sinal RPE mais evidente foi detectado nos espectros de RPE para a SNAB e para os NCs de CdS (xCr = 0,00) incorporados na matriz vítrea. Isso indica que o material hospedeiro (NCs e vidro SNAB) no presente estudo estão em excelentes condições para investigar as propriedades paramagnéticas dos íons Cr.

Em particular, os espectros de RPE mostram sinais de ressonância característicos que fornecem evidências adicionais de amostras da matriz vítrea nanoestruturada dopadas com xCr^{3+} em crescentes concentrações. Os dois sinais mais nítidos apresentados para xCr (x = 0,01 a x = 1,00) correspondem a um espectro de RPE típico de íons Cr^{3+} ($S = 3/2$) (KOWALSKA *et al.*, 2022; GUIMARAES *et al.*, 2024). O estado iônico do Cr^{3+} de configuração eletrônica $3d^3$ ($S = 3/2$) é o mais energeticamente favorável para o átomo de Cr (YADAV *et al.*, 2016; HARRIGAN *et al.*, 2018). Sob a ação de um campo cristalino octaédrico, o estado fundamental do íon Cr^{3+} livre (d^3) é um orbital singlete 4A_2 (4F). O sítio octaédrico sob a forte ação de campo de um componente de baixa simetria e acoplamento spin-órbita tem a

degeneração quádrupla de spin 4A_2 (4F) dividida pelo campo zero ($\vec{B} = 0$). O campo magnético aplicado ($\vec{B} \neq 0$) divide os estados de spin eletrônico $S = 3/2$ e $S = 1/2$ em dois dupletos de Kramers, $M_s = \pm 3/2$ e $M_s = \pm 1/2$ (VICENTE *et al.*, 2014; GUIMARAES *et al.*, 2024). Enfim, as transições entre estados eletrônicos $M_s = \pm 1/2; \pm 3/2$ obedecem às regras de seleção $\Delta M_S = \pm 1$.

Para valores baixos de campo magnético (≈ 140 mT), um sinal de ressonância foi registrado com um valor g de 4,84. O segundo sinal assimétrico, amplo e menos intenso foi detectado no chamado campo magnético alto (≈ 351 mT) com valor g de 1,93. Os dois sinais de RPE distintos registrados, em função da concentração de dopante $x\text{Cr}$ nas amostras da matriz vítrea SNAB com NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ transmitem a intensidade do campo cristalino em torno do íon Cr^{3+} . O fator g é uma grandeza adimensional que descreve a relação entre o momento magnético do sistema e seu momento angular. No contexto da ressonância paramagnética eletrônica (RPE), o valor do fator g fornece informações sobre a natureza dos elétrons não pareados e as interações magnéticas presentes. Valores de g diferentes indicam diferentes ambientes eletrônicos e níveis de simetria ao redor dos íons metálicos. Os dois sinais de RPE e fatores g apresentados estão de acordo com a literatura científica para íons Cr^{3+} (PADLYAK *et al.*, 2012; VICENTE *et al.*, 2014; GUIMARAES *et al.*, 2024).

As linhas de ressonância ampla e assimétrica com g próximo a 1,93 e 4,84 pode ser atribuída a íons Cr^{3+} em locais O_c distorcidos na matriz de vidro SNAB (KOWALSKA *et al.*, 2022). Esta hipótese torna-se ainda mais evidente ao observar que a intensidade da absorção da primeira derivada do RPE em ambos os campos magnéticos varia à medida que a concentração de $x\text{Cr}$ aumenta nas amostras. Em vidros, o íon Cr^{3+} em sítios octaédricos distorcidos responde a um formato de linha larga, como pode ser visto no espectro de RPE (PADLYAK *et al.*, 2012; GUIMARAES *et al.*, 2024). O formato da linha ampliada resulta da desordem da rede vítrea, distorcendo o campo cristalino do íon Cr^{3+} e deixando os eixos O_c orientados aleatoriamente em relação ao campo magnético aplicado (PATRA *et al.*, 2005).

No presente estudo de RPE, outras duas bandas com linha assimétrica larga são identificadas com valores g efetivos de 3,52–3,84 e 2,38 em aproximadamente 170 mT e 290 mT, respectivamente (ver Figura 4. 8.). As características observadas no espectro de RPE fornecem evidências reais de diferentes centros isolados de íons Cr^{3+} . Isso explica a dependência dos sinais para concentrações crescentes de $x\text{Cr}$ e possíveis mecanismo de formação de pares de troca $d-d$, do tipo antiferromagnéticos $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ em locais octaédricos distorcidos (KOWALSKA *et al.*, 2022; PADLYAK *et al.*, 2012). Portanto, quanto maior a

concentração de íons dopantes $x\text{Cr}$ nas amostras do presente trabalho, maior a probabilidade de formação de pares orbitais $d-d$. Os pares antiferromagnéticos $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ formados competem diretamente com as interações de troca $sp-d$ (VICENTE *et al.*, 2014; GUIMARAES *et al.*, 2024).

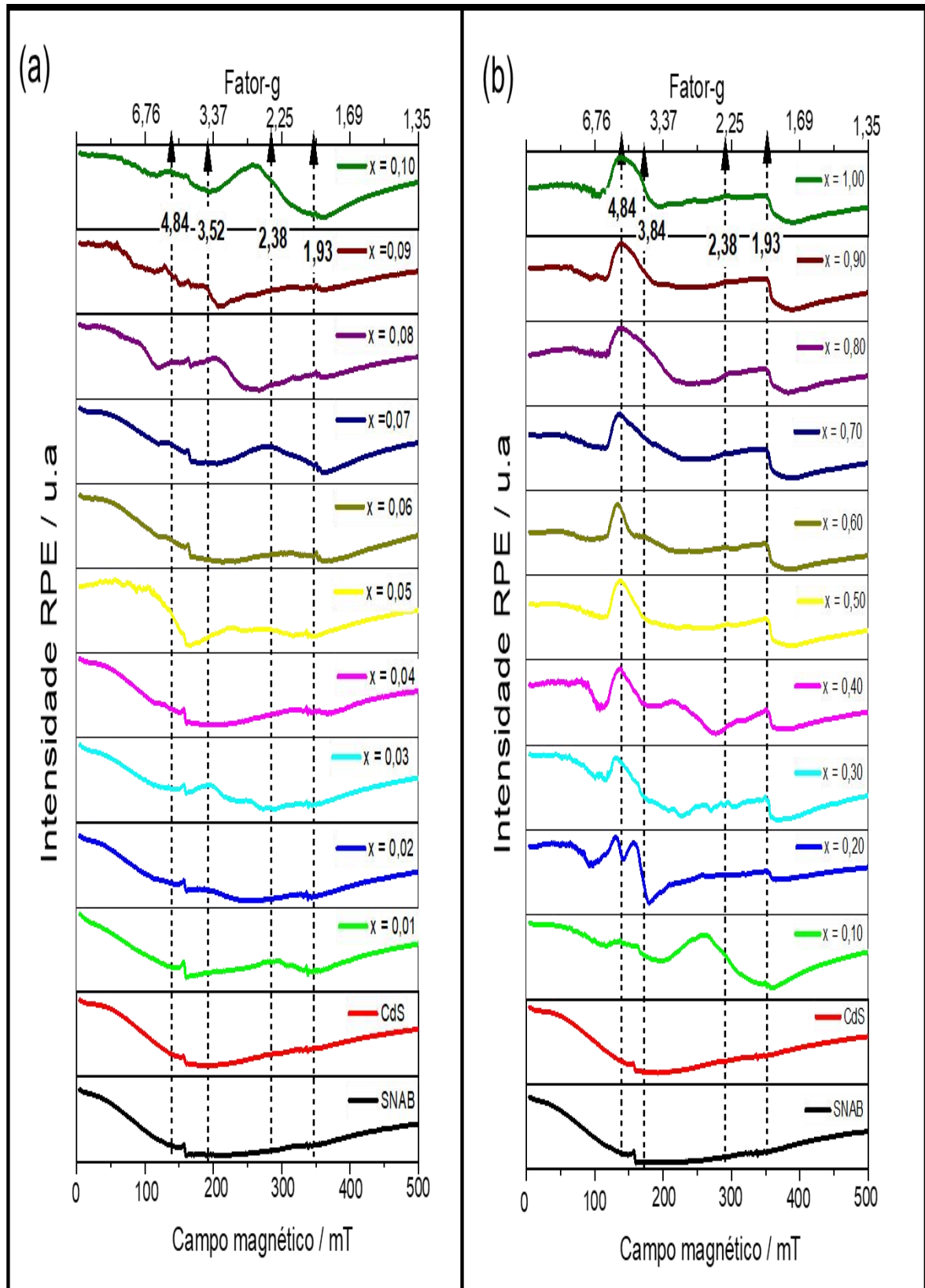
A Figura 4. 8. mostra modelos de possíveis arranjos O_c na matriz vítrea SNAB de íons Cr^{3+} ligados a seis átomos de oxigênio de três tetraédricos de SiO_4 . Na estrutura desordenada da SNAB, os íons Cr^{3+} também estão livres em um ambiente distorcido por O_c com seis átomos de oxigênio circundantes (FOURNIER *et al.*, 1971, VICENTE *et al.*, 2014; GUIMARAES *et al.*, 2024).

Sinais de linha de RPE intensa, simétrica e estreita em um campo magnético baixo é típico de íons Cr^{3+} em sítios O_c de uma rede cristalina (VICENTE *et al.*, 2014; ARAUJO *et al.*, 2020; GUIMARAES *et al.*, 2024). A ausência deste sinal de RPE sugere que os íons Cr^{3+} não estão em um arranjo O_c altamente simétrico nos NCs de CdS incorporados na matriz SNAB. Uma vez que observamos linhas de ressonância ampla e assimétrica que são atribuídas a Cr^{3+} preferencialmente em sítios O_c distorcidos na matriz SNAB.

Neste trabalho, concentramos na síntese de NCs SMD à base de Cr. Esses NCs $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ apresentam estados excitados do íon Cr^{2+} dopante energeticamente o suficiente para contribuir para as propriedades magnéticas. O comportamento do padrão do nível de energia do íon Cr^{2+} em um campo magnético não foi encontrado no espectro de RPE da Figura 4. 8.

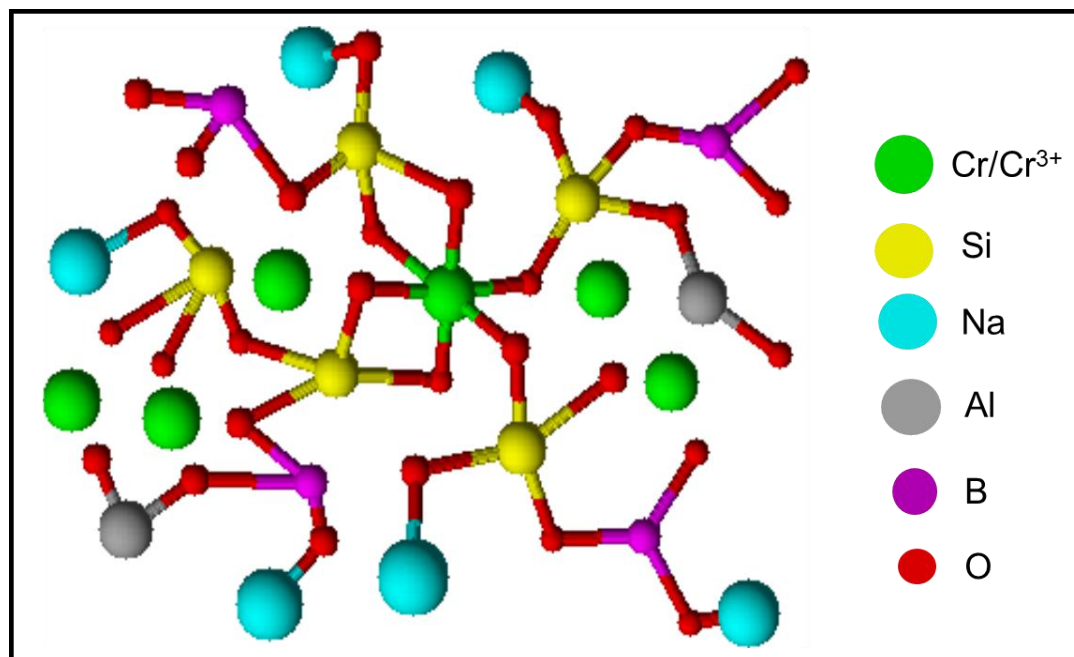
Uma vez que, todas as medições apresentadas foram feitas a temperatura ambiente, e os íons Cr^{2+} depende fortemente da $T \approx 1,2$ K, caso em que apenas o nível de energia mais baixo de Cr^{2+} é preenchido ($k_B T \approx 1 \text{ cm}^{-1}$) (BOONMAN *et al.*, 2000). Para spins eletrônicos ($S = 2$) do íon Cr^{2+} ($3d^4$), o tempo de relaxamento que atinge o equilíbrio ao entrar em um estado desequilibrado após a remoção de \vec{B} é extremamente curto na rede cristalina de CdS e vidro SNAB. Nesse caso específico, a falta de resolução espectral de RPE é baseada na interação de troca de spins eletrônicos opostos e vizinhos, o que conseqüentemente aumenta o estado de incerteza.

Figura 4. 7. Espectros RPE da matriz SNAB nanoestruturada com NCs de Cd_{1-x}Cr_xS dopados com concentrações de xCr variando de: (a) x = 0,01 à x = 0,10; (b) x = 0,10 à x = 1,00.



Fonte: autora (2024)

Figura 4. 8. Ilustração da estrutura desordenada da matriz vítrea SNAB e possíveis cenários de íons Cr^{3+} dopantes em sítios Octaédricos.



Fonte: Adaptação de Referência GUIMARAES *et al.* (2024)

4. 1. 4. Espectroscopia Raman

A Figura 4. 9. mostra os espectros Raman a temperatura ambiente de amostras da matriz SNAB: nanoestruturada com NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ (Figura 4. 9a) e dopada com $x\text{Cr}$ (Figura 4. 9b), ambos para concentrações $x = 0,01$ a $x = 1,00$. Os espectros Raman foram investigados para avaliar a qualidade do cristal, a formação de NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ e a dopagem de Cromo no sistema vítreo. Os espectros Raman apresentam em sua totalidade similares modos vibracionais. A figura 4. 9 (a) apresenta duas bandas associadas aos modos de fônons 1LO e seu óptico longitudinal de segunda ordem (2LO) pertencentes aos NCs de CdS (FREITAS NETO, 2013). O modo de fônon LO (longitudinal optical) refere-se a um tipo de vibração da rede cristalina em que os átomos se movem ao longo da direção da onda, resultando em uma variação do potencial elétrico e, conseqüentemente, em interações ópticas. Vale ressaltar que os modos de fônons 1LO e 2LO não foram encontrados nos espectro Raman da figura (b), para as amostras de SNAB: $x\text{Cr}$ (sem NCs CdS). As bandas referentes aos modos do CdS/LO apresentam picos bem definidos, que indicam amostras de boa qualidade cristalográfica e pequena dispersão de tamanho dos NCs. Além do mais, a intensidade Raman aumenta em função da concentração de $x\text{Cr}$ para todos os modos

vibracionais. Isso fornece fortes evidências de melhoria cristalográfica em função da dopagem do átomo de Cr.

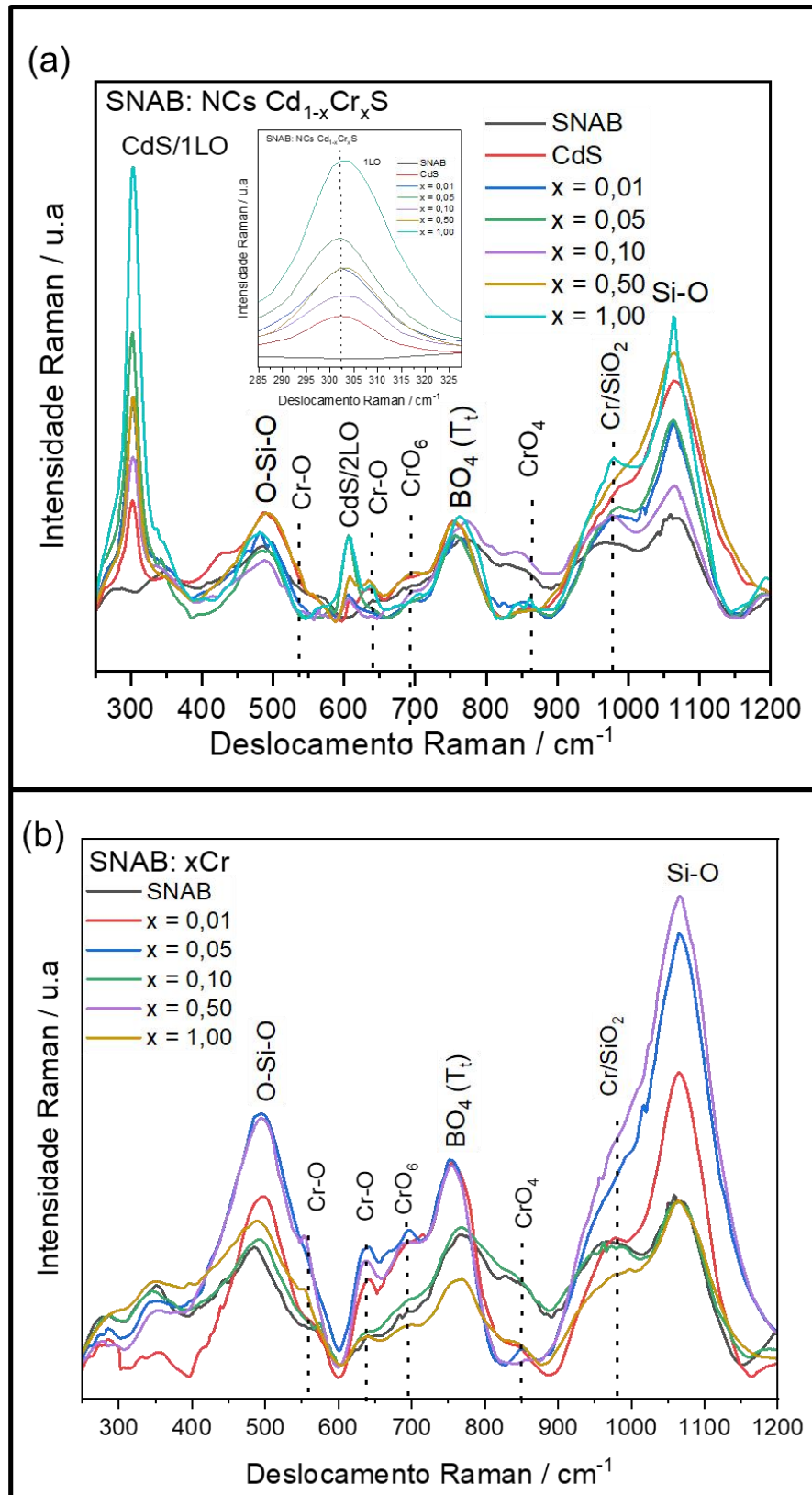
Os modos 1LO e 2LO são claramente vistos para todas as concentrações xCr em NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ (Figura 4. 9a). Ou seja, a espectroscopia Raman permite investigar a modificação dos modos vibracionais em função da concentração de dopantes de íons Cr em NCs SMD (GUIMARAES *et al.*, 2020; SILVA, A. S *et al.*, 2018; GUIMARAES *et al.*, 2024). Os dados da Figura 9 (a) mostra um *blueshift* na frequência 1LO (Inserção da Figura 4. 9a), com tendência semelhante para a frequência 2LO, a partir do aumento da dopagem magnética, de xCr = 0,01 até x = 1,00. O *blueshift* em função de xCr nos modos vibracionais normais indicam uma mudança na constante de força (força de ligação) (PAVANI *et al.*, 2022; SILVA, A. S *et al.*, 2021; GUIMARAES *et al.*, 2024). As diferentes massas atômicas (M_{Cr} (52 u) < M_{Cd} (112 u)) e conseqüentemente, o aumento do número de onda dos modos vibracionais normais reforçam a dopagem substitucional dos átomos de Cr (Cr_{Cd}) no CdS. Portanto, os NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ foram confirmados através do estudo da espectroscopia Raman.

A partir da concentração de xCr > 0,10, os íons Cr^{2+} provavelmente atingiram seu limite de solubilidade substitucional nos NCs de CdS. Portanto, para uma concentração de xCr inferior a 10% (x = 0,10), os íons podem ser prontamente incorporados substitucionais Cr_{Cd} nos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, preservando assim a estrutura cristalina do semicondutor, sem induzir fases secundárias em sua totalidade (GUIMARAES *et al.*, 2024; SILVA, A. S *et al.*, 2016). Os resultados reforçam que em concentrações mais elevadas, os íons dopantes de $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ majoritariamente competem na estrutura cristalina atômica e no ambiente químico local com fases ricas em Cr. A espectroscopia Raman suportam os dados obtidos por AO, FL e RPE.

A espectroscopia Raman é ideal para delinear a matriz vítrea SNAB ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$). A Figura 4. 9. mostra espectros Raman dos sistemas vítreos: (a) SNAB: NCs $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$; (b) SNAB: xCr. Os espectros Raman dos sistemas vítreos SNAB contém bandas amplas nas faixas de 400–600, 700–800 e 850–1200 cm^{-1} . Os picos das curvaturas em 490 cm^{-1} e 760 cm^{-1} correspondem a vibração O–Si–O e a formação do Boro com quatro coordenadas (BO_4) (KACPER, 2019). Como pode ser visto, os espectros Raman de todas as amostras consistem em uma banda forte no região de alta frequência (900 a 1200 cm^{-1}), que está relacionada à vibração de estiramento em diferentes unidades de Si–O (NEUVILLE, 2006; KACPER, 2019). O pico em 979 cm^{-1} (Cr/SiO_2) mostra que é fisicamente significativo e interessante considerar o impacto do Cr dopante na estrutura da matriz vítrea (WECKHUYSEN, 1996; LIJUN *et al.*, 2006).

Como pode ser visto nos espectros Raman, a intensidade relativa do picos Raman são ligeiramente mais forte com o aumento da concentração xCr dopante. Além disso, a mudança sutil dos modos de vibração indica uma maior despolimerização da matriz SNAB com o aumento dos aglomerados Cr–Cr (LIJUN *et al.*, 2006; GUIMARAES *et al.*, 2024). Observa-se também que, a posição das bandas em torno de 540 e 698 cm^{-1} para várias composições de óxido de cromo no meio vítreo também deslocam. O sinal nos espectros Raman sugere um relaxamento da estrutura vítrea SNAB devido à formação de óxido de cromo no sistema, com o aumento da concentração xCr dopante aumenta (LIJUN *et al.*, 2006; GUIMARAES *et al.*, 2024). Estes resultados estão em conformidade com investigações Raman para o vidro CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CrOx (LIJUN *et al.*, 2006). Com a adição de xCr, seria esperado que ligações cromo-oxigênio fossem formadas e que a ligação Cr-O exibisse um desvio Raman específico, especialmente na fase vítrea (WECKHUYSSEN, 1996; LIJUN *et al.*, 2006; DE VICENTE *et al.*, 2014 GUIMARAES *et al.*, 2024). No caso do óxido de cromo (Cr-O) produziu frequências de alongamento simétrico em 540 cm^{-1} e 634 cm^{-1} , assim como em 694 cm^{-1} e 864 para octaedro [CrO₆] e tetraédrico [CrO₄] perfeito (WECKHUYSSEN, 1996; LIJUN *et al.*, 2006).

Figura 4.9. Espectros Raman à temperatura ambiente da matriz SNAB: nanoestruturada com NCs $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ (a); dopadas com xCr (b); para xCr (x = 0,01 a x = 1,00), conforme indicado nos painéis.



Fonte: autora (2024)

4. 2. NCs de CdS Crescidos em Sistema Vítreo Alternativo

No presente trabalho visionamos sustentabilidade para crescer NCs $Cd_{1-x}Cr_xS$ em um sistema vítreo alternativo. O sistema alternativo foram garrafas de vidro de cor verde, que são utilizadas para embalagem comercial de cerveja (Heineken). Tais garrafas de vidro na cor verde provavelmente possui na sua estrutura química a presença de íons Cr^{3+} (VOGEL, 1996). Portanto, uma contribuição fundamental para um estudo comparativo com a matriz SNAB: NCs $Cd_{1-x}Cr_xS$.

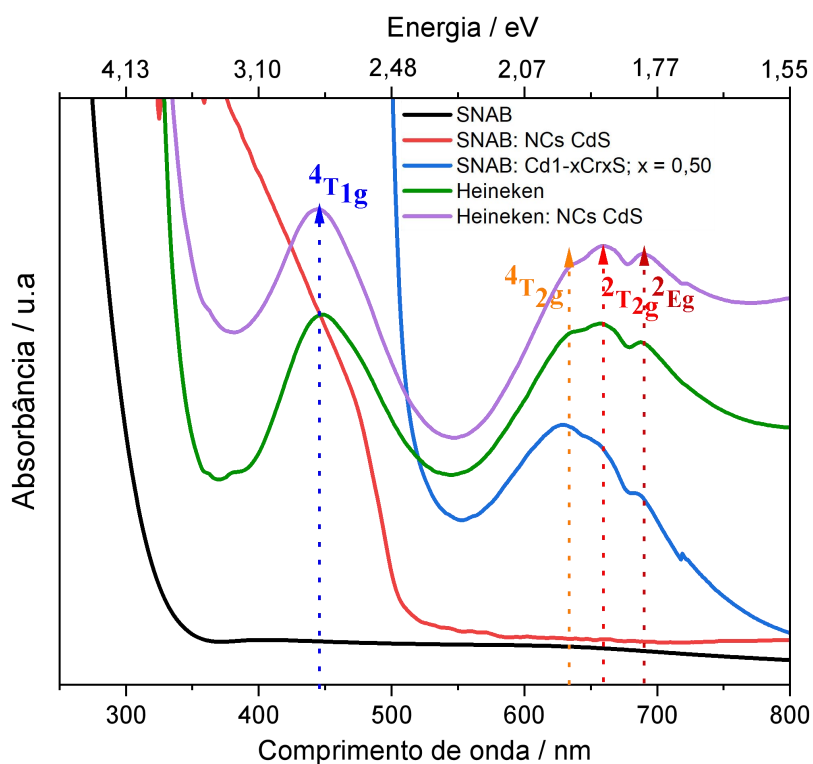
4. 2. 1. Espectroscopia de Absorção Óptica UV-VIS-NIR

A Figura 4. 10. mostra espectros de AO (250 a 850 nm) de amostras do sistema vítreo alternativo (Heineken) e da matriz vítrea SNAB para fins de comparação, como indicado no painel.

As absorções e fenômenos relacionadas a matriz SNAB estão em conformidade com a seção 4. 1. 1. De acordo com a TCC, para as amostras do sistema vítreo alternativo (Heineken), quatro absorções foram determinadas e relacionadas as transições de íons Cr^{3+} em sítios O_c . Trata-se das absorções atribuídas a transições ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ (445 nm; 2,78 eV), ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ (663 nm; 1,96 eV), ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2T_{1g}({}^2G)$ (663 nm; 1,87 eV) e ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2E_g({}^2G)$ (690 nm; 1,79 eV) permitidas e proibidas por spin para íons $Cr^{3+} 3d^3 O_c$ (GUIMARAES *et al.*, 2020; ARAUJO *et al.*, 2020; DE VICENTE *et al.*, 2014). Tais transições, possuem estados de energia semelhantes as determinadas para matriz SNAB: xCr (Figura 4. 1c). Portanto uma forte evidência de íons Cr^{3+} no sistema vítreo alternativo, como previsto.

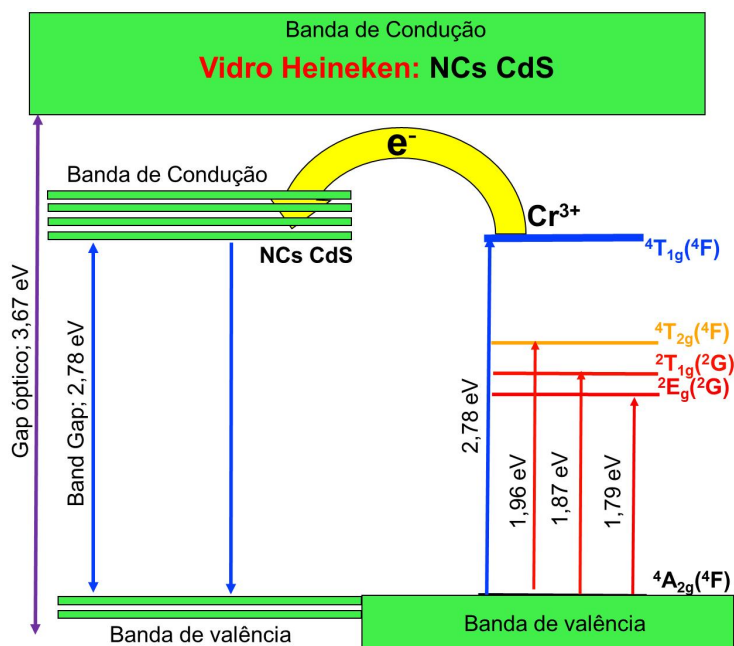
Como visto no espectro de AO (Figuras 4. 1a e 1b), a transição de maior energia permitida por spin (${}^4T_{1g}({}^4F)$) é sobreposta pela banda de condução dos NCs de CdS na matriz SNAB. Este fenômeno não apresenta nas amostras vítreas denominadas Heineken: NCs CdS. Em contrapartida, estados de energia dos íons Cr^{3+} presentes no vidro Heineken sobrepõe o *gap* óptico dos NCs de CdS. No vidro Heineken dopado com NCs de CdS, vacâncias de Cádmio (V_{Cd}) pode funcionar como um potencial atrativo de elétrons absorvidos do Cr^{3+} . Tal fenômeno sugere a formação de NCs SMD de $Cd_{1-x}Cr_xS$ no vidro Heineken. Portanto, elétrons dos íons Cr^{3+} migram (são atraídos) pelo potencial atrativo V_{Cd} , no qual emitem energia via NCs de CdS. O diagrama de energia da Figura 4. 11. mostra as transições eletrônicas sugeridas para o vidro Heineken: NCs CdS.

Figura 4. 10. Espectros de AO das amostras da matriz vítrea SNAB e sistema vítreo alternativo (Heineken), conforme indicado no painel.



Fonte: autora (2024)

Figura 4. 11. O diagrama de energia de transições relacionadas para o vidro Heineken dopado com NCs de CdS.



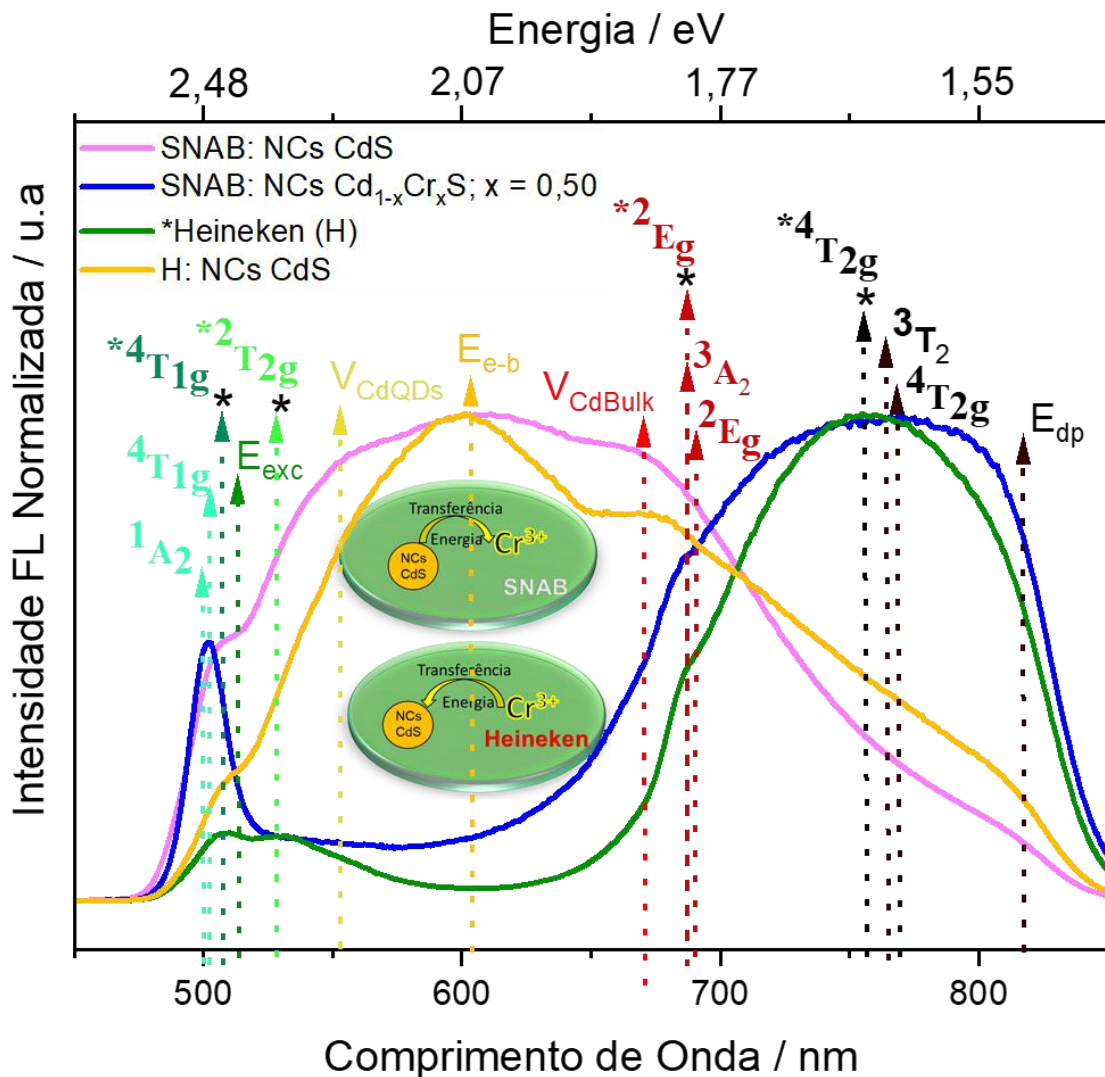
Fonte: autora (2024)

4. 2. 2. Fotoluminescência

A Figura 4. 12. mostra espectros de FL (450 a 850 nm) de amostras do sistema vítreo alternativo (*Heineken) e da matriz vítrea SNAB para fins de comparação, como indicado no painel. As emissões e fenômenos relacionadas a matriz SNAB estão em conformidade com a seção 4. 1. 2. De acordo com a TCC, para a amostra de vidro denominado *Heineken (H), quatro emissões foram determinadas e relacionadas as transições de íons Cr^{3+} em sítios O_c . Trata-se das emissões atribuídas a transições ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F})$ (507 nm; 2,45 eV), ${}^2\text{T}_{2g}({}^2\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F})$ (527 nm; 2,35 eV), ${}^2\text{E}_g({}^2\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F})$ (686 nm; 1,81 eV) e ${}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F})$ (755 nm; 1,64 eV) permitidas e proibidas por spin para íons $\text{Cr}^{3+} 3d^3 \text{O}_c$ (GUIMARAES *et al.*, 2020; ARAUJO *et al.*, 2020; DE VICENTE *et al.*, 2014). Para a amostra do vidro H: NCs CdS podemos observar um espectro de emissão semelhante ao encontrado para a amostra SNAB: NCs CdS. Ou seja, para estas amostras temos um conjunto de emissões designadas como: E_{exc} , V_{CdQDs} , E_{e-b} , V_{CdBulk} e E_{dp} em uma banda larga na faixa do visível ao infravermelho próximo no espectro eletromagnético (FREITAS NETO *et al.*, 2013; NAJM *et al.*, 2022; YUXIANG *et al.*, 2017).

Podemos observar na seção 4. 1. 2. que a transferência de energia não radiativa de NCs de CdS para os estados dos íons $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ suprimiram fortemente as emissões E_{exc} , V_{CdQDs} , E_{e-b} , V_{CdBulk} e E_{dp} . Em contrapartida, as transições característica do íon Cr^{3+} no vidro H são completamente suprimidas pelos estados dos NCs de CdS. Ou seja, quando se nanoestrutura o vidro H, ocorre uma forte transferência de energia de estados dos íons Cr^{3+} para os NCs de CdS. Evidência considerável, está na FL dos estados de energia das transições dos íons Cr^{3+} e dos NCs de CdS, quando se compara as amostras denominadas SNAB: NCs $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ (linha sólida azul) e H: NCs CdS (linha sólida amarelo), em ambos sistemas vítreos estudados.

Figura 4. 12. Espectros de FL das amostras da matriz vítrea SNAB: NCs CdS e SNAB: NCs Cd_{1-x}Cr_xS; x =0,50 e sistema vítreo alternativo *Heineken (H) e H: CdS, conforme indicado no painel.



Fonte: autora (2024)

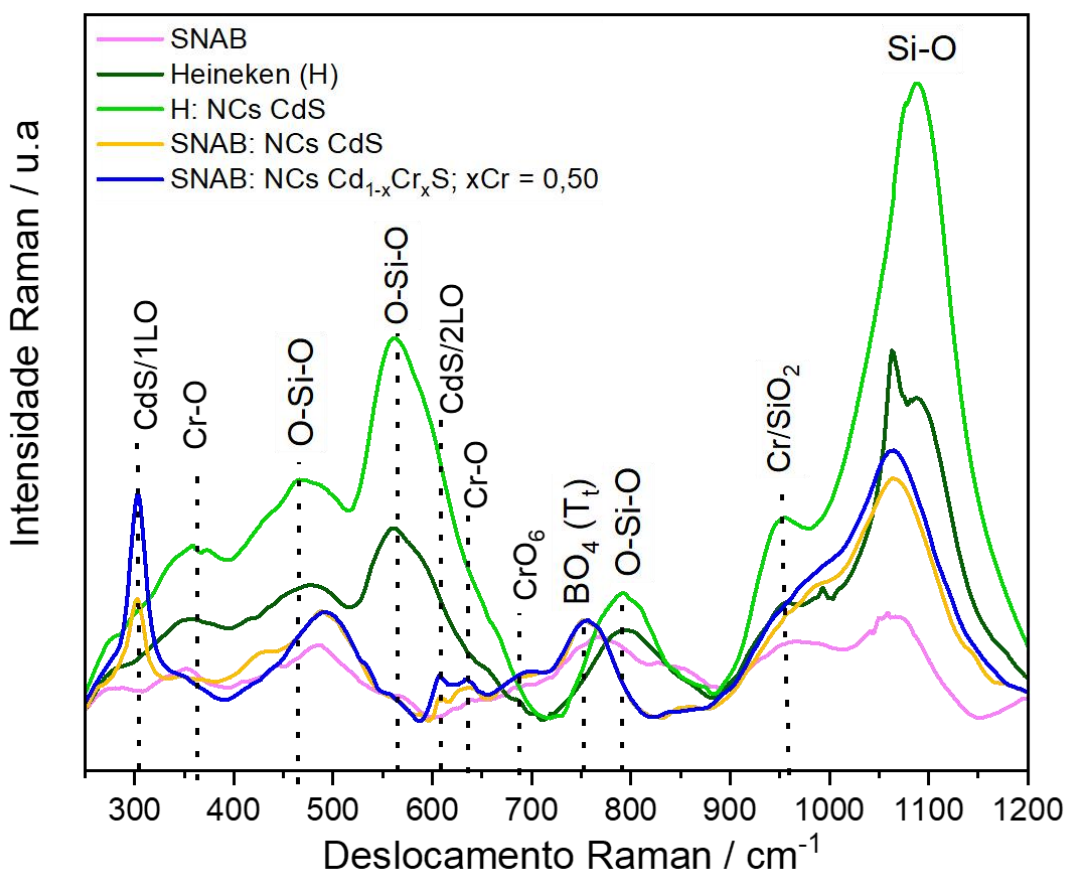
4. 2. 3. Espectroscopia Raman

A Figura 4. 11. mostra espectros Raman de amostras do sistema vítreo alternativo Heineken (H) e da matriz vítrea SNAB para fins de comparação, como indicado no painel. Os Modos de vibração e deslocamentos Raman relacionadas a matriz SNAB estão em conformidade com a seção 4. 1. 4. Para o sistema vítreo H, podemos observar um espectro Raman típico de vidro soda-cal-sílica. Por sua vez, este tipo de vidro é o mais comum e utilizado em garrafas de bebidas (VOGEL, 1994). O espectro Raman do vidro H apresentou características estruturas de bandas situadas em $\sim 460\text{ cm}^{-1}$, $\sim 560\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 790\text{ cm}^{-1}$ que são atribuídas ao estiramento da ligação O-Si-O (NEUVILLE, 2006; KACPER, 2019). Esses

picos mostram evoluídos em intensidades e em frequência em função do teor de CaO (NEUVILLE, 2006).

Os espectros Raman (H e SNAB) apresentam em sua totalidade similares modos vibracionais. Entretanto, bandas referentes aos modos do CdS/LO que apresentaram picos bem definidos para a matriz SNAB: NCs CdS, não foram encontrados no vidro H: NCs CdS (FREITAS NETO, 2013). Enfim, Pode-se observar uma mudança em torno de 300 cm^{-1} correspondente a CdS/1LO para amostra H: NCs CdS. As curvas convexa voltadas para cima (H: NCs CdS) e para baixo (Heineken, H) pode ser atribuído aos NCs de CdS. Outra evidencia da formação de NCs nos vidros alternativo (H) pode ser atribuída a mudança de formato na banda de energia de fônons em torno de 1100 cm^{-1} .

Figura 4. 13. Espectros Raman à temperatura ambiente da matriz vítrea SNAB e sistema vítreo alternativo (Heineken).



Fonte: autora (2024)

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram apresentados estudos relevantes para o desenvolvimento de nanoestruturas SMD em sistemas vítreos. De forma resumida, NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ (QDs e *Bulk*) foram sintetizados com sucesso em uma matriz vítrea SNAB e em um sistema alternativo (vidro Heineken), como um novo protocolo. As propriedades dos novos materiais foram investigadas combinando as técnicas experimentais: AO, FL, RPE e Raman. Os átomos de cromo dopantes demonstraram fenômenos específicos em função das concentrações de $x\text{Cr}$ nos NCs $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ e no sistema vítreo em geral. A dopagem substitucional de Cr nos NCs $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ foi fortemente evidenciada por AO e análises baseadas na teoria do campo cristalino. Estudos com diagramas de energia de Tanabe-Sugano mostraram as transições características dos íons $\text{Cr}^{2+}(\text{T}_t)$ e $\text{Cr}^{3+}(\text{O}_c)$ e modificações apresentadas no campo cristalino com o aumento na concentração de $x\text{Cr}$ no sistema. Os espectros de FL mostraram que o aumento da dopagem com Cr suprimem as emissões que envolvem NCs de CdS, prevalecendo as transições do Cr. Isso sugere uma transferência de energia de NCs CdS para íons $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ na matriz SNAB. No sistema vítreo alternativo (Heineken) ocorre o inverso, ou seja, transferência de energia do Cr^{3+} para os NCs de CdS. Através dos espectros de AO também foi observado que é possível reproduzir no laboratório a mesma cor do vidro alternativo que é produzido em fábricas. Uma competição entre os íons Cr^{2+} e Cr^{3+} para substituir os íons Cd^{2+} , preencher vacâncias de cádmio (VCd) e corrigir defeitos nos NCs de CdS resulta em um aumento na proporção de Cr^{3+} no sistema vítreo nanoestruturado. Os espectros RPE comprovam a valência dos íons Cr^{3+} . Os sinais ressonantes e fator-g resultam da coordenação octaédrica distorcida dos íons Cr^{3+} em NCs CdS e no sistema vítreo SNAB. Além disso, as mudanças na intensidade do sinal atribuídas às interações Cr-Cr tornam-se mais fortes à medida que a concentração de $x\text{Cr}$ aumenta. Os modos Raman identificados são característicos e reforçam as evidências da presença de NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ e átomos de cromo na matriz SNAB. Além disso, para o sistema alternativo (H) os modos Raman identificam um vidro sílica-soda-lima com a presença do Cr^{3+} (responsável pela cor verde) e indícios do CdS/1LO. O *blueshift* do modo CdS/1LO reforça a evidência de dopagem substitucional (Cr_{Cd}). Além disso, temos evidências de que o limite de solubilidade dos íons Cr^{2+} em NCs de CdS está provavelmente em torno da concentração nominal de $x\text{Cr} = 0,10$. Acima deste limite, os íons Cr passam a fazer parte do sistema vítreo, formando CrO , Cr_2O_3 , CrO_4 , conforme observado nos espectros Raman.

Portanto, este trabalho representa um avanço significativo na ciência, não só por termos conseguido sintetizar $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ na matriz vítrea SNAB, mas principalmente por introduzirmos o vidro reciclado como uma solução inovadora para a criação de sistemas vítreos nanoestruturados. O uso de vidro reciclado não só promove a sustentabilidade, mas também abre caminho para o desenvolvimento de materiais com propriedades nanotecnológicas. Esses materiais sustentáveis possuem grande potencial para aprimorar tecnologias emergentes, como dispositivos fotovoltaicos, células solares, dispositivos magnéticos e aplicações spintrônicas, consolidando o vidro reciclado como um recurso valioso para inovações tecnológicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLHOFF, Fritz; LIN, Patrick; MOORE, Daniel. **What is nanotechnology and why does it matter?: from science to ethics**. John Wiley & Sons, 2009.
- ALVES, Oswaldo Luiz; GIMENEZ, Iara de Fátima; MAZALI, Italo Odone. Evolução dos vidros: teoria da formação, aplicações e reciclagem. In: **Anais do Simpósio Brasileiro de Materiais**. Campinas: UNICAMP, 2005.
- BEAULAC, Remi *et al.* Mn²⁺-doped CdSe quantum dots: new inorganic materials for spin-electronics and spin-photonics. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 24, p. 3873-3891, 2008.
- BERGSTRESSER, T. K.; COHEN, Marvin L. Electronic structure and optical properties of hexagonal CdSe, CdS, and ZnS. **Physical review**, v. 164, n. 3, p. 1069, 1967.
- BOONMAN, M. E. J. *et al.* High-magnetic-field EPR of Cr-based diluted magnetic semiconductors. **Physical Review B**, v. 61, n. 8, p. 5358, 2000.
- BRUS, Louis E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. **The Journal of chemical physics**, v. 80, n. 9, p. 4403-4409, 1984.
- BURNS, Roger G. **Mineralogical applications of crystal field theory**. Cambridge university press, 1993.
- BUHRO, William E.; COLVIN, Vicki L. Shape matters. **Nature materials**, v. 2, n. 3, p. 138-139, 2003.
- CALLISTER, William. **Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução** . Grupo Gen-LTC, 2000.
- CHANG, Kee-Joo; FROYEN, Sverre; COHEN, Marvin L. Electronic band structures for zinc-blende and wurtzite CdS. **Physical Review B**, v. 28, n. 8, p. 4736, 1983.

CHENG, Lu; XIAO-YU, Kuang; KANG-WEI, Zhou. A ULFC Method for d^4 (D^2d) Ions and a Study of the Spin Singlets Contributions to Zero-Field Splitting of Cr^{2+} Ions in Zinc Sulfide Crystals. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 43, p. 11110-11115, 2007.

DANTAS, Noelio O. *et al.* **Projeto de pesquisa:** sintetização, caracterização óptica e estrutural e estudo de novos materiais vítreos e poliméricos nanoestruturados. Universidade Federal de Uberlândia – UFU, 2005.

DANTAS, Noelio. O. *et al.* Evidence of $Cd_{1-x}Mn_xS$ nanocrystal growth in a glass matrix by the fusion method. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 19, 2008.

DANTAS, Noelio O. *et al.* Thermal activated energy transfer between luminescent states of Mn^{2+} -doped ZnTe nanoparticles embedded in a glass matrix. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 10, p. 3520-3529, 2012.

DE VICENTE, F. S. *et al.* EPR, optical absorption and luminescence studies of Cr^{3+} -doped antimony phosphate glasses. **Optical Materials**, v. 38, p. 119-125, 2014.

DEMIR, Hilmi Volkan; GAPONENKO, Sergey V. **Applied nanophotonics**. Cambridge University Press, 2019.

DIETL, Tomasz; OHNO, Hideo. Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures. **Reviews of Modern Physics**, v. 86, n. 1, p. 187-251, 2014.

EFROS, Alexander L.; EFROS, Al L. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. **Sov. Phys. Semicond**, v. 16, n. 7, p. 772-775, 1982.

GUIMARÃES, E. V. *et al.* Internal energy transfer from nanocrystals to Co^{2+} ions at Bi_2S_3 tetrahedral sites embedded in host glass. **Journal of Luminescence**, v. 255, p. 119517, 2023.

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

GUIMARÃES, Éder V. *et al.* Investigations of structural and optical properties of Bi_{2-x}Cr_xS₃ nanocrystals embedded in host glass. **Materials Letters**, v. 265, p. 127430, 2020.

FARIAS, Morena Brito de. **Produção de vitrocerâmico à base de cinza de casca de café (CCC) obtendo as fases Diopsídio e Nefelina**. 2020. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

FARIAS, Robson Fernandes de (org.). **Química de Coordenação: fundamentos e atualidades**. 2. ed. Campinas: Átomo, 2009.

FIGGIS, Brian N.; HITCHMAN, Michael A. **Ligand field theory and its applications**. 1999.

FOURNIER, J. T.; LANDRY, R. J.; BARTRAM, R. H. ESR of Exchange coupled Cr³⁺ ions in phosphate glass. **The Journal of Chemical Physics**, v. 55, n. 5, p. 2522-2526, 1971.

FREITAS NETO, Ernesto Soares de. **Sínteses, caracterizações e estudo de pontos quânticos de calcogenetos de cádmio**. 2009. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

FREITAS NETO, Ernesto S. *et al.* Multiphonon Raman Scattering in Coupled Cd_{1-x}Mn_xS Nanoparticles: Magnetic Doping and Thermal Annealing. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 1, p. 657-662, 2013.

FREITAS NETO, Ernesto Soares de *et al.* Raman spectroscopy of very small Cd_{1-x}Co_xS quantum dots grown by a novel protocol: direct observation of acoustic-optical phonon coupling. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 44, n. 7, p. 1022-1032, 2013.

GAPONENKO, Sergey V. **Optical properties of semiconductor nanocrystals**. Cambridge university press, 1998.

GHAZAL, Wafa et al. Electronic, magnetic and optical properties of Cr and Fe doped ZnS and CdS diluted magnetic semiconductors: revised study within TB-mBJ potential. **Optical and Quantum Electronics**, v. 55, n. 4, p. 310, 2023.

GONÇALVES, Elis Regina. **Crescimento e caracterização de nanocristais de Bi₂S₃ dopados com cromo em matrizes vítreas**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2017.

GRAHN, Holger T. **Introduction to semiconductor physics**. World Scientific Publishing Company, 1999.

HARRISON, M. T. *et al.* Colloidal nanocrystals for telecommunications. Complete coverage of the low-loss fiber windows by mercury telluride quantum dot. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 1-2, p. 295-307, 2000.

HENDERSON, Brian; IMBUSCH, G. Frank. **Optical spectroscopy of inorganic solids**. Oxford University Press, 2006.

HOUSE, James E. **Inorganic chemistry**. Academic Press, 2012.

HOUSECROFT, Catherine E. **Química inorgânica**, v.1. 4. Rio de Janeiro LTC 2013.

ISHIZUMI, Atsushi *et al.* Photoluminescence properties of single Mn-doped CdS nanocrystals studied by scanning near-field optical microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 13, 2005.

JANUCHTA, Kacper; SMEDSKJAER, Morten M. Indentation deformation in oxide glasses: Quantification, structural changes, and relation to cracking. **Journal of Non-Crystalline Solids: X**, v. 1, p. 100007, 2019.

JAYANTHI, K. *et al.* Structural, optical and photoluminescence properties of ZnS: Cu nanoparticle thin films as a function of dopant concentration and quantum confinement effect. **Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography**, v. 42, n. 10, p. 976-982, 2007.

JUN, Young-wook; JUNG, Yoon-young; CHEON, Jinwoo. Architectural control of magnetic semiconductor nanocrystals. **Journal of the American chemical society**, v. 124, n. 4, p. 615-619, 2002.

KHAN, Azam *et al.* Solar-light driven photocatalytic conversion of p-nitrophenol to p-aminophenol on CdS nanosheets and nanorods. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 79, p. 99-103, 2017.

KIM, Young Hwan *et al.* Preparation and characterization of the antibacterial Cu nanoparticle formed on the surface of SiO₂ nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 49, p. 24923-24928, 2006.

KOWALSKA, Karolina *et al.* EPR and optical spectroscopy of Cr³⁺ ions in barium gallo-germanate glasses containing B₂O₃/TiO₂. **Journal of Luminescence**, v. 245, p. 118775, 2022.

LIU, Xinyu; FURDYNA, Jacek K. Ferromagnetic resonance in Ga_{1-x}Mn_xAs dilute magnetic semiconductors. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, n. 13, p. R245, 2006.

MACIEL, Adeilton P.; LONGO, Elson; LEITE, Edson R. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**, v. 26, p. 855-862, 2003.

MARÇAL, Rubens Lincoln Santana Blazutti. **Fabricação de vidros especiais a partir de resíduos da indústria de rochas ornamentais**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.

MARQUES, Eduardo Figueira. Da nanociência à nanotecnologia. **Revista de Ciência Elementar**, v. 2, n. 3, 2014.

MARTINS, Manuel A.; TRINDADE, Tito. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química nova**, v. 35, p. 1434-1446, 2012.

MENDES JUNIOR, Djalma Rosa. **Crescimento e caracterização de Nanocristais semicondutores em matrizes Vítreas**. 2004. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.

NAJM, A. S. *et al.* An in-depth analysis of nucleation and growth mechanism of CdS thin film synthesized by chemical bath deposition (CBD) technique. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 15295, 2022.

NASCIMENTO, Marcio Luis Ferreira. **Condutividade elétrica de vidros de boratos, silicatos e sílico-sulfatos de íons alcalinos**. 2000. Tese (Doutorado em Física). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

NEUVILLE, Daniel R. Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. **Chemical Geology**, v. 229, n. 1-3, p. 28-41, 2006.

NORRIS, David J.; EFROS, Alexander L.; ERWIN, Steven C. Doped nanocrystals. **Science**, v. 319, n. 5871, p. 1776-1779, 2008.

OGALE, Satishchandra B. Dilute doping, defects, and ferromagnetism in metal oxide systems. **Advanced materials**, v. 22, n. 29, p. 3125-3155, 2010.

PACIFICI, Domenico; LEZEC, Henri J.; ATWATER, Harry A. All-optical modulation by plasmonic excitation of CdSe quantum dots. **Nature photonics**, v. 1, n. 7, p. 402-406, 2007.

PADLYAK, B. V. *et al.* Synthesis, EPR and optical spectroscopy of the Cr-doped tetraborate glasses. **Optical Materials**, v. 34, n. 12, p. 2112-2119, 2012.

PATRA, A.; TALLMAN, R. E.; WEINSTEIN, B. A. Effect of crystal structure and dopant concentration on the luminescence of Cr³⁺ in Al₂O₃ nanocrystals. **Optical Materials**, v. 27, n. 8, p. 1396-1401, 2005.

PAVANI, Renato et al. Raman spectroscopy investigation of vibrational mode of Sb_{2-x}Mn_xTe₃ nanocrystals in host glass. **Chemical Physics Letters**, v. 805, p. 139937, 2022.

- PRIERO, Ricardo Enrique Marotti. **Dinâmica de Femtossegundos em Pontos Quânticos de CdTe**. 1998. Tese (Doutorado em Física). Universidade de Campinas, Campinas, 1998.
- REYNOSO, Victor Ciro Solano. **Estudo do controle do crescimento de nanoestruturas semicondutoras do tipo CdTe e CdTeS em matrizes vítreas borosilicatos**. 1996. Tese (Doutorado em Física), Universidade Estadual de Campina, Campinas, 1996.
- ROMANO, Ricardo. **Estrutura e Modelos de Ligação para Semicondutores III-VI e II-VI**. Tese (Doutorado em Química), Universidade de Campinas, Campinas, 2003.
- R. GARCIA, M. KERN, S. G. Weiser, S. W. Terabe, T. Akutagawa. Electronic and optical properties of Cr³⁺ ions doped into CdTe nanocrystals. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 20 (2018) 5873–5881.
- R. S. KASSIM, M.H. Hashim, S. A. Ghani, N. A. Salim. Photocatalytic activity and magnetism of Cr³⁺ doped ZnS nanoparticles: Effect of synthesis methods. **J. Alloys Compd.**, 785 (2019) 368–376.
- SAKAI, M.; FUKUDA, Y.; MATSUMOTO, T.; HATTORI, Y.; YAMAUCHI, S.; KIMURA, Y.; KAMADA, M. **Physical Review Letters**, v. 89, p. 197401, 2002.
- SAKTHIVEL, P.; MUTHUKUMARAN, S. Structural, photoluminescence and magnetic properties of Mn, Cr dual-doped ZnS quantum dots: Influence of Cr concentration. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 120, p. 183-189, 2018.
- SALOMON, J.; SALOMON, A. **Matérias e Estruturas Inorgânicas**. 3. ed. São Paulo: Editora Blücher, 2006.
- SANTOS, A. T.; SOUZA, E. T.; MARTINS, J. A.; COSTA, A. S. **Efeito de diferentes proporções de Borato e Nitrato sobre o comportamento de vidros**. In: Congresso de Ciências dos Materiais, 6., 2006, Campinas. Anais. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2006. p. 125-129.
- SHRIVER & ATKINS. **Química Inorgânica**: 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVA, Alessandra S.; LOURENÇO, Sidney A.; DANTAS, Noelio O. Mn concentration-dependent tuning of Mn^{2+} d emission of $Zn_{1-x}Mn_xTe$ nanocrystals grown in a glass system. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 8, p. 6069-6076, 2016.

SILVA, R. S. *et al.* Raman and EPR Characterization of Diluted Magnetic Semiconductor $Sb_{2-x}Mn_xS_3$ Nanocrystals Grown in a Glass Matrix. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 9, p. 5680-5685, 2019.

SILVA, R. S. *et al.* Investigation of structural and optical properties of $Pb_{1-x}Co_xS$ nanocrystals embedded in chalcogenide glass. **Materials Chemistry and Physics**, v. 269, p. 124766, 2021.

SILVA, D. J.; MOTA, M. R.; VASCONCELOS, D. A.; SILVA, E. S. **Propriedades ópticas de filmes finos de CdSe**. In: Simpósio de Aplicações em Óptica e Fotônica, 7., 2006, São Carlos. Anais. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2006. p. 73-77.

SILVA, Alessandra dos Santos. **Estudo de Propriedades Físicas de Nanocristais de ZnTe e $Zn_{1-x}A_xTe$ (A = Mn; Co) no Sistema Vítreo $P_2O_5 - ZnO - Al_2O_3 - BaO - PbO$** , 2015. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

SOUTO, Eduardo de Sousa. Propriedades de spintrônica do gás de elétrons e dinâmica do íon Mn em nano estruturas semicondutoras magnéticas. 2006.

S. J. L. RODRIGUES, J. S. ARNAUD, H. T. C. F. CARRILHO, J. L. M. FERNANDES, D. J. M. SOARES. Crystal-field analysis of Cr^{3+} in silicate glasses. **J. Lumin.**, 222 (2020), 117253.

S. P. A. STUART, M.E. Griffith, C.D. Anderson, J.W. Smith. Optical Properties of Cr^{3+} Ions in Al_2O_3 Films. **J. Appl. Phys.**, 113 (2013).

TANABE, Yukito; SUGANO, Satoru. On the absorption spectra of complex ions. I. **SPIE milestone series**, n. 173, p. 65-78, 2002.

TANABE, Yukito; SUGANO, Satoru. On the absorption spectra of complex ions II. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 9, n. 5, p. 766-779, 1954.

TCHOUGRÉEFF, Andrei L. *et al.* Effective hamiltonian crystal field: Present status and applications to iron compounds. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 116, n. 4, p. 282-294, 2016.

T. LI, Z. LIU, X. WANG, H. LUO, Z. LI. The influence of Cr³⁺ on the luminescence and magnetic properties of NaYF₄ nanoparticles. **J. Mater. Sci.**, 51 (2016) 8427–8436.

T. MICHALSKI, M.J. Vraciu, A.C. Da Silva. Raman Spectroscopy of Cr-doped Silicate Glasses and Its Correlation to Optical Absorption. **Opt. Lett.**, 39 (2014) 3894-3897.

U. XIAO, J. PENG, J. XU, X. ZHAO, D. XU. Magnetic properties and crystal field analysis of Cr³⁺-doped ZnO nanowires. **J. Appl. Phys.**, 107 (2010) 09A317.

V. SHI, Y. LIU, Y. ZHANG, X. WANG, S. HUANG. Optical and magnetic properties of Cr³⁺ doped ZnS quantum dots: Influence of synthesis conditions. **Nanoscale Research Letters**, 6 (2011) 452.

WANG, Lijun *et al.* Raman structure investigations of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CrO_x and its correlation with sulfide capacity. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 47, p. 10-15, 2016.

X. L. XIE, X. Y. Liu, H. C. Wang, D. W. Cao. Optical and magnetic properties of Cr³⁺-doped Li₂O-B₂O₃ glasses. **J. Lumin.**, 167 (2015) 282–289.

YADAV, H. M. *et al.* Enhanced visible light photocatalytic activity of Cr³⁺-doped anatase TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, p. 526-534, 2016.

YAKOUT, Saad Mabrouk. Spintronics: future technology for new data storage and communication devices. **Journal of superconductivity and novel magnetism**, v. 33, n. 9, p. 2557-2580, 2020.

ZARZYCKI, Jerzy. **Glasses and the vitreous state**. Cambridge university press, 1991.

Z. ZHAO, X. ZHU, L. TANG, X. YANG, H. LIU. Synthesis and characterization of Cr³⁺-doped La₂O₃ nanocrystals. **J. Luminescence**, 158 (2015) 44–49.

Z. ZHANG, L. YANG, Y. WANG, X. HU, T. LI. Cr-doped TiO₂ nanorods: Structural, optical and magnetic properties. **J. Nanoparticle Res.**, 15 (2013) 1900.