



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS



Vinicius Leonardo Souza

**Estudos em vidros fluorofosfatos contendo CdS para crescimento de
quantum dots classe II-VI: síntese e caracterização**

São Carlos

2022

Vinicius Leonardo Souza

**Estudos em vidros fluorofosfatos contendo CdS para crescimento de
quantum dots classe II-VI: síntese e caracterização**

Monografia apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica
Orientador: Prof. Dr. Danilo Manzani

São Carlos
2022

Dedicado com amor ao meu amado irmão Matheus Henrique Azevedo, cujas doces memórias me inspiram e encorajam a ser e dar o melhor de mim.

“As aventuras nunca acabam? Acho que não. Outra pessoa sempre tem de continuar a história.”

(J.R.R. Tolkien - The Lord of Rings: The Fellowship of the Ring)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, à minha família por todo o suporte dado desde sempre em minha vida. Em especial à minha mãe, Damaria, por desde cedo ter me ensinado a importância de se buscar conhecimento constantemente através dos estudos, e ao meu pai, Rosimauro, por me mostrar que o caminho para o sucesso é o trabalho. À minha irmã, Monique, por ser um exemplo vivo de que a determinação pode nos levar a lugares incríveis e ao meu falecido irmão, Matheus, um dos mais brilhantes químicos que eu já conheci, por ter me apresentado o encantador mundo da Química e me incentivado a não desistir do sonho de ser um cientista.

Agradeço profundamente ao Prof. Danilo Manzani que por mais de 3 anos foi não só o meu orientador, mas também um amigo, parceiro de laboratório, conselheiro e, por muitas vezes, até mesmo um pai. Foi e tem sido uma honra trabalhar ao lado de um profissional e ser humano tão incrível, dedicado e cuidadoso para com os seus próximos.

Agradeço ao Laboratório de Materiais Vítreos e Inorgânicos (LaMIV) por todo o suporte intelectual e material que permitiram a execução desse trabalho e aos meus estimados colegas de laboratório por todos os conhecimentos absorvidos, pela boa convivência e por toda a ajuda nas mais diversas etapas dessa pesquisa.

Agradeço ao Instituto de Química de São Carlos e à Universidade de São Paulo por toda a infraestrutura e apoio prestados e a todos os docentes com os quais tive aula e que me auxiliaram a chegar até aqui. À FAPESP (Processo 2020/07869-6), por todo o auxílio e oportunidades oferecidas durante os mais de dois anos de financiamento do projeto de iniciação científica, o qual resultou nessa monografia. A todos os colaboradores de outras unidades de ensino e pesquisa, como o Instituto de Física de São Carlos e o Instituto de Química da UNESP Araraquara, pela ajuda na obtenção de resultados valiosos que compõem o presente trabalho.

Por fim, aos meus amigos, agradeço calorosamente por terem desempenhado o papel de uma verdadeira família durante a minha graduação. Agradeço por cada sorriso sincero, cada ombro amigo e por todas experiências vividas. Com vocês, aprendi que o amor é muito mais que sentimento, ele é parte da energia vital que nos move.

RESUMO

Vidros contendo nanoestruturas luminescentes são de grande interesse para aplicações fotônicas e já são aplicados como matrizes sólidas e estáveis para crescimento e hospedagem de quantum dots. Os vidros fluorofosfatos são uma classe vítreia com propriedades muito interessantes para a área da Fotônica, entretanto, ainda são pouco investigados para o crescimento e hospedagem de *quantum dots*. Uma nova composição de vidros fluorofosfatos dopados com CdS de composição $a\text{NaPO}_3\text{-}b\text{ZnO}\text{-}c\text{BaF}_2\text{-}d\text{MgF}_2\text{-}e\text{AlF}_3$, sendo a, b, c, d e e os coeficientes estequiométricos de cada componente foi sintetizada por método clássico de fusão seguida de choque térmico. Através de variações nas composições, foi determinado que uma matriz contendo 15% de fluoretos é adequada para o crescimento de QDs de CdS. Foram admitidas diferentes rotas de dopagem, síntese e tratamentos térmicos para estudar o comportamento do vidro e a influência de diferentes fatores no crescimento das nanopartículas. Diferentes efeitos como tendência de cristalização, mudanças de coloração e opacidade foram analisados para definir as amostras de maior interesse. As propriedades das amostras foram investigadas através de diferentes técnicas de caracterização térmica (DSC), estrutural (Raman e TEM) e ópticas (absorção UV-Vis NIR, fotoluminescência e microluminescência). Por DSC foi possível determinar a T_g dos vidros e definir a melhor faixa de temperaturas de tratamento térmico para o crescimento dos QDs. Através das análises por Raman foi possível verificar a influência da entrada de átomos de flúor na rede cristalina para a formação de um vidro com abundância de sítios tetraédricos de fluorofosfatos do tipo Q^2 e Q^1 , enquanto que os espectros de absorção UV-Vis demonstraram uma relação direta entre a perda de espécies fluoretos durante processo de tratamento térmico e mudanças sutis na faixa de transparência do material, bem como o surgimento de bandas relacionadas com o crescimento de QDs. Os espectros de emissão de fotoluminescência sugeriram o crescimento de *quantum dots* de CdS, o que foi confirmado através das imagens obtidas por TEM, onde é possível observar o crescimento de QDs entre 1 e 4,5 nm a depender do tratamento térmico.

Palavras-chave: Vidro fluorofosfato, quantum dot, luminescência.

ABSTRACT

Glasses containing luminescent nanostructures are of great interest for photonic applications and are already applied as solid and stable matrices for growing and hosting quantum dots. Fluorophosphate glasses are a glassy class with very interesting properties for the field of Photonics, however, they are still little investigated for the growth and hosting of quantum dots. A new set of CdS-doped fluorophosphate glasses with composition $a\text{NaPO}_3\text{-}b\text{ZnO}\text{-}c\text{BaF}_2\text{-}d\text{MgF}_2\text{-}e\text{AlF}_3$, where a, b, c, d, and e are the stoichiometric coefficients of each component, was synthesized by the classical method of melt-quenching. Through variations in the compositions, it has been determined that a matrix containing 15% fluoride species is suitable for the growth of CdS QDs. Different doping routes, synthesis, and heat treatments were admitted to study the behavior of the glass and the influence of various factors on the nanoparticles' growth. Different effects such as crystallization tendency, changes in color, and opacity were analyzed to define the most interesting samples. The properties of the samples were investigated using different thermal (DSC), structural (Raman and TEM) and optical (UV-Vis NIR absorption, photoluminescence, and micro photoluminescence) characterization techniques. By DSC it was possible to determine the T_g of the glasses and define the best range of heat treatment temperatures for the growth of QDs. Through the Raman, it was possible to verify the influence of the entry of fluorine atoms in the glassy network for the formation of glass with an abundance of fluorophosphate tetrahedral sites of Q^2 and Q^1 types. At the same time, the UV-Vis absorption spectra demonstrated a direct relationship between the loss of fluoride species during the heat treatment process and subtle changes in the transparency range of the material, as well as the appearance of bands related to the growth of QDs. The photoluminescence emission spectra suggested the growth of CdS quantum dots, which was confirmed through the images obtained by TEM, where was possible to observe the growth of QDs between 1 and 4.5 nm depending on the thermal treatment.

Key-words: Fluorophosphate glass; quantum dot, luminescence.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema representativo do arranjo estrutural do SiO₂ em sólido cristalino (a) e material vítreo (b). Os átomos de silício são representados pelas esferas azuis e os de oxigênios pelas vermelhas. Apesar da desorganização em larga escala da rede vítreia, as moléculas seguem uma conformação tetraédrica conforme o sólido cristalino correspondente. Fonte: adaptado de ZACHARIASEN, 1932¹⁰..... 12
- Figura 2.** Diagrama de volume específico em função da variação de temperatura no processo de transição vítreia. Fonte: autoria própria..... 13
- Figura 3.** Esquema representativo de sítios tetraédricos Qⁿ possíveis em uma rede de vidros fosfatos. Fonte: autoria própria 14
- Figura 4.** Esquema representativo da entrada de átomos de flúor através da quebra de ligações P – O – P para formação de sítios fluorofosfatos. Fonte: adaptado de MÖNCKE, 2019³¹. 15
- Figura 5.** Gráficos representativos das possíveis densidades de estado para sistemas com diferentes graus de confinamento quântico. Conforme se aumenta o confinamento dos elétrons, mais quantizados os estados energéticos permitidos. Fonte: adaptado de MAO, 2016.⁴⁴ 16
- Figura 6.** Esquema representativo do confinamento quântico 3D (a) e da emissão de radiação eletromagnética por transição eletrônica entre bandas de valência e condução (b). O tamanho dos QDs influencia diretamente na energia da luz emitida. Fonte: autoria própria. 18
- Figura 7.** Emissão de luminescência em vidros borossilicatos contendo QDs de CdS/CdSe submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico com temperatura controlada. Fonte: adaptado de Munishwar, 2018⁶²..... 19
- Figura 8.** Fotografia das amostras 35NBAM-Z (a), 25NBAM-Z (b) e 15NBAM-Z (c) dopadas com 0,5%, em massa, de CdS comercial..... 23
- Figura 9.** Esquemas representativos para os mapas de potencial eletrostático (a) e de estrutura química esperada (b) para as amostras NBAM-Z. Em (a) temos fragmentos de vidros fosfatos (1) e fluorofosfatos (2,3,4). A adição de fluoretos na rede provoca perturbação na distribuição dos elétrons pela molécula. Em (b) a interação iônica (pontilhados pretos) entre oxigênios terminais negativamente carregados e espécies catiônicas originárias de compostos modificadores de rede. Fonte: autoria própria. 24
- Figura 10.** Fotografia das amostras 15NBAM-Z dopadas com 1 % (a), 2 % (b) e 4 % (c) de CdS, em massa. 25
- Figura 11.** Fotografias das amostras 15NBAM-Z dopadas com 5% de CdS comercial (a) e a partir de precursores (b). As amostras foram fundidas a 1150 °C durante 30 min. 26
- Figura 12.** Fotografias das amostras 15NBAM-Z dopadas com 5% de CdS comercial (a) e por precursores (b). As amostras passaram por processo de refusão..... 26

Figura 13. Fotografia da amostra 15NBAM-Z dopada com 5% de CdS através de precursores reacionais após fusão e refusão a 1050 °C	27
Figura 14. Curvas DSC para amostras M0 e M2	27
Figura 15. Fotografias das amostras M1, S1, S2 e S3.....	29
Figura 16. Fotografias das amostras M2, S4, S5 e S6.....	29
Figura 17. Fotografias das amostras M3, S7, S8 e S9.....	30
Figura 18. Espectros Raman das amostras 15NBAM-Z M0, M2, S4 e S5.....	30
Figura 19. Gráfico da área das bandas em função do deslocamento Raman.	31
Figura 20. Espectros Raman deconvoluídos das amostras M0(a), M2 (b), S4 (c) e S5 (d).	32
Figura 21. Espectros de absorção UV-Vis obtidos para as amostras M0, M2, S4 e S5.....	33
Figura 22. Espectros de excitação da amostra S1.....	34
Figura 23. Espectros de emissão de fotoluminescência das amostras S1 (a) e S2 (b), sob excitação de 300 e 417 nm	34
Figura 24. Espectros de emissão de fotoluminescência das amostras S4 (a) e S5 (b), sob excitação de 300 e 417 nm.	35
Figura 25. Esquema representativo para mecanismos de emissão por transição entre bandas de valência e condução (a) e por estados eletrônicos de superfície (b, c e d). O surgimento de níveis energéticos adjacentes de modificação da superfície em semicondutores podem causar múltiplas emissões de comprimento de onda energeticamente próximas. Fonte: KHANNA e SINGH, 2007 ⁷⁷	35
Figura 26. Espectros de emissão de microluminescência para as amostras S8 (a) e S9 (b) em diferentes pontos do vidro.....	36
Figura 27. Imagens obtidas por MET para amostra S4. Os quantum dots (pontos esféricos pretos) formados possuem aproximadamente entre 1 e 3 nm.	37
Figura 28. Imagens obtidas por MET para amostra S5. Os quantum dots sintetizados possuem dimensões entre 2 e 4,5 nm.	37
Figura 29. Imagens obtidas por MET para amostra S8. Os quantum dots possuem dimensões entre 0,8 e 2,5 nm.....	38
Figura 30. Termograma ideal obtido por DSC para amostras vítreas. Na curva são apontadas as quatro temperaturas características: temperatura de transição vítreia (Tg), temperatura de início de cristalização (Tx), temperatura de pico de cristalização (Tc) e temperatura de fusão (Tf). Fonte: adaptado de LEYVA-PORRAS, 2019. ⁸³	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composições vítreas e nomenclatura dos vidros NBAM-Z	20
Tabela 2. Relação entre condições de síntese, de tratamento térmico e nomenclatura das amostras de interesse	21
Tabela 3. Relação das bandas observadas e respectivos modos vibracionais.	31

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

D.O.S	Densidade de estados
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
M0	Matriz 15NBAM-Z, sem dopagem e sem tratamento térmico
M1	Matriz 15NBAM-Z, dopada com 5% de CdS (em massa) comercial
M2	Matriz 15NBAM-Z, dopada com 5% de CdS (em massa) por precursores reacionais e fundida a 1150 °C
M3	Matriz 15NBAM-Z, dopada com 5% de CdS (em massa) por precursores reacionais e fundida a 1050 °C
NBAM-Z	Nome da composição de matriz vítreia estudada
QD	<i>Quantum dot</i>
S1	Amostra dopada com 5% de CdS comercial e tratada termicamente a 400 °C durante 6 h.
S2	Amostra dopada com 5% de CdS comercial e tratada termicamente a 400 °C durante 12 h.
S3	Amostra dopada com 5% de CdS comercial e tratada termicamente a 420 °C durante 8 h.
S4	Amostra dopada com 5% de CdS por precursores reacionais, fundida a 1150 °C e tratada termicamente a 400 °C durante 6 h.
S5	Amostra dopada com 5% de CdS por precursores reacionais, fundida a 1150 °C e tratada termicamente a 400 °C durante 12 h.
S6	Amostra dopada com 5% de CdS por precursores reacionais, fundida a 1150 °C e tratada termicamente a 420 °C durante 8 h.
S7	Amostra dopada com 5% de CdS por precursores reacionais, fundida a 1050 °C e tratada termicamente a 420 °C durante 1 h.
S8	Amostra dopada com 5% de CdS por precursores reacionais, fundida a 1050 °C e tratada termicamente a 420 °C durante 2 h.
S9	Amostra dopada com 5% de CdS por precursores reacionais, fundida a 1050 °C e tratada termicamente a 400 °C durante 6 h.
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
T _f	Temperatura de fusão
T _g	Temperatura de transição vítreia
T _p	Temperatura de cristalização máxima
T _x	Temperatura de início de cristalização

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1. O estado da arte	11
1.2. Vidros Fluorofosfatos.....	13
1.3. Quantum dots em vidros.....	15
2. OBJETIVOS	19
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	20
3.1. Síntese dos vidros fluorofosfatos dopados com CdS.....	20
3.2. Tratamentos térmicos para crescimento de QDs	21
3.3. Técnicas de Caracterização	22
3.3.1. <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	22
3.3.2. <i>Espectroscopia de Espalhamento Raman</i>	22
3.3.3. <i>Espectroscopia de Absorção UV-Vis.</i>	22
3.3.4. <i>Espectroscopia de fluorescência (fotoluminescência)</i>	22
3.3.5. <i>Microespectroscopia de Fotoluminescência</i>	22
3.3.6. <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i>	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1. Síntese dos vidros fluorofosfatos dopados com CdS.....	23
4.1.1. <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	27
4.1.2. <i>Tratamentos térmicos para crescimento de QDs</i>	28
4.2. Técnicas de caracterização	30
4.2.1. <i>Espectroscopia de Espalhamento Raman</i>	30
4.2.2. <i>Espectroscopia de Absorção UV-Vis.</i>	32
4.2.3. <i>Espectroscopia de Fotoluminescência</i>	34
4.2.4. <i>Espectroscopia de Microluminescência</i>	35
4.2.5. <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i>	36
5. CONCLUSÕES	38
REFERÊNCIAS	41
ANEXO A – curva dsc IDEAL PARA MATERIAIS VÍTREOS.....	48

1. INTRODUÇÃO

1.1. O estado da arte

A Fotônica é considerada uma das áreas da ciência contemporânea com maior impacto científico, sendo ela uma das detentoras do maior número de trabalhos relacionados ao desenvolvimento tecnológico da sociedade atual. Muito dessa importância está relacionada ao fato de a fotônica ter a luz como o objeto primário de investigação em seus mais diversos aspectos, como a geração, interação, detecção, transmissão, guiamento e amplificação, partindo de conceitos e fenômenos que permitam compreender a radiação eletromagnética e a sua natureza para, então, aplicá-la em diferentes segmentos científicos e tecnológicos.¹ Sob essa perspectiva, diferentes materiais tornaram-se instrumento de investigação para a fotônica, fazendo com que fosse possível lançar mão da interação entre a luz e a matéria para alcançar avanços significativos em diversos escopos da nossa sociedade. Na telecomunicação, por exemplo, a fotônica permitiu o desenvolvimento de sistemas de transmissão de alto desempenho, como as fibras ópticas,^{2,3} enquanto que na medicina é utilizada de forma mais ampla para o desenvolvimento de métodos para diagnósticos e sondagem através de sistemas de radiografia e sensores biomédicos.⁴

Na química, dentre os materiais mais investigados para aplicações fotônicas e optoeletrônicas estão os vidros, materiais com interessantes propriedades ópticas (como índice de refração, janela de transparência, coloração etc.), térmicas (viscoelasticidade, temperatura de transição vítreia, estabilidade térmica etc.), estruturais e luminescentes a depender de sua composição química. Devido à alta versatilidade em se conseguir alterar essas propriedades de um vidro conforme a sua composição vítreia e possíveis agentes dopantes, esse tipo de material se tornou, com o tempo, uma ferramenta central e de extrema importância para a aplicação da fotônica em meios práticos.

É consenso na comunidade científica que o vidro foi descoberto de forma acidental pelas antigas civilizações no Oriente Médio há milênios atrás e que, devido às suas propriedades passou a ser fabricado e utilizado em larga escala como matéria prima para peças de adorno e utensílios por povos antigos, como os antigos egípcios e os romanos.^{5,6} Desde então, a arte de produção de vidros para a produção de janelas, copos, frascos de perfumes e muitos outros objetos do dia a dia passou a se expandir e, a partir daí, muitos estudos e discussões, que se sustentam até hoje, acerca dos materiais vítreos e suas propriedades passaram a ganhar espaço.

Ao longo do tempo, a definição de material vítreo sofreu diversas alterações devido a uma grande dificuldade encontrada em se conceituar essa grande classe de materiais se baseando em suas complexas propriedades. O vidro já foi definido como sendo “*um material sólido não-cristalino*” e mesmo como “*um produto da fusão de componentes inorgânicos, enrijecido por resfriamento e não-cristalino*”. Por muito tempo, esses conceitos foram bem aceitos, porém se mostraram inapropriados com a ascensão de materiais poliméricos e xerogéis, que também são

sólidos amorfos, porém não pertencentes a grande classe dos materiais vítreos, e de vidros com matriz híbrida.^{7,8} Atualmente, uma das definições mais completas e bem aceitas para conceituar um material vítreo é a de Edgar Zannoto e John Mario,⁹ em que o vidro é definido como “*estado condensado da matéria não cristalina e fora do equilíbrio termodinâmico, que parece um sólido em dado espaço de tempo, mas que relaxa de maneira contínua para o estado líquido*”. Nessa definição estão algumas das propriedades mais características do vidro, que são a sua desorganização estrutural a larga escala, conforme esquematizado na **Figura 1**, e a metaestabilidade, propriedade que leva os materiais vítreos a relaxação estrutural contínua.

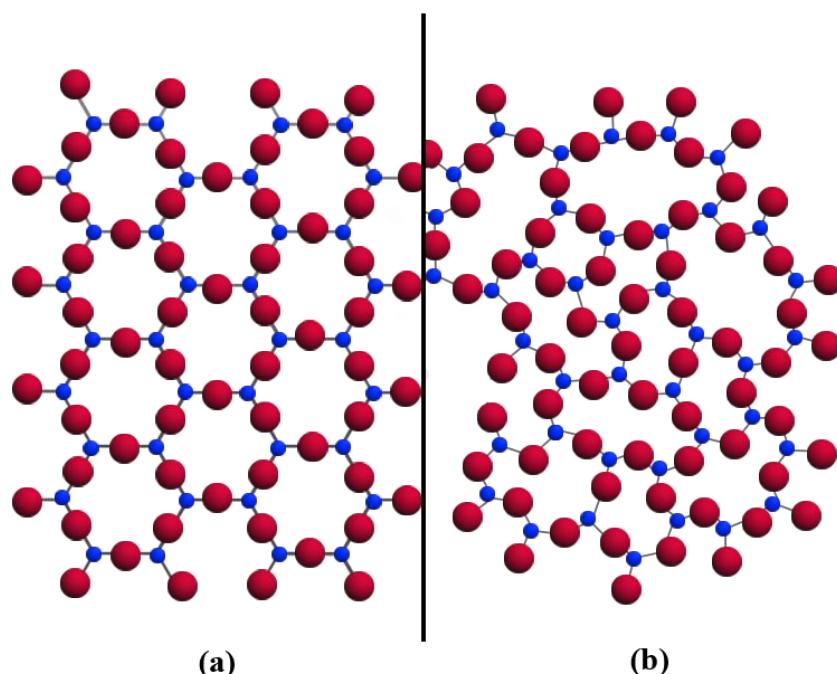


Figura 1. Esquema representativo do arranjo estrutural do SiO₂ em sólido cristalino (a) e material vítreo (b). Os átomos de silício são representados pelas esferas azuis e os de oxigênios pelas vermelhas. Apesar da desorganização em larga escala da rede vítreia, as moléculas seguem uma conformação tetraédrica conforme o sólido cristalino correspondente. Fonte: adaptado de ZACHARIASEN, 1932¹⁰.

Em termos gerais, o vidro pode ser considerado um material que exibe o fenômeno de transição vítreia,¹¹ que se trata do efeito provocado na estrutura do material quando a taxa de relaxação em direção ao estado mais estável – estado cristalino – é menor do que a taxa de resfriamento após a fusão dos seus componentes. No geral, para que um material alcance o estado vítreo, a cristalização deve ser prevenida ao se provocar uma liberação de energia através da queda brusca de temperatura, fazendo com que o material passe do seu estado fundido, em uma temperatura T_m, para um estado de líquido super-resfriado (SCL), até que alcance uma faixa de temperatura de transição vítreia, T_g, em que, por ação da liberação de energia, finalmente se transforme em um vidro.^{12,13} O diagrama do processo descrito pode ser visto na **Figura 2**.

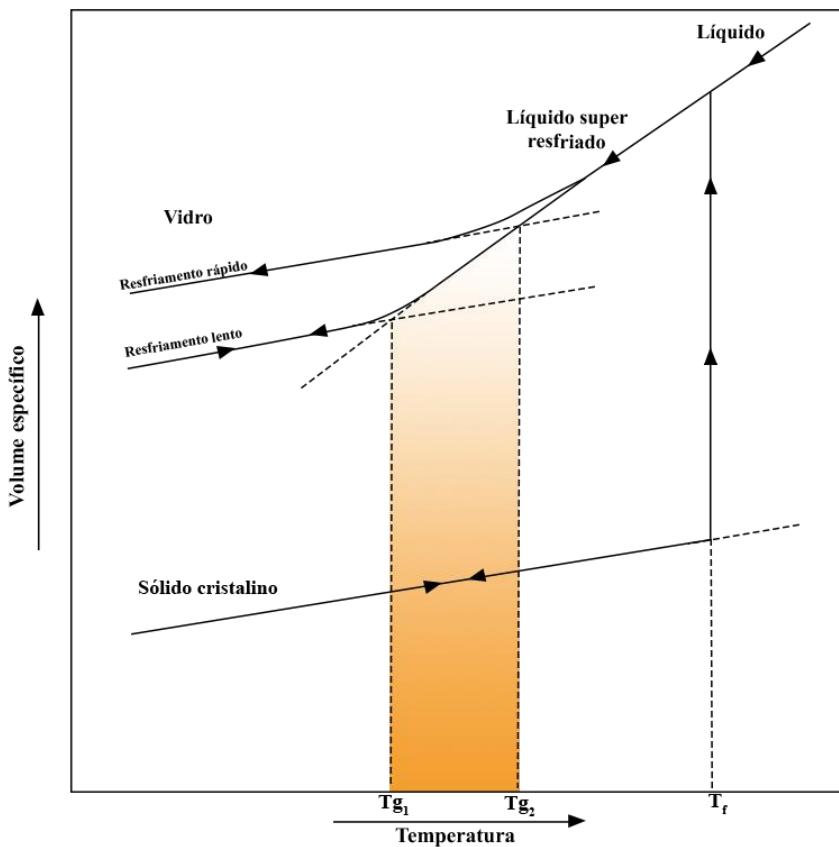


Figura 2. Diagrama de volume específico em função da variação de temperatura no processo de transição vítreo. Fonte: autoria própria.

Uma ampla combinação de diferentes compostos pode dar origem a vidros com as mais diversas propriedades, fazendo surgirem as diferentes classes vítreas, como os fluoretos, óxidos, metálicos, orgânicos, híbridos, calcogenetos etc. Muitas dessas classes são estudadas e suas propriedades exploradas para aplicações na área da optoeletrônica, especialmente como sistemas hospedeiros estáveis para o crescimento de estruturas nanométricas com propriedades fotoluminescentes, como nanopartículas metálicas, *perovskitas* e *quantum dots*.¹⁴⁻²⁰

1.2. Vidros Fluorofosfatos

A classe dos vidros óxidos é uma das que mais se destaca para aplicações optoeletrônicas, devido às suas características de grande interesse, como alta estabilidade química e térmica, baixa energia de fônon e larga transparência do UV ao infravermelho.²¹ Dentre óxidos, o grupo dos vidros fosfatos – vidros óxidos a base de P₂O₅ – é um dos mais explorados na fotônica por conta de sua larga transparência do UV ao infravermelho (300 nm ~ 2 μm), biocompatibilidade, baixas temperaturas características ($T_g = 220 \sim 470 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e boa solubilidade de íons terras raras.²² Entretanto, uma das grandes desvantagens desse tipo de vidro é a sua alta higroscopicidade, isso é, uma alta capacidade de reter umidade do ar em sua superfície, fazendo quebrar ligações do tipo P – O – P para o surgimento de ligações P – OH, diminuindo a estabilidade estrutural e química, comprometendo a sua estabilidade e, por consequência, limitando as suas aplicações.²³

Os vidros fluorofosfatos são uma classe de vidros óxidos que surgem da combinação de precursores de vidros fluoretos e vidros fosfatos. Os vidros fluoretos são amplamente investigados para a aplicação em equipamentos fotônicos, como lasers, sensores e displays para aperfeiçoamento de propriedades ópticas.^{1,24} Algumas das propriedades de grande interesse dos vidros fluoretos são as suas baixas temperaturas características ($T_g = 150 \sim 420^\circ\text{C}$), larga transparência do UV ao infravermelho médio (250 nm a 5 μm), baixa energia de fônon frente aos vidros óxidos (~400 – 500 cm⁻¹), baixa viscosidade quando fundidos e alta solubilidade de íons terras raras. Desse modo, uma das grandes vantagens dos vidros fluorofosfatos está na combinação das principais propriedades de interesse, bem como na atenuação dos infortúnios de cada uma das suas classes de vidros originárias. Logo, os vidros fluorofosfatos podem ser considerados como materiais com temperaturas características relativamente baixas ($T_g = 230 \sim 430^\circ\text{C}$), boa estabilidade estrutural, química e térmica, alta transparência do UV ao infravermelho (300 nm a 8 μm), baixa higroscopicidade e índices de refração linear de 1,5 a 1,8.²⁴

Para se compreender a formação dos vidros fluorofosfatos é necessário observar a conectividade das unidades formadoras de vidros fosfatos. No geral, a rede vítreia dos vidros fosfatos advém de diferentes unidades Q^n de sítios tetraédricos de fosfatos (PO_4) interconectados entre si através de seus oxigênios em ponte. Nessa denotação, o $n = 0, 1, 2, 3$ está relacionado à quantidade de oxigênios em ponte que uma unidade Q de sítio fosfato possui. Em uma matriz de vidro fosfato podem existir diferentes tipos de sítios Q^n , porém os mais evidenciados nas estruturas são os Q^3 e Q^2 .^{28,29} Um esquema representativo das unidades Q^n formadoras de uma rede de vidro fosfato pode ser visto na **Figura 3**.

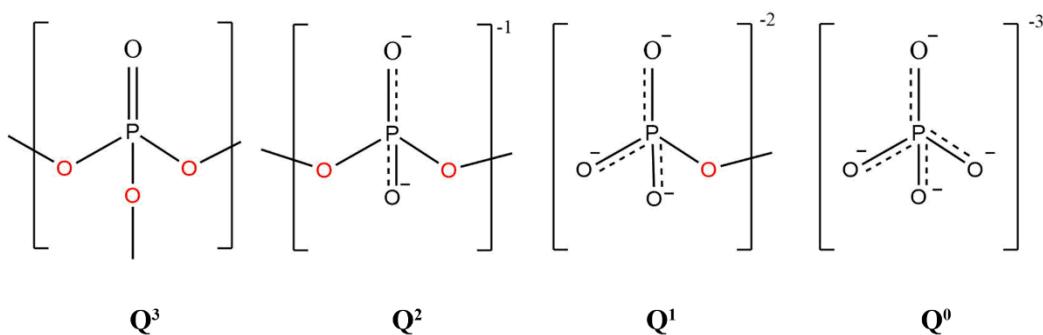


Figura 3. Esquema representativo de sítios tetraédricos Q^n possíveis em uma rede de vidros fosfatos. Fonte: autoria própria

O efeito da adição de espécies fluoretos em uma composição de vidro originalmente fosfato foi estudado de forma bastante eloquente por Ehrhart e Dubiel em um estudo publicado no ano de 1987.³⁰ No trabalho em questão foram realizadas análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) em diferentes composições de vidros fluorofosfatos com o intuito de se mapear a posição de cada átomo na estrutura da matriz vítreia e analisar a conectividade da rede. Os resultados obtidos demonstraram que os fluoretos modificam a rede através da entrada de átomos

de flúor nas posições de um ou mais oxigênios ponteantes, causando uma despolimerização da cadeia de metafosfatos e à conversão de espécies Q^n em espécies Q^{n-1} ,³¹⁻³³ conforme representado na **Figura 4**. A quebra das ligações P – O – P para a formação de ligações P – F é responsável pela diminuição da higroscopicidade dos vidros fosfatos, uma vez que diminui a probabilidade de hidrólise das ligações P – O – P para a formação de ligações terminais P – OH.²³ Com isso, os fluorofosfatos surgem como boas alternativas para a aplicações fotônicas, uma vez que diminuem anomalias cromáticas em dispositivos optoeletrônicos³⁴ e são bons hospedeiros para a síntese de materiais luminescentes através de dopagem com terras raras,³⁵ semicondutores³⁶ e outras espécies fotoluminescentes.³⁷

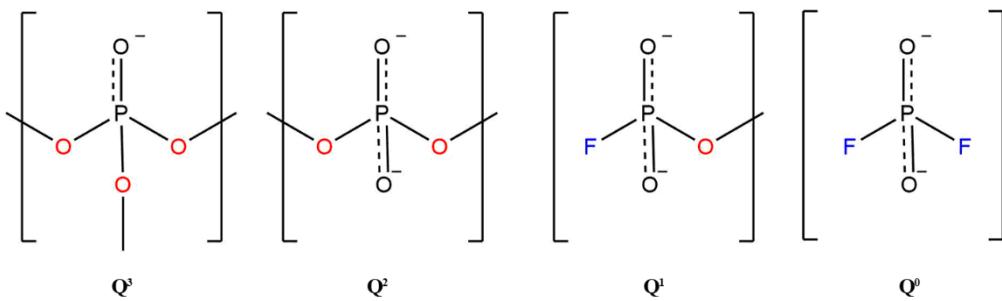


Figura 4. Esquema representativo da entrada de átomos de flúor através da quebra de ligações P – O – P para formação de sítios fluorofosfatos. Fonte: adaptado de MÖNCKE, 2019³¹.

1.3. Quantum dots em vidros

A utilização de materiais vítreos como matrizes hospedeiras estáveis para o crescimento *in-situ* de nanopartículas é um dos grandes focos na área da Fotônica como parte do esforço para a produção de materiais com tecnologia luminescentes cada vez mais eficientes, especialmente no que diz respeito a eficiência em conversão energética. Nesse sentido, um dos materiais mais estudados são os chamados *quantum dots* (QDs), estruturas nanométricas de semicondutores formados por alguns milhares de átomos e com propriedades luminescentes de grande interesse para a fotônica.³⁸ No geral, os *quantum dots* podem ser considerados os sistemas reais mais próximos do modelo quântico “partícula na caixa”. Isso porque, devido aos tamanhos desses materiais, os elétrons têm os seus movimentos limitados espacialmente em todas as três dimensões pelas fronteiras do semicondutor por uma delimitação das densidades de estados, no que é conhecido como regime de confinamento 3D.^{39,40}

Em suma, a densidade de estados (D.O.S) pode ser entendida como a quantidade de estados quânticos disponíveis, dentro de um nível energético particular, que os elétrons estão permitidos assumir. Em um sistema molecular, a densidade de estados possui uma relação direta com o número de orbitais atômicos formadores de orbitais moleculares e, portanto, com as dimensões de um dado material. Considerando um semicondutor em sua forma *bulk*, devido à quantidade de átomos necessários para a formação do material, existem muitos estados quânticos que os elétrons podem assumir dentro da distribuição de níveis energéticos possíveis. Esse alto número de estados energéticos disponíveis permite uma movimentação livre dos elétrons em

todas as três dimensões do espaço, caracterizando um sistema 3D.⁴¹ Entretanto, conforme se diminui as dimensões do semicondutor, devido à diminuição proporcional da quantidade de níveis energéticos sobrepostos para a formação dos orbitais moleculares, o sistema sofre uma limitação significativa da densidade de estados, o que leva, por sua vez, a uma limitação do movimento de partículas carregadas (elétron e buracos) em uma ou mais dimensões na estrutura do material, efeito esse conhecido como confinamento quântico. A força do confinamento é definida pela liberdade dos elétrons e buracos para se movimentar pela extensão do semicondutor, de modo que, quanto menor o semicondutor, mais específicas as densidades de estado e maior o confinamento. No caso dos QDs, como o material é composto por apenas alguns milhares de átomos, o confinamento quântico é muito forte, limitando o movimento das partículas em todas as três dimensões, em um sistema do tipo 0D.⁴²

Por conta das suas proporções, os efeitos quânticos são muito intensos e passam a ter uma grande influência nas propriedades de um QD. Desse modo, o comportamento de cada átomo formador da nanopartícula reflete de forma significativa em seus atributos e faz com o material tenha propriedades muito particulares que não podem ser vistas no mesmo material quando em forma de *bulk*. Essas particularidades advêm da restrição de funções de onda possíveis e pela delimitação das densidades de estados para energias cada vez mais específicas, conforme a **Figura 5**, o que faz com que os QDs tenham um comportamento bastante próximo aos de moléculas e átomos isolados, no que tange as propriedades ópticas.^{43,44}

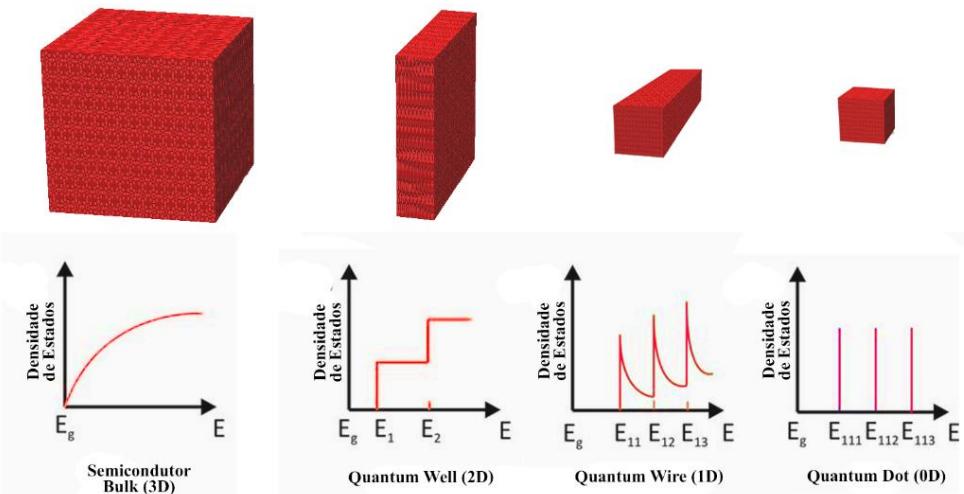


Figura 5. Gráficos representativos das possíveis densidades de estado para sistemas com diferentes graus de confinamento quântico. Conforme se aumenta o confinamento dos elétrons, mais quantizados os estados energéticos permitidos. Fonte: adaptado de MAO, 2016.⁴⁴

No geral, a emissão de radiação eletromagnética em QDs ocorre através das transições de elétrons entre as bandas de valência e de condução dos semicondutores. A formação das bandas é fruto das sobreposições de um grande número de orbitais atômicos que promovem a formação de orbitais moleculares com energias muito próximas uns dos outros, resultando em bandas virtualmente contínuas. O agrupamento entre orbitais HOMO (orbitais moleculares de mais alta

energia ocupados) promove a formação da banda de valência, enquanto que o agrupamento de orbitais LUMO (de mais baixa energia desocupados) provoca o surgimento da banda de condução.

As bandas são separadas por uma barreira energética, denominada *bandgap*, com energia quantizada E_g que os elétrons devem receber para serem capazes de realizar o salto da banda de valência para a banda de condução. Segundo a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM), a formação de uma ligação, em um sistema químico covalente, decorre de uma sobreposição efetiva dos orbitais atômicos, o que, por sua vez, depende de fatores de similaridade energética, de simetria e de distâncias entre os orbitais originários. Logo, essa separação energética se trata de uma região do espaço entre as bandas em que não existe qualquer nível energético que os elétrons possam ocupar, isso é, uma região com quantidades de energia para as quais não existe um orbital molecular por não haver a possibilidade de sobreposição efetiva de orbitais atômicos.

Após realizar a transição, os elétrons deixam na banda de valência uma vacância (ou buraco) que se comporta como uma partícula positivamente carregada com a qual mantém uma força de atração eletrostática num sistema de paridade elétron-buraco, chamado de exciton.⁴⁵ Ao voltar para o seu estado de menor energia na banda de valência, os elétrons se recombinais às vacâncias e liberam a energia equivalente àquela E_g absorvida, emitindo um fóton $h\nu$. O comprimento de onda da luz emitida, por sua vez, possui relação com o tamanho do *quantum dot*. Basicamente, quanto menor o QD, um número menor de níveis energéticos se sobreponem, levando à formação de bandas com uma maior separação energética entre si, o que, por sua vez, conduzirá a emissões de radiação eletromagnética com menores comprimentos de onda (fóton mais energético). O mesmo vale para QDs de maiores proporções, em que, devido a maiores quantidades de níveis energéticos em sobreposição, menores são as barreiras energéticas entre as bandas e, por consequência, maiores os comprimentos de onda da luz emitida. Essa relação de dependência proporcionalmente inversa representa uma grande vantagem dos *quantum dots* em relação aos outros tipos de materiais luminescentes, dado que, apenas com um controle do tamanho dos QDs é possível alcançar diferentes propriedades ópticas, fotoluminescentes e elétricas de interesse, conforme pode ser visto na **Figura 6**.^{39, 46, 47}

Dentre as diferentes classes de *quantum dots*, a classe II-VI (QDs de semicondutores formada por compostos de elementos químicos das antigas famílias 2B e 6A da Tabela Periódica, é a mais amplamente estudada para aplicações optoeletrônicas dadas as intensas emissões na região do visível e por seus raios de Bohr do exciton (separação ótima ou preferida da distribuição de probabilidade em um sistema elétron-buraco considerando o material *bulk*) relativamente grandes quando comparadas ao tamanho das nanoestruturas.⁴⁸⁻⁵² No geral, os *quantum dots* de calcogenetas de cádmio, como o CdSe, o CdTe e o CdS, sempre despertaram grande interesse, uma vez que, através de pequenas variações nos tamanhos dessas nanoestruturas é possível alcançar uma ampla faixa de emissões em todo o espectro do visível. Entretanto, a síntese de

quantum dots é mais amplamente realizada em soluções coloidais, o que limita muito a aplicação desse tipo de material em sistemas optoeletrônicos, sendo necessária a imobilização dos QDs em matrizes sólidas. Para tais finalidades, os vidros têm se mostrado materiais bastante estáveis e úteis como sistemas pra crescimento e hospedagem de nanomateriais, tornando-se materiais promissores para compor dispositivos fotônicos. Diferentes estudos demonstraram que os vidros atuam como bons meios para o crescimento *in-situ* dos QDs e conferem maior estabilidade física e química, retardando de forma eficiente a degradação das nanopartículas.⁵³⁻⁶⁰

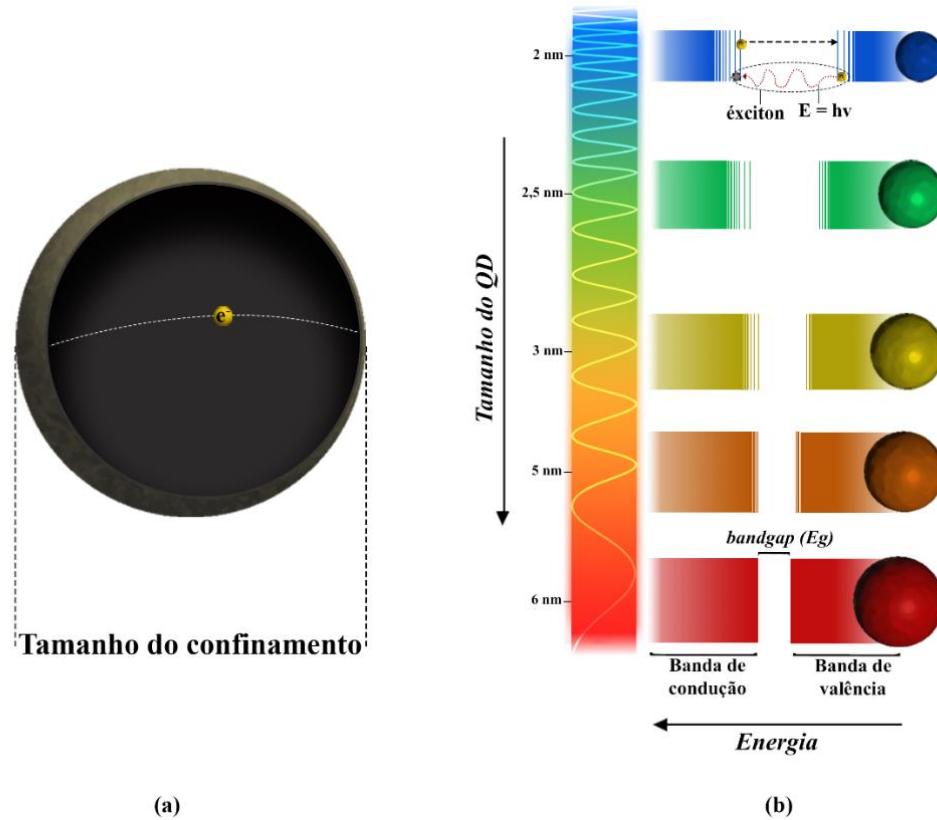


Figura 6. Esquema representativo do confinamento quântico 3D (a) e da emissão de radiação eletromagnética por transição eletrônica entre bandas de valência e condução (b). O tamanho dos QDs influencia diretamente na energia da luz emitida. Fonte: autoria própria.

O método mais amplamente utilizado para conduzir a precipitação de QDs em vidros é através de processo de nucleação e crescimento por tratamento térmico com temperatura acima da T_g , conforme relatado no trabalho de Demchenko et. al.⁶¹ Nos estudos publicados em 2016 foi possível demonstrar a dependência entre as concentrações de QDs de CdTe em vidros fosfatos e a temperatura de tratamento térmico, de modo que, um aumento na temperatura de tratamento levou a um aumento nas concentrações de *quantum dots* no vidro. Já Munishwar et. al⁶² conseguiram demonstrar, conforme a **Figura 7**, a relação entre a temperatura e tempo do tratamento com o tamanho das NPs e a sua concentração. O que se observou foi um aumento das dimensões dos QDs conforme um aumento na temperatura de tratamento térmico, evidenciados por vidros com diferentes colorações para cada variação de temperatura. Por outro lado, se observou que um aumento exacerbado no tempo do tratamento térmico seria capaz de causar um

crescimento descontrolado dos *quantum dots*, levando a uma perda ou diminuição da sua capacidade de emissão de radiação do espectro do visível.

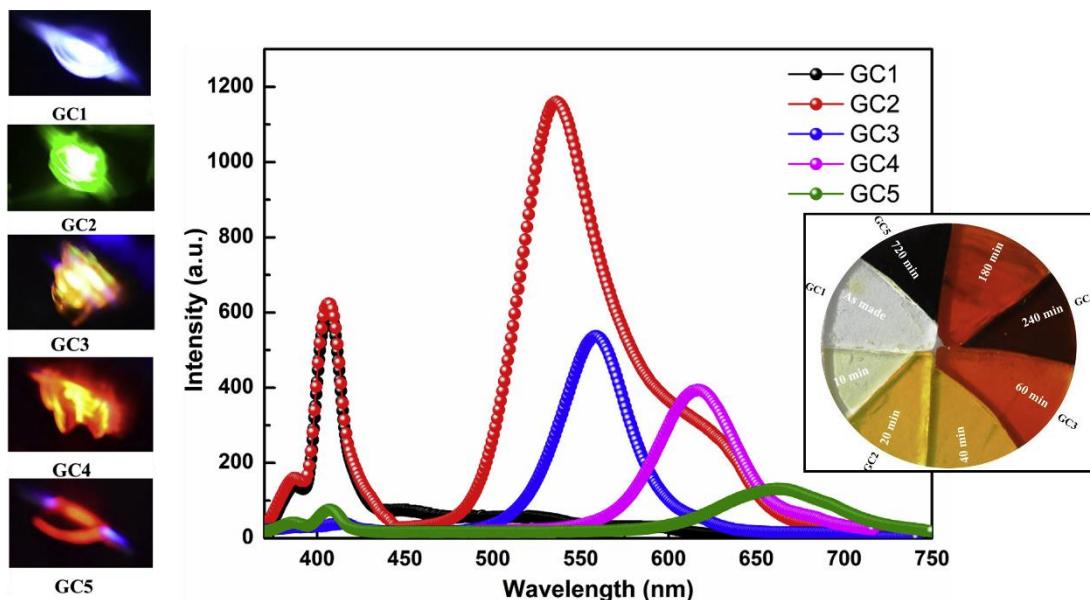


Figura 7. Emissão de luminescência em vidros borossilicatos contendo QDs de CdS/CdSe submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico com temperatura controlada. Fonte: adaptado de Munishwar, 2018⁶².

Apesar de muitas matrizes vítreas já serem amplamente estudadas como fortes candidatas para aplicações na área da fotônica, poucos trabalhos exploram os vidros fluorofosfatos como um material vítreo para a hospedagem de *quantum dots*. Assim, levando em conta toda a fundamentação teórica apresentada e o contexto ao qual o presente estudo se insere, o que se pretende com esse trabalho é estudar uma matriz vítrea inédita de fluorofosfato dopada com CdS para o crescimento *in situ* de *quantum dots* da classe II-VI, inspecionar diferentes possíveis rotas de síntese e tratamento térmico para a precipitação eficiente dos QDs, bem como investigar as propriedades ópticas, térmicas, estruturais e luminescentes do material vítreo sintetizado.

2. OBJETIVOS

Tendo base as considerações expostas, o objetivo principal deste trabalho é a síntese de uma nova matriz vítrea de fluorofosfato dopado com CdS para o crescimento de *quantum dots in-situ* e os estudos de suas propriedades térmica, estruturais e ópticas. Para tal, diferentes objetivos específicos foram traçados para a conclusão desse Trabalho de Conclusão de Curso:

- (I) Síntese e estudos de vidros fluorofosfatos dopados com CdS com diferentes composições vítreas, condições de síntese e formas de dopagem;
- (II) Exploração de tratamentos térmicos nos vidros para crescimento *in situ* de QDs de CdS a partir do estudo das variáveis do processo;

- (III) Caracterização das propriedades ópticas, estruturais, térmicas e luminescentes dos vidros fluorofosfatos contendo *quantum dots* através de técnicas clássicas de caracterização.

Vidros da classe dos oxifluoretos ainda são pouco explorados para o crescimento *in situ* e hospedagem de *quantum dots*, sendo de grande importância investigações acerca de matrizes de fluorofosfatos luminescentes para aplicações na área da fotônica. Nacionalmente, poucos são os trabalhos que envolvem a síntese de vidros luminescentes contendo *quantum dots*, sendo os estudos envolvidos no presente trabalho de grande contribuição na construção de uma linha de investigação promissora sobre materiais vítreos.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

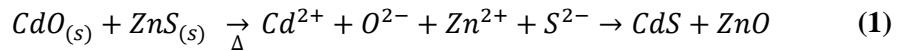
3.1. Síntese dos vidros fluorofosfatos dopados com CdS

Os vidros fluorofosfatos foram sintetizados a partir de método clássico de fusão dos componentes da matriz, seguido por recozimento em temperatura abaixo da T_g para minimizar as tensões estruturais na rede vítreia. Inicialmente, diferentes composições vítreas seguindo a composição $a\text{NaPO}_3\text{-}b\text{ZnO}\text{-}c\text{BaF}_2\text{-}d\text{MgF}_2\text{-}e\text{AlF}_3$, sendo a , b , c , d e e os coeficientes estequiométricos de cada componentes, foram testadas a fim de se estudar o comportamento de cada amostra frente a adição de CdS e, assim, definir a matriz com melhor composição. As matrizes foram nomeadas de acordo com a soma das quantidades de espécies fluoretos em sua composição, tendo 35%, em mol, de fluoretos ((BaF₂, MgF₂ e AlF₃) na amostra 35NBAM-Z, 25% de espécies fluoreto na amostra 25NBAM-Z e 15% nas amostras 15NBAM-Z, conforme a **Tabela 1**.

Tabela 1. Composições vítreas e nomenclatura dos vidros NBAM-Z.

Amostras	Composição molar (mol%)				
	<i>NaPO</i> ₃	<i>ZnO</i>	<i>BaF</i> ₂	<i>AlF</i> ₃	<i>MgF</i> ₂
35NBAM-Z	50	15	15	5	15
25NBAM-Z	60	15	10	5	10
15NBAM-Z	70	15	5	5	5

As diferentes matrizes foram dopadas com diferentes porcentagens (0,5, 1, 2, 4 e 5%) de CdS, em massa, para averiguar os efeitos da adição do agente dopante no vidro. Para a dopagem, foram adotadas duas rotas: dopagem por CdS comercial e dopagem por precursores reacionais CdO e ZnS. Para o primeiro caso, foi utilizada a relação (100-x)[aNaPO₃-bZnO-cBaF₂-dMgF₂-eAlF₃]-xCdS, sendo x a porcentagem em massa do agente dopante. Para o segundo caso, foi utilizada a relação (100 - [x+y]))[aNaPO₃-bZnO-cBaF₂-dMgF₂-eAlF₃]-xCdO-yZnS, sendo x e y os percentuais molares de reagentes precursores para a produção de CdS. Foi seguida uma proporção de 1 CdO: 2 ZnS, de modo que o cádmio atuasse como agente limitante de extensão da reação.



Definidas as composições vítreas, os componentes, com alto grau de pureza, foram estequiométricamente pesados em balança semi-analítica e homogeneamente misturados em almofariz de ágata. As matrizes foram, então, submetidas à fusão em cadiño de platina à diferentes temperaturas, entre 1050 e 1150 °C, e em diferentes tempos de fusão, entre 30 e 40 min, e, em seguida, vertidas em molde de aço inoxidável pré-aquecido à 320 °C, temperatura abaixo da T_g , e recozidas por 2 h nessa temperatura. Pertinentemente, as amostras que apresentaram baixo grau de solubilização de CdS, foram submetidas ao processo de refusão em cadiño de platina a temperatura de 1150 °C ou 1050 °C durante 10 min e vertidas em molde de aço inoxidável para recozimento em temperatura abaixo da T_g durante 2 h.

3.2. Tratamentos térmicos para crescimento de QDs

Definidas as amostras 15NBAM-Z como as de maior interesse para o prosseguimento dos estudos, as mesmas foram submetidas a tratamentos térmicos a diferentes temperaturas (400 ou 420 °C) e em diferentes tempos (60, 120, 300, 360, 480 e 720 min) em forno tubular horizontal de alta precisão, com zona quente estreita (~ 5 cm) e com alto controle da rampa de aquecimento (0,2 – 1 °C/min) e temperatura de patamar, com precisão de ± 0,5 °C, com o intuito de induzir e controlar crescimento de QDs de forma homogênea no volume das amostras. A relação entre as amostras 15NBAM-Z tratadas, as condições de síntese e de tratamento térmico e os nomes adotados para as amostras pode ser encontrada na **Tabela 2**.

Tabela 2. Relação entre condições de síntese, de tratamento térmico e nomenclatura das amostras de interesse

	Síntese		Tratamento térmico		Nome
Dopagem	$T_{fusão}$ (°C)	$T_{refusão}$ (°C)	$T_{térmico}$ (°C)	Tempo (min)	
Comercial	Sem dopagem	1150	-	-	M0
		1150	-	-	M1
			400	360	S1
		1150	400	720	S2
			420	480	S3
		1150	-	-	M2
Precursors			400	360	S4
		1150	1150	400	S5
			420	480	S6
		1050	-	-	M3
			420	60	S7
		1050	1050	420	S8
			420	300	S9

3.3. Técnicas de Caracterização

As amostras foram submetidas, convenientemente, a diferentes análises para a caracterização das propriedades dos vidros obtidos e estudos dos efeitos das variações das condições de síntese e de tratamento térmico.

3.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para determinar as temperaturas características dos vidros, bem como averiguar os efeitos da adição de CdS na estabilidade térmica do vidro, as amostras M0 e M2 foram submetidas a análises de calorimetria exploratória diferencial. As análises foram realizadas em um equipamento STA 449 F3 Jupiter da Netzsch, localizado no Instituto de Química da Unesp de Araraquara, entre 50 °C e 600 °C em cadinho de Al e atmosfera de N₂ com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Em cada medida foi utilizada cerca de 10 a 12 mg de amostra de vidro.

3.3.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman

Para analisar os modos vibracionais das estruturas básicas formadoras da rede vítreia e estudar a conectividade da rede foram realizadas análises de espectroscopia de espalhamento Raman nas amostras M0, M2, S4 e S5. Os espectros foram obtidos utilizando um Micro-Espectrômetro Raman do modelo LabRam HR Evolution da Horiba, operando com um laser 633 nm com espectros na região entre 50 e 1500 cm⁻¹.

3.3.3. Espectroscopia de Absorção UV-Vis

Com o intuito de estudar as propriedades ópticas dos vidros foram conduzidas análises de espectroscopia de absorção UV-Vis nas amostras M0, M2, S4 e S5. Os espectros foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-3600, com varredura variando entre 250 e 1100 nm.

3.3.4. Espectroscopia de fluorescência (fotoluminescência)

Para os estudos da emissão de fotoluminescência dos vidros, bem como da influência do tipo de dopagem na emissão, foram realizadas análises de espectroscopia de fluorescência nas amostras M1, S1, S2, M2, S4 e S5. As medidas foram realizadas em um fluorímetro do modelo Fluorog, da marca Horiba Jobin-Yvon e os espectros foram obtidos em faixas de excitação entre 250 e 417 nm e de emissão entre 420 e 800 nm.

3.3.5. Microespectroscopia de Fotoluminescência

Foram realizadas análises de espectroscopia de microluminescência nas amostras S8 e S9, de modo a se investigar as possíveis diferenças nas propriedades fotoluminescentes em diferentes pontos das amostras. Os espectros foram obtidos utilizando um Microespectrômetro de Fotoluminescência Horiba iHR320, operando a 20 mW. O comprimento de onda de excitação foi de 405 nm e tempo de aquisição das medidas de 5 segundos. As análises foram conduzidas no Laboratório de Óptica no Instituto de Física de São Carlos (IFSC/ USP).

3.3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Por fim, para confirmar a origem das emissões e melhor caracterizar as propriedades estruturais dos QDs, foram conduzidas análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) nas amostras S4, S5 e S8. As amostras foram pulverizadas em almofariz de ágata até se obter uma mistura homogênea e diluída em etanol. As imagens foram obtidas através de um microscópio do modelo JEOL-2100 da JEOL operando com 200 kV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese dos vidros fluorofosfatos dopados com CdS

Os vidros fluorofosfatos com diferentes quantidades de espécies fluoretos foram sintetizados a partir de diferentes condições de síntese com o intuito de se avaliar o comportamento de cada matriz frente a adição do agente dopante CdS comercial, inicialmente. Tomando uma rota de síntese com fusão a uma temperatura de 1100 °C, durante 40 min e dopagem de 0,5% em massa de CdS, se observou, qualitativamente, diferentes tipos de efeitos nas amostras, como pode ser visto na **Figura 8**. A amostra 35NBAM-Z, contendo 35% de espécies fluoretos, apresentou baixa viscosidade e, após o resfriamento, apresentou baixa estabilidade mecânica e pontos de cristalização. Por outro lado, as amostras 25NBAM-Z e 15NBAM-Z, contendo, respectivamente, 25 % e 15 % de fluoretos, formaram fundidos com maior viscosidade e com maior resistência mecânica e sem pontos de cristalização. Ainda assim, a amostra 25NBAM-Z não apresentou boa eficiência no processo de solubilização, contendo pequenos aglomerados de CdS precipitado, enquanto a amostra 15NBAM-Z apresentou uma solubilização total do agente dopante.

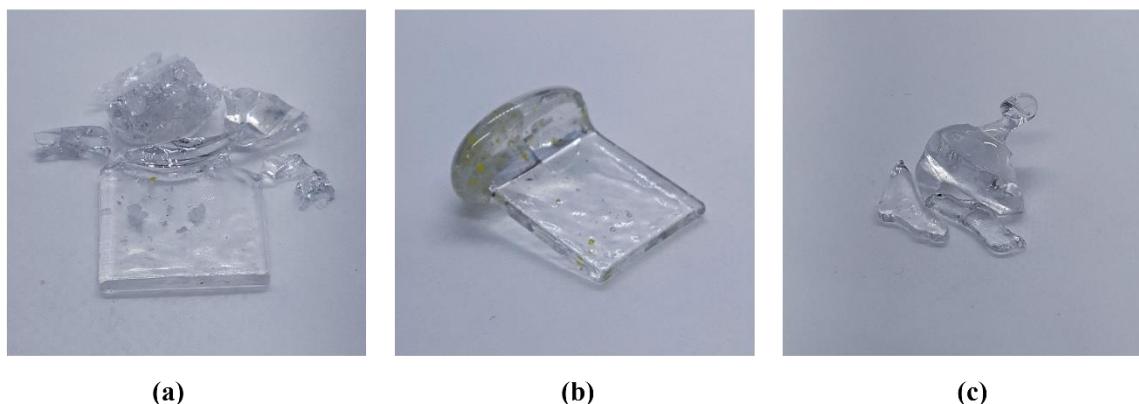


Figura 8. Fotografia das amostras 35NBAM-Z (a), 25NBAM-Z (b) e 15NBAM-Z (c) dopadas com 0,5%, em massa, de CdS comercial.

Esse tipo de efeito indica uma clara relação de proporcionalidade inversa entre as quantidades de fluoreto no vidro e a sua efetividade na solubilização do CdS. Isso pode estar associado a diferentes fatores intrínsecos da natureza química dos componentes formadores da matriz e com a forma com que as espécies fluoretos agem numa rede de fosfatos. Basicamente, a adição de fluoretos em uma matriz de vidro fosfato provoca a despolimerização da rede vítreia

através da conversão de sítios tetraédricos Q^n , de fosfatos, por sítios Q^{n-1} , de fluorofosfatos, pela substituição de um ou mais oxigênios ponteantes por flúor.³⁰ Um dos efeitos provocados por esse tipo de substituição é a reorganização das forças eletrostáticas por alterações na distribuição de densidade eletrônica na estrutura vítreia, conforme representado nos mapas de potencial eletrostático na **Figura 9**.

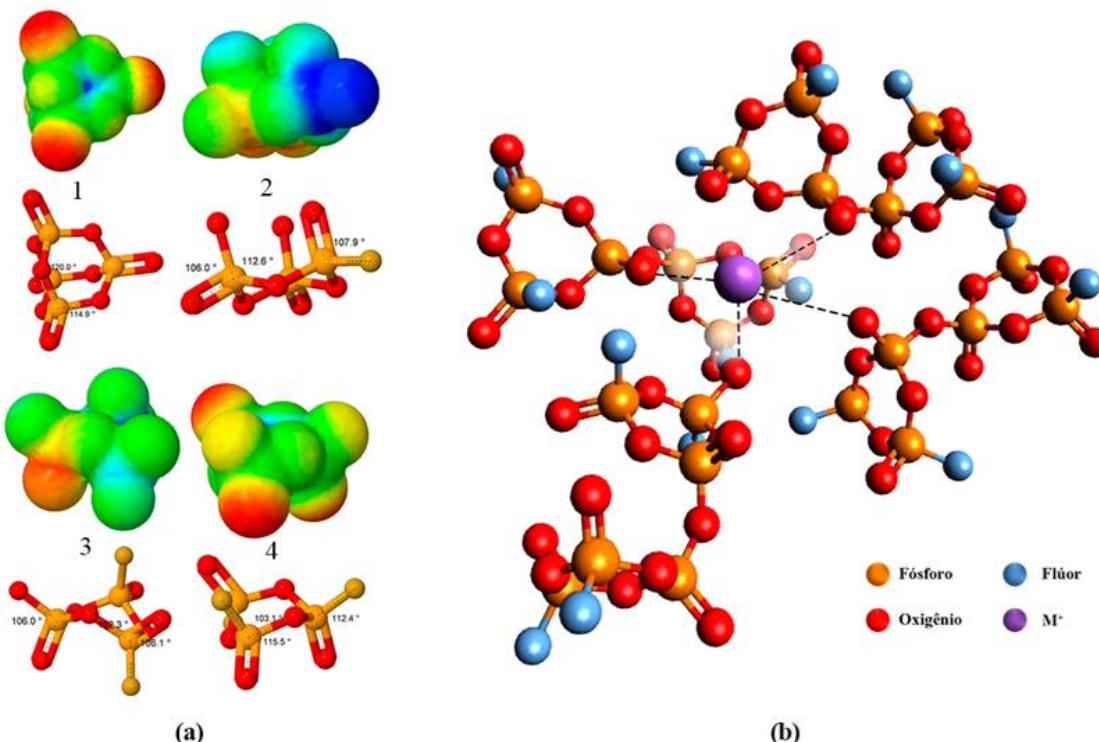


Figura 9. Esquemas representativos para os mapas de potencial eletrostático (a) e de estrutura química esperada (b) para as amostras NBAM-Z. Em (a) temos fragmentos de vidros fosfatos (1) e fluorofosfatos (2,3,4). A adição de fluoretos na rede provoca perturbação na distribuição dos elétrons pela molécula. Em (b) a interação iônica (pontilhados pretos) entre oxigênios terminais negativamente carregados e espécies catiônicas originárias de compostos modificadores de rede. Fonte: autoria própria.

Basicamente, em um fragmento de sítios fosfatos interligados entre si, a distribuição da densidade eletrônica tende a ser equilibrada por toda a estrutura devido a uma maior compensação entre as forças eletrostáticas. Por outro lado, ao se substituir um oxigênio ponteante por flúor, fazendo surgir uma ligação P – F no lugar de uma ligação P – O, o que ocorre é um rearranjo de distribuição da densidade eletrônica local por conta dos diferentes graus de polarização da ligação ocasionada pelo átomo de flúor e de oxigênio. Em síntese, a substituição de um oxigênio em ponte por um F⁻ provoca a conversão de um sítio Q³ em um sítio Q² e causa uma descompensação relativamente alta na simetria de distribuição de densidade, como aponta o mapa de potencial. Uma adição subsequente de íon fluoreto em substituição a um segundo oxigênio leva a conversão de espécies Q² em espécies Q¹, com uma distribuição mais equitativa da densidade de elétrons, porém ainda com diferenças significativas em relação à espécie originária. Por fim, uma terceira substituição provoca a conversão de Q¹ em Q⁰, sendo essa uma espécie com uma distribuição de densidade eletrônica mais simétrica e próxima à espécie de origem. Esse último caso não é

favorável para o vidro, pois levaria ao desaparecimento de oxigênios ponteantes e impossibilitaria a formação de ligações entre diferentes sítios, provocando despolimerização de alto grau, isso é, uma descontinuidade na rede vítreia. Assim, o que se espera com a adição de fluoretos é o surgimento de altas quantidades de sítios Q² e Q¹, provocando um alto grau de descompensação de momentos dipolares das ligações devido a uma distribuição muito assimétrica de densidade de elétrons na estrutura.

Em adição, existem nos vidros fortes interações eletrostáticas entre oxigênios terminais negativamente carregados e os cátions modificadores de redes, provindos do ZnO, MgF₂, BaF₂ e AlF₃. Nesse caso, é sugerido que a interação entre essas espécies tenha um caráter majoritariamente iônico. O CdS, por sua vez, pode ser considerada uma espécie majoritariamente covalente, tendo interações moleculares mais fracas do que aquelas já existentes na rede vítreia. Com isso, a hipótese levantada é a de que os efeitos causados pela adição de fluoretos, como aumento de polaridade por assimetria de distribuição de densidades eletrônicas, somados à potencialização das forças de interação molecular entre as diferentes espécies na rede vítreia, dificulte a solubilização de CdS para quantidades maiores de espécies fluoreto, provocando uma separação de fases.

Definida a composição vítreia 15NBAM-Z como sendo a de maior interesse para os estudos, foram realizados ensaios para determinação da concentração máxima de dopagem de CdS. Inicialmente, foram sintetizados vidros dopados com 1, 2 e 4 % em massa de CdS comercial através de fusão a 1100 °C durante 40 min. O que se observou, conforme pode ser visto na **Figura 10** é que a matriz apresentou uma boa solubilização para dopagem com 1 e 2% de CdS, porém não foi capaz de solubilizar de forma significativa o agente dopante a uma quantidade de 4% em massa, sendo evidente uma separação de fases, evidenciada pelo aparecimento de precipitado amarelo de CdS

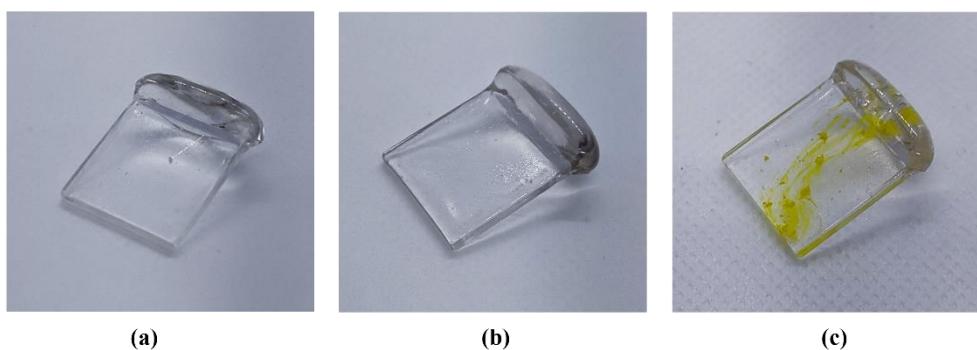


Figura 10. Fotografia das amostras 15NBAM-Z dopadas com 1 % (a), 2 % (b) e 4 % (c) de CdS, em massa.

Com isso, para se obter um vidro com quantidades mais apreciáveis de CdS solubilizado, foram utilizadas novas condições de síntese, com uma temperatura de 1150 °C, durante 30 min para uma matriz dopada com 5% de CdS comercial. O material obtido apresentou um baixo grau de solubilização de CdS, conforme pode ser visto na **Figura 11a**. Ademais, uma nova rota de

síntese foi proposta utilizando dopagem por agentes reacionais CdO e ZnS para a formação de 5% de CdS *in situ*, com condições de síntese de 1150 °C durante 30 min. Os reagentes foram pesados estequiométricamente em uma proporção de 1 CdO: 2 ZnS, de modo a garantir que o cádmio fosse o agente limitante na reação. Após recozimento em molde de aço inoxidável, foi possível obter um vidro com a presença de precipitado amarelo, conforme a **Figura 11b**.

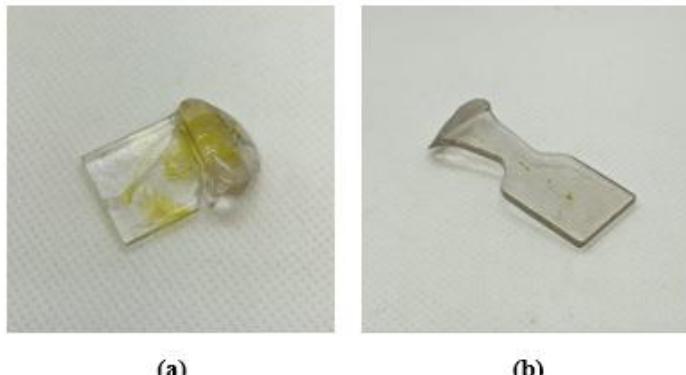


Figura 11. Fotografias das amostras 15NBAM-Z dopadas com 5% de CdS comercial (a) e a partir de precursores (b). As amostras foram fundidas a 1150 °C durante 30 min.

Para o vidro dopado através de precursores reacionais, a obtenção de uma amostra com precipitado já era esperada, conforme os trabalhos de Kolobkova.⁶³ Segundo os estudos de Kolobkova, ao se realizar uma dopagem por precursores a fim de se obter o agente dopante *in situ*, duas etapas são observadas: a primeira delas é a formação do agente dopante precipitado no vidro após uma primeira fusão; a segunda é a solubilização total do precipitado no vidro através de uma segunda fusão sob a mesma temperatura, porém em um tempo menor. Assim, uma segunda fusão do vidro dopado com agentes precursores foi conduzida a 1150 °C, durante 10 min, o que permitiu a obtenção de um vidro transparente e sem pontos de CdS precipitado. Pertinentemente, o vidro dopado com CdS comercial também foi refundido nas mesmas condições e foi possível obter um vidro com boa solubilização do agente dopante. As fotografias dos vidros obtidos podem ser vistas na **Figura 12**.

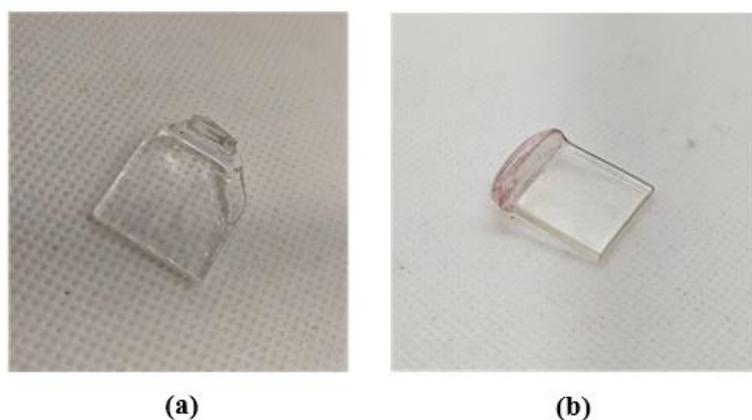


Figura 12. Fotografias das amostras 15NBAM-Z dopadas com 5% de CdS comercial (a) e por precursores (b). As amostras passaram por processo de refusão.

Por fim, conforme será visto mais adiante, após os tratamentos térmicos para a condução de crescimento de QDs, foi observado o surgimento de uma coloração inesperada para os vidros dopadas com 5% de CdS nas condições de síntese anteriormente citadas. Desse modo, uma nova rota de síntese foi proposta, utilizando dopagem através de precursores reacionais para formação de 5% de CdS, com fusão a 1050 °C durante 30 min, seguido de refusão a 1050 °C durante 10 min. O vidro obtido não apresentou precipitado de CdS, conforme pode ser visto na **Figura 13**.



Figura 13. Fotografia da amostra 15NBAM-Z dopada com 5% de CdS através de precursores reacionais apóis fusão e refusão a 1050 °C.

4.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Com o intuito de determinar as temperaturas características do vidro fluorofosfato para melhor definir um tratamento térmico para a condução do crescimento dos QDs, bem como verificar os efeitos da dopagem na estabilidade térmica do vidro, foram realizadas análises de calorimetria exploratória diferencial na matriz vítreia 15NBAM-Z não dopada (amostra M0) e dopada com 5% CdS (amostra M2), em massa, a partir de precursores. A curva DSC obtida pode ser visto na **Figura 14**.

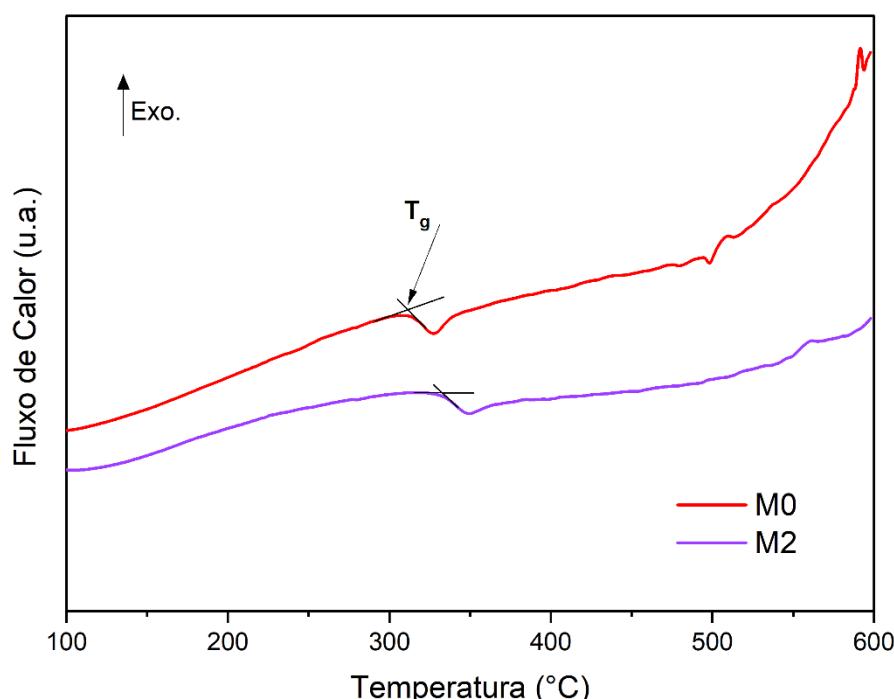


Figura 14. Curvas DSC para amostras M0 e M2

Segundo Varschavsky e Sexták,⁶⁴ quatro temperaturas características são comumente vistas em um termograma para um material vítreo, conforme pode ser observado no **Anexo A**. A primeira delas é a temperatura de transição vítreia, que será dada pelo ponto de inflexão no sentido endotérmico do termograma e que, após a variação no fluxo de calor, tende a se manter constante, numa linha horizontal. A segunda delas é a temperatura de início de cristalização (T_x), que se trata da temperatura em que se inicia a inflexão de um pico de fluxo de calor no sentido da direção exotérmica de uma curva DSC. A temperatura de cristalização máxima (T_p) é a terceira temperatura característica e é representada por um pico ascendente em direção ao lado exotérmico da curva DSC. Por fim, a quarta temperatura é a de fusão (T_f), representada por um pico descendente em direção ao sentido endotérmico da curva DSC e, normalmente, possui a mesma ordem de grandeza da T_p .

No geral, tratamentos térmicos para o crescimento de QDs em vidro precisam ser realizados em um intervalo de temperatura entre a temperatura de transição vítreia (T_g) e a temperatura de início de cristalização (T_x). Nesse intervalo de temperatura, o material alcança um estado de viscoelasticidade que permite a difusão do agente dopante para a formação dos *quantum dots* de CdS. Para a matriz 15NBAM-Z sem dopagem (amostra M0), é possível observar a T_g na faixa dos 312 °C, enquanto a T_g para a matriz 15NBAM-Z dopada com 5 % de CdS através de precursores (amostra M2) foi de 334 °C. Uma tendência de formação de pico exotérmico também pode ser observada próxima aos 460 °C e 490 °C, respectivamente, porém não se pode afirmar ser a T_x , uma vez que não foi possível visualizar o pico. Essa limitação na análise se deu ao fato de terem sido usados cadinhos de Al para a análise, limitando a varredura a uma temperatura máxima de 600 °C. Tal estratégia foi necessária devido ao vidro, especialmente o dopado, atacar os cadinhos de Pt em altas temperaturas, representando um risco à integridade do equipamento.

Por conta dessas limitações, também não foi possível definir qual o efeito que a dopagem de CdS possui na estabilidade térmica do vidro. Ainda assim, é possível dizer que o vidro possui uma boa faixa de temperaturas de trabalho para o crescimento dos QDs, dado que, a partir de uma $T_g = 360$ °C, é possível observar uma variação relativamente baixa no fluxo de calor até aproximadamente 450 °C, sendo esse, portanto, um bom intervalo para tratamentos térmicos.

4.1.2. Tratamentos térmicos para crescimento de QDs

Conforme definido através de análise por DSC, foram conduzidos diferentes tratamentos térmicos nos vidros dopados com 5 % de CdS, pelos dois métodos de dopagem. Para cada tratamento foram realizadas variações na temperatura, bem como no tempo de tratamento térmico, como modo de se averiguar os efeitos de cada variável nas propriedades dos vidros. Para relembrar as relações entre o tipo de dopagem dos vidros sintetizados, as condições de síntese e de tratamento térmico e os nomes das amostras, vide a **Tabela 2**.

Na **Figura 15**, é possível observar a aparência das amostras M1, S1, S2 e S3. Fica notável que a matriz obtida M1 é um vidro incolor e transparente, sem a presença de bolhas e livre de

precipitação de CdS. Quando se submeteu, entretanto, a matriz ao tratamento térmico, é possível observar um aumento na opacidade do vidro, bem como uma mudança em sua forma original. Da amostra S1 para a amostra S2, é possível observar também uma alteração muito sutil de coloração, saindo do transparente para um lilás pouco intenso. A amostra S3, por outro lado, apresentou tendência de cristalização e se estilhaçou após o tratamento térmico.

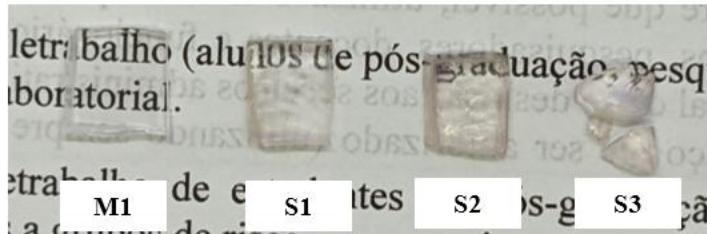


Figura 15. Fotografias das amostras M1, S1, S2 e S3.

As amostras M2, S4, S5 e S6 podem ser observadas na **Figura 16**. A exemplo da matriz M1, a amostra M2 se apresentou como um material vítreo incolor e transparente, uniforme e sem a presença de bolhas e sem aglomerados de CdS precipitado. Por outro lado, a amostra S6 mostrou tendência de cristalização ao apresentar alto grau de opacidade. As amostras S4 e S5 por sua vez, apresentaram uma mudança bastante evidente do incolor, visto na M2, para um lilás intenso. No geral, o surgimento de coloração está relacionado com o crescimento de nanopartículas em matrizes vítreas, especialmente com o tamanho e raio dessas partículas nanométricas, bem como a intensidade da coloração tem relação direta com a quantidade de partículas sintetizadas.⁶⁵⁻⁶⁷ Entretanto, conforme os estudos de Munishwar,⁶² para o crescimento de QDs, o que se espera é o surgimento de uma cor próxima a cor do agente dopante em sua fase cristalina, ou seja, para QDs de CdS, o que se espera é o surgimento de coloração amarelo-alaranjada cada vez mais intensa conforme o crescimento de maiores quantidades de *quantum dots* de CdS.

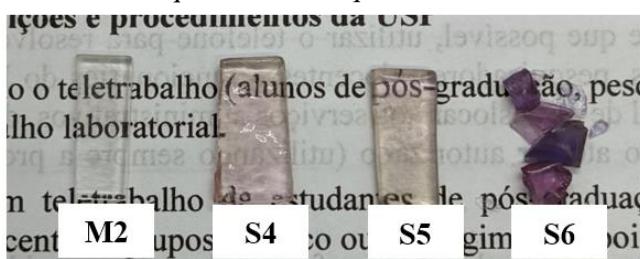


Figura 16. Fotografias das amostras M2, S4, S5 e S6.

Na **Figura 17** é possível observar as amostras M3, S7, S8 e S9. Novamente, a matriz M3 sintetizada se apresentou sob a forma de vidro transparente e incolor, sem a presença de bolhas e de aglomerados de CdS precipitado. As amostras S7, S8 e S9, cuja diferença em relação as demais amostras foi na temperatura de síntese, apresentaram o surgimento de uma coloração amarelada, que se intensificou em função do tempo do tratamento térmico, podendo estar relacionada ao crescimento dos *quantum dots*. Diferentemente das amostras S1, S2, S5 e S6, entretanto, a coloração não se mostrou homogênea por toda a extensão do vidro, existindo partes das amostras S8 e S9 com a presença de cor mais evidente e concentrada, enquanto outras áreas permaneceram

com uma característica mais transparente e incolor. Isso pode indicar uma baixa dispersão dos QDs sintetizados ou mesmo uma alta dispersão entre os tamanhos das nanopartículas.

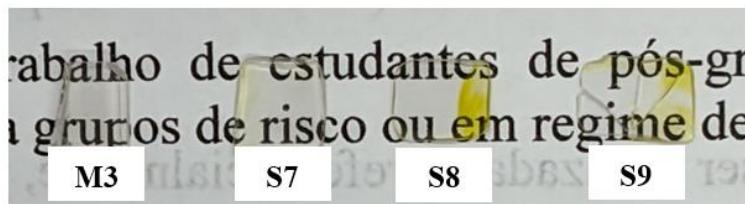


Figura 17. Fotografias das amostras M3, S7, S8 e S9.

4.2. Técnicas de caracterização

4.2.1. Espectroscopia de Espalhamento Raman

Para estudar as propriedades estruturais dos vidros sintetizados, foram conduzidas análises de espectroscopia de espalhamento Raman nas amostras. Foram consideradas amostras de interesse para o Raman as amostras M0, M2, S4 e S5, dadas as evidentes alterações causadas pelos tratamentos térmicos nessas amostras. Os espectros obtidos podem ser vistos na **Figura 18** e a relação entre as principais bandas observadas no espectro e os seus modos vibracionais pode ser vista na **Tabela 3**. Um dos principais pontos a ser notado é que os padrões observados nas bandas de deslocamento pouco sofrem alterações de uma amostra para a outra. Isso sugere que a estrutura do vidro sofre poucas alterações em relação aos principais sítios básicos, fosfatos e fluorofosfatos Q^n , formadores da rede vítreia em função de uma mudança no tratamento térmico ao qual eles foram submetidos. Ainda assim, é possível observar uma clara mudança nas intensidades dos sinais gerados, bem como nas áreas de cada uma dessas bandas, o que pode estar associado às mudanças nas proporções entre os sítios na composição da rede.

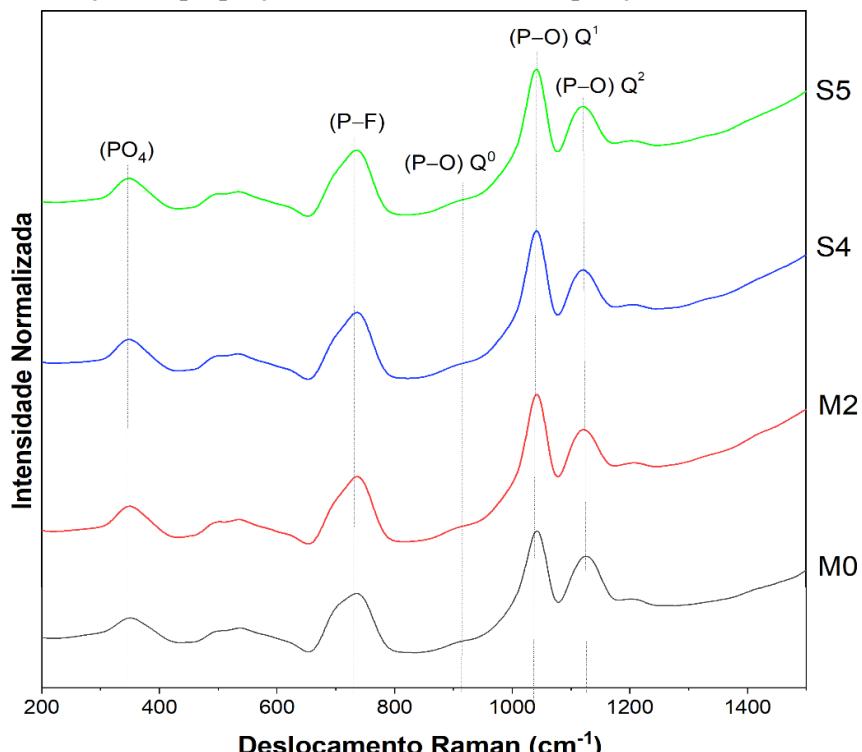
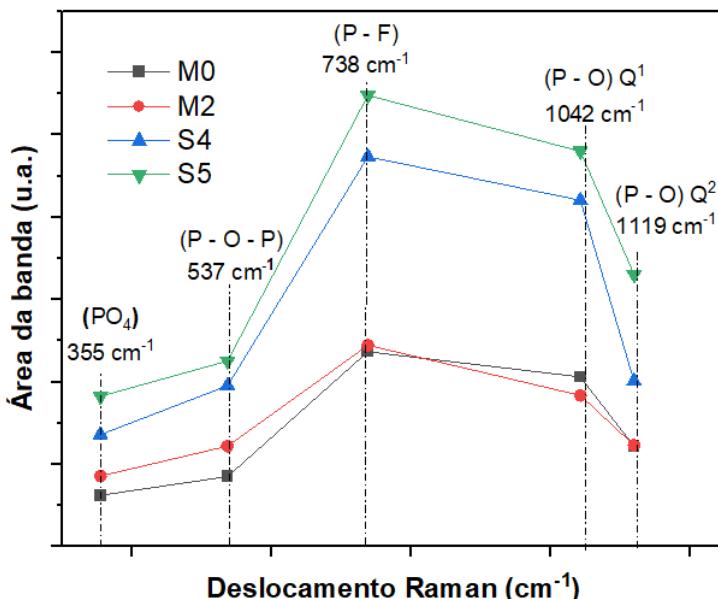


Figura 18. Espectros Raman das amostras 15NBAM-Z M0, M2, S4 e S5.

Tabela 3. Relação das bandas observadas e respectivos modos vibracionais.

Bandas (cm ⁻¹)	Modo vibracional	Referência (s)
1042	vs (P-O) das unidades Q ¹	[32], [68]
1120-1126	vs (P-O) das unidades Q ²	[32], [68]
910	vs (P-O) das unidades Q ⁰	[32]
735	v (P-F)	[68],[69]
490, 537	δ (P-O-P)	[32]
300	LO ₁ CdS	[70], [71]
600	LO ₂ CdS	[72], [73]

Basicamente, a principal consequência da adição de espécies fluoretos em uma rede de vidro fosfato está relacionada à substituição de oxigênios ponteantes por átomos de flúor, o que leva à uma diminuição de sítios do tipo Q³ devido a formação de sítios fosfatos e fluorofosfatos do tipo Q², Q¹ e Q⁰, conforme aponta Möncke³¹ e Brow³² em seus trabalhos. Esse tipo de efeito pode ser visto de forma bastante clara nos espectros obtidos, que indicam a presença de bandas características em ~1042 cm⁻¹, 1120 – 1126 cm⁻¹ 910 cm⁻¹ associadas ao estiramento simétrico das ligações P – O dos sítios Q¹, Q² e Q⁰ respectivamente, enquanto que a banda larga centrada em 735 cm⁻¹ está relacionado aos estiramentos das ligações P – F e P – O – P.^{32, 68, 69} Ao se fazer uma análise das áreas relativas de cada banda (ver o gráfico na **Figura 19**), foi possível determinar que, de fato, existe uma abundância de ligações P – F e P – O – P, o que indica a formação de sítios fluorofosfatos, além de uma maior quantidade de sítios Q¹ em comparação aos sítios Q², o que demonstra uma eficiência na entrada de átomos de flúor nos sítios, além de uma rede bastante despolimerizada.

**Figura 19.** Gráfico da área das bandas em função do deslocamento Raman.

Uma banda localizada entre 320 e 380 cm⁻¹ pode estar fortemente associada aos modos de deformação/dobramento das unidades (PO₄) ligadas a cátions modificadores,⁷⁰ bem como ao estiramento simétrico de unidades (P(O,F)₄) também associadas a modificadores de rede.⁷¹ Essa mesma banda pode ter, ainda, uma baixa contribuição do modo vibracional de fônon longitudinal de primeira ordem (LO₁) do CdS, com banda característica centrada em 300 cm⁻¹.⁷² Já na faixa entre 450 e 650 cm⁻¹ é possível observar, ao se fazer uma aproximação, uma banda contendo ombros. Para melhor analisá-los, foram realizadas as deconvoluções dos espectros no intervalo, as quais podem ser vistas na **Figura 20**. Em suma, três picos possuem uma contribuição para a formação da banda em questão: um de baixa contribuição em 490 cm⁻¹ e um de forte contribuição em 537 cm⁻¹, associados aos modos de deformação da ligação (P – O – P),³² e um pico em 612 cm⁻¹ que pode estar relacionado ao fônon longitudinal de segunda ordem (LO₂) do CdS. O par de picos nas proximidades dos 300 cm⁻¹ e o pico em 612 cm⁻¹ é bastante utilizado na literatura como um forte indício da presença de *quantum dots* de CdS.^{72, 73}

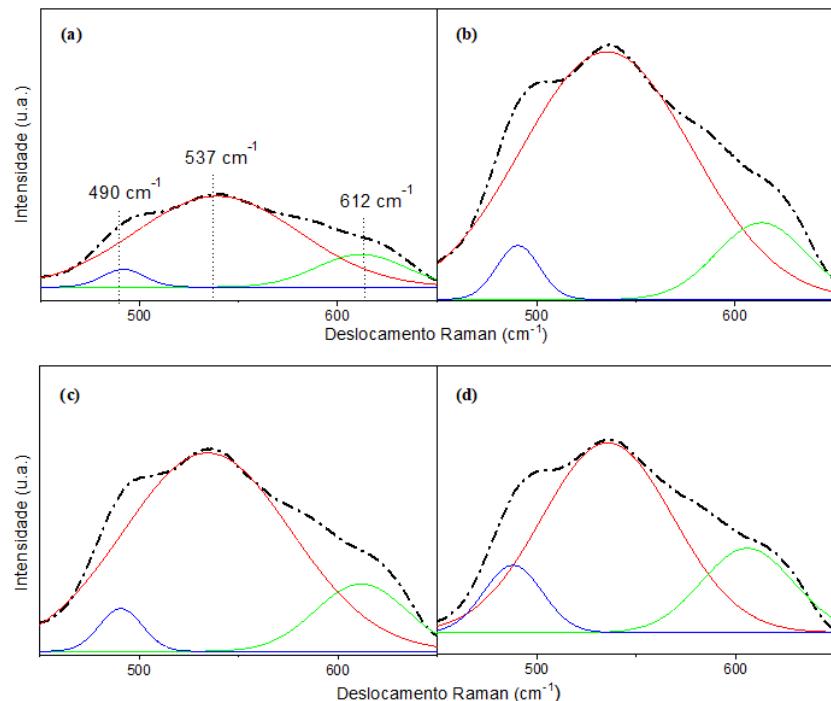


Figura 20. Espectros Raman deconvoluídos das amostras M0(a), M2 (b), S4 (c) e S5 (d).

4.2.2. Espectroscopia de Absorção UV-Vis

Para estudar as propriedades ópticas dos vidros, foram conduzidas análises de espectroscopia de absorção UV-Vis nas amostras M0, M2, S4 e S5. Os espectros obtidos (vide **Figura 21**) mostram que todas as amostras, independentemente do fator dopagem (dado que a amostra M0 é uma amostra não dopada) e tratamento térmico, possuem uma alta transparência na região do visível, propriedade essa bastante almejada em vidros para aplicações fotônicas.

Apesar de os espectros apresentarem um comportamento muito semelhante, um pequeno deslocamento da borda de absorção em direção a maiores comprimentos de onda pode ser evidenciado nas amostras S4 e S5 tratadas em relação a matriz M0. Em suma, o aumento nas concentrações de fluoretos em uma rede vítreia tende a provocar um deslocamento proporcional das bandas de absorção para comprimentos de onda menores, ou seja, existe um aumento da transparência do vidro proporcional ao aumento de flúor na matriz, devido à formação de ligações P – F em detrimento da diminuição de oxigênios ponteantes.⁷⁴ No vidro em questão, isso pode estar associado a pequenas perdas de flúor por volatilização de espécies fluoretos associados não só aos processos de fusão e refusão, como também ao processo de tratamento térmico ao qual as amostras S4 e S5 foram submetidas. A amostra M2, dopada e não tratada, não seguiu o padrão previsto, o que pode estar associado a diferentes fatores, especialmente ligados ao processo de preparação da amostra, como diferenças na espessura da amostra M0 em relação às outras amostras (variação no caminho óptico).

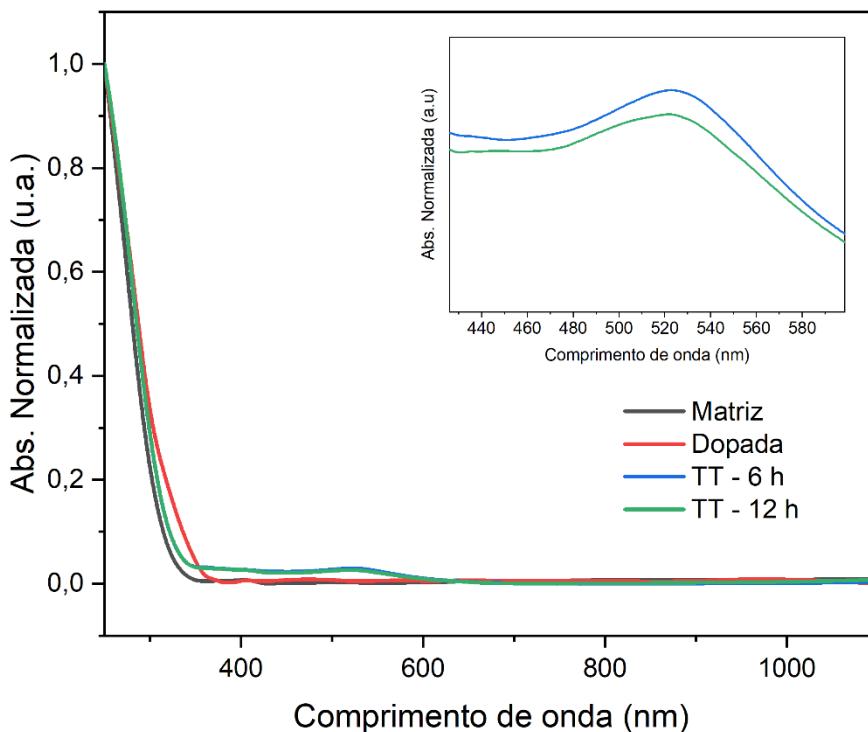


Figura 21. Espectros de absorção UV-Vis obtidos para as amostras M0, M2, S4 e S5.

Ademais, uma análise mais detalhada dos espectros demonstra o surgimento de uma banda de absorção em 525 nm, a qual está presente somente nos espectros de absorção das amostras tratadas e pode estar associada ao crescimento dos QDs. Essa banda, por sua vez, é bastante semelhantes àquelas reportadas por Munishwar⁶² e associadas à *quantum dots* de CdS de raios de 3,8 nm. Ainda assim, é importante ressaltar que a absorção relativa aos QDs vista no espectro UV-Vis é bastante baixa quando comparada com o sinal da intensa absorção do vidro (sinal de fundo/absorbância) que se inicia aproximadamente nos 350 nm, o que sugere uma baixa concentração de QDs nessas amostras.

4.2.3. Espectroscopia de Fotoluminescência

Com o intuito de estudar a fotoluminescência dos vidros dopados, as amostras M1, S1, S2, M2, S4 e S5 foram submetidas a análises de espectroscopia de fotoluminescência. Os espectros de excitação foram obtidos através da varredura da amostra S1, monitorando as emissões em 496, 516 e 540 nm, e podem ser vistos nas **Figuras 22**. Na **Figura 22a**, é possível observar uma banda de excitação vinda dos 250 nm a 350 nm, enquanto que na **Figura 22b**, é possível observar uma banda centrada em 414 nm.

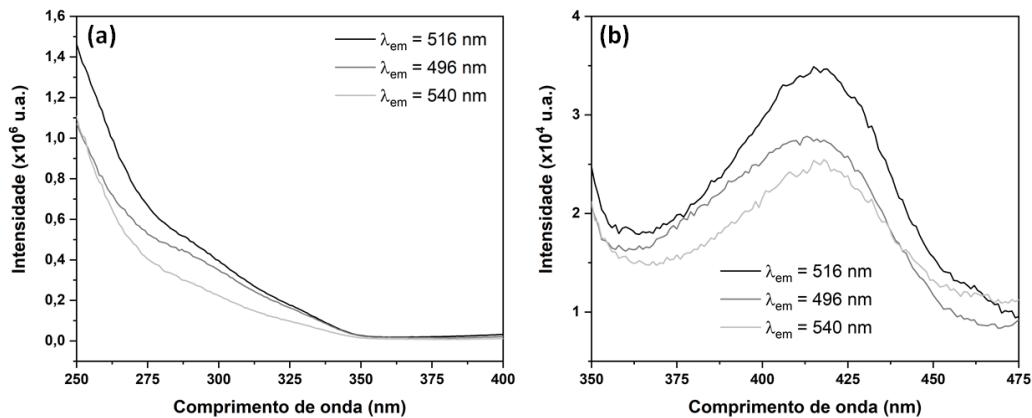


Figura 22. Escpetros de excitação da amostra S1.

Com base nessas bandas, os espectros de emissão de fotoluminescência foram obtidos e podem ser vistos nas **Figuras 23 e 24**. Para as amostras dopadas com CdS comercial (**Figuras 23a e 23b**) o que se observa é que os espectros se comportam de maneira bastante semelhante para as duas amostras, sendo que as bandas mais alargadas para a amostra S2 em relação a S1 sugerem uma modificação no tamanho e distribuição dos QDs. As bandas centradas em 496 e 516 nm, sob excitação em 300 e 417 nm, são relatadas por Khanna e Singh,⁷⁵ os quais observaram emissões entre 475 e 550 nm em vidro contendo *quantum dots* de CdS.

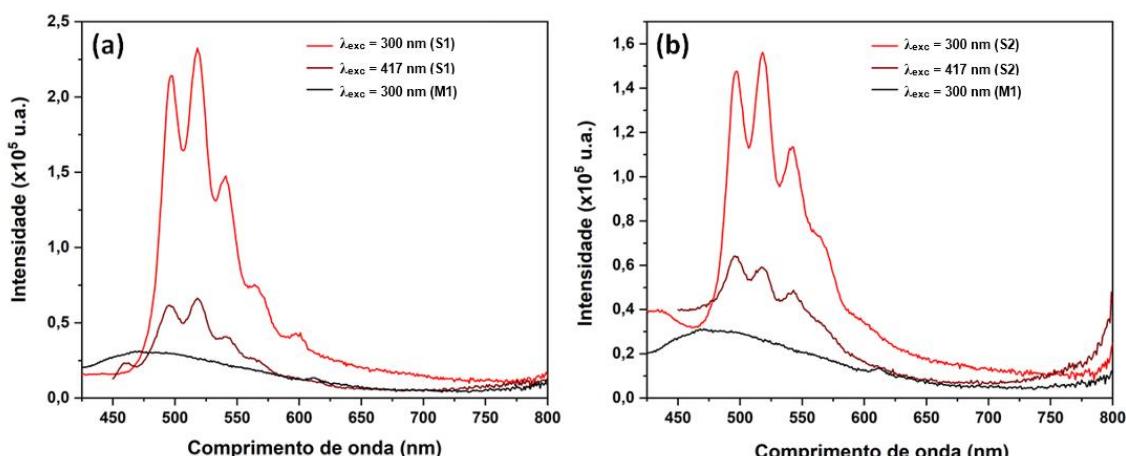


Figura 23. Espectros de emissão de fotoluminescência das amostras S1 (a) e S2 (b), sob excitação de 300 e 417 nm

Para as amostras S4 e S5 (vide **Figuras 24a e 24b**) o mesmo tipo de comportamento pode ser observado em relação àqueles observados para as amostras S1 e S2, o que indica que a dopagem por precursores reacionais é eficiente para o crescimento *in-situ* de QDS, bem como

aponta um aumento médio dos QDs conforme um aumento no tempo de tratamento térmico. Sob uma excitação de 300 nm é possível ver bandas de emissão em 580 e 615 nm, bastante semelhantes àquelas reportadas por Popov *et al.*⁷⁶ Em relação às matrizes M1 e M2, nenhuma das bandas observadas nas demais amostras podem ser observadas, o que reforça a eficiência do tratamento térmico no crescimento dos QDs.

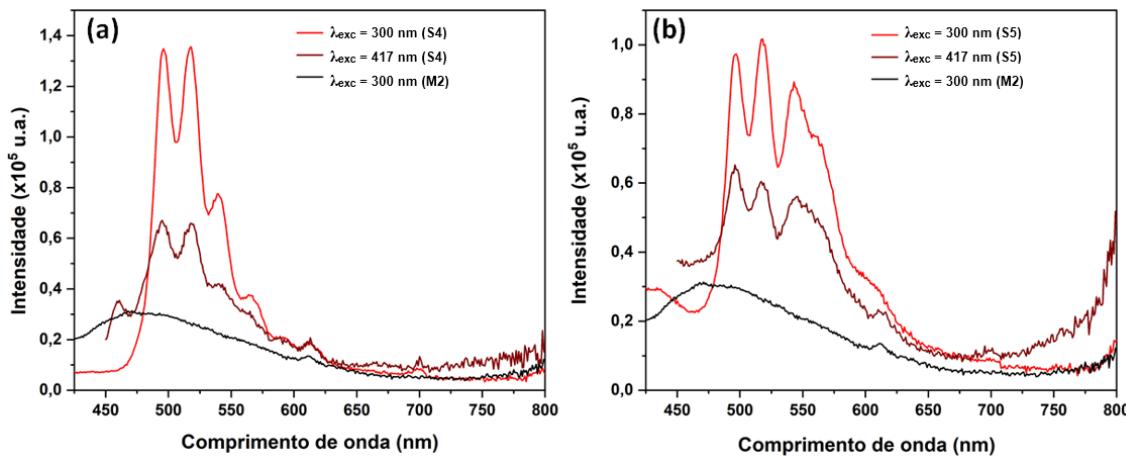


Figura 24. Espectros de emissão de fotoluminescência das amostras S4 (a) e S5 (b), sob excitação de 300 e 417 nm.

No geral, muito embora seja notável a presença de bandas associadas a emissão de QDs, essas bandas são formadas por bandas estreitas e com comprimentos de onda próximos, o que pode estar associado a diferentes mecanismos de emissão assumidos pelo sistema, chamados de “*surface trap states*”.⁷⁷ Basicamente, esse mecanismo de emissão está associado a diferentes estados eletrônicos que podem surgir em regiões próximas às superfícies dos semicondutores, fazendo surgirem emissões secundárias e diminuindo a eficiência quântica dos QDs. Um esquema representativo desse tipo de mecanismo pode ser visto na **Figura 25**.

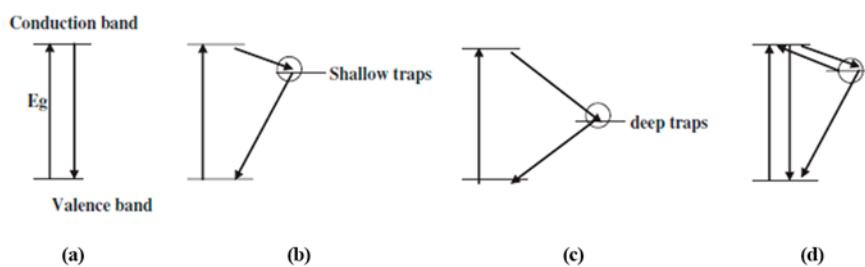


Figura 25. Esquema representativo para mecanismos de emissão por transição entre bandas de valência e condução (a) e por estados eletrônicos de superfície (b, c e d). O surgimento de níveis energéticos adjacentes de modificação da superfície em semicondutores podem causar múltiplas emissões de comprimento de onda energeticamente próximas. Fonte: KHANNA e SINGH, 2007⁷⁷.

4.2.4. Espectroscopia de Microluminescência

Para avaliar as propriedades fotoluminescentes das amostras S8 e S9, foram realizadas análises de microluminescência. Como essas amostras apresentaram regiões com diferentes propriedades de coloração, tendo uma região mais colorida e outra mais transparente, a microluminescência foi adotada como uma possibilidade para se investigar a emissão nesses pontos específicos do material. As leituras foram realizadas em uma área que apresentou o

surgimento significativo de coloração amarelo-alaranjada e na área incolor para cada uma das amostras. Os espectros podem ser vistos na **Figura 26**.

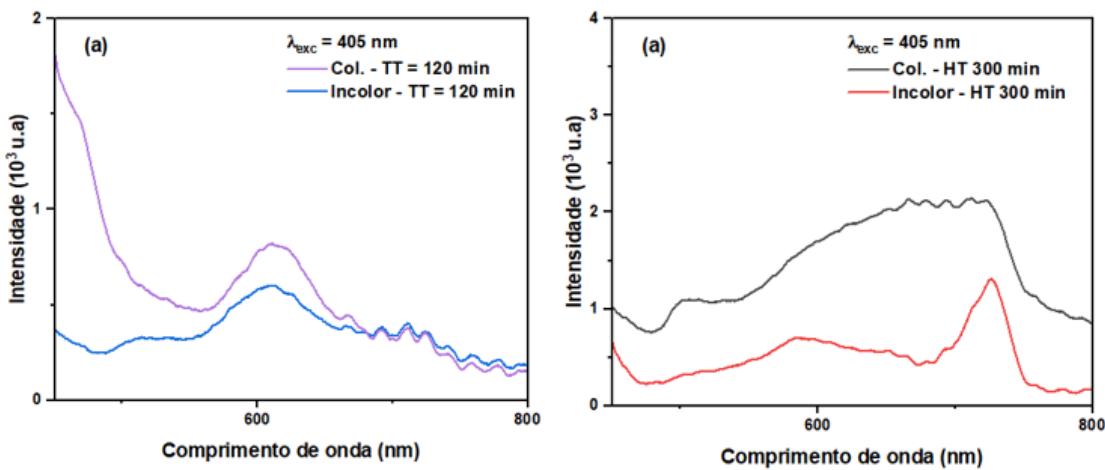


Figura 26. Espectros de emissão de microluminescência para as amostras S8 (a) e S9 (b) em diferentes pontos do vidro.

Uma banda de larga emissão e baixa intensidade centrada em 613 nm sob a excitação em 405 nm pode ser vista em ambas as regiões da amostra S8, entretanto, é possível perceber que a região colorida da amostra emitiu um sinal de maior intensidade e uma banda mais resolvida quando comparada com a região transparente. Esse efeito pode estar intrinsecamente associado à concentração de QDs sintetizados durante o tratamento térmico da amostra e à uma distribuição pouco homogênea dos mesmos pela extensão do material vítreo. Ainda assim, os espectros se comportam de forma muito semelhante para as duas regiões, o que indica um crescimento dos QDs por todo o vidro, porém em distribuições diferentes. Em 2016, Wang *et al.*⁷⁸ reportaram emissões de fotoluminescência nessa faixa do espectro para *quantum dots* de CdS com tamanhos médios de 4,01 nm.

Para a amostra S9, é possível observar uma banda de baixa intensidade em 585 nm e outra de maior intensidade em 726 nm para a região transparente da amostra. Já na região com a presença da coloração alaranjada é possível observar uma banda de emissão centrada em 502 nm e outra de maior intensidade, porém pouco resolvida, com pico máximo em 723 nm. A presença dessas diferentes bandas pode estar associada às diferenças nos tamanhos e dispersão dos QDs no vidro. A banda de emissão centrada em 584 nm possui correspondência na literatura em diferentes trabalhos, como os de Popov⁷⁶, Chen⁷⁹ e Santos⁸⁰. Já a banda centrada próxima aos 720 nm possui baixa probabilidade de ser uma emissão por QDs, dado que partículas muito grandes seriam necessárias para emissão nessa faixa do espectro.

4.2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Com a finalidade de compreender a origem das emissões de fotoluminescência observadas, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) nas amostras S4, S5 e S8, dopadas através de precursores reacionais. As imagens obtidas por TEM

podem ser vistas nas **Figuras 27, 28 e 29**. Conforme pode ser visto nas imagens, houve a formação de QDs de CdS nas amostras, o que confirma que as emissões (ou parte delas) são provenientes de transições eletrônicas entre as bandas da estrutura semicondutora.

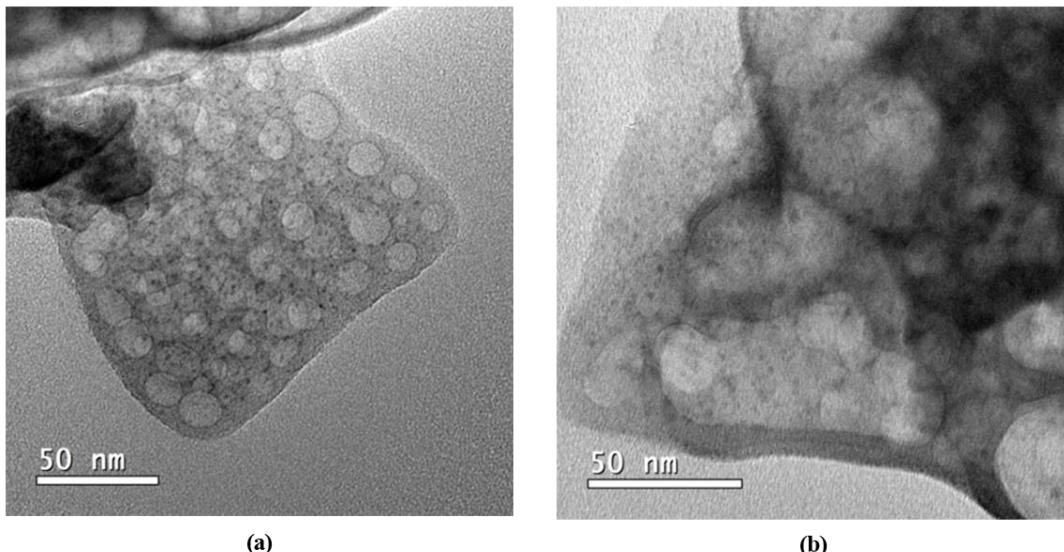


Figura 27. Imagens obtidas por MET para amostra S4. Os quantum dots (pontos esféricos pretos) formados possuem aproximadamente entre 1 e 3 nm.

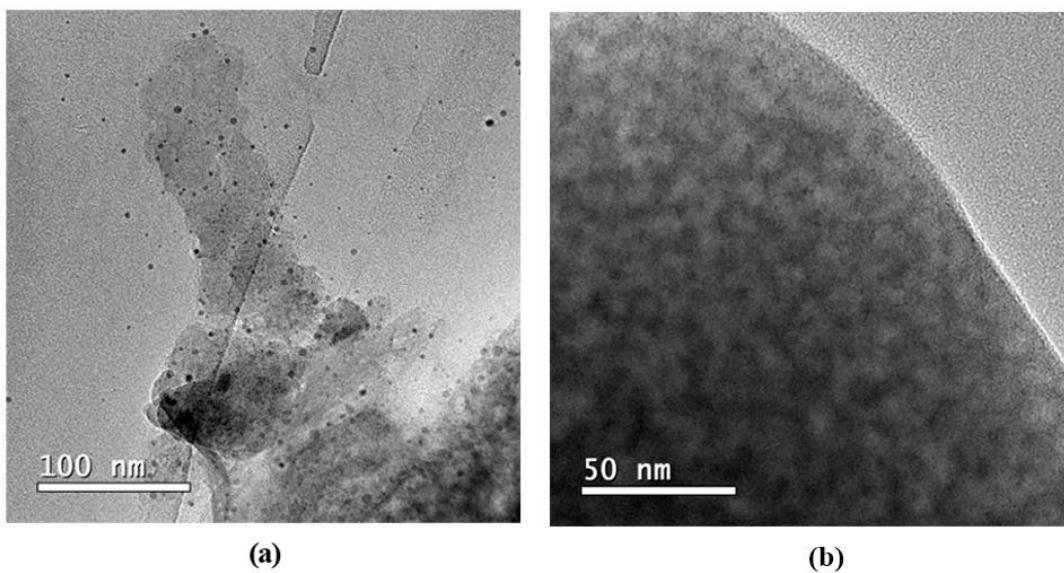


Figura 28. Imagens obtidas por MET para amostra S5. Os quantum dots sintetizados possuem dimensões entre 2 e 4,5 nm.

Nas **Figuras 27 e 28**, relativas às amostras S4 e S5, respectivamente, é possível observar com bastante clareza a presença de pequenos pontos escuros e esféricos na amostra vítrea, que são as estruturas nanométricas dos QDs. Conforme o esperado, as imagens do TEM sugerem um aumento médio das dimensões dos *quantum dots* em função do tempo de tratamento térmico, variando de 1 – 3 nm para a amostra S4 tratada durante 6 h e entre 2 – 4,5 nm para a amostra S5 tratada por 12 h. Para QDs dessas dimensões são esperadas emissões de comprimentos de onda abaixo dos 600 nm,^{76,81,82} o que está de acordo com as emissões observadas no espectro de fotoluminescência. Por outro lado, é possível observar uma variação muito grande na distribuição

espacial desses QDs dentro da matriz, bem como uma síntese de nanopartículas com tamanhos muito variados.

Para a amostra S8, tratado termicamente durante 2 h, é possível observar, na **Figura 29** a presença das partículas nanométricas, porém com dimensões muito menores do que aquelas observadas nas amostras S4 e S5. Nesse caso, as nanopartículas possuem tamanhos entre 0,8 e 2,5 nm, dimensões muito distantes dos 4,01 nm esperados para as emissões observadas.⁷⁴ Ademais, todas as amostras seriam observadas através de uma maior aproximação no equipamento, o que não foi possível graças a interação entre as amostras e o feixe de elétrons, o que causou uma rápida degradação das matrizes vítreas, o que pode ser evidenciado pela presença de halos de cor mais clara em relação ao QDs.

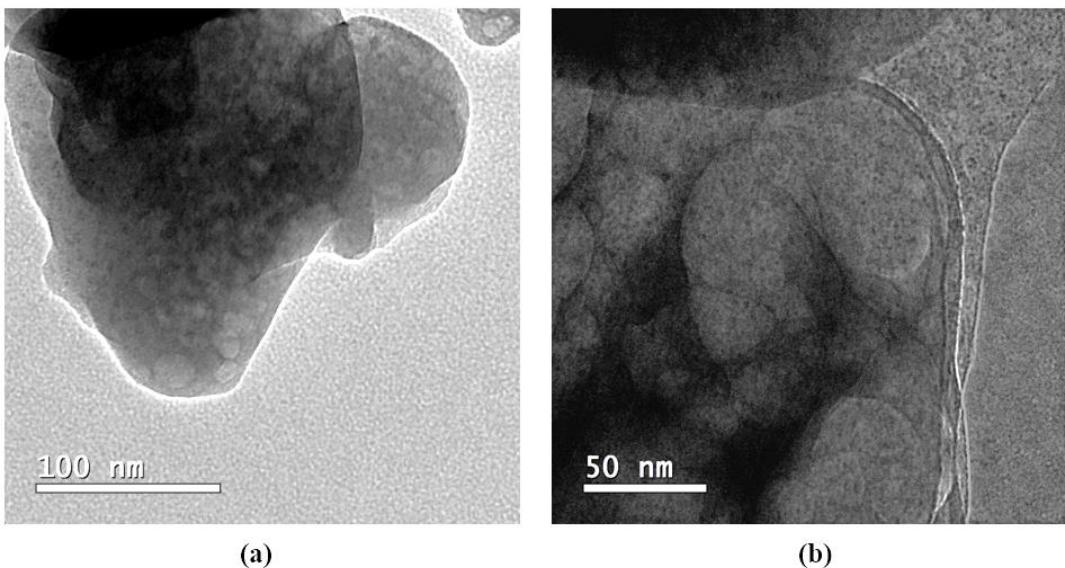


Figura 29. Imagens obtidas por MET para amostra S8. Os quantum dots possuem dimensões entre 0,8 e 2,5 nm

5. CONCLUSÕES

Através dos trabalhos conduzidos no presente estudo, foi possível sintetizar e caracterizar matrizes vítreas de fluorofosfatos contendo CdS para o crescimento de *quantum dots*. Tendo como base os resultados obtidos, foi possível correlacionar os efeitos da adição de CdS em amostras com diferentes variedades composticionais, além de testar diferentes rotas de dopagem, condições de síntese e de tratamento térmico para averiguar os efeitos de cada variável no processo de crescimento *in situ* dos QDs.

Os vidros 15NBAM-Z, contendo 15% de espécies fluoretos, apresentaram-se sob a forma de um material transparente, sem bolhas, com boa estabilidade mecânica, além de terem permitido uma solubilização significativamente boa do agente dopante quando comparada às amostras com maiores quantidades de fluoretos. Foi possível também determinar o ponto de eficiência de solubilização da matriz vítreia a uma dopagem máxima de 5% de CdS em massa, tendo sido essa definida como sendo a concentração de interesse para o prosseguimento dos estudos.

Através dos estudos das propriedades térmicas por DSC foi possível determinar as temperaturas de transição vítreia (T_g) como sendo 312 °C para a amostra M0 (matriz sem dopagem) e 334 °C para a amostra M2 (matriz dopada com 5% de CdS por precursores). Devido às limitações da análise, não foi possível a obtenção de dados conclusivos para os estudos do efeito da dopagem na estabilidade térmica da matriz vítreia. A partir da definição da T_g , as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos para o crescimento de QDs sob diferentes condições, variando-se o tempo e temperatura de tratamento térmico. Foram observadas diferentes efeitos, como o aparecimento de coloração lilás nas amostras S1, S2, S4 e S5 e amarelo-alaranjada para as amostras S7, S8 e S9, surgimento de opacidade e tendência de cristalização.

A investigação das estruturas básicas formadoras da rede vítreia foi realizada através da espectroscopia Raman, tendo sido possível definir que a matriz vítreia é formada majoritariamente por sítios tetraédricos fosfatos e fluorofosfatos do tipo Q² e Q¹. Modos vibracionais apontados na literatura como associadas à QDs de CdS também foram observadas.

Já para os estudos das propriedades ópticas do vidro foram realizadas análises de espectroscopia UV-Vis, luminescência e microluminescência. Os espectros de absorção UV-Vis demonstraram que os vidros obtidos possuem uma larga transparência do UV ao infravermelho, além do surgimento de uma pequena banda de absorção nas amostras tratadas termicamente, associada ao crescimento dos QDs. As análises de fotoluminescência apontaram a presença de diferentes bandas de emissão nos vidros dopados e tratados por agente comercial (S1 e S2) e por precursores reacionais (M2, S4 e S5) que não foram encontradas nas matrizes não tratadas (M1 e M2), sugerindo a eficiência do tratamento térmico no crescimento de QDs. Já os espectros obtidos por microluminescência apontaram uma diferença nas propriedades ópticas, especialmente na intensidade da emissão, em diferentes pontos nas amostras S8 e S9, indicando o crescimento dos QDs por todo o vidro, porém em distribuições diferentes para cada área.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostraram a presença de QDs entre 1 e 3 nm para a amostra S4 e 2 e 4,5 nm para a amostra S5, dimensões essas que condizem com as missões observadas para essas amostras e demonstram o efeito do aumento do tempo de tratamento térmico no tamanho dos QDs sintetizados. Já na amostra S8, as imagens obtidas apontam o crescimento de QDs com dimensões entre 0,8 e 2,5 nm, bastante distantes do valor esperado para as emissões observadas, o que torna, nesse caso, os dados inconclusivos.

Ademais, pode-se dizer que as amostras 15NBAM-Z mostraram boas propriedades como matriz para hospedagem de QDs de CdS e, portanto, é uma matriz com grande potencial para aplicações na fotônica, porém os mecanismos para se conseguir alcançar um controle pleno do processo de crescimento dos QDs, especialmente no que diz respeito ao controle de tamanhos, dispersão e distribuição dos *quantum dots* no vidro, precisam ser estudados mais a fundo. Para isso, se tem como perspectiva o estudo de novos métodos para conduzir o crescimento dos QDs

como alternativa para o tratamento térmico, como indução do crescimento dos NPs por irradiação de laser e a utilização de outros agentes dopantes potenciais, como o CdTe e o CdSe.

Por fim, o presente trabalho mostrou-se de grande valia como instrumento para a estruturação de uma nova linha investigativa em materiais vítreos luminescentes contendo *quantum dots*, uma área ainda pouco estudada em um cenário estadual e nacional. Os promissores resultados obtidos ressaltam a importância de se estudar mais a fundo os vidros opticamente ativos para aplicações na área da fotônica e de se buscar novas matrizes vítreas com propriedades otimizadas para a hospedagem e crescimento de nanoestruturas emissoras de fotoluminescência.

REFERÊNCIAS

1. NALIN, Marcelo *et al.* Glassy Material and Light: part 1. **Química Nova**, [S.L.], v. 39, n. 3, p. 328-339, 2016. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160016>.
2. KOGELNIK, Herwig. Photonics In Telecommunication. In: TAMIR, Theodor *et al* (ed.). **Guided-Wave Optoelectronics: device characterization, analysis, and design**. Nova Iorque: Springer Science, 1995. p. 3-4.
3. NIAN, Shangjiu *et al.* Optical properties of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped bismuth calcium borate glass system for NIR lasers and fiber amplifiers. **Journal Of Luminescence**, [S.L.], v. 194, p. 440-445, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.10.036>.
4. JAEGER, Filipe *et al.* High-power diode laser in the circumvestibular incision for Le Fort I osteotomy in orthognathic surgery: a prospective case series study. **Lasers In Medical Science**, [S.L.], v. 33, n. 1, p. 51-56, 26 set. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10103-017-2333-4>.
5. EICHHOLZ, David Edward (comp.). **Pliny: The Natural History**. Cambridge: Harvard University Press, 1962. p. 149-156. Tradução de: David Edward Eichholz.
6. SHELBY, James e. **Introduction to glass science and technology**. 2. ed. Cambridge: Royal Society Of Chemistry, 2005.
7. TAMMANN, Von G.. Der Glaszustand. **Verlag Leopold Voss**, Leipzig, 1933.
8. R.J., Manju Gopinath *et al.* Investigations on the blue luminescence enhancement of organically modified SiO₂-TiO₂-PDMS glass matrix. **Nano-Structures & Nano-Objects**, [S.L.], v. 20, p. 100377, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100377>.
9. ZANOTTO, Edgar D.; MAURO, John C.. The glassy state of matter: its definition and ultimate fate. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 471, p. 490-495, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>.
10. ZACHARIASEN, W. H.. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 54, n. 10, p. 3841-3851, out. 1932. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01349a006>.
11. ZARZYCKI, Jerzy. **Glasses and the Vitreous State**. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.
12. SCHOLZE, Horst. **Glass: Nature, Structure, and Properties**. New York: New York, 1991.
13. EDIGER, M. D.; ANGELL, C. A.; NAGEL, Sidney R.. Supercooled Liquids and Glasses. **The Journal Of Physical Chemistry**, [S.L.], v. 100, n. 31, p. 13200-13212, 1 jan. 1996. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp953538d>.
14. CAPELO, Renato Grigolon *et al.* Controlled formation of metallic tellurium nanocrystals in tellurite glasses using femtosecond direct laser writing. **Journal Of Materials Research And Technology**, [S.L.], v. 13, p. 1296-1304, jul. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.05.037>.
15. MARCONDES, Lia Mara *et al.* Multicolor tunable and NIR broadband emission from rare-earth-codoped tantalum germanate glasses and nanostructured glass-ceramics. **Journal Of**

- Luminescence**, [S.L.], v. 239, p. 118357, nov. 2021. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118357>.
16. NIU, Luyue *et al.* Optimized tellurite glasses containing CsPbBr₃-quantum dots for white-light emitting diodes. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 581, p. 121429, abr. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121429>.
 17. ZHANG, Yudong *et al.* CsPbBr₃ nanocrystal-embedded glasses for luminescent solar concentrators. **Solar Energy Materials And Solar Cells**, [S.L.], v. 238, p. 111619, maio 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111619>.
 18. KOLOBKOVA, E.V. *et al.* Perovskite CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) Nanocrystals in fluorophosphate glasses. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 563, p. 120811, jul. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120811>.
 19. YE, Ying *et al.* Highly Luminescent Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals Stabilized in Glasses for Light-Emitting Applications. **Advanced Optical Materials**, [S.L.], v. 7, n. 9, p. 1801663, 17 fev. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adom.201801663>.
 20. YUAN, Shuo *et al.* In Situ Crystallization Synthesis of CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dot-Embedded Glasses with Improved Stability for Solid-State Lighting and Random Upconverted Lasing. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [S.L.], v. 10, n. 22, p. 18918-18926, 11 maio 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsmami.8b05155>.
 21. RIVERA, V.A.G. *et al* (ed.). **Technological Advances in Tellurite Glasses**: technological advances in tellurite glasses properties, processing, and applications. Cham: Springer, 2017. (Springer Series in Materials Science).
 22. KARABULUT, M *et al.* Mechanical and structural properties of phosphate glasses. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 288, n. 1-3, p. 8-17, ago. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3093\(01\)00615-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3093(01)00615-9).
 23. GAO, Huasheng *et al.* Dissolution mechanism and release kinetics of phosphate controlled release glasses in aqueous medium. **Journal Of Controlled Release**, [S.L.], v. 96, n. 1, p. 29-36, abr. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconrel.2003.12.031>.
 24. NAZABAL, V. *et al.* Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications. **Journal Of Fluorine Chemistry**, [S.L.], v. 134, p. 18-23, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.06.035>.
 25. POULAIN, M. *et al.* Fluoride Glasses: Synthesis and Properties. **Brazilian Journal Of Physics**, [S.L.], v. 22, n. 3, p. 205-2017, jul. 1992. <http://dx.doi.org/10.22028/D291-24118>.
 26. HIRAO, Kazuyuki *et al.* CW room temperature upconversion lasing in Er³⁺-doped fluoride glass fiber. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 143, p. 40-45, jan. 1992. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3093\(05\)80550-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3093(05)80550-2).
 27. EHRT, Doris *et al.* REVIEW: phosphate and fluoride phosphate optical glasses :: properties, structure and applications. **Physics And Chemistry Of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B**, [S.L.], v. 56, n. 6, p. 217-234, 21 dez. 2015. Society of Glass Technology. <http://dx.doi.org/10.13036/17533562.56.6.217>.
 28. BROW, Richard K *et al.* Review: the structure of simple phosphate glasses. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 263-264, p. 1-28, mar. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3093\(99\)00620-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3093(99)00620-1).

29. O'KEEFFE, Michael; NAVROTSKY, Alexandra (ed.). **Structure and Bonding in Crystals**. New York: Academic Press, 1981.
30. DUBIEL, M. *et al.* Nuclear magnetic resonance investigations of the structure of fluorophosphate glasses. **Physica Status Solidi (A)**, [S.L.], v. 100, n. 2, p. 415-422, 16 abr. 1987. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2211000205>.
31. MÖNCKE, Doris *et al.* Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluorophosphate glasses. **Journal Of Non-Crystalline Solids**: X, [S.L.], v. 3, p. 100026, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nocx.2019.100026>.
32. BROW, R.K. *et al.* A multinuclear MAS NMR study of the short-range structure of fluorophosphate glass. **Journal Of Materials Research**, [S.L.], v. 7, n. 7, p. 1892-1899, jul. 1992. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.1992.1892>.
33. FLETCHER, Joseph P. *et al.* MASS-NMR structural analysis of barium aluminofluorophosphate glasses with and without nitridation. **Journal Of Materials Research**, [S.L.], v. 5, n. 4, p. 835-840, abr. 1990. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.1990.0835>.
34. EHRT, Doris *et al.* Fluoroaluminate glasses for lasers and amplifiers. **Current Opinion In Solid State And Materials Science**, [S.L.], v. 7, n. 2, p. 135-141, abr. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1359-0286\(03\)00049-4](http://dx.doi.org/10.1016/s1359-0286(03)00049-4).
35. GALLEANI, Gustavo *et al.* Rare-earth doped fluoride phosphate glasses: structural foundations of their luminescence properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 19, n. 32, p. 21612-21624, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7cp03927a>.
36. LIPATOVA, Zh. O. *et al.* The influence of sodium nanoparticles formation on luminescent properties of fluorophosphate glasses containing molecular clusters and quantum dots of lead selenide. **Optics And Spectroscopy**, [S.L.], v. 121, n. 2, p. 200-209, ago. 2016. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s0030400x16080142>.
37. FARES, H. *et al.* Highly luminescent silver nanocluster-doped fluorophosphate glasses for microfabrication of 3D waveguides. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 7, n. 88, p. 55935-55944, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7ra11792b>.
38. KLIMOV, Victor I; THOMPSON, Brian J (ed.). **Nanocrystal Quantum Dots**. 2. ed. New York: Crc Press, 2010.
39. BRAZIS, Paul W. **Quantum Dots and their potential impact on lighting and display applications**. [s. l.], Underwriters Laboratories, 2017.
40. VON BORCZYSKOWSKI, Christian; ZENKEVICH, Eduard. Size Matters: Optical Properties of Nanoparticles. In: VON BORCZYSKOWSKI, Christian; ZENKEVICH, Eduard. **Tuning Semiconducting and Metallic Quantum Dots**. New York: Jenny Stanford Publishing, 2017. Cap. 1. p. 1 -32
41. KING, Calvin R. *et al.* **Density of States: 2D, 1D, and 0D**: lecture of introduction to microelectronics theory. Georgia: Georgia Institute Of Technology, 2005. 23 slides, color. Disponível em: https://alan.ece.gatech.edu/ECE6451/Lectures/StudentLectures/King_Notes_Density_of_States_2D1D0D.pdf Acesso em: 04 dez. 2022.

42. MANASREH, Omar. Density of States in Semiconductor Materials. In: MANASREH, Omar. **Introduction to Nanomaterials and Devices**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2012. Cap. 3. p. 135-170.
43. HUXTER, Vanessa M.; HE, Jun; SCHOLES, Gregory D.. Nanoscale Excitons and Semiconductor Quantum Dots. In: SATTLER, Klaus D.. **Handbook of Nanophysics: Nanoelectronics and Nanophotonics**. Boca Raton Fl: Crc Press, 2011. Cap. 23. p. 23.1-24.8.
44. MAO, Jun *et al.* Size effect in thermoelectric materials. **Npj Quantum Materials**, [S.L.], v. 1, n. 1, dez. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/npjquantmats.2016.28>.
45. KOCH, S. W.; KIRA, M.; KHITROVA, G.; GIBBS, H. M.. Semiconductor excitons in new light. **Nature Materials**, [S.L.], v. 5, n. 7, p. 523-531, 1 jul. 2006. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1658>.
46. RABOUW, Freddy T. *et al.* Excited-State Dynamics in Colloidal Semiconductor Nanocrystals. **Topics In Current Chemistry**, [S.L.], v. 374, n. 5, 9 ago. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s41061-016-0060-0>.
47. KUMAR, D. Sumanth; KUMAR, B. Jai; MAHESH, H.M.. Quantum Nanostructures (QDs): An Overview. In: BHAGYARAJ, Sneha Mohan *et al* (ed.). **Synthesis of Inorganic Nanomaterials**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2018. Cap. 3.
48. BAWENDI, M. G.. Synthesis and Spectroscopy of II-VI Quantum Dots: An Overview. In: BURSTEIN, E.; WEISBUCH, C. (ed.). **Confined Electrons and Photons**. Boston: Springer, 1995. p. 339-356.
49. KOLOBKOVA, E. *et al.* Fluorine Phosphate Glasses Doped with Cadmium Sulfide and Selenide Quantum Dots with High Quantum Efficiency at Room-temperature. In: PROCEEDINGS OF THE 5TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHOTONICS, OPTICS AND LASER TECHNOLOGY - PHOTOPTICS 2017, 5, 2017, Porto. **PHOTOPTICS 2017**. [S.L.]: Scitepress, 2017. p. 328-333.
50. KYHM, K. *et al.* Gain dynamics and excitonic transition in CdSe colloidal quantum dots. **Optical Materials**, [S.L.], v. 30, n. 1, p. 158-160, set. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2006.11.036>.
51. CREDI, Alberto (ed.). **Photoactive Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots**: fundamentals and applications. Cham: Springer, 2017.
52. LI, Run-Ze; DONG, XI-Ying; LI, Zhi-Qing; WANG, Zi-Wu. Correction of the exciton Bohr radius in monolayer transition metal dichalcogenides. **Solid State Communications**, [S.L.], v. 275, p. 53-57, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2018.03.012>.
53. MPHACHELE, Lebogang L. R. *et al.* CdS Quantum Dots as Photocatalyst for Methylene Blue and Methyl Red Degradation and its Electrochemical Properties. **International Journal Of Electrochemical Science**, [S.L.], p. 1206-1217, fev. 2020. ESG. <http://dx.doi.org/10.20964/2020.02.11>.
54. YI, Kui-Yu *et al.* Electrochemiluminescence of CdTe Quantum Dots and Sensitive Detection of Hemoglobin. **International Journal Of Electrochemical Science**, [S.L.], p. 3472-3482, abr. 2017. ESG. <http://dx.doi.org/10.20964/2017.04.100>.

55. YANG, XI-Kai *et al.* CdSe quantum dot organic solar cells with improved photovoltaic performance. **Journal Of Physics D: Applied Physics**, [S.L.], v. 54, n. 11, p. 115504, 13 jan. 2021. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/abcf5>.
56. SRINIVASAN, Vijayalakshmi *et al.* Surface Engineering of CdS Quantum Dots for Photocatalytic Applications under Direct Sunlight. **Chemistry Select**, [S.L.], v. 3, n. 29, p. 8491-8500, 2 ago. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/slct.201800830>.
57. PANMAND, Rajendra P. *et al.* Characterisation of spectroscopic and magneto-optical faraday rotation in Mn²⁺- doped CdS quantum dots in a silicate glass. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 817, p. 152696, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152696>.
58. LI, Wenke *et al.* Optical properties and charge carrier dynamics of CdTe quantum dots in silicate glasses. **Journal Of Applied Physics**, [S.L.], v. 121, n. 18, p. 183104, 14 maio 2017. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4983299>.
59. LI, Wenke *et al.* Optical properties and charge carrier dynamics of CdTe quantum dots in silicate glasses. **Journal Of Applied Physics**, [S.L.], v. 121, n. 18, p. 183104, 14 maio 2017. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4983299>.
60. JANBANDHU, S.y. *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic degradation efficiency of CdS quantum dots embedded in sodium borosilicate glasses. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 449, p. 221-227, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.065>.
61. DEMCHENKO, P.S *et al.* Optical properties of phosphate glass with CdSe quantum dots in terahertz frequency range. **Journal Of Physics: Conference Series**, [S.L.], v. 1062, p. 012021, jul. 2018. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1062/1/012021>.
62. MUNISHWAR, S.R. *et al.* Growth of CdSSe quantum dots in borosilicate glass by controlled heat treatment for band gap engineering. **Optical Materials**, [S.L.], v. 86, p. 424-432, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2018.10.040>.
63. KOLOBKHOVA, E. V.. Specific features of the growth of CdSe nanocrystals in fluorophosphate glasses. **Glass Physics And Chemistry**, [S.L.], v. 32, n. 4, p. 404-411, jul. 2006. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s1087659606040031>.
64. VARSCHAVSKY, A.; SEXTÁK, J.. Applications of Differential Scanning Calorimetry for the Study of Transformation Processes in Quenched Alloys. In: RINCON, J. Ma.; ROMERO, M. (ed.). **Techniques of Glasses and Ceramics**. New York: Springer, 1999. Cap. 5. p. 85-110.
65. COLOMBAN, Philippe. The Use of Metal Nanoparticles to Produce Yellow, Red and Iridescent Colour, from Bronze Age to Present Times in Lustre Pottery and Glass: solid state chemistry, spectroscopy and nanostructure. **Journal Of Nano Research**, [S.L.], v. 8, p. 109-132, set. 2009. Trans Tech Publications, Ltd.. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/jnanor.8.109>.
66. ANDREEV, M. N.; DROZDOV, A. A.; BELOUSOV, Yu. A.; KARANDASHEV, V. K.; KHVOSTIKOV, V. A.. The Influence of the Chemical Composition on the Color of Lead-Silicate Glass Caused by Gold Nanoparticles. **Moscow University Chemistry Bulletin**, [S.L.], v. 73, n. 6, p. 285-292, nov. 2018. Allerton Press. <http://dx.doi.org/10.3103/s0027131418060020>.
67. YU, Renwen; MAZUMDER, Prantik; BORRELLI, Nick F.; CARRILERO, Albert; GHOSH, Dhriti S.; MANIYARA, Rinu A.; BAKER, David; ABAJO, F. Javier García de; PRUNERI, Valerio. Structural Coloring of Glass Using Dewetted Nanoparticles and Ultrathin Films of

- Metals. **Acs Photonics**, [S.L.], v. 3, n. 7, p. 1194-1201, 4 maio 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acspophotonics.6b00090>.
68. MÖNCKE, D. et al. NaPO₃-AlF₃ glasses: fluorine evaporation during melting and the resulting variations in structure and properties. **J. Chem. Technol. Metall.** 53, p. 1047–1060, 2018. https://dl.uctm.edu/journal/node/j2018-6/4_17-206_p_1047-1060.pdf
69. VELLI, L.L.; VARSAMIS, C.P.E.; KAMITSOS, E.I.; MÖNCKE, D; EHRT, D. Structural investigation of metaphosphate glasses, **Phys. Chem. Glasses**, 46, p. 178–181, abr 2005. Society of Glass Technology
70. LAI, Y.M. et al. Raman and FTIR spectra of iron phosphate glasses containing cerium. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 992, n. 1-3, p. 84-88, abr. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.02.049>.
71. YADAV, Avadhesh Kumar et al. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 5, n. 83, p. 67583-67609, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra13043c>.
72. PRABHU, Rajeev R.; KHADAR, M. Abdul. Study of optical phonon modes of CdS nanoparticles using Raman spectroscopy. **Bulletin Of Materials Science**, [S.L.], v. 31, n. 3, p. 511-515, jun. 2008. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12034-008-0080-7>.
73. ELISA, M.; IORDANESCU, C. R.; VASILIU, I. C.; FERARU, I. D.; EPURESCU, G.; FILIPESCU, M.; PLAPCIANU, C.; BARTHA, C.; TRUSCA, R.; PERETZ, S.. Synthesis and characterization of PLD glass phosphate films doped with CdS. **Journal Of Materials Science**, [S.L.], v. 52, n. 5, p. 2895-2901, 17 nov. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-016-0583-3>.
74. CUI, S. et al. Novel oxyfluorophosphate glasses and glass-ceramics. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 445-446, p. 40-44, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.05.005>.
75. KHANNA, P.K.; SINGH, Narendra. Light emitting CdS quantum dots in PMMA: synthesis and optical studies. **Journal Of Luminescence**, [S.L.], v. 127, n. 2, p. 474-482, dez. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.02.037>.
76. POPOV, Ivan D. et al. Tuning of optical properties of CdS nanoparticles synthesized in a glass matrix. **Journal Of Nanoparticle Research**, [S.L.], v. 20, n. 3, mar. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-018-4171-0>.
77. VEAMATAHAU, Aisea et al. Origin of surface trap states in CdS quantum dots: relationship between size dependent photoluminescence and sulfur vacancy trap states. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 17, n. 4, p. 2850-2858, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4cp04761c>.
78. WANG, Qinwen; TANG, Aimin; LIU, Yuan; FANG, Zhiqiang; FU, Shiyu. A Tunable Photoluminescent Composite of Cellulose Nanofibrils and CdS Quantum Dots. **Nanomaterials**, [S.L.], v. 6, n. 9, p. 164, 7 set. 2016. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/nano6090164>.
79. CHEN, Ou et al. Compact high-quality CdSe–CdS core–shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking. **Nature Materials**, [S.L.], v. 12, n. 5, p.445-451, 3 fev. 2013. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3539>.
80. SANTOS, Giulia Alves dos; CAPELO, Renato Grigolon; LIU, Chao; MANZANI, Danilo. In-situ synthesis of luminescent CdS quantum dots embedded in phosphate glass. **Journal Of Non-**

- Crystalline Solids**, [S.L.], v. 587, p. 121599, jul. 2022. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121599>.
81. NIDEEP, T.K. *et al.* An investigation on the photovoltaic performance of quantum dot solar cells sensitized by CdTe, CdSe and CdS having comparable size. **Superlattices And Microstructures**, [S.L.], v. 141, p. 106477, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106477>.
 82. KIM, Jae Ik *et al.* Photoluminescence enhancement in CdS quantum dots by thermal annealing. **Nanoscale Research Letters**, [S.L.], v. 7, n. 1, 29 ago. 2012. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1186/1556-276x-7-482>.
 83. LEYVA-PORRAS, César *et al.* Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) in Food and Drug Industries. **Polymers**, [S.L.], v. 12, n. 1, p. 5, 18 dez. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym12010005>.

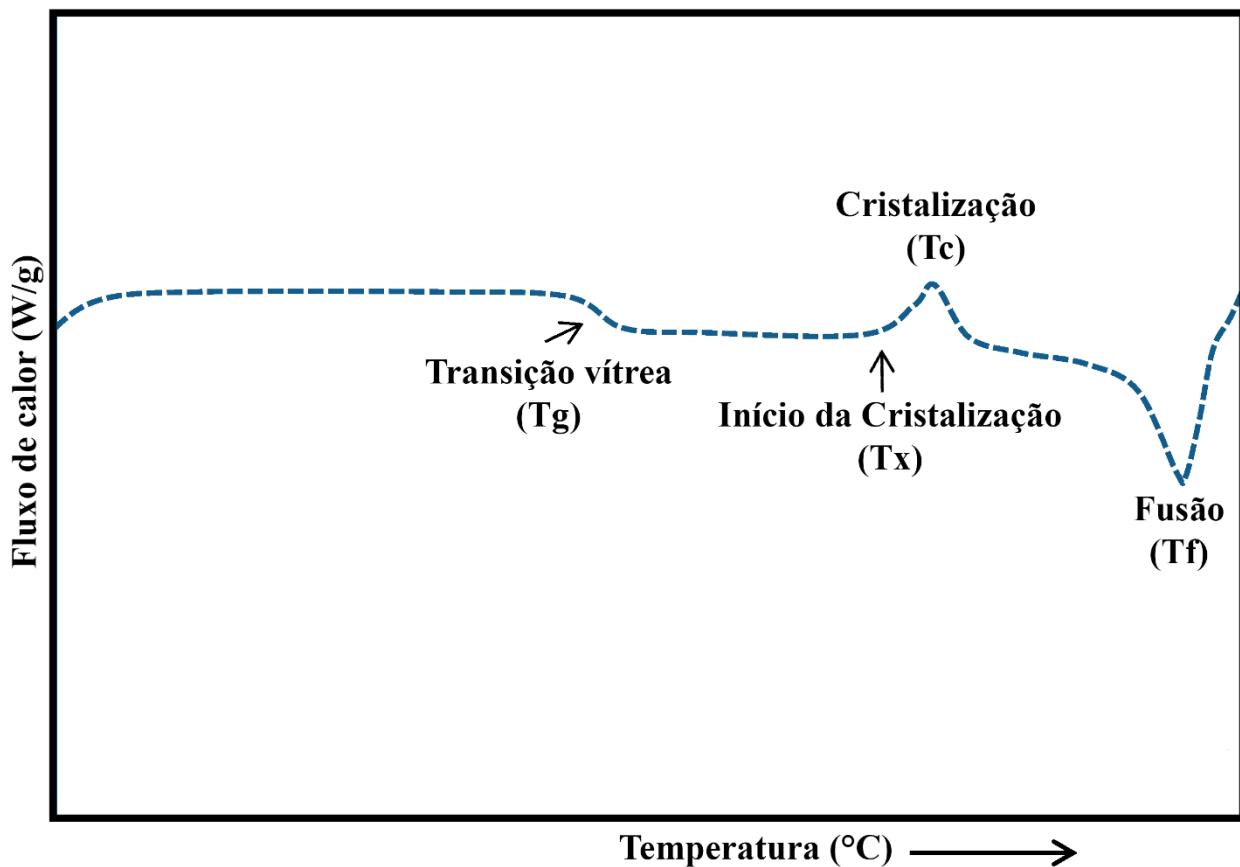
ANEXO A – CURVA DSC IDEAL PARA MATERIAIS VÍTREOS

Figura 30. Termograma ideal obtido por DSC para amostras vítreas. Na curva são apontadas as quatro temperaturas características: temperatura de transição vítreia (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x), temperatura de pico de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_f). Fonte: adaptado de LEYVA-PORRAS, 2019.⁸³

Estudos em vidros fluorofosfatos contendo CdS para crescimento de quantum dots classe II-VI: síntese e caracterização

de Vinicius Leonardo Souza

Data de envio: 19-dez-2022 03:37PM (UTC-0200)

Identificação do Envio: 1971934316

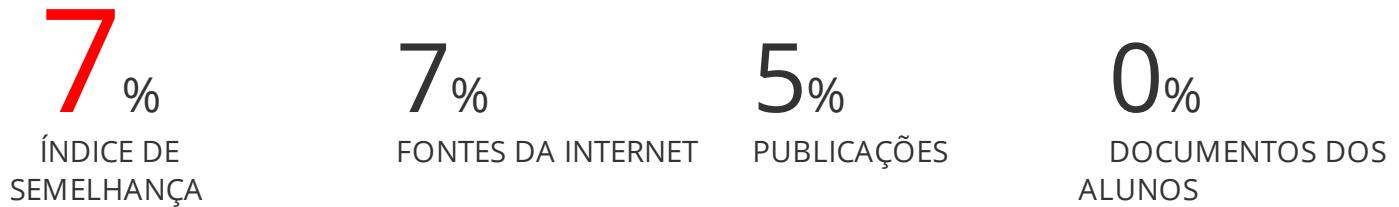
Nome do arquivo: Monografia_Vinicius_Leonardo_Souza_final.pdf (2.12M)

Contagem de palavras: 16001

Contagem de caracteres: 88598

Estudos em vidros fluorofosfatos contendo CdS para crescimento de quantum dots classe II-VI: síntese e caracterização

RELATÓRIO DE ORIGINALIDADE



FONTES PRIMÁRIAS

- | | | |
|-------------------|-----------------------------------|------|
| 1 | btdt.unifal-mg.edu.br:8080 | 1 % |
| Fonte da Internet | | |
| 2 | repositorio.usp.br | 1 % |
| Fonte da Internet | | |
| 3 | teses.usp.br | 1 % |
| Fonte da Internet | | |
| 4 | hdl.handle.net | <1 % |
| Fonte da Internet | | |
| 5 | www.teses.usp.br | <1 % |
| Fonte da Internet | | |
| 6 | repositorio.utfpr.edu.br | <1 % |
| Fonte da Internet | | |
| 7 | repositorio.ufrn.br | <1 % |
| Fonte da Internet | | |
| 8 | www.repositorio.ufal.br | <1 % |
| Fonte da Internet | | |

9

repositorio.ufscar.br

Fonte da Internet

<1 %

10

Francine Franzotti da Silva Salvador.

"Desenvolvimento de nanomateriais

luminescentes de óxido de estanho e óxido misto de estanho/titânio dopados com íons terras raras para aplicações biológicas",

Universidade de São Paulo, Agencia USP de Gestao da Informacao Academica (AGUIA),

2019

Publicação

<1 %

11

tede.unioeste.br

Fonte da Internet

<1 %

12

Andressa dos Santos Corrêa.

"Desenvolvimento de heterojunções >i/i<-
BiVO>sub<4>/subi

<1 %

/i<-FeMO>sub/sub<(M = Ni, Co e Mn) por
pulverização catódica: elucidação da
estrutura eletrônica e alinhamento interfacial
de bandas na fotoeletrólise da água",
Universidade de São Paulo, Agencia USP de
Gestao da Informacao Academica (AGUIA),
2022

Publicação

13

idoc.pub

Fonte da Internet

<1 %

- 14 repositorio.ufc.br **<1 %**
Fonte da Internet
-
- 15 Faria, Elaine Alves de(Prado, Alexandre Gustavo Soares do and Suarez, Paulo Anselmo Ziani). "Sólidos ácidos e básicos de Lewis aplicados em reações de transesterificação de óleo de soja", RIUnB, 2010.
Publicação **<1 %**
-
- 16 Fábio José Caixeta. "Materiais nanoestruturados à base de SiO₂, GeO₂, Nb₂O₅ e Ta₂O₅ dopados com terras raras para aplicações em fotônica como amplificadores ópticos, conversores de energia e nanotermometria", Universidade de São Paulo, Agencia USP de Gestao da Informacao Academica (AGUIA), 2022
Publicação **<1 %**
-
- 17 bv.fapesp.br **<1 %**
Fonte da Internet
-
- 18 docplayer.com.br **<1 %**
Fonte da Internet
-
- 19 Renato Grigolon Capelo. "Síntese in-situ de nanocristais de calcogenetos (Te_xCdS) em vidros teluritos e **<1 %**

fosfatos para aplicações em fotônica",
Universidade de Sao Paulo, Agencia USP de
Gestao da Informacao Academica (AGUIA),
2020

Publicação

20

repositorio.unb.br

Fonte da Internet

<1 %

21

Joyce Laura da Silva Gonçalves.
"Caracterização físico-química e fotodinâmica
de fotossensibilizadores: efeito da
modificação química para aumentar a
solubilidade em meio aquoso", Universidade
de Sao Paulo, Agencia USP de Gestao da
Informacao Academica (AGUIA), 2015

Publicação

<1 %

22

www.maisinterior.com.br

Fonte da Internet

<1 %

23

repositorio.ufpe.br

Fonte da Internet

<1 %

24

Suysia Ramos D'Almeida. "Desenvolvimento
de eletrodos compósitos modificados com
GO/PVI/PdNPs para determinação de >i

<1 %

/i<-nitrofenol em efluentes têxteis sintéticos",
Universidade de Sao Paulo Sistema Integrado
de Bibliotecas - SIBiUSP, 2019

Publicação

25	nonsistema.blogspot.com	<1 %
Fonte da Internet		
26	ole.uff.br	<1 %
Fonte da Internet		
27	repositorio.ufla.br	<1 %
Fonte da Internet		
28	repository.sspu.sumy.ua	<1 %
Fonte da Internet		
29	www.audiobok.com	<1 %
Fonte da Internet		
30	www.intechopen.com	<1 %
Fonte da Internet		
31	www.reteitalianalca.it	<1 %
Fonte da Internet		