UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Química de São Carlos

RENATO GRIGOLON CAPELO

**SÍNTESE IN-SITU DE NANOCRISTAIS DE CALCOGENETOS (Te^0 ,
 CdS) EM VIDROS TELURITOS E FOSFATOS PARA APLICAÇÕES
EM FOTÔNICA**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Química de São Carlos

RENATO GRIGOLON CAPELO

**SÍNTESE IN-SITU DE NANOCRISTAIS DE CALCOGENETOS (Te^0 ,
 CdS) EM VIDROS TELURITOS E FOSFATOS PARA APLICAÇÕES
EM FOTÔNICA**

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica (75135).

Orientador: Prof. Dr. Danilo Manzani

São Carlos
2020

Dedico este trabalho aos meus pais, Mauro e Cida, por todo carinho e educação recebidos em todos esses anos.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Danilo Manzani, pela amizade, confiança e por todo o conhecimento transmitido a mim nesses dois anos de trabalho.

Aos meus colegas do LaMIV, por toda ajuda e companheirismo demonstrados dia após dia, dentro e fora do laboratório.

Ao Instituto de Química de São Carlos e todos os seus docentes, técnicos e demais funcionários, por proporcionarem a mim uma formação acadêmica singular e por trabalharem pela construção de um país e um mundo melhor através da ciência.

À Dra. Juliana Mara de Almeida, pela colaboração na microfabricação de guias de ondas com laser femtosegundo, fundamental para a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Valmor Roberto Mastelaro, pela colaboração no trabalho com as medidas de XPS.

Ao Dr. Marcelo Luiz Calegaro, pela grande ajuda nas medidas de DRX e microscopia óptica.

Ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara, pela enorme contribuição com as medidas de DSC e espectroscopia Raman, fundamentais para o desenvolvimento deste projeto.

Aos meus pais, Mauro e Cida, e ao meu irmão, Rafael, por todo o apoio e carinho em todos esses anos.

À minha namorada, Alessandra, pelo apoio em todas as horas e o carinho incondicional.

À Atlético CAASO e ao Futsal feminino, pela experiência única que me proporcionaram e as amizades construídas.

Ao Futebol CAASO, pelos bons momentos vividos, dentro e fora do campo, e por ter me apresentado alguns dos meus grandes amigos. Em especial, Furlan, Teteu, Mino, Breno, Renzo, Cassiano, Yakuza, Beraba, Meia, Goiaba e outros tantos. Muito obrigado por tudo!

À República 29, por ter me acolhido tão bem e ter me ensinado tanto e, em especial, aos meus grandes amigos, Jaca e VN, por toda a amizade e companheirismo.

Ao CNPq e à FAPESP (processo nº 2018/16407-6) pelo suporte financeiro e por continuarem fomentando e acreditando no desenvolvimento da Ciência no Brasil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) espectros de absorção e b) fotoluminescência de amostras de vidro óxido ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) contendo quantum dots de PbS e submetidas à diferentes tempos de tratamento térmico à 500 °C	13
Figura 2 - Estruturas esquemáticas da (a) bipirâmide trigonal TeO_4 , do (b) poliedro TeO_{3+1} e da (c) pirâmide trigonal TeO_3	16
Figura 3 - Representação da estrutura de bandas do cristal PbSe com a variação das dimensões dos QDs até um monólito semiconductor macroscópico	21
Figura 4 - Dependência entre tamanho dos QDs e <i>band gap</i>	21
Figura 5 - Sítios tetraédricos em vidros fosfatos	22
Figura 6 - (a) Espectros de luminescência de vidro fosfato dopados com QDs de PbS e excitados a 250 nm - <i>inset</i> : amostra luminescente (b) Espectro de emissão de vidro borossilicato dopado com QDs de PbSe e excitado a 600 nm – <i>inset</i> : imagem MET dos QDs	23
Figura 7 - Imagens dos vidros TZN e TGKB sintetizados	30
Figura 8 - Arranjo experimental utilizado na técnica de microfabricação em vidros utilizando laser em femtosegundo.	33
Figura 9 - Análises de DSC das amostras TGKB-a, TGKB-b, TGKB-c e TGKB-d dopadas com ZnS/PbO e TZN sem a presença de dopantes.	37
Figura 10 - Análises de Absorção de radiação UV/visível das matrizes vítreas TZN e TGKB.	38
Figura 11 - Espectroscopia Raman das amostras (I) TZN (matriz vítrea sem dopantes); (II) TZN dopada com 2% de PbO; (III) TZN dopada com 1% de PbO e 2% de ZnS; (IV) TZN dopada com 2% de PbS e dos padrões de Te^0 e TeO_2 .	40
Figura 12 - Representação dos modos vibracionais do Te^0 em sua estrutura cristalina.	41
Figura 13 - Espetros Raman obtidos das amostras (III) TZN dopada com PbO/ZnS e (IV) TZN dopada com PbS em comparação com um padrão de telúrio elementar.	43
Figura 14 - Imagens obtidas por MET da amostra TZN dopada com 2% de PbS. As escalas utilizadas são de 200 nm, 100 nm, 50 nm e 20 nm.	44
Figura 15 - Imagens do SAED obtida da amostra TZN dopada com 2% de PbS.	46
Figura 16 - Comparação do padrão de difração obtido no SAED da amostra TZN dopada com 2% de PbS e do padrão de difração de raios X de Te^0 .	46
Figura 17 - Análises de XPS de: a) Telúrio elementar b) TeO_2 ; c) TZN dopada com 2% de PbS; d) TZN dopada com 1% de PbO e 1% de ZnS.	48
Figura 18 - a) Fotografia das amostras TZN contendo PbS irradiada com laser 800 nm operando no regime de femtosegundo; b) microscopia óptica da amostra numa escala de 500 μm ; c) e microscopia óptica da amostra numa escala de 50 μm .	50
Figura 19 - Imagens obtidas em Microscópio Óptico da amostra TZN após a microfabricação com Laser operando no regime de femtosegundo.	52

Figura 20 - Espectros de absorção no UV-visível para amostras TZN dopadas com PbS antes e depois da irradiação de laser.	53
Figura 21 - Espectros Raman obtidos de diferentes amostras em comparação com um padrão de telúrio elementar.	54
Figura 22 - Difratoograma de raios X padrão e experimental de CdS sintetizado por reação de precipitação de acordo com a equação I.	55
Figura 23 - Curva SDT-DTA da matriz PZN sem dopagem.	56
Figura 24 - Fotografia da emissão da amostra PZN1 quando irradiada com laser em 400 nm a 500 mW.	57
Figura 25 - Espectros de fotoluminescência das amostras PZN contendo 1,5 e 3 mol% de CdS: emissão (a) e (b), e excitação (c) e (d), respectivamente.	58
Figura 26 - Diagrama CIE (1931) de cromaticidade dos vidros contendo 1,5% (esquerda) e 3% (direita) de CdS na matriz $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-ZnO-NaF}$ excitados de 200 a 400 nm.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição dos vidros teluritos sintetizados nas composições TGKB e TZN.	26
Tabela 2 - Composição dos vidros oxifluoretos (PZN) contendo CdS.	28
Tabela 3 - Amostras e parâmetros dos tratamentos térmicos realizados nas amostras de teluritos contendo diferentes dopantes.	29
Tabela 4 - Parâmetros do laser pulsado incididos nos vidros TZN.	34
Tabela 5 - Resumo dos testes de gravação no volume das amostras TZN dopadas com PbS.	34
Tabela 6 – Valores de T_g determinados para as matrizes TZN e TGKB.	36
Tabela 7 - Frequências e elementos de simetria dos modos vibracionais da estrutura cristalina do Te^0 .	42
Tabela 8 - Valores de energia de ligação obtidos nas análises de XPS.	48

RESUMO

O trabalho apresenta o estudo da redução do Te^{4+} para Te^0 em vidros teluritos dopados com PbS e PbO/ZnS e busca induzir, de maneira controlada, este processo redox através da técnica de microfabricação fazendo uso de laser pulsado em escala de femtosegundos, com o objetivo final de produzir um guia de onda planar. O estudo do fenômeno da redução de telúrio na matriz vítrea torna-se muito importante e promissor, uma vez que a redução controlada de telúrio pode gerar alterações no índice de refração (guias de onda) e/ou escurecimento da amostra (armazenamento de dados e materiais fotossensíveis). As amostras de vidros teluritos foram sintetizadas variando a composição da matriz e a concentração de dopantes e suas propriedades térmicas e estruturais foram determinadas através de análises por diversas técnicas de caracterização, como a calorimetria exploratória diferencial (DSC), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de espalhamento Raman, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), difração eletrônica de área selecionada (SAED) e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). Os vidros teluritos dopados com sulfetos apresentaram, na maioria das amostras, coloração marrom ou preta (efeito *darkening*). Após análises por espectroscopia Raman e SAED, constatou-se a presença de Te^0 nas amostras, indicando que os íons S^{2-} provocam a redução do Te^{4+} da matriz vítrea, causando o efeito *darkening*. A técnica de microfabricação com laser de femtosegundos foi utilizada em amostras transparentes a fim de realizar a redução localizada do Te^{4+} no volume do vidro. O estudo teve também como objetivo a formação de *quantum dots* (QDs) de CdS em vidros oxifluoretos à base de fosfatos e suas respectivas propriedades fotoluminescentes. Espectros de absorção, emissão e excitação foram obtidos, e os resultados indicam a formação de QDs na matriz. No entanto, não foi possível, com os métodos empregados neste trabalho, controlar a formação e o crescimento dos QDs de CdS.

Palavras-chave: fotônica; vidros teluritos; microfabricação; guias de ondas planares.

ABSTRACT

The work presents the study of the reduction of Te^{4+} to Te^0 in tellurite glasses doped with PbS and PbO/ZnS and seeks to induce, in a controlled manner, this redox process through the microfabrication technique using a pulsed laser on a femtosecond scale, with the goal of produce a planar waveguide. The study of tellurium reduction in the vitreous matrix becomes very important and promising, since the controlled reduction of tellurium can generate changes in the refractive index (waveguides) and/or darkening of the sample (data storage and photosensitive materials). The tellurite glass samples were synthesized by varying the matrix composition and the dopants concentration and their thermal and structural properties were determined through various characterization techniques, such as differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), Raman scattering spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), selected area electronic diffraction (SAED) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The tellurite glasses doped with sulfides showed, in most samples, brown or black color (darkening effect). After analysis by Raman spectroscopy and SAED, the presence of Te^0 in the samples was found, indicating that the S^{2-} ions cause the Te^{4+} reduction in the vitreous matrix, causing the darkening effect. The femtosecond laser microfabrication technique was used in transparent samples to achieve a localized reduction of Te^{4+} in the volume of the glass. The work also investigates the formation of quantum dots (QDs) of CdS in phosphate-based oxyfluoride glasses and their respective photoluminescent properties. Absorption, emission, and excitation spectra were obtained, and the results indicate the formation of QDs in the matrix. However, it was not possible, with the methods employed in this work, to control the formation and growth of CdS QDs.

Keywords: photonics; tellurite glasses, microfabrication; waveguides.

SUMÁRIO

1. Introdução	11
1.1 <i>Materiais Fotônicos</i>	13
1.2 <i>Microfabricação em vidros com laser fs</i>	19
1.3 <i>Quantum dots em vidros</i>	20
2. Objetivos e Justificativa	25
3. Materiais e Métodos	26
3.1 <i>Síntese das Matrizes Vítreas</i>	26
3.1.1 <i>Vidros teluritos</i>	26
3.1.2 <i>Vidros oxifluoretos</i>	28
3.2 <i>Método de tratamento térmico controlado para estudo de nanocristalizações em vidros</i>	28
3.3 <i>Técnicas de caracterização</i>	30
3.4 <i>Microfabricação com laser-fs em vidros óxidos</i>	32
4. Resultados e Discussão	36
<i>Parte 1: Estudo da redução do Te^{4+} durante o processo de fusão-resfriamento e fabricação de um guia de onda planar por microfabricação a laser</i>	36
4.1 <i>Vidros teluritos contendo Te^0</i>	36
4.2 <i>Microfabricação com laser-fs em vidros teluritos: estudos para a produção de um guia de onda planar</i>	49
<i>Parte 2: Síntese de vidros oxifluoretos a base de fosfatos contendo quantum dots de CdS</i>	55
4.3 <i>Vidros fosfatos contendo quantum dots de CdS</i>	55
5. Conclusões	61
6. Perspectivas Futuras	63
Referências Bibliográficas	64
Anexos	72

1. Introdução

Materiais vítreos são amplamente utilizados em nosso cotidiano. Descoberto de forma natural há mais de 7 mil anos, a mistura inicial composta basicamente de areia e nitrato de sódio fundidos, sofreu (e continua sofrendo) diversas modificações em sua composição e teve sua técnica de produção dominada pelo homem.¹ Seja em utensílios domésticos, embalagens, construção civil, automóveis, entre outros, os vidros são parte essencial da vida humana e são praticamente insubstituíveis em diversas situações.

Porém o que pode haver de inédito em um material tão antigo e tão popular? Para responder esta pergunta é preciso enxergar além dos vidros puramente “comerciais” e entender o vidro como um componente fundamental para aplicações tecnológicas. Para citar alguns exemplos, podemos mencionar as lentes ópticas presentes em lasers e equipamentos de análise espectroscópicas, células fotovoltaicas para geração de energia limpa, fibras ópticas, atualmente essenciais para a comunicação e transferência de dados, amplificadores ópticos etc.

Assim, a pesquisa para o desenvolvimento de materiais vítreos com propriedades específicas para diferentes aplicações vem crescendo a cada ano.² Novas composições têm sido desenvolvidas para aplicações em sistema ópticos através da incorporação de dopantes com atividades óticas, como íons terras raras, metais de transição e semicondutores, bem como a obtenção de nanopartículas para aplicações fotônicas, como nanopartículas de prata,³ ouro,⁴ *quantum dots* etc.⁵

Entre os vidros óxidos para aplicações ópticas, os vidros teluritos (à base de TeO_2) têm atraído muita atenção devido as suas baixas temperaturas características ($T_g \sim 250$ a 350 °C, dependendo da composição), alta estabilidade térmica frente a cristalização (> 130 °C, dependendo da composição), boa estabilidade química (não higroscópico), larga janela de transparência do UV ao infravermelho (300 a $5 \mu\text{m}$), altos índices de refração (~ 2) linear e não linear e boa solubilidade de íons terras raras.^{6,7} Além dos teluritos, vidros fosfatos são promissores para aplicações fotônicas devido suas altas estabilidades térmicas frente ao processo de devitrificação, boa

solubilidade de íons terras raras e metais de transição, altos índices de refração ($\sim 1,8$) e precursores de menor custo.⁸

No presente trabalho, o objeto inicial idealizava a síntese e caracterização de *quantum dots* de PbS em vidros teluritos de composições $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ e $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ dopados com PbS e co-dopados com PbO/ZnS, que seriam submetidos a tratamentos térmicos controlados acima de suas T_g . Considerando este caráter inovador e desafiador do projeto, alguns efeitos não previstos anteriormente começaram a ocorrer durante o preparo das amostras.

Conforme relatado em alguns trabalhos da literatura, *quantum dots* de PbS foram obtidos satisfatoriamente em vidros óxidos (não em teluritos), os quais são obtidos transparentes no visível (sem tratamentos térmicos) e, ao serem submetidos a tratamentos térmicos controlados, o crescimento dos *quantum dots* é induzido e produz amostras amarronzadas e cada vez mais escuras em função do tempo ou temperatura de tratamento térmico, como ilustra a Figura 1.^{9,10} No entanto, para os vidros teluritos esta metodologia não foi satisfatória. Os parâmetros de síntese como, temperaturas de fusão, taxas de resfriamento, cadinhos (Au, Pt/Au e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), precursores dos *quantum dots* (ZnS, PbS, PbO) e tempos de fusão, foram alterados exaustivamente na busca de parar aquilo que consideramos, aparentemente, como nucleação incontrolada de nanopartículas de PbS na matriz. Tais resultados, brevemente apresentados nesta dissertação, forçaram a mudança do objetivo do trabalho para o estudo e entendimento do efeito de *darkening* (escurecimento) das amostras de teluritos, contendo precursores de sulfetos, durante o processo de síntese dos vidros.

Figura 1 - a) espectros de absorção e b) fotoluminescência de amostras de vidro óxido ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) contendo *quantum dots* de PbS e submetidas à diferentes tempos de tratamento térmico à 500 °C.

Fonte: SILVA, R. S. et al. Synthesis and characterization of PbS quantum dots embedded in oxide glass. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 2A, p. 394-396, 2006.

1.1. Materiais Fotônicos

A área do conhecimento que estuda a interação da luz com a matéria é conhecida como fotônica e o desenvolvimento de dispositivos e materiais como lasers, fibras ópticas, guias de ondas planares, biossensores e células fotovoltaicas está diretamente relacionado com esta área da ciência.^{11,12} A pesquisa para desenvolver novos materiais fotônicos, pode gerar contribuições significativas em diversas áreas como geração de energia, ambiental, saúde, e, ainda, solucionar problemas contemporâneos como a busca por fontes alternativas de energia, aumento de

eficiência na produção industrial sem ou com baixo impacto ambiental, eficiência e rapidez nas telecomunicações, etc.¹³ Dentre os materiais utilizados nesses dispositivos ópticos, os vidros e vitrocerâmicas se destacam em diferentes formas, como lentes, fibras, guias planares, filmes finos etc.¹⁴

Os vidros podem assumir uma infinidade de composições e, conseqüentemente, uma ampla variação de características físicas e químicas e suas aplicações estão estreitamente ligadas as suas propriedades estruturais, térmicas e ópticas, que, por sua vez, são conseqüências diretas de suas composições químicas. A região de energia do espectro eletromagnético no qual as diferentes famílias de vidros são transparentes, ou seja, que podem ser aplicados em óptica, por exemplo, são delimitadas pelas transições eletrônicas na região do UV-Visível e pelas absorções vibracionais multifônons que ocorrem no infravermelho.¹⁵ Dentre as principais aplicações dos vidros podemos citar o uso destes materiais em amplificadores ópticos, fibras fotônicas, guias de ondas e lasers.¹⁶⁻¹⁹ Tais aplicações possuem enorme relevância para o desenvolvimento tecnológico, uma vez que estão diretamente ligadas às telecomunicações, permitindo a transmissão de sinais a taxas cada vez mais elevadas e com baixa dissipação de energia.²⁰

Atualmente, amplificadores ópticos e guias de ondas utilizados na indústria de telecomunicação são construídos, majoritariamente, por vidros silicatos devido ao domínio do método de fabricação com alta pureza e grande estabilidade química. Entretanto, os vidros silicatos apresentam alta energia de fônon, além de possuir baixa solubilidade para os íons de terras raras.²¹ Vidros dopados com íons terras raras são considerados opticamente ativos, uma vez que esses íons, em geral, apresentam luminescência e são fundamentais na amplificação de sinais ópticos transmitidos, bem como para aplicações como materiais emissores de luz e conversores de energia. Basicamente, o processo de luminescência comum (*downshifting*) ocorre quando um íon no estado fundamental, absorve energia e passa à um estado excitado (A^*). Ao retornar para o estado fundamental (A), emite um fóton com energia igual à diferença entre os níveis, o que é chamado de transição radiativa. Porém, também pode haver conversão da energia absorvida em calor, o que é chamado de relaxação não-radiativa, ou ainda ocorrer uma relaxação para um estado intermediário ($A1^*$), seguida de uma transição radiativa de menor energia. Esses mecanismos são diretamente

dependentes da energia de fônon do modo vibracional fundamental da matriz hospedeira do íon,^{6,22} sendo assim fundamental a escolha correta da classe de vidro para a aplicação desejada. Devido as altas energias de fônon dos vidros silicatos e baixa solubilidade de íons terras raras, outras composições vítreas são utilizadas nos sistemas de telecomunicação para a produção de amplificadores ópticos, como fibras vidros fluoretos e seus derivados (oxifluoretos, fluorofosfatos), produzidos como guias de onda dopados com íons terras-raras (EDFA, por exemplo – *Erbium Doped Fiber Amplifier*).

Apesar dos vidros de sílica e silicatos serem extensivamente utilizados em dispositivos ópticos e fotônicos,²³ outras matrizes vêm sendo utilizadas para substituí-los ou contribuir com aplicações onde os silicatos não são as melhores matrizes, como os vidros fluoretos,²⁴ vidros fosfatos,²⁵ vidros teluritos²⁶ e vidros calcogenetos.²⁷ Essas matrizes possuem propriedades distintas e podem se mostrar vantajosas em determinadas aplicações. Os vidros fluoretos e calcogenetos, por exemplo, apresentam baixas energias de fônon e, conseqüentemente, possuem uma maior transparência na região do infravermelho médio quando comparados aos silicatos.²³ Por sua vez, os vidros fosfatos possuem baixas temperaturas características, o que já representa uma característica interessante para aplicações tecnológicas, além de altos índices de refração e estabilidade térmica frente a cristalização.²⁸

Porém, esses vidros possuem características intrínsecas que limitam suas utilizações em óptica de alguma forma, como: os vidros fluoretos são, em geral, higroscópicos e com alta tendência a cristalização; os fosfatos, dependendo da composição, não comportam altas concentrações relativas de íons terras raras como dopantes, além de poderem ser de baixa estabilidade química; e os calcogenetos exigem métodos de preparação mais complexos e aplicações limitadas a regiões do infravermelho médio e distante. Assim, entre os vidros óxidos, os vidros teluritos, aqueles à base de TeO_2 , aparecem como materiais ópticos promissores, uma vez que apresentam uma larga região espectral de transparência, boa estabilidade em termos de resistência à corrosão, e quando comparados aos vidros à base de sílica, possuem menores temperaturas características, maiores índices de refração linear e não-linear e maior solubilidade de íons terras raras, com emissões intensas e alargadas.²⁹ Tais propriedades tornam os vidros teluritos uma opção interessante para substituir e/ou

melhorar as características de sistemas vítreos mais utilizados em dispositivos ópticos.³⁰

Do ponto de vista estrutural, a principal diferença entre os vidros teluritos e silicatos está no arranjo dos seus tetraedros na rede vítrea, conferindo aos teluritos propriedades térmicas que resultam em temperaturas características menores daquelas dos silicatos e sílica. Enquanto os silicatos apresentam as suas unidades tetraédricas $[\text{SiO}_4]$ altamente condensadas e conectadas tridimensionalmente, os vidros teluritos são formados por poliedros $[\text{TeO}_n]$ de menor simetria, isso porque a presença de pares de elétrons não ligantes permite geometrias moleculares do tipo pirâmide e bipirâmide trigonal. Em altas temperaturas, a fase mais estável é o TeO_2 , visto que o TeO é facilmente oxidado a TeO_2 pela temperatura em atmosfera ambiente, enquanto o TeO_3 é decomposto a TeO_2 , liberando O_2 . Nesses vidros, também são encontradas unidades similares aos polimorfos cristalinos de TeO_2 , no entanto, essas unidades estão distorcidas e três estruturas poliédricas TeO_n podem ser relatadas (Figura 2): $[\text{TeO}_4]$, TeO_{3+1} e $[\text{TeO}_3]$. O número de coordenação do Te^{4+} pode ser 4, 3 ou um intermediário entre 3 e 4 descrito como 3+1, onde uma das ligações $\text{Te} - \text{O}$ axial é alongada.³¹

Figura 2 - Estruturas esquemáticas da (a) bipirâmide trigonal TeO_4 , do (b) poliedro TeO_{3+1} e da (c) pirâmide trigonal TeO_3 .

Fonte: Autoria própria

Como relatado acima, do ponto de vista estrutural, apesar das altas estabilidades térmicas frente a cristalização dos vidros à base de sílica ($\sim 500 - >1000$ °C, dependendo da composição), suas altas temperaturas características, como temperaturas de transição vítrea entre 600 e 1100 °C (dependendo da composição),

resultam redes altamente conectadas. Assim, quando os procedimentos de cristalização controlada são necessários para a síntese de vitrocerâmicas ou precipitação *in-situ* de nanopartículas, a utilização de elevadas temperaturas (acima da T_g) e longos patamares de tratamento térmico são necessários para induzir os processos de nucleação e crescimento dos nanocristais.³²⁻³⁵ Deste modo, os vidros teluritos, por apresentarem redes menos conectadas formadas por unidades menos simétricas, recebem o nome de “vidros moles”, do inglês *soft-glass*, por apresentarem propriedades térmicas interessantes como, baixas temperaturas de transição vítrea ($T_g \sim 250 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$) e de fusão ($T_f \sim 600 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$), dependendo das composições, além de boas estabilidades térmicas frente a cristalização, que podem atingir valores $> 150 \text{ }^\circ\text{C}$.³⁶

Além das importantes propriedades térmicas e estruturais, os vidros teluritos também possuem características óticas e eletrônicas que favorecem sua aplicação como materiais fotônicos. Um exemplo é que vidros teluritos apresentam um elevado índice de refração linear e não-linear. Isto ocorre devido à alta polarizabilidade das ligações Te – O e ao par de elétrons isolado no átomo de Te.³⁷ Diversos estudos têm buscado explicar os altos índices de refração relacionando com a organização estrutural desses materiais constituídos por unidades $[\text{TeO}_n]$.^{38,39} Comparando as estruturas mostradas na Figura 2, acredita-se que a unidade estrutural TeO_4 possui uma hiperpolarizabilidade maior que a TeO_3 e, portanto, esta é a principal responsável pelos altos índices de refração. A hiperpolarizabilidade destas estruturas pode ser aumentada com outro par de elétrons isolado de algum componente da matriz, como Bi ou Pb e por cátions com orbitais d completos.⁴⁰ Tais características tornam os vidros teluritos ótimos candidatos a serem aplicados como chaveadores ópticos.⁴¹

Além dos altos índices de refração, os vidros teluritos possuem boa solubilidade de íons terras raras, incorporando-os facilmente na matriz. Isso se deve, principalmente, à baixa energia dos modos vibracionais ($\sim 700 \text{ cm}^{-1}$) quando comparado aos silicatos ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$), que reduzem as taxas de transições não radiativas entre níveis eletrônicos energeticamente próximos nos íons terras raras, e ainda contribuindo para o alargamento da janela de transparência do material até $5 \text{ }\mu\text{m}$, dependendo da composição e quantidade de água.⁶

Desta forma, considerando suas características estruturais e térmicas, os vidros teluritos podem ser potenciais matrizes para o estudo da síntese de vitrocerâmicas e nanocristalização via tratamento térmico, tomando como vantagem a sua rede vítrea mais aberta e sua potencialidade para serem aplicados em dispositivos ópticos, como chaveadores ópticos, amplificadores e guias de ondas planares.³²

O átomo de telúrio no TeO_2 é encontrado no estado de oxidação +4 e possui um potencial padrão de redução, em meio ácido, de +0,53 eV.⁴⁰ Comparado a outros óxidos comumente utilizados em matrizes vítreas, como o SiO_2 (-0,909 eV) e GeO_2 (-0,145 eV),⁴² o potencial de redução do TeO_2 pode ser considerado elevado, de tal forma que pode ser facilmente reduzido e este processo pode ser empregado no desenvolvimento de diferentes materiais, como filtros, nanopartículas, catalisadores etc. Silva et al. (2017), sintetizaram a partir de TeO_2 nanofios de Te^0 utilizando H_3PO_2 como agente redutor.⁴³

Poucos estudos descrevem os processos de redução do Te^{4+} do TeO_2 em vidros teluritos. Charton et. al descreveram em 2003 a redução do Te^{4+} após tratamentos térmicos prolongados em matrizes do tipo $\text{TeO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_3$.^{44,45} Foi relatado que o antimônio atua como agente redutor no sistema vítreo, oxidando do estado +3 (Sb_2O_3) para o estado +5 e, conseqüentemente, reduzindo o Te^{4+} do TeO_2 para Te^0 , seguindo a reação da equação 1.⁴⁴

Após a redução do telúrio a Te^0 , os átomos de telúrio deixam de compor a estrutura aleatória da rede vítrea e se aglomeram através de processos de difusão, formando clusters de Te elementar nos interstícios da rede vítrea.⁴⁶ Tal característica pode influenciar nas propriedades físicas e ópticas das amostras, provocando alterações de temperaturas características e de coloração, dependendo do tamanho e da quantidade de nanocristais de Te^0 formados.

Do ponto de vista do desenvolvimento de novos materiais, o estudo deste fenômeno se torna muito promissor, uma vez que a redução controlada de telúrio pode gerar alterações no índice de refração e/ou escurecimento da amostra. Tais

características são desejáveis em materiais utilizados como guias de ondas e armazenamento de dados e materiais fotossensíveis, respectivamente.⁴⁷

1.2. Microfabricação em vidros com laser fs

A microfabricação com laser femtosegundo (fs) é uma técnica que vem sendo amplamente utilizada na fabricação de materiais fotônicos, especialmente em materiais transparentes.⁴⁸ Dentre suas vantagens, destaca-se o fato de possibilitar modificações no volume do material sem danificar sua superfície. Além disso, como consequência da interação não linear durante a microfabricação, as propriedades ópticas podem ser alteradas localmente, resultando em diferentes coeficientes de absorção, índice de refração e estrutura do material.⁴⁹

A técnica de microfabricação é resultado da energia óptica transferida do foco do laser para o material, ionizando muitos átomos que, por sua vez, transferem energia para a rede. Essa energia transferida pode causar, no local de incidência do laser, uma mudança estrutural ou de fase do material, resultando em alteração localizada do índice de refração, possibilitando assim a produção de guias de ondas planares.⁴⁶ Os elétrons provenientes da ionização ocasionada pelo laser podem também contribuir nos fenômenos de oxirredução, especialmente em átomos metálicos ou susceptíveis a redução, dependendo dos seus potenciais padrões de redução. Tal fenômeno foi observado por Manzani et al. (2013), onde foi obtido controladamente e por irradiação com laser fs, nanopartículas de Cu⁰ em vidros óxidos.⁵⁰

A variação de índices de refração em um mesmo material é muito desejável para determinadas aplicações fotônicas, principalmente para a fabricação de guias de onda que operam através de reflexão interna total. Guias de ondas planares, por exemplo, devem apresentar diferentes índices de refração, de tal modo que a luz guiada possa ser confinada e transmitida através de um determinado caminho.⁵¹ O desenvolvimento de guias de ondas planares é objeto de estudo de diversos trabalhos, no entanto, a grande maioria destes utilizam métodos convencionais, como

a deposição de camadas de filmes finos no material por vapor químico, troca iônica e sol-gel.⁵²

Dessa forma, a microfabricação utilizando laser operando em regime de pulsado de femtosegundo surge como uma alternativa interessante na produção de guias de ondas planares de maneira direta, sem a necessidade da deposição de filmes finos em outro material. Tal método já vem sendo utilizado em alguns trabalhos e os resultados se mostram aplicáveis na fabricação deste tipo de dispositivo fotônico.^{53,54}

1.3. Quantum Dots em Vidros

Entre os materiais fotônicos, materiais contendo *quantum dots* (QDs) têm emergido como promissores candidatos para serem aplicados em dispositivos tecnológicos luminescentes.⁵⁵ Basicamente, QDs são nanoestruturas semicondutoras que representam uma das áreas mais investigadas em materiais aplicados à óptica, eletrônica e fotônica nos últimos anos.⁵⁶ Novos fenômenos físicos nos QDs têm sido revelados e os materiais estão sendo aplicados como meio óptico laser, amplificadores ópticos, diodos emissores de luz, fotodiodos, dispositivos de memória, marcadores biológicos luminescentes etc. Materiais semicondutores apresentam uma estreita dependência da composição com a sua energia de *band gap*, E_g (energia requerida para excitar um elétron da banda de valência do estado fundamental para uma vacância na banda de condução). Do ponto de vista químico, a grande vantagem dos QDs está na versatilidade de ajustar as energias de E_g pelo controle do tamanho das nanopartículas sintetizadas, como representado na Figura 3. Dessa forma, é possível alterar as propriedades ópticas e elétricas dos QDs quando as partículas possuírem dimensões menores do que o raio éxciton de Bohr, r_B (1 a 100 nm), induzidas pelo efeito de confinamento quântico das nanoestruturas.⁵⁷

Figura 3 - Representação da estrutura de bandas do cristal PbSe com a variação das dimensões dos QDs até um monólito semiconductor macroscópico.

Fonte: KIPPENY, T.; SWAFFORD, L. A.; ROSENTHAL, S. J. Semiconductor Nanocrystals: A Powerful Visual Aid for Introducing the Particle in a Box, **Journal of Chemical Education**, v. 79, n. 9, p. 1094, 2002.

É importante ressaltar que, a dimensão do nanocristal tem influência direta nas suas propriedades ópticas e energéticas, as quais se diferenciam consideravelmente em relação ao seu cristal macroscópico correspondente.⁵⁸ Na Figura 4, observa-se a diferença entre os níveis de energia de nanocristais de PbS, PbSe e PbTe em função da variação de seus tamanhos. Observa-se que, quão menor o cristal, maior seu *band gap*, ou seja, maior é a diferença de energia entre as bandas de valência e condução. Ressalta-se ainda, que esta diferença de energia possui um aumento muito significativo em nanocristais extremamente pequenos, com cerca de 3 nm de diâmetro.

Figura 4 - Dependência entre tamanho dos QDs e *band gap*

Fonte: LEE, H. **Modulation of PbSe QDs band gap by SnO addition in Germanosilicate Glasses**. 77f. Dissertação de Mestrado. - Department of Material Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology, 2017.

Com base na discussão anterior em torno da conectividade da rede vítrea dos teluritos (estrutura mais aberta - unidades menos simétricas $[\text{TeO}_3]$ e $[\text{TeO}_{3+1}]$) em comparação a rede tridimensional formada nos vidros silicatos, a difusão iônica, fundamental para os processos tratamento térmico controlado para a síntese de nanopartículas ou vitrocerâmicas, deve ser facilitada em vidros com redes abertas, como teluritos e fosfatos.⁵⁹ Nos vidros fosfatos, suas redes vítreas são constituídas por poliedros $[\text{PO}_n]$. Dependendo da composição do vidro fosfatos, as unidades PO_n podem ter diferentes conectividades ou oxigênios ligantes (n), sendo denominadas: Q^3 (metafosfato), Q^2 (pirofosfato), Q^1 (ortofosfato) e Q^0 (ultrafosfato), conforme mostra a Figura 5.⁶⁰

Figura 5 - Sítios tetraédricos em vidros fosfatos

Fonte: Autoria própria

Em uma matriz vítrea contendo apenas P_2O_5 , a rede 3D apresenta apenas unidades Q^3 ramificadas com três oxigênios em ligação simples e um oxigênio em ligação dupla com o átomo de fósforo em cada unidade tetraédrica. Dessa forma, espera-se a obtenção de matrizes vítreas com alto grau de conectividade, com temperaturas características mais elevadas e baixa difusão iônica. Entretanto, a adição de óxidos modificadores de rede, em geral, contendo cátions de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, faz com que as unidades Q^3 sejam substituídas por unidades Q^2 . Neste caso, os cátions formam ligações iônicas cruzadas entre as unidades fosfato. Estima-se que em uma concentração de P_2O_5 de aproximadamente 50 mol%, as unidades Q^3 desaparecem e a estrutura consiste em apenas unidades Q^2 na forma de cadeias lineares de fosfato, configurando uma rede vítrea menos conectada.⁶¹

Os vidros fosfatos, em geral, apresentam baixas temperaturas características,⁶² elevados índices de refração,⁶³ além de alta transparência na região compreendida

entre o ultravioleta e o visível, quando comparado aos vidros silicatos.⁶⁰ No entanto, a baixa durabilidade química desses vidros, incluindo a baixa resistência à umidade atmosférica, limita sua utilização em aplicações ópticas. Assim, uma estratégia muito utilizada nesta classe de vidros é a incorporação de átomos pesados na matriz.⁶⁴ O óxido de tungstênio (WO_3), por exemplo, pode ser adicionado à composição vítrea, resultando numa maior conectividade devido à formação de octaedros de WO_6 na estrutura tridimensional da rede vítrea.⁶⁵ Tal mudança estrutural reflete alterações em algumas propriedades da matriz, como maior resistência química e maiores temperaturas de transição vítrea e de cristalização.⁶⁶

Nesse sentido, em matrizes vítreas que apresentam redes mais abertas, a utilização de métodos de nucleação e crescimento via tratamento térmico controlado em temperaturas acima da T_g , podem ser favorecidos e ocorrer nessas matrizes com maior facilidade, ou seja, com menores temperaturas de tratamento térmico e patamares de tempo.³²

Vidros fosfatos e silicatos luminescentes contendo QDs de calcogenetos de chumbo, obtidos pelo método de tratamento térmico controlado, foram sintetizados e apresentaram emissões nas regiões do visível (400 – 700 nm) e infravermelho próximo (900 – 1400 nm), respectivamente, como mostrado na Figura 6(a) e 6(b) adaptadas de Kolobkova (2017) e Xu et al. (2017).^{67,68}

Figura 6- (a) Espectros de luminescência de vidro fosfato dopados com QDs de PbS e excitados a 250 nm - *inset*: amostra luminescente; (b) Espectro de emissão de vidro borossilicato dopado com QDs de PbSe e excitado a 600 nm - *inset*: imagem MET dos QDs.

Fonte: a) KOLOBKOVA, E. Luminescent properties of fluorine phosphate glasses doped with PbSe and PbS quantum dots, **Optical Materials**, v. 65, p. 124-128, 2017. b) XU, Z. et al. Tunable near-infrared emission and fluorescent lifetime of PbSe quantum dot-doped borosilicate glass, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 711, p. 58-63, 2017.

Recentemente foi demonstrado a produção de fibras ópticas contendo QDs de PbS sintetizados com controle de tamanho através do método de tratamento térmico. A emissão larga no infravermelho (entre 1000 e 1600 nm, dependendo do tratamento térmico realizado) dos QDs de PbS na fibra possibilita a aplicação do guia como amplificador óptico ou laser de fibra operando na região do infravermelho.⁶⁹ Outra estratégia para o controle do crescimento dos QDs em matrizes vítreas é a utilização de óxidos de íons terras raras (TR^{3+}) como agentes nucleantes. Park e colaboradores mostraram a influência do Nd_2O_3 na cinética de precipitação de QDs de PbS em vidros silicatos.⁷⁰ Como citado anteriormente, a composição vítrea tem influência direta na cinética e formação de QDs em vidros, como demonstrado recentemente por Tesfamariam e coautores, onde avaliaram o efeito da concentração de B_2O_3 na precipitação de QDs de PbSe em vidros borosilicatos.⁷¹

Com base neste contexto apresentado, este trabalho mostra o estudo na síntese de *quantum dots* em vidros teluritos e fosfatos. Além disso, o trabalho visa explorar e compreender o fenômeno de redução do Te^{4+} em vidros teluritos com presença de sulfetos e, posteriormente, desenvolver um guia de ondas através da redução controlada de Te^{4+} utilizando o processo de microfabricação a laser femtosegundo. Dessa forma, esta dissertação é subdividida em duas partes, sendo:

- (I) PARTE 1: Estudo da redução do Te^{4+} durante o processo de fusão-resfriamento e fabricação de um guia de onda planar por microfabricação a laser;
- (II) PARTE 2: Síntese de vidro oxifluoretos a base de fosfatos contendo *quantum dots* de CdS.

2. Objetivos

Os novos objetivos do trabalho foram traçados considerando a redução dos átomos de telúrio como foco principal e os resultados discutidos na **PARTE 1** desta dissertação:

- A. Investigar o efeito *darkening* nas amostras de teluritos da família TZN ($\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$) quando dopadas com espécies de sulfetos, como ZnS e PbS;
- B. Após entendido o fenômeno, investigar o efeito *darkening* em vidros teluritos quando irradiados com laser operando no regime de femtosegundos (800 nm, 50 fs, 5 MHz,) no controle da redução do átomo de telúrio;
- C. Obtenção de guias de ondas planares contendo espécies de telúrio elementar (Te^0) obtidas através de microfabricação utilizando laser operando em femtosegundo.

Frente aos resultados insatisfatórios relacionados a obtenção e *quantum dots* luminescentes em vidros teluritos, os objetivos foram expandidos e apresentados na **PARTE 2** e relacionado com:

- D. Investigação da síntese de *quantum dots* de CdS em uma matriz oxifluoretos de composição $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-ZnO-NaF}$ e suas propriedades fotoluminescentes.

Os resultados preliminares relacionados a esta matriz são promissores e impulsionam a continuidade deste estudo na nova matriz proposta.

3. Materiais e métodos

3.1. Síntese das matrizes vítreas

3.1.1. Vidros teluritos

Os vidros teluritos foram sintetizados pela técnica convencional de fusão seguida de choque-térmico abaixo das temperaturas de transição vítrea (T_g). As matrizes investigadas foram denominadas TZN, para aquelas com composição molar $75\text{TeO}_2\text{-}15\text{ZnO}\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$, e TGKB, com composição molar $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-K}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$, conforme mostrado na Tabela 1. Ambas as composições foram dopadas com ZnS e PbO na razão molar de 2:1 ZnS:PbO e com PbS, sendo todos os precursores 99% (Aldrich).

Tabela 1. Composição dos vidros teluritos sintetizados nas composições TGKB e TZN.

Amostras	Composição molar (mol%)								
	TeO_2	GeO_2	K_2O	Bi_2O_3	Na_2O	ZnO	ZnS	PbO	PbS
TZN	75	-	-	-	10	15	-	-	0,25 a 1
TGKB-a	70	15	10	5	-	-	-	-	-
TGKB-b	60	20	10	10	-	-	1,0	0,5	-
TGKB-c	55	25	10	10	-	-	1,0	0,5	-
TGKB-d	50	30	10	10	-	-	1,0	0,5	-

Como as amostras TZN dopadas com 1,0% de ZnS e 0,5% de PbO apresentaram coloração variando de marrom a preto, foi variada a composição dos vidros teluritos com o acréscimo de GeO_2 , isso porque os vidros germanatos (à base de GeO_2) apresentam redes vítreas formadas por unidades tetraédricas $[\text{GeO}_4]$, o que tende a aumentar a conectividade da rede vítrea que, por sua vez, quando incorporadas nas matrizes teluritos, pode dificultar a difusão iônica dos precursores que formariam os QDs, permitindo assim a obtenção de amostras transparentes no visível.⁷²

Para os procedimentos de fusão dos vidros teluritos contendo os precursores de PbS, foram utilizados inicialmente cadinhos de Au puro e/ou Pt/Au, entretanto, após a adição dos precursores a base de enxofre (PbS e ZnS), foi perceptível o forte ataque das superfícies internas do cadinho devido a reação dos metais que os compõem, além dos reagentes precursores. Assim, optou-se por realizar as fusões dos teluritos em cadinhos de alumina (α -Al₂O₃).

Os vidros teluritos de ambas composições foram obtidos pela fusão dos precursores entre 750 e 800 °C por 40 min, em cadinhos tampados, sob atmosfera ambiente e vertidos em molde de aço inox pré-aquecido entre 250 e 280 °C, ou seja, aproximadamente 80 °C abaixo da temperatura de transição vítrea das composições. Então as amostras foram recozidas na mesma temperatura de pré-aquecimento do molde e resfriadas a temperatura ambiente para aliviar as tensões causadas pelo choque térmico. Optou-se por diminuir a temperatura do molde muito abaixo da T_g pois, inicialmente, quando foi usada temperaturas pouco abaixo da T_g (e.g. T_g – 20 °C), foi observado constantemente o escurecimento das amostras. Este *darkening* imediatamente após a fusão em moldes quentes, foi relacionado, momentânea e erroneamente, como um crescimento descontrolado de *quantum dots* de PbS (nanopartículas muito grandes).

Nas matrizes TGKB, como alternativa à utilização de PbS, para as tentativas de sintetizar os *quantum dots* de PbS, foram utilizados os precursores ZnS e PbO na proporção de 2:1, conforme apresentado na Tabela 1 e empregado no trabalho de Dong et. al.⁷³ Por sua vez, a matriz TZN foi dopada exclusivamente com PbS com concentrações molares variando de 0,25 a 1,0 mol %.

Por fim, as amostras foram pós-processadas: foram cortadas em pedaços iguais e opticamente polidas com faces paralelas para caracterizações ópticas e procedimentos de tratamento térmico controlado. É importante ressaltar que estas são etapas de extrema importância, tendo em vista que a eliminação de defeitos superficiais pelo polimento é fundamental para o controle da cristalização volumétrica, diminuindo as chances de ocorrer uma cristalização superficial muito intensa.

3.1.2. Vidros oxifluoretos

Como exposto anteriormente e buscando a investigação de matrizes com temperaturas características inferiores quando comparadas daquelas extensivamente utilizadas para obtenção de *quantum dots* por tratamento térmico (silicatos e fosfatos), foram preparados vidros de composição $Pb_2P_2O_7$ -ZnO-NaF dopados com diferentes concentrações de CdS (Tabela 2) para, após tratamento térmico controlado acima da T_g , induzir a precipitação de *quantum dots* luminescentes de CdS.

Os vidros foram obtidos pelo método de fusão a 950 °C por 40 min (atmosfera ambiente), seguido de resfriamento em molde de aço inox pré-aquecido a 300 °C (~120 °C abaixo da T_g), recozido por 2 h na mesma temperatura e resfriado até temperatura ambiente para aliviar as tensões estruturais. As sínteses foram realizadas em cadinhos de alumina (α -Al₂O₃) tampados com tampa de Pt/Au, a fim de evitar o ataque químico do CdS ao cadinho. Não foi observado qualquer tipo de reação e/ou dissolução das paredes internas do cadinho de alumina induzidas pela mistura em fusão.

Tabela 2 - Composição dos vidros oxifluoretos (PZN) contendo CdS.

Amostras	Composições molares (mol%)			
	$Pb_2P_2O_7$	ZnO	NaF	CdS
PZN1	80	10	10	1,5
PZN2				3,0

3.2. Método de tratamento térmico controlado para estudo de nanocristalização em vidros

O método de tratamento térmico para crescimento de QDs em vidros, depende da otimização das temperaturas e tempos de tratamentos térmicos, em outras palavras, o processo tem que ser rigorosamente controlado e conduzidos em temperaturas suficientes para que ocorra a difusão dos elementos, mas suficientemente baixas para manter a solução supersaturada, evitando com que haja cristalizações descontroladas de outros componentes da matriz vítrea. Além disso, o

controle rigoroso é necessário tendo em vista as pequenas dimensões dos pontos quânticos. Pequenas variações no tratamento térmico geralmente levam ao crescimento descontrolado de nanocristais com larga distribuição de tamanho e formas variadas, caracterizado pelo escurecimento da amostra. Era esperado que, devido a estrutura vítrea mais aberta dos teluritos, esses tempos e temperaturas de tratamento térmico fossem inferiores quando comparadas com aquelas utilizadas em silicatos,⁷⁴ o que permitiria o controle da formação homogênea dos QDs. Antes de identificarmos que o efeito *darkening* estava relacionado a um processo de redução do Te^{4+} , alguns testes preliminares foram realizados em amostras transparentes, considerando para o tratamento térmico temperaturas determinadas pelas curvas de DSC entre T_g e T_x , por diferentes tempos. As amostras e os parâmetros dos tratamentos térmicos realizados estão relacionados na Tabela 3, bem como a coloração de cada amostra e algumas imagens dos vidros sintetizados encontram-se na Figura 7.

Tabela 3 - Amostras e parâmetros dos tratamentos térmicos realizados nas amostras de teluritos contendo diferentes dopantes.

Amostra	Dopante	Conc. (mol%)	Parâmetros do tratamento térmico		Coloração
			Tempo (h)	Temp. (°C)	
TZN	PbS	0,25 – 1,0	-	-	Marrom - Preta
TGKB-b	ZnS/PbO	1,0/0,5	15	360	Amarelada
			5	340	
			15	335	
TGKB-c	ZnS/PbO	1,0/0,5	15	360	Amarelada
TGKB-d	ZnS/PbO	1,0/0,5	15	360	Amarelada

Figura 7 - Imagens dos vidros TZN e TGKB sintetizados

Legenda: a) Amostras TZN dopadas com 0,25 e 1,0 mol% de PbS, respectivamente; b) amostra TGKB-b dopada com 1,0 mol% de ZnS e 0,5 mol% de PbO; c) amostra TGKB-c dopada com 1,0 mol% de ZnS e 0,5 mol% de PbO; d) amostra TGKB-d dopada com 1,0 mol% de ZnS e 0,5 mol% de PbO;

Fonte: Autoria própria.

3.3. Técnicas de caracterização

As amostras de vidros teluritos e oxifluoretos foram analisadas e caracterizadas pelas técnicas a seguir, as quais forneceram os resultados necessários para chegarmos nas conclusões apresentadas neste trabalho.

As temperaturas características (temperaturas de transição vítrea, T_g , e temperaturas de início de cristalização, T_x) das amostras de vidros teluritos foram obtidas por análises de DSC (calorimetria diferencial de varredura), realizadas num equipamento DSC 2910 (TA Instruments) do Laboratório de Materiais Fotônicos (LAMF) do Instituto de Química da Unesp de Araraquara. Em cada medida, foi utilizada uma massa de cerca de 8 a 10 mg de vidro em cápsula de alumínio e as amostras foram aquecidas a uma velocidade constante de 10°C/min até 600°C. Já as amostras de vidros oxifluoretos foram analisados pela técnica de DTA (Análise Térmica Diferencial), utilizando um equipamento SDT Q600 V8 pertencente ao Laboratório de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções (LATEQS) do IQSC. Utilizou-se uma massa de cerca de 18 mg de vidro macerado e as amostras também foram aquecidas em cápsula de alumínio a uma velocidade constante de 10°C/min até 600°C em atmosfera de nitrogênio.

As propriedades ópticas lineares das amostras foram investigadas por espectroscopia de absorção UV-Vis, com varredura espectral entre 200 e 3500 nm, a fim de investigar, se sintetizado, as absorções eletrônicas relativas à presença dos *quantum dots* de PbS. Também foram obtidos espectros de emissão e excitação das amostras, utilizando um fluorímetro da Horiba Jobin. Os comprimentos de onda de excitação utilizados foram de 300 a 400 nm usando uma lâmpada de Xe (350 W). Amostras foram maceradas em almofariz de ágata e analisadas em forma de pó. Os espectros de emissão foram adquiridos de 500 a 600 nm e fez-se uso de filtros de 400 e 500 nm para as medidas de emissão e excitação, respectivamente.

Estruturalmente, as amostras foram avaliadas quanto ao seu caráter não cristalino e/ou a presença de nanocristais de PbS por difratometria de raios X do pó (vidro macerado) ou mesmo de um pedaço da amostra. As varreduras foram de 10 a 90° com passo de 0,05°/s. Além do uso da difratometria de raios X, foi utilizado para caracterizar os vidros a espectroscopia de espalhamento Raman, utilizando um micro-Raman Horiba Jobin, operando com um laser 633 nm (30 mW), grade de difração 1800 e espectros na região entre 50 e 4000 cm^{-1} . Na espectroscopia de espalhamento Raman, utilizou-se amostras dopadas com percentuais molares ligeiramente diferentes dos apresentadas na Tabela 1, mas sintetizadas nas mesmas condições experimentais já descritas neste trabalho. Foram analisadas 4 amostras de matriz TZN com as seguintes concentrações de dopantes: (I) sem dopantes; (II) TZN dopada com 2% de PbO; (III) TZN dopada com 1% de PbO e 2% de ZnS; (IV) TZN dopada com 2% de PbS.

No intuito de avaliar o crescimento e a natureza química das espécies nanométricas responsáveis pelo efeito *darkening*, os vidros escuros foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM), difração de elétrons em área selecionada (SAED), emissão dispersiva de raios X (EDX), e pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS – X-ray photoelectron spectroscopy). As análises por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) foram realizadas num microscópio de marca JEOL e modelo JEM2100 LaB₆ 200 kV com resolução pontual de 0,19 nm e aumento de até 200.000 vezes. As amostras foram preparadas com antecedência mínima de 48h da análise. Durante o preparo, os vidros são inicialmente macerados em almofariz

de ágata e em seguida uma pequena massa do pó resultante é transferida para um tubo *ependorf* de 2,0 mL e dispersado em etanol. A mistura é colocada sob agitação em equipamento de ultrassom por 10 minutos e, por fim, uma gota do sobrenadante é colocada em uma grade de cobre (300 mesh) revestida com fibra de carbono e formvar®, e seca a temperatura ambiente dentro de dessecador. As análises de espectroscopia de absorção UV-vis, difratometria de raios X e HR-Tem foram realizadas na Central de Análises Químicas (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos.

Já a espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foi realizada em colaboração com o Prof. Dr. Valmor Mastelaro, do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP), e fez-se uso de um espectrômetro XPS convencional (ScientaOmicron ESCA+) com um analisador hemisférico de alto desempenho (EAC2000) com 128 canais e com radiação monocromática Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV). A pressão operacional na câmara de vácuo ultra alto (UHV) durante a análise foi de 10^{-9} Pa. Os espectros de alta resolução do XPS foram registrados com uma banda de energia de 20 eV com passo de 0,05 eV. Um canhão de elétrons (CN10) foi usado como um neutralizador de carga. As energias de ligação dos elementos analisados foram corrigidas em referência ao pico do carbono adventício (C 1s) em 284,8 eV. Os espectros de XPS foram analisados usando o software CASA_XPS.

3.4. Microfabricação com laser-fs em vidros óxidos.

A utilização da técnica de microfabricação com laser pulsado em regime de femtosegundo foi utilizada após entendermos que, com base nas técnicas de espectroscopia Raman, MET e SAED, o efeito *darkening* nos vidros teluritos estava relacionado com a redução do Te⁴⁺ para Te⁰, conforme apresentado a seguir. A técnica de microfabricação com laser fs é baseada na ionização de elétrons pela radiação eletromagnética do laser. Como o laser possui um feixe contínuo, mas que oscila num intervalo de tempo curto (da ordem de fs), uma grande quantidade de elétrons é excitada seguidamente e transferem energia para o material. Dessa forma, tal efeito pode causar mudanças localizadas no material, sejam estruturais, de fase ou químicas (mudança de estado de oxidação, por exemplo).

A microfabricação tem o intuito de realizar alterações no interior da amostra, sem danificar sua superfície. Para isso, o foco do laser é ajustado para o volume da amostra. Entretanto, inicialmente, foram realizados testes com o foco do laser muito próximo da superfície da amostra, para que caracterizações de superfícies, como a técnica de XPS e espectroscopia Raman pudessem ser realizadas. Durante as gravações, a distância focal do laser foi ajustada (eixo z – vertical) para que a incidência ocorresse na região desejada e a amostra transladada no plano (xy) por uma plataforma, conforme ilustrado na Figura 8.⁵³

Figura 8 - Arranjo experimental utilizado na técnica de microfabricação em vidros utilizando laser em femtosegundo.

Fonte: ALMEIDA, J. M. P. et al. Metallic nanoparticles grown in the core of femtosecond laser micromachined waveguides, **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 19, p. 193507, 2014.

Alguns vidros teluritos transparentes foram irradiados por um laser Femtosource XL operando a 800 nm, com pulso de 50 fs e com taxa de repetição de 5 MHz, no intuito de estudar a redução do Te^{4+} de forma controlada e localizada, inicialmente, próxima a superfície da amostra. Os testes foram feitos considerando uma área de 9 mm², com linhas de 3 mm de comprimento espaçadas a 0,04 mm entre elas. Foi utilizado uma lente de 40 vezes e a potência do laser e a velocidade de varredura variada conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros do laser pulsado incididos nos vidros TZN.

Amostras	Potência (mW)	Vel. De Varredura (mm.s⁻¹)
1	150	0,1
2	90	0,1
3	50	0,1
4	150	0,2
5	150	0,05

Após a caracterização das regiões irradiadas com laser fs, novos testes foram realizados com amostras TZN transparentes dopadas com PbS, ajustando a distância focal do laser para o volume da amostra com o objetivo de se obter um guia de onda planar. Diversos parâmetros foram variados em relação aos utilizados nos testes iniciais. Os parâmetros testados estão descritos na Tabela 5, bem como suas diferentes combinações que geraram diferentes gravações nas amostras. Todas as gravações serão caracterizadas posteriormente quanto à sua perda óptica.

Tabela 5 - Resumo dos testes de gravação no volume das amostras TZN dopadas com PbS

Potência (mW)	Lente	Vel. varredura (mm.s⁻¹)	Comprimento da linha (mm)	Resultado aparente
200	60 x	0,1	-	Não gravou (potência insuficiente)
200	20 x	0,1	-	Não gravou (potência insuficiente)
270	20 x	0,1	8,0	Gravação visualizada
270	20 x	0,2	8,0	Gravação visualizada
270	40 x	0,1	-	Potência muito elevada (linhas espessas)
200	40 x	0,1	10,0	Gravação visualizada
200	40 x	0,2	10,0	Gravação visualizada
150	40 x	0,1	10,0	Gravação visualizada (linhas mais finas)

Foram utilizadas duas amostras para as novas gravações e obtenção dos guias planares. Cada gravação gerou uma linha marcada no volume do vidro e cada linha está separada da outra por 200 µm. A última etapa dessa parte seria a caracterização

dos guias de ondas produzidos através das gravações no volume das amostras. Para tal, foi necessário, previamente, que as laterais dos vidros gravados fossem cortadas e polidas, possibilitando a visualização das gravações em microscópio óptico com a finalidade de identificar o guia e facilitar o bombeio da luz guiada. No entanto, a caracterização do guia foi afetada pela paralisação das atividades devido a pandemia de Covid-19, não sendo possível obter as imagens das gravações e prosseguir com as caracterizações de perdas ópticas do guia. Assim, espera-se que até a apresentação deste trabalho em defesa pública, estes resultados possam ser acrescentados na dissertação.

4. Resultados e Discussão

Conforme mencionado nos objetivos do trabalho, os resultados e discussão são descritos nesta dissertação em duas partes.

Parte 1: Estudo da redução do Te^{4+} durante o processo de fusão-resfriamento e fabricação de um guia de onda planar por microfabricação a laser

4.1. Vidros teluritos contendo Te^0

As propriedades térmicas TGKB e TZN são apresentadas na Tabela 6 e as curvas DSC de todas as amostras encontram-se na Figura 9. A composição TZN apresentou uma T_g em torno de 285 °C, abaixo daquelas encontradas para as composições da família TGKB, uma vez que a incorporação de GeO_2 , um óxido considerado formador vítreo, tende a aumentar a conectividade da rede e, assim, provocar a elevação das temperaturas características da matriz.⁷² É evidente quando se compara as curvas de DSC da família TGKB, que as dopagens não influenciam na mudança das temperaturas características da matriz, muito provavelmente devido as suas baixas concentrações. O mesmo se espera para as amostras TZN contendo PbS de 0,25 a 1 mol%, o qual, devido a sua baixa concentração e alta volatilidade, não influenciará na temperatura de transição vítrea por não modificar significativamente a rede vítrea. As temperaturas de transição vítrea, T_g , das amostras foram determinadas utilizando o método descrito por Varshneya (1994), que considera a intersecção de duas retas tangentes à curva como o valor da T_g .⁷⁵

Tabela 6 – Valores de T_g determinados para as matrizes TZN e TGKB.

Matriz vítrea	Transição Vítrea (T_g)
TZN	285 °C
TGKB-a	300 °C
TGKB-b	330 °C
TGKB-c	345 °C
TGKB-d	340 °C

Figura 9 - Análises de DSC das amostras TGKB-a, TGKB-b, TGKB-c e TGKB-d dopadas com ZnS/PbO e TZN sem a presença de dopantes.

Fonte: Autoria própria.

Dentre os vidros TGKB analisados, conforme descrito da Tabela 1, foi variada a concentração de GeO_2 pela substituição da concentração de TeO_2 . As temperaturas de transição vítrea, T_g , dessas amostras variaram de 300 °C a 350 °C em função da concentração de GeO_2 . Todas as amostras mostraram alta estabilidade térmica frente a cristalização. Como esperado, o aumento da concentração de GeO_2 na composição do vidro provoca um ligeiro aumento na temperatura de transição vítrea. No entanto, apesar do aumento da conectividade revelado pelas curvas DSC, as amostras das 4 diferentes composições, quando dopadas com PbS ou PbO/ZnS, resultaram, na grande maioria das vezes, em vidros muito escuros, variando de marrom a preto, evidenciando que não houve nenhuma dependência da composição dos teluritos (variação da concentração de GeO_2) com a transparência no visível das amostras dopadas. Este fato levantou a possibilidade de o efeito observado não estar relacionado com a precipitação de QDs de PbS na matriz, o que levou a outras estratégias de investigação.

Deve-se observar que todas as curvas de DSC das amostras TGKB contendo ZnS/PbO apresentam um evento endotérmico estreito e de baixa intensidade em 523

°C, indicando fortemente que as amostras incorporaram os precursores a base de enxofre, sendo este efeito relacionado a volatilização de ZnS das composições TGKB.

Algumas amostras apresentaram coloração levemente amarelada (TGKB) e translúcidas (TZN) mesmo quando dopadas com precursores dos QDs. A Figura 10 mostra os espectros de absorção obtidos para as amostras transparentes no visível de 200 a 800 nm, fazendo uma comparação entre as matrizes TGKB e TZN. As amostras TZN apresentam absorções eletrônicas em torno de 380 nm enquanto as amostras TGKB em 400 nm, fato que se deve a presença de Bi_2O_3 na composição TGKB, o qual desloca a borda de absorção eletrônica para o vermelho (*red shift*). Os dopantes utilizados não interferiram significativamente na borda de absorção das amostras transparentes na região do espectro analisada.

Figura 10 - Análises de Absorção de radiação UV/visível das matrizes vítreas TZN e TGKB.

Fonte: Autoria própria.

É válido destacar que a grande maioria das amostras sintetizadas contendo sulfetos como dopante apresentaram um fenômeno de escurecimento do vidro (efeito *darkening*). Entretanto, em algumas poucas amostras, realizadas sob as mesmas condições experimentais, este efeito não foi observado e amostras transparentes foram obtidas. Não foi possível chegar a uma conclusão do real motivo da ocorrência desta variação, no entanto, a explicação mais plausível é a volatilização dos sulfetos

durante o processo de fusão, uma vez que as curvas de DSC, indicada na Figura 9, mostra que tal fenômeno ocorre em torno de 523 °C. Destaca-se ainda, que o efeito *darkening* não está diretamente relacionado com a concentração de dopantes, uma vez que amostras TZN com 1 mol% de PbS foram obtidos transparentes em algumas sínteses, enquanto amostras da mesma matriz com 0,25 mol% apresentaram coloração marrom escuro.

Amostras transparentes foram submetidas à tratamentos térmicos controlados, conforme especificado na Tabela 3, na tentativa de sintetizar QDs de PbS. Entretanto, após diversas tentativas, nenhum indício de crescimento dos nanocristais foi observado, não apresentando alterações de coloração da amostra e espectros de absorção.

Dessa forma, passou-se a estudar a origem do efeito *darkening*, recorrente nas amostras dopadas com PbS e ZnS. Como a adição de GeO₂ na matriz TGKB não se mostrou uma estratégia eficaz para impedir o escurecimento dos vidros teluritos, uma vez que o escurecimento não está relacionado com a precipitação de nanocristais de PbS, a composição das amostras TZN foram escolhidas para os próximos estudos e caracterizações. Foram realizadas então análises por espectroscopia de espalhamento Raman de diferentes amostras de vidros TZN, não dopados e dopados com PbO, PbS e PbO/ZnS, a fim de investigar a influência dos dopantes no escurecimento da matriz de telurito. Foram sintetizadas as amostras (I) TZN (matriz vítrea sem dopantes); (II) TZN dopada com 2% de PbO; (III) TZN dopada com 2% de PbS; (IV) TZN dopada com 1% de PbO e 2% de ZnS; Além dessas amostras, foram feitas medidas dos padrões de Te⁰ e TeO₂.

Conforme observado na Figura 11, todas as amostras TZN, contendo ou não dopantes, apresentaram três bandas comuns e relacionadas aos estiramentos do TeO₂: em 450 cm⁻¹, atribuída aos estiramentos antissimétricas das ligações Te-O-Te,⁴² em 660 cm⁻¹, correspondente aos estiramentos antissimétrica das ligações Te-eqO_{ax}-Te, e em 750 cm⁻¹, atribuída às vibrações do alongamento entre telúrio e um oxigênio não ligado, como nas unidades TeO₃ (pirâmide trigonal) e TeO₃₊₁ - (poliédrico).^{76,77}

Figura 11. Espectroscopia Raman das amostras (I) TZN (matriz vítrea sem dopantes); (II) TZN dopada com 2% de PbO; (III) TZN dopada com 2% de PbS e dos padrões de Te^0 e TeO_2 ; (IV) TZN dopada com 1% de PbO e 2% de ZnS.

Fonte: Autoria própria.

Nota-se nos espectros obtidos que as amostras TZN e TZN:PbO, não possuem bandas coincidentes com o padrão de Te^0 , indicando que todos os átomos de telúrio presentes nessas amostras se encontram no estado de oxidação +4. Essas amostras não continham sulfeto como dopante e apresentaram transparência na região do visível. Por outro lado, os espectros das amostras TZN:PbO/ZnS e TZN:PbS mostram duas bandas abaixo de 150 cm^{-1} coincidentes com aquelas identificadas no padrão de Te^0 . As bandas centradas em 120 e 140 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, aos estiramentos transversais e longitudinais entre átomos de telúrio em sua estrutura cristalina de sistema cristalino hexagonal.⁷⁸ As amostras TZN:PbO/ZnS e TZN:PbS apresentaram o efeito *darkening* (coloração preta) e ambas contêm sulfetos como dopantes (ZnS e PbS, respectivamente). Logo, este é um forte indicador de que as amostras contendo íons sulfeto apresentam uma concentração de telúrio em estado de oxidação zero.

A estrutura cristalina do Te pertence ao grupo pontual D_3 , o qual é gerado por dois elementos de simetrias, C_3 e um perpendicular C_2 . Sua célula primitiva contém

3 átomos, e esta pode ser bem representada por 3 pontos nos vértices de um triângulo equilátero.⁷⁹ Com base neste modelo já estudado em diferentes trabalhos, como o de Caldwell e Fan (1959) e Torrie (1970), é sugerido que o Te^0 em sua estrutura cristalina, possua duas vibrações degeneradas correspondentes ao modo vibracional E, além de mais duas vibrações correspondentes aos modos A_1 e A_2 , respectivamente, conforme representado na Figura 12.

Figura 12 - Representação dos modos vibracionais do Te^0 em sua estrutura cristalina.

Fonte: CALDWELL, R. S.; FAN, H. Y. Optical Properties of Tellurium and Selenium, **Physical Review**, v. 114, n. 3, p. 664-675, 1959.

A Tabela 7 relaciona os valores dos modos vibracionais ativos nas espectroscopias de espalhamento Raman e vibracional no infravermelho. Comparando estes valores com os obtidos nas medidas realizadas neste trabalho, verifica-se o deslocamento das bandas das amostras analisadas em relação ao espectro de telúrio, fato que pode ser mais bem observado na Figura 13. O padrão de Te^0 analisado apresentou tais bandas em 114 e 135 cm^{-1} , enquanto as duas amostras apresentaram as mesmas em 119 e 138 cm^{-1} . Tais deslocamentos de cerca de 5 e 3 cm^{-1} , respectivamente, pode parecer pouco, porém ao converter esses valores em comprimento de onda, observa-se uma diminuição em torno de 3700 e 1600 nm nas bandas correspondente as amostras em relação as medidas no padrão de Te^0 , ou seja, as bandas das amostras sofrem um deslocamento para uma região de maior energia. Uma vez que o efeito Raman é baseado na mudança de polarizabilidade da

espécie ao executar vibrações/rotações,⁸⁰ podemos inferir que a polarizabilidade da matriz vítrea é um fator determinante para a ocorrência destes deslocamentos, já que estamos comparando o espectro de amostras vítreas com uma estrutura cristalina de telúrio. Conforme já mencionado neste trabalho, os vidros teluritos possuem uma hiperpolarizabilidade elevada em decorrência das suas ligações Te – O, altamente polarizáveis, principalmente em suas unidades estruturais TeO_4 .⁴⁰ Além da alta densidade eletrônica da matriz, acentuada pelo par de elétrons isolado do átomo de Te. Todas essas características da matriz TZN interfere nos modos vibracionais Te – Te, aumentando sua polarizabilidade e, conseqüentemente, a energia de seus respectivos espalhamentos Raman.

Tabela 7 - Frequências e elementos de simetria dos modos vibracionais da estrutura cristalina do Te^0 .

Elementos de simetria	Raman (cm^{-1})	Infravermelho (cm^{-1})
A_2 (transversal)	84 ± 3	90
A_2 (longitudinal)	-	96
E^l (transversal)	93 ± 3	92
E^l (longitudinal)	-	106
A_1	119 ± 1	
E^u (transversal)	138 ± 2	144

Fonte: TORRIE, B. H. Raman spectrum of tellurium, **Solid State Communications**, v. 8, n. 22, p. 1899-1901, 1970.

Figura 13 - Espectros Raman obtidos das amostras (III) TZN dopada com PbS e (IV) TZN dopada com PbO/ZnS em comparação com um padrão de telúrio elemental

Fonte: Autoria própria.

Conforme já mencionado, o Te^{4+} presente no TeO_2 possui um potencial de redução que pode ser considerado elevado quando comparado a outros óxidos formadores vítreos. Os espectros de espalhamento Raman das amostras analisadas sugerem que o íon sulfeto (S^{2-}) seja o agente redutor neste processo. Considerando os potenciais padrão das espécies químicas envolvidas, vemos que a redução do Te^{4+} pelo S^{2-} é um processo espontâneo do ponto de vista eletroquímico. As semirreações e a equação global deste processo de oxirredução, bem como seus respectivos potenciais padrão, são apresentados a seguir:

Semirreações	ΔE^0 (eV)	Equação
$2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{S}^0 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-0,144	(1)
$\text{TeO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Te}^0 + 2\text{O}^{2-}$	+0,530	(2)
$\text{TeO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{S}^0 + \text{Te}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,386	(3)

Com base nos resultados obtidos por espectroscopia Raman onde foram identificadas as bandas centradas em 120 e 140 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos entre átomos de telúrio no Te^0 em amostras contendo PbS ou ZnS, passou a ser

considerado a possibilidade de precipitação de nanopartículas de Te^0 no volume dessas composições vítreas. Assim, foi realizada a análise do pó da amostra TZN dopada com 2 mol% de PbS, por microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 14 mostra as imagens obtidas que evidenciam claramente a presença de nanopartículas esféricas com dimensões em torno de 20 nm relacionadas a precipitação de Te^0 na amostra.

Figura 14 - Imagens obtidas por MET da amostra TZN dopada com 2% de PbS. As escalas utilizadas são de 200 nm, 100 nm, 50 nm e 20 nm.

Fonte: Autoria própria.

Para identificar a natureza química dessas nanopartículas, foram obtidos padrões de difrações de elétrons (SAED), como mostrado na Figura 15. No intuito de identificar a fase dos nanocristais obtidos pela difração de elétrons (SAED), seus valores correspondentes aos valores de 2θ foram determinados pela medida das distâncias dos pontos de difração de elétrons em relação ao centro (em nm^{-1}), utilizando o programa *PTC Lab*, considerando a escala de barra 10 nm^{-1} mostrada na Figura 15. Em seguida, esses valores foram convertidos em distâncias reais (em nm) e, por fim, foram determinados os valores de 2θ (extraídos do SAED) os quais foram comparados com as fichas cristalográficas 040042 (Anexo I) do Te^0 e 647514 (Anexo II) do TeO_2 , extraídas da base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). A Figura 16 mostra a sobreposição de ambos os difratogramas, onde é observado a sobreposição dos picos de difração com 2θ em 27° , 38° e 49° , relacionados aos planos (101), (012) e (021), respectivamente, da estrutura cristalina Te^0 , de sistema hexagonal e grupo espacial P3121. Cabe ressaltar que os picos de difração referentes aos planos 101 e 012 são os que apresentam as maiores intensidades de difração, segundo a ficha 040042. Assim, a coincidência destes picos com os valores obtidos no padrão de difração de elétrons (SAED) da amostra, é um forte indicador de que as partículas observadas na MET são formadas exclusivamente por Te^0 ou possuem concentração significativa desta espécie química, corroborando com os dados obtidos por espectroscopia Raman.

Figura 15 - Imagens do SAED obtida da amostra TZN dopada com 2% de PbS.

Fonte: Autoria própria.

Figura 16 - Comparação do padrão de difração obtido no SAED da amostra TZN dopada com 2% de PbS e dos padrões de difração de raios X do Te^0 e do TeO_2 .

Fonte: Autoria própria.

Por fim, os dados obtidos por MET reforçam o fato de que as nanopartículas visualizadas são formadas pela precipitação de Te^0 proveniente da redução do Te^{4+} do TeO_2 , principal componente do vidro. Assim, é possível sugerir que a ocorrência

deste fenômeno de redução do Te^{4+} durante o processo de síntese dos vidros teluritos dopados com sulfetos, está diretamente relacionada à presença de íons sulfeto na amostra, uma vez que apenas as amostras contendo PbS ou PbO/ZnS apresentaram colorações escuras, como discutido anteriormente e evidenciado pelos espectros Raman.

Com base nos resultados obtidos por espectroscopia de espalhamento Raman, microscopia eletrônica de transmissão e SAED, há fortes indícios de que o efeito *darkening* observado nas amostras TZN dopadas com sulfetos está associado à redução do Te^{4+} à Te^0 na matriz. Dessa forma, com intuito de identificar os estados de oxidação do telúrio nas amostras vítreas (amostras com efeito *darkening*), realizou-se medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). As medidas foram realizadas explorando a região das energias de ligação do Te 3d. Para tal, foi realizada medidas de um padrão de telúrio elementar e um de TeO_2 , além das amostras TZN dopada com 2% de PbS e TZN dopada com 1% de PbO e 1% de PbS, ambas com coloração preta.

A Figura 17 mostra os espectros de XPS de alta resolução adquiridos e os valores obtidos para cada energia de ligação encontram-se na Tabela 8. Conforme pode ser observado na Figura 11a, referente ao espectro do padrão de Te^0 , era esperado apenas a presença de energias de ligação do cristal de telúrio por volta de 573,3 eV, relacionada a energia do Te 3d_{5/2}, e em torno de 583,7 eV, correspondente a energia do Te 3d_{3/2}, ambas para espécies reduzidas de telúrio – Te^0 ou Te^{2-} . No entanto, a amostra desse padrão mostrou uma grande quantidade de telúrio oxidado no estado Te^{4+} , sugerido através da comparação das intensidades das energias de ligações para o Te^0 e Te^{4+} , as quais, no último, ocorrem em torno de 576,5 e 586,9 eV e são referentes ao Te 3d_{5/2} e Te 3d_{3/2}, respectivamente. Assim, estima-se que o padrão de Te^0 apresenta aproximadamente 50% de cada energia de ligação.⁸¹ Este fato deve ser atribuído à oxidação superficial do padrão Te^0 , uma vez que o material foi macerado e preparado em atmosfera ambiente para ser analisado, ocasionando a oxidação para Te^{4+} pelo oxigênio atmosférico.

Figura 17 - Análises de XPS de: a) Telúrio elementar b) TeO_2 ; c) TZN dopada com 2% de PbS; d) TZN dopada com 1% de PbO e 1% de ZnS.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 8 - Valores de energia de ligação obtidos nas análises de XPS.

Amostras	Energia de ligação Te 3d _{5/2} (eV)	Energia de ligação Te 3d _{3/2} (eV)
Te^0	573,3 / 576,5	583,7 / 586,9
TeO_2	576,2	586,7
TZN – PbS	575,9	586,4
TZN – PbO/ZnS	577,4	587,6

Com base nos resultados obtidos por XPS quanto ao estado de oxidação dos átomos de telúrio nos padrões e amostras, considerando que se trata de uma técnica

essencialmente para caracterizações de superfícies, uma vez que o feixe de elétrons do XPS apresenta baixa penetração (podendo esta ser da ordem de 2 nm, dependendo do material analisado),⁸² explica-se o fato de na amostra padrão de Te^0 ter sido encontrado energias de ligação relacionada ao Te^{4+} , evidenciando uma forte oxidação superficial pela atmosfera ambiente. A Figura 17b mostra o espectro do padrão TeO_2 , no qual foi possível detectar apenas dois picos de energia de ligação, sendo estes correspondentes aos valores das energias de ligação característica das regiões $\text{Te } 3d_{5/2}$ e $\text{Te } 3d_{3/2}$ do estado químico Te^{4+} .⁸³ Assim, é possível afirmar que o padrão de TeO_2 analisado contém apenas átomos de telúrio no estado de oxidação +4. Ao analisar as amostras TZN dopada com PbS e TZN dopada com PbO/ZnS , como esperado e observado nas Figuras 17c e 17d, respectivamente, ambas apresentam perfis muito semelhantes e picos de energia de ligação centrados em torno de 576 e 586 eV (os valores exatos de cada amostra encontram-se na Tabela 7), referentes, respectivamente, ao $\text{Te } 3d_{5/2}$ e $\text{Te } 3d_{3/2}$. Esses valores obtidos estão muito mais próximos dos observados no espectro do padrão TeO_2 do que no Te^0 , indicando a presença apenas de átomos de telúrio no estado de oxidação +4 nessas amostras. Este fato pode ser justificado com base nos espectros do Te^0 , uma vez que as nanopartículas de Te^0 precipitadas nos vidros e que os conferem coloração escura, agravado pelas maiores áreas superficiais (apesar das pequenas concentrações), são imediatamente oxidadas quando expostas a atmosfera ambiente. No caso dos vidros, como as nanopartículas de Te^0 são obtidas em seu volume, ou seja, sem contato com atmosfera oxidante, as nanopartículas são preservadas conforme observado por microscopia eletrônica de varredura e comprovada pela difratometria de elétrons (SAED).

4.2. Microfabricação com laser-fs em vidros teluritos: estudos para a produção de um guia de onda planar

Com base nos resultados discutidos que justificam a redução do Te^{4+} para Te^0 durante o processo de síntese das amostras quando na presença de íons S^{2-} , ou seja, através de reações redox, e devido à dificuldade de controlar essas reações redox para controlar a formação de nanopartículas de Te^0 , foram realizados estudos

utilizando laser femtosegundo para reduzir os átomos de telúrio, conforme descrito na literatura para Cu e Ag.^{50,53} Assim, foram realizados ensaios em amostras TZN:PbS pela técnica de microfabricação com laser operando no regime de femtosegundo no intuito de estudar o controle da redução do Te^{4+} localmente. Nesta técnica, ao incidir o laser pulsado na amostra, ocorre a transferência, em uma região específica, da energia gerada no foco do feixe de laser pulsado devido a geração de um plasma do material ao redor do ponto irradiado.

A Figura 18 mostra a amostra após irradiação com um laser femtosegundo operando a 800 nm, pulso de 50 fs e 100 nJ, taxa de repetição 5 MHz e 150 mW de potência, mostrando claramente o escurecimento da região incidida. A irradiação foi feita considerando uma área de 9 mm² (3 mm x 3 mm), com velocidade de varredura de 0,1 mm.s⁻¹ e linhas espaçadas 0,04 mm entre elas, gravadas próximo a superfície do vidro.

Figura 18 - a) Fotografia das amostras TZN contendo PbS irradiada com laser operando no regime de femtosegundo; b) microscopia óptica da amostra numa escala de 500 μm ; c) e microscopia óptica da amostra numa escala de 50 μm .

Fonte: Autoria própria.

Conforme observado nas imagens da Figura 18, as linhas gravadas pela incidência da radiação do laser não são contínuas e apresentam “gaps” de gravação. Este efeito pode ser atribuído, num primeiro momento, ao pulso do laser com intervalo de 50 fs, resultando em pequenos espaços entre as marcas dos locais incididos, bem como devido à alta velocidade de varredura neste caso. Outro fator que deve ser considerado e que justificam as maiores descontinuidades nas linhas, é atribuído às irregularidades da superfície do vidro (faces não perfeitamente paralelas), levando a uma variação, mesmo que micrométrica, das distâncias entre o laser e a região irradiada da amostra.

A fim de otimizar os parâmetros e obter melhores gravações dos guias, novos testes foram realizados aumentando a área de incidência do laser para 3 x 3 mm e variando dois parâmetros do laser: (i) potência: 90 e 150 mW, e (ii) velocidade de varredura: 0,05, 0,1 e 0,2 mm.s⁻¹. A Figura 19 exibe as imagens dos novos testes, onde fica evidente que, dentre os parâmetros estudados, o que apresenta melhor resultado é a utilização de potência em 150 mW e de velocidade de varredura 0,1 mm.s⁻¹ (Figura 19a).

Figura 19 - Imagens obtidas em Microscópio Óptico da amostra TZN após a microfabricação com Laser operando no regime de femtosegundo.

Legenda: a) Amostra irradiada com laser a 150 mW e velocidade de varredura $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$ numa escala de 500 μm ; b) amostra irradiada com laser a 90 mW e velocidade $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$ numa escala de 500 μm ; c) amostra irradiada com laser a 1500 mW e velocidade $0,2 \text{ mm.s}^{-1}$ numa escala de 500 μm ; d) amostra irradiada com laser a 150 mW e velocidade $0,05 \text{ mm.s}^{-1}$ numa escala de 500 μm ; e) mesma amostra de "a)" em escala de 200 μm ; f) mesma amostra de "a)" em escala de 50 μm .

Fonte: Autoria própria.

No intuito de identificar o tipo de efeito ocasionado pela irradiação que levou ao escurecimento da região, bem como a natureza química da modificação ocasionada, foram medidos, inicialmente, espectros de absorção UV-visível. A Figura 20 mostra

os espectros obtidos na região não irradiada e irradiada, mostrando apenas uma sutil diferença na linha base de absorção, e no início da borda de absorção eletrônica do material, em torno de 380 nm para região não irradiada e 400 nm para a irradiada, não sendo possível observar nenhuma absorção relacionada ao Te^0 nesta região ou mesmo uma possível precipitação de QDs de PbS, que poderia apresentar absorção a partir de 1000 nm.¹⁰

Figura 20. Espectros de absorção no UV-visível para amostras TZN dopadas com PbS antes e depois da irradiação de laser.

Fonte: Autoria própria.

No intuito de determinar a natureza química da região modificada pela irradiação do laser fs, uma vez que, com base nos resultados anteriores, foi observado um efeito *darkening* nas amostras atribuído a redução do Te^{4+} , sugerem que o processo de microfabricação esteja ocorrendo pela formação de Te^0 induzida no foco do laser-fs. Devido ao fato da gravação ter sido feita muito próxima a superfície do vidro, foi utilizada espectroscopia Raman para identificação das bandas referentes ao Te^0 coletando o espectro da região gravada e não gravada, utilizando uma objetiva WD de 50x (foco distante), cujo resultado é apresentado na Figura 21. Assim como observado nas amostras escuras de vidros TZN dopados com PbS e PbO/ZnS, a presença das bandas centradas em 120 cm^{-1} e 140 cm^{-1} , indicam a formação controlada e localizada de Te^0 induzido pelo laser-fs em 800 nm.

Figura 21. Espectros Raman obtidos de diferentes amostras em comparação com um padrão de telúrio elementar.

Fonte: Autoria própria.

Este resultado promissor indica que a técnica de microfabricação utilizando vidros teluritos é uma alternativa interessante e potencialmente aplicável no desenvolvimento de guias de ondas planares e dispositivos fotônico modificando o material pela redução dos átomos de telúrio. Para a construção de um guia de onda planar, é necessário que a gravação feita pelo laser seja no volume do material, a fim de se obter diferentes índices de refração no vidro (guia de onda), diminuindo as perdas ópticas e permitindo o guiamento da luz de forma mais eficiente.

Na busca da fabricação de um guia de ondas adequado, outros testes foram realizados em uma amostra TZN dopada com PbS (transparente), variando diversos parâmetros em comparação aos utilizados nos testes iniciais. Os parâmetros testados para a fabricação do guia de onda (gravação no volume do vidro) estão descritos na Tabela 5, bem como suas diferentes combinações que geraram diferentes qualidades de gravações na amostra. A etapa de caracterização dos guias produzidos quanto a sua perda óptica (guiamento de luz), por se tratar da parte final do trabalho, não pode ser concluída devido ao agravamento da epidemia provocada pelo novo coronavírus (COVID-19) em março de 2020, impossibilitando as medidas ópticas dos guias produzidos e das suas caracterizações. Essas etapas serão concluídas num futuro próximo e irão compor os dados para a publicação do artigo que está sendo redigido.

Parte 2: Síntese de vidros oxifluoretos a base de fosfatos contendo quantum dots de CdS

4.3. Vidros fosfatos contendo quantum dots de CdS

A matriz de composição $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-ZnO-NaF}$ (PNZ) foi dopada com 1,5 e 3 mol% de CdS. Inicialmente, o precursor CdS foi sintetizado no laboratório através da reação de precipitação dada equação $\text{Cd}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)} \rightarrow \text{CdS}_{(s)}$, partindo de uma solução saturada de CdCl_2 e nela foi borbulhado H_2S , produzido pela reação $\text{FeS}_{(s)} + 2 \text{HCl}_{(l)} \rightarrow \text{FeCl}_{2(s)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$, levando a precipitação de CdS à temperatura ambiente. Para confirmar o produto formado, bem como a presença de produtos intermediários ou oxidados, o precipitado, após seco em estufa à 150 °C por 24h, foi analisado por difratometria de raios X. A Figura 22 mostra o difratograma obtido, o qual apresenta apenas os picos referentes as difrações do CdS hexagonal de acordo com a ficha ICSD 41490 (Anexo III). Vale ressaltar que o difratograma é ausente de picos relacionados as fases de CdO (subproduto) e apresenta picos alargados e de baixa intensidade, relacionado ao baixo grau de cristalinidade e obtenção de nanocristalitos, respectivamente, devido ao processo de síntese empregado.

Figura 22 - Difratograma de raios X padrão e experimental de CdS sintetizado por reação de precipitação

Fonte: Autoria própria.

A amostra PZN sem dopagem foi analisada por SDT-DTA para determinação de suas temperaturas características e estabilidade térmica frente à cristalização. O resultado é mostrado na Figura 23, onde a T_g é definida em 415 °C, a T_x em 525 °C e uma estabilidade térmica frente a cristalização, ΔT , aproximadamente de 110 °C, mostrando ser uma matriz estável termicamente para sofrer tratamentos térmicos controlados acima da T_g .

No entanto, devido a necessidade de utilização de moldes pré-aquecidos a $T_g - 150^\circ\text{C}$, a fim de prevenir a precipitação de *quantum dots* durante o processo de vertimento e troca de calor com o molde, garantindo assim que apenas o tratamento térmico tivesse influência no crescimento dos QDs, as amostras PZN1 e PZN2 não foram obtidas como um monólito íntegro e estilhaçaram dentro do molde.

Figura 23 - Curva SDT-DTA da matriz PZN sem dopagem.

Fonte: Autoria própria.

Devido as amostras PZN1 e PZN2 não terem sido obtidas na forma de monólitos, foi possível observar no vidro estilhaçado que ambos são transparentes no visível e homogêneas. No entanto, mesmo tendo o cuidado de usar temperaturas do molde bastante abaixo da T_g ($T_g - 150^\circ\text{C}$), quando os pedaços das amostras são irradiados com um laser em 400 nm (~ 500 mW), as duas luminescem, como mostrado

na Figura 24. Esta propriedade claramente indica que houve o crescimento de *quantum dots* de CdS durante o resfriamento do material fundido, muito provavelmente devido a lenta troca de calor do fundido com o material do molde. Por um lado, foi possível obter os QDs de CdS nas amostras, no entanto, neste primeiro momento, não foi possível controlar a sua síntese e nem mesmo os seus tamanhos, obtendo amostras PZN com QDs de diferentes tamanhos, fato que será verificado pelas medidas de fotoluminescência.

A fim de obter as amostras, inicialmente, sem QDs e sintetizá-los via tratamento térmico acima da T_g , algumas estratégias foram adotadas a fim de aperfeiçoar a síntese e impedir o crescimento das nanopartículas de CdS durante o processo de síntese do vidro matriz, como: (i) variar a temperatura de resfriamento e recozimento, uma vez que estas possuem influências direta na difusão iônica e aglomeração dos núcleos de CdS que, conseqüentemente, influencia na formação de QDs; (ii) variar a temperatura e tempos de fusão, permitindo maior solubilidade dos precursores e (iii) variar a composição da matriz a fim de diminuir as temperaturas características e obter choques térmicos menos drásticos (com menor diferença de temperatura), permitindo a obtenção de monolitos e evitando causar fragilidade mecânica nos vidros após resfriamento.

Figura 24- Fotografia da emissão da amostra PZN1 quando irradiada com laser em 400 nm a 500 mW.

Fonte: Autoria própria.

Os espectros de emissão e excitação das amostras PZN1 e PZN2 são apresentados na Figura 25. As emissões (Figuras 25a e 25b) foram obtidos variando o comprimento de onda de excitação de 300 a 380 nm para a amostra PZN1 e de 300 a 400 nm para a PZN2, conforme mostram as bandas largas de excitação das

amostras (figura 25c e 25d) quando as emissões são monitoradas em 520 a 580 nm para PZN1, e em 470 a 580 nm para PZN2. Filtros de 400 e 500 nm foram utilizados para as medidas dos espectros de emissão e excitação, respectivamente. Como pode ser observado, para ambas amostras, a diminuição da energia de excitação desloca o máximo da banda larga de emissão para a região do vermelho, variando o seu máximo de 526 nm (excitação a 300 nm) para 580 nm (excitação a 400 nm). Na literatura, para vidros silicatos, os máximos de emissão de *quantum dots* de CdS são encontrados entre 486 e 556 nm, quando excitados num comprimento de onda entre 345 e 350 nm, valores próximos aos encontrados nas composições vítreas descritas nesta seção.^{84,85}

Figura 25 - Espectros de fotoluminescência das amostras PZN contendo 1,5 e 3 mol% de CdS: emissão (a) e (b), e excitação (c) e (d), respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

Os perfis alargados encontrados nos espectros de emissão sugerem que a excitação está ocorrendo em nanocristais de CdS com diferentes tamanhos e/ou formas, gerado por diferentes transições eletrônicas provenientes de diferentes

buracos dos níveis quânticos contidos no mesmo nível de energia (banda de valência) do semiconductor, dando origem a uma banda de emissão larga e composta por duas principais bandas intensas e alargadas, aproximadamente centradas em 533 e 570 nm, sendo os espectros mais intensos são observados para os comprimentos de ondas localizados para excitações em 340 e 360 nm, que correspondem ao máximo da banda de excitação.

O aumento da energia de excitação de 300 a 380 nm resulta em um aumento de intensidade de emissão da banda em 570 nm e em uma diminuição da intensidade da banda em 533 nm. Este comportamento pode sugerir que os *quantum dots* de CdS presentes na matriz são excitados através de dois ou mais mecanismos de transições elétron-buraco quando se varia a energia de excitação. Num estudo de matriz polimérica contendo QDs de CdS, Khana e Singh (2007) descrevem dois mecanismos possíveis para tais transições, sendo que um deles envolveria a recombinação de elétrons em vacâncias do enxofre durante o processo de excitação.⁸⁶ Porém é preciso considerar que o material hospedeiro, neste caso, possui características totalmente distintas do utilizado neste trabalho, não sendo adequado estabelecer uma comparação com os resultados obtidos até este momento.

Particularmente para a amostra PZN2, seu espectro de excitação apresenta uma banda de excitação centrada em 400 nm e que aumenta de intensidade com o aumento do comprimento de onda de emissão, sugerindo a ocorrência de transições provenientes de recombinações de pares excitados via estados superficiais (defeitos) nos *quantum dots*, formado pelo crescimento descontrolado dos nanocristais de CdS durante o processo de resfriamento/recozimento. Com base em alguns trabalhos da literatura e considerando emissões mais intensas na região do laranja obtidas para as amostras PZN1 e PZN2, é possível sugerir que ambas devem conter nanocristais na ordem de 10 nm, indicando assim a possibilidade de se obter *quantum dots* de CdS nesta nova matriz vítrea.⁸⁷

A Figura 26 apresenta os diagramas de cromaticidade de acordo com o CIE-1931 das amostras PZN1 e PZN2 quando excitadas com diferentes comprimentos de onda. Os diagramas indicam que o aumento da energia de excitação, desloca a emissão da região verde para a vermelha, sendo que para a amostra PZN2 este deslocamento é ainda mais acentuado. Quando a amostra é excitada perto de 400

nm, ambas emitem coloração próxima do alaranjado, sugerindo que com o aumento da concentração de CdS de 1,5 para 3 mol%, a formação de nanopartículas maiores pode ser favorecida. Já na amostra PZN1, a partir da excitação a 360 nm, é observado que a cor de sua emissão começa a declinar no diagrama, sugerindo a formação de nanopartículas um pouco menores do que aquelas obtidas na amostra PZN2, ou seja, com o dobro da concentração de CdS.

Assim, fica claro a possibilidade da sintonização da luz emitida pelos QDs nas amostras PZN1 e PZN2 através da variação do comprimento de onda de excitação. Entretanto, para compreender de maneira mais adequada os mecanismos que levam a luminescência desse material, ainda se faz necessário o domínio da síntese e, principalmente, do controle da precipitação dos QDs através de tratamentos térmicos acima de T_g , comprovando a formação dos QDs por microscopia eletrônica de transmissão e fotoluminescência no visível. Estas próximas etapas fazem parte das perspectivas deste trabalho.

Figura 26 - Diagrama CIE (1931) de cromaticidade dos vidros contendo 1,5% (esquerda) e 3% (direita) de CdS na matriz $Pb_2P_2O_7$ -ZnO-NaF excitados de 200 a 400 nm.

Fonte: Autoria própria.

5. Conclusões

Considerando o caráter inovador da proposta deste projeto com base nos objetivos traçados inicialmente (obtenção de QDs em teluritos), somado a escassa literatura reportando a síntese *in-situ* de QDs em vidros, principalmente em matrizes de teluritos, este trabalho contribui com a constatação de que não é possível, utilizando os métodos empregados, sintetizar *quantum dots* de sulfetos em vidros teluritos, uma vez que, durante o processo de fusão, ocorrem reações de oxido-redução envolvendo os íons precursores, que ocasionam a redução do Te^{4+} e a formação de nanopartículas de Te^0 , o que leva ao processo de escurecimento (*darkening*) das amostras.

A investigação do processo de redução de Te^{4+} em vidros teluritos dopados com sulfetos se mostrou um objetivo interessante e relevante para o trabalho, visto que o tema é pouco abordado na literatura. Os resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de espalhamento Raman tiveram fundamental importância para o desenvolvimento deste trabalho, evidenciando a correlação entre os íons sulfetos e o processo de redução do telúrio da matriz vítrea. Além disso, a visualização de nanopartículas quase esféricas e dispersas na matriz através da MET e o padrão de difração obtido pelo SAED, se mostraram condizentes com os resultados observados na espectroscopia Raman, indicando a presença de Te^0 nas amostras.

Assim, após a constatação da redução do Te^{4+} em vidros teluritos, buscou-se estratégias a fim de controlar esse fenômeno, possibilitando o desenvolvimento de um material fotônico potencialmente aplicável. Nesse sentido, microfabricação utilizando laser fs se mostrou um método eficaz na redução controlada do telúrio em amostras transparentes. As primeiras gravações feitas próximas a superfícies do vidro, possibilitaram a caracterização das mesmas por espectroscopia Raman, na qual o resultado evidenciou, bem como nas amostras escuras, a presença de bandas características do Te^0 . Assim, é possível concluir que a técnica de microfabricação é capaz de controlar a redução do telúrio nas matrizes TZN e este é um processo que pode ser aplicado para fabricação de guias de ondas planares, uma vez que as linhas gravadas com laser apresentam um índice de refração diferente da matriz vítrea.

Quanto as amostras de vidros oxifluoretos dopados com CdS, através da análise dos espectros de emissão e absorção obtidos, foi possível identificar a formação de QDs na matriz durante o resfriamento da amostra. Os comprimentos de onda de excitação e emissão máximos obtidos para essas amostras estão de acordo com o descrito na literatura. O perfil alargado das bandas, entretanto, sugerem que diversas emissões ocorrem nesta faixa do espectro, evidenciando a presença de QDs de diferentes tamanhos e com diferentes emissões, fruto do processo de nucleação e crescimento descontrolado dos mesmo durante o processo de síntese do vidro.

6. Perspectivas de trabalhos

Como perspectiva para trabalhos a serem desenvolvidos no grupo, é sugerido, primeiramente, o aprofundamento nos estudos para o controle da redução do Te^{4+} em vidros teluritos na presença de sulfetos. É pertinente investigar a dependência da concentração de S^{2-} com o efeito *darkening*, a fim de se obter uma concentração limite na qual o este efeito é minimizado ou eliminado, bem como realizar sínteses variando outros parâmetros experimentais envolvidos na síntese, como temperatura e tempo de fusão, por exemplo.

Quanto à técnica de microfabricação, após a caracterização óptica do guia de onda produzido, os estudos podem ter continuidade explorando outros dopantes na matriz vítrea. A presença de QDs no guia de ondas produzido pode levar a estudos referentes à amplificação óptica, dando continuidade ao trabalho realizado até este momento.

Por fim, os estudos de vidros oxifluoretos dopados com CdS deve ter seus parâmetros experimentais otimizados, a fim de ser possível controlar o crescimento dos QDs via tratamento térmico. Além disso, outros precursores de QDs, como CdTe ou CdSe, podem ser testados nesta matriz vítrea, bem como outros métodos de crescimento de QDs, como a irradiação de laser fs, podem ser empregados em trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 JACOBS, M. B. Review of How Glass Changed the World: The History and Chemistry of Glass from Antiquity to the 13th Century, **Journal of Chemical Education**, v. 92, n. 3, p. 406-407, 2015.
- 2 BELWALKAR, A. et al. Extruded tellurite glass optical fiber preforms, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 210, n. 14, p. 2016-2022, 2010.
- 3 CORTIE, M. B.; MCDONAGH, A. M. Synthesis and Optical Properties of Hybrid and Alloy Plasmonic Nanoparticles, **Chemical Reviews**, v. 111, n. 6, p. 3713-3735, 2011.
- 4 LI, Z. et al. Modification of NaYF₄:Yb,Er@SiO₂ Nanoparticles with Gold Nanocrystals for Tunable Green-to-Red Upconversion Emissions, **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 8, p. 3291-3296, 2011.
- 5 HAN, N. et al. Quantum Dots in Glasses: Size-Dependent Stokes Shift by Lead Chalcogenide, **International Journal of Applied Glass Science**, v. 6, n. 4, p. 339-344, 2015.
- 6 WANG, J. S.; VOGEL, E. M.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices, **Optical Materials**; v. 3, p. 187-203, 1994.
- 7 EL-MALLAWANY, R. A. H.; **Tellurite glasses handbook: physical properties and data**. Boca Raton: CRC Press, 2002. 540 p.
- 8 MANZANI, D. et al.; Thermal, structural and optical properties of new tungsten lead-pyrophosphate glasses, **Optical Materials**, v. 33, n. 12, 1862-1866, 2011.
- 9 SILVA, R. S. et al. Synthesis and characterization of PbS quantum dots embedded in oxide glass. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 2A, p. 394-396, 2006.
- 10 LIU, C. et al. Photoluminescence of PbS quantum dots embedded in glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 2-9, p. 618-623, 2008.
- 11 FERRARI, M.; RIGHINI, G. C. Rare-Earth-Doped Glasses for Integrated Optical Amplifiers. In: HUSSAIN, N. S.; SANTOS, J. D. DA S., **Physics and Chemistry of**

Rare-Earth Ions Doped Glasses. Zurich: Trans Tech Publications, 2008. v. 1, p. 69-118

12 NALIN, M. et al. Glassy materials and light: Part 2, **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 340-351, 2016.

13 FERRARI, M; TACCHEO, S. Special Section on Glass Photonics for Integrated Optics, **Optical Engineering**, v. 53, n.7, p. 071801, 2014.

14 PASSARO, V. M. N. et al. Recent advances in integrated photonic sensors, **Sensors**, v. 12, n. 11, p. 15558-15598, 2012.

15 DESURVIRE, E. **Erbium-Doped Fiber Amplifiers: principles and applications**, New York: John Wiley, 1994. 770 p.

16 TANAKA, K. Optical nonlinearity in photonic glasses, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 16, n.10, p. 633-643, 2005.

17 HECHT, J. The evolution of optical amplifiers, **Optics & Photonics News**, v. 13, n. 8, p. 36-39, 2002.

18 CERQUEIRA, S. A. Recent progress and novel applications of photonic crystal fibers, **Reports on Progress in Physics**, v. 73, n. 2, p. 1-10, 2010.

19 MONTANI, R. A.; LÉVY, M.; SOUQUET, J. L. An electrothermal model for high-field conduction and switching phenomena in $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 149, n. 3, p. 249-256, 1992.

20 GORELOVA, A. V. Inorganic sol-gel synthesis of monolithic silica glasses with the use of aerosils, **Glass Physics and Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 274-280, 1999.

21 MATSUDA, N. Optical waveguide analysis, **Talanta**, v. 65, n. 5, p. 1065, 2005.

22 BLASSE, G.; GRAMBMAIER, B.C. Current Opinion in Solid State and Materials Science, **Luminescent materials**, v. 2, n. 2, p. 231-235, 1994.

23 MONRO, T. M.; EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H. Progress in Microstructured Optical Fibers, **Annual Review of Materials Research**, v. 36, p. 467-495, 2006.

- 24 SAKHAROV, W. et al. Fluoride glasses for multifunctional multifiber systems, **Inorganic Materials**, v. 44, n. 12, p. 1386-1392, 2008.
- 25 KERMAOUI, A.; PELLE, F.; Synthesis and infrared spectroscopic properties of Tm^{3+} -doped phosphate glasses, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 469, n. 1-2, p. 601-608, **2009**.
- 26 JHA, A. et al. Review on structural, thermal, optical and spectroscopic properties of tellurium oxide based glasses for fibre optic and waveguide applications, **International Materials Reviews**, v. 57, n. 6, p. 357-361, 2012.
- 27 DESEVEDAVY, F. et al. Chalcogenide glass hollow core photonic crystal fibers, **Optical Materials**, v. 32, n. 11, p. 1532-1539, 2010.
- 28 AHMED, I. et al. Phosphate Glasses for Tissue Engineering: Part I. Processing and Characterisation of a Ternary-Based $\text{P}_2\text{O}_5\text{--CaO--Na}_2\text{O}$ Glass System, **Biomaterials**, v. 25, n.3, p. 491-499, 2004.
- 29 MARJANOVIC, S. et al. Characterization of new erbium-doped tellurite glasses and fibers, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 322, n. 1, p. 311-318, 2003.
- 30 LIN, A. et al. Solid-core tellurite glass fiber for infrared and non-linear applications, **Optics Express**, v. 17, n. 19, p. 16716–16721, 2009
- 31 NEOV, S. et al. A model for structural recombination in tellurite glasses, **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 12, n.13, p. 2475-2486, 1979.
- 32 FENG, X. et al. Nonsilica Glasses for Holey Fibers, **Journal of Lightwave Technology**, v. 23, n. 6, p. 2046-2054, 2005.
- 33 XU, K. et al. Influence of silver nanoclusters on formation of PbS quantum dots in glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 11-13, p. 2428-2430, 2011.
- 34 WANG, J.; ZHANG, W.; LIU, C.; HAN, J. Growth of lead selenide quantum dots in silicate glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 475, n. 1, p. 44-47, 2017.

- 35 KANG, S. et al. Spectroscopic properties in Er³⁺-doped germanotellurite glasses and glass ceramics for mid-infrared laser materials, **Science Reports**, v. 7, p. 43186, 2017.
- 36 MANZANI, D. et al. 1.5 μm and visible up-conversion emissions in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite glasses and optical fibers for photonic applications, **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 32, p. 16540-16545, 2012.
- 37 PHILIPPOT, E. Force de la liaison Te-O: Coordination et localisation de la paire libre de l'atome de tellure IV dans les tellurites, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 38, n. 1, p. 26-33, 1981.
- 38 SUEHARA, S. et al. Localized hyperpolarizability approach to the origin of nonlinear optical properties in TeO₂-based materials, **Physical Review B**, v. 70, p. 205121, 2004.
- 39 BERTHEREAU, A. et al. Determination of Local Geometries around Tellurium in TeO₂-Nb₂O₅ and TeO₂-Al₂O₃ Oxide Glasses by XANES and EXAFS: Investigation of Electronic Properties of Evidenced Oxygen Clusters by *Ab Initio* Calculations, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 126, n. 2, p. 143-151, 1996.
- 40 MUNOZ-MARTIN, D. et al. Nonlinear optical susceptibility of multicomponent tellurite thin film glasses, **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 11, p. 113510, 2008.
- 41 LINES, M. E. Oxide glasses for fast photonic switching: a comparative study, **Journal of Applied Physics**, v. 69, n. 10, p. 6876, 1991.
- 42 ATKINS, P. W.; SHRIVER, D.F. **Inorganic Chemistry**, Oxford University Press, 5^a Ed., 2010. 864 p.
- 43 SILVA, R. R. et al. Facile Synthesis of Tellurium Nanowires and Study of Their Third-Order Nonlinear Optical Properties, **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 28, n. 1, p. 56-57, 2017.
- 44 MACHADO, T. M.; SILVA, M. A. P. The reduction of tellurium in binary glasses in the system TeO₂-Sb₂O₃, **Materials Chemistry and Physics**, v. 201, p. 86-91, 2017.

- 45 CHARTON, P.; ARMAND, P. Glasses in the $\text{TeO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_4$ binary system, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 316, n. 1-2, p. 189-197, 2003.
- 46 TAN, L. et al. Topo-Chemical Tailoring of Tellurium Quantum Dot Precipitation from Supercooled Polyphosphates for Broadband Optical Amplification, **Advanced Optical Materials**, v. 4, n. 10, p. 1624-1634, 2016.
- 47 ZHANG, W. et al. Highly sensitive refractive index sensing by fast detuning the critical coupling condition of slot waveguide ring resonators, **Optical Letters**, v. 41, n. 3, p. 532-535, 2016.
- 48 GATTASS, R. R.; MAZUR, E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials, **Nature Photonics**, v. 2, p. 219-225, 2008.
- 49 KROL, D. M. Femtosecond laser modification of glass, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n.2-9, p. 416-424, 2008.
- 50 MANZANI, D. et al. Nonlinear optical properties of tungsten lead–pyrophosphate glasses containing metallic copper nanoparticles, **Plasmonics**, v. 8, n. 4, p. 1667-1674, 2013.
- 51 KAPANY N. S., BURKE, J. J. **Optical Waveguides**, New York: Academic Press, 1972. 340 p.
- 52 GAN, F.; XU, L. **Photonic Glass**, Singapore: World Scientific, 2006. 460 p.
- 53 ALMEIDA, J. M. P. et al. Metallic nanoparticles grown in the core of femtosecond laser micromachined waveguides, **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 19, p. 193507, 2014.
- 54 ALMEIDA, J. M. P. et al. Femtosecond laser processing of glassy and polymeric matrices containing metals and semiconductor nanostructures, **Optical Materials**, v. 35, p. 2643-2648, 2013.
- 55 FAN, F. et al. Continuous-wave lasing in colloidal quantum dot solids enabled by facet-selective epitaxy, **Nature**, v. 544, p. 75-79, 2017.

- 56 STECKEL, J. S. et al. 1.3 μm to 1.55 μm Tunable Electroluminescence from PbSe Quantum Dots Embedded within an Organic Device, **Advanced Materials**, v. 15, n. 21, p. 1862-1866, 2003.
- 57 KIPPENY, T.; SWAFFORD, L. A.; ROSENTHAL, S. J. Semiconductor Nanocrystals: A Powerful Visual Aid for Introducing the Particle in a Box, **Journal of Chemical Education**, v. 79, n. 9, p. 1094, 2002.
- 58 LEE, H. **Modulation of PbSe QDs band gap by SnO addition in Germanosilicate Glasses**. 77f. Dissertação de Mestrado. - Department of Material Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology, 2017.
- 59 KOMATSU, T. et al. Properties and crystallization behaviors of $\text{TeO}_2\text{-LiNbO}_3$ glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 135, n. 2-3, p. 105-113, 1991.
- 60 BROW, R. K. The Structure of Simple Phosphate Glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 263-264, p. 1-28, 2000.
- 61 WRIGHT, A. C. Neutron and X-ray Amorphography, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 106, n. 1, p. 1-16 **1988**.
- 62 COZAR, O. et al. Raman spectroscopic study of some lead phosphate glasses with tungsten ions, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 28-29, p. 3121-3125, 2006.
- 63 KREIDL, N. J.; WEYL, W. A. Phosphates in Ceramic Ware: IV, Phosphate Glasses, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 24, n. 11, p. 337-340 **1941**.
- 64 ROTHERMEL, J. J.; SUN, K. H., SILVERMAN, A. Phosphate glass: $\text{PbO-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ system. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 32, n. 5, p. 153-162, 1949.
- 65 POIRIER, G. et al. Local order around tungsten atoms in tungstate fluorophosphate glasses by X-ray absorption spectroscopy, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 46, p. 3644-3648 2005.

- 66 BOUDLICH, D. et al, Infrared, Raman, and electron spin resonance studies of vitreous alkaline tungsten phosphates and related glasses, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 3, p. 623-630, 2002.
- 67 KOLOBKOVA, E. Luminescent properties of fluorine phosphate glasses doped with PbSe and PbS quantum dots, **Optical Materials**, v. 65, p. 124-128, 2017.
- 68 XU, Z. et al. Tunable near-infrared emission and fluorescent lifetime of PbSe quantum dot-doped borosilicate glass, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 711, p. 58-63, 2017.
- 69 HUANG, X. Formation, element-migration and broadband luminescence in quantum dot-doped glass fibers, **Optical Express**, v. 25, n. 17, p. 19691-19700, 2017.
- 70 PARK, W. J.; LIU, C.; HEO, J. Direct Imaging of the Distribution of Nd³⁺ Ions in Glasses Containing PbS Quantum Dots, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 7, p. 2074-2077, 2017.
- 71 TESFAMARIAM, B. B.; WANG, J.; LIU, C.; HEO, J. Enhancement of PbSe QDs formation with B₂O₃ content in borosilicate glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 480, p. 107-110, 2018.
- 72 SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2^a Ed, **2005**. 292 p.
- 73 DONG, G. et al. Broadband near-infrared luminescence and tunable optical amplification around 1.55 μm and 1.33 μm of PbS quantum dots in glasses, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 38, p. 9335-9339, 2011.
- 74 HAN, N. et al. Quantum Dots in Glasses: Size-Dependent Stokes Shift by Lead Chalcogenide, **International Journal of Applied Glass Science**, v. 6, n. 4, p. 339-344, 2015.
- 75 VARSHNEYA, A. K.; **Fundamentals of Inorganic Glasses**, New York: Academic Press, **1994**. 570 p.
- 76 SILVA, M.A.P. et al. Structural studies on TeO₂-PbO glasses, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 62, n. 6, p. 1055-1060, 2001.

- 77 CHARTON, P.; THOMAS, P.; ARMAND, P; Raman and crystallization behaviors of $\text{TeO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_4$ glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 321, n. 1-2, p. 81-88, 2003.
- 78 TORRIE, B. H. Raman spectrum of tellurium, **Solid State Communications**, v. 8, n. 22, p. 1899-1901, 1970.
- 79 CALDWELL, R. S.; FAN, H. Y. Optical Properties of Tellurium and Selenium, **Physical Review**, v. 114, n. 3, p. 664-675, 1959.
- 80 KNEIPP, K et al. Surface-enhanced non-linear Raman scattering at the single-molecule level, **Chemical Physics**, v. 247, n. 1, p. 155-162, 1999.
- 81 REESE, M. O. et al. Intrinsic surface passivation of CdTe, **Journal of Applied Physics**, v. 118, p. 155305, 2015.
- 82 KAWAI, J. et al. Inelastic mean free path of photoelectrons in Ag determined by total reflection X-ray photoelectron spectroscopy, **Analytical Sciences**, v. 13, p. 797-801, 1997.
- 83 HIMEI, E. et al. X-ray photoelectron spectroscopy of alkali tellurite glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 211, n. 1-2, p. 64-71, 1997.
- 84 JANBANDHU, S. Y. et al. Effect of annealing time on optical properties of CdS QDs containing glasses and their application for degradation of methyl orange dye, **Materials Characterization**, v. 152, p. 230-238, 2019.
- 85 MUNISHWAR, S. R. et al. Highly stable CdS quantum dots embedded in glasses and its application for inhibition of bacterial colonies, **Optical Materials**, v. 99, p. 109590, 2020.
- 86 KHANNA, P.K.; SINGH. N. Light emitting CdS quantum dots in PMMA: Synthesis and optical studies, **Journal of Luminescence**, v. 127, n. 2, p. 474-482, 2007.
- 87 XIA, M., CHAO LIU, C., HAN, J., ZHAO, X. Formation of CdS/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ sandwich-structured quantum dots with high quantum efficiency in silicate glasses, **Journal of Luminescence**, v. 186, p. 30-37, 2017.

ANEXOS

Anexo I - Ficha cristalográfica nº 040042 da ICSD – Telúrio (Te).

Anexo II - Ficha cristalográfica nº 647514 da ICSD – Óxido de Telúrio (TeO₂).

Anexo III - Ficha cristalográfica nº 41490 da ICSD – Sulfeto de Cádmio (CdS).

Summary

Collection Code 40042

Struct. formula	Te
Cell parameter	4.454 4.454 5.924 90 90 120
Cell volume	101.78 [Å ³]
Temperature	room temperature
Data quality	Standard quality
Author	Bradley, A.J.
Reference	Philosophical Magazine (1924) 48, (285) p477-p496

Structure type	Se(gamma)
Space group	P 31 2 1 (152)
Z	3
Pressure	atmospheric

Title	The crystal structures of the rhombohedral forms of selenium and tellurium.
DOI	10.1080/14786442408634511

Details

Visualization

Published Crystal Structure

HM: P 31 2 1
 a=4.454Å
 b=4.454Å
 c=5.924Å
 α=90.000°
 β=90.000°
 γ=120.000°

Interactive Visualization

Powder Pattern

Interactive Visualization

Chemistry

Published Crystal Structure Data

Standardized Crystal Structure Data

Distances and Angles

Bibliography

Experimental information

Additional information

Compare Published and Standardized Structure

Summary

Collection Code 647514

Struct. formula	Te O ₂
Cell parameter	4.8120(2) 4.8120(2) 7.6092(2) 90 90 90
Cell volume	176.19 [Å ³]
Temperature	303 [K]
Data quality	Derived coordinates
Author	Krishna Rao, K.V.; Iyengar, Leela
Reference	Journal of Materials Science (1972) 7, (3) p295-p297

Structure type	Cristobalite(alpha)
Space group	P 41 21 2 (92)
Z	4
Pressure	atmospheric
Title	X-ray studies on the thermal expansion of tellurium dioxide
DOI	10.1007/BF00555630

Details

Visualization

Published Crystal Structure

HM: P 41 21 2
 a=4.812Å
 b=4.812Å
 c=7.609Å
 α=90.000°
 β=90.000°
 γ=90.000°

[Interactive Visualization](#)

Powder Pattern

[Interactive Visualization](#)

Chemistry

Published Crystal Structure Data

Standardized Crystal Structure Data

Distances and Angles

Bibliography

Experimental information

Additional information

Compare Published and Standardized Structure

Summary

Collection Code 41490

Struct. formula	Cd S
Cell parameter	4.137 4.137 6.7144 90 90 120
Cell volume	99.52 [Å ³]
Temperature	room temperature
Data quality	Standard quality
Author	Xu, Y.-N.; Ching, W.Y.
Reference	Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics (1993) 48, (*) p4335-p4351

Structure type	Wurtzite-ZnS(2H)
Space group	P 63 m c (186)
Z	2
Pressure	atmospheric
Title	Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals
DOI	10.1103/PhysRevB.48.4335

Details

Visualization

Published Crystal Structure

HM: P 63 m c
 a=4.137 Å
 b=4.137 Å
 c=6.714 Å
 α=90.000°
 β=90.000°
 γ=120.000°

☐ Interactive Visualization

Powder Pattern

☐ Interactive Visualization

Chemistry

Published Crystal Structure Data

Standardized Crystal Structure Data

Distances and Angles

Bibliography

Experimental information

Additional information

Compare Published and Standardized Structure