



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Cinéticas de formação e crescimento de nanopartículas  
de Pb no vidro  $52PbO - 45B_2O_3 - 3SnO_2$**

---

*Andreia Gorgeski*

Orientador: *Prof. Dr. Guinther Kellermann*

— Julho de 2013 —

**Cinéticas de formação e crescimento de nanopartículas  
de Pb no vidro  $52PbO - 45B_2O_3 - 3SnO$**

---

*Andreia Gorgeski*

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

— Curitiba -PR —

---

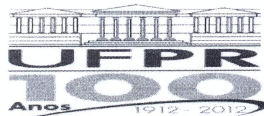
G667c Gorgeski, Andrea  
Cinéticas de formação e crescimento de nanopartículas de Pb no vidro 52PbO-  
45B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3SnO<sub>2</sub>-3Pb / Andrea Gorgeski. – Curitiba, 2013.  
90f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências  
Exatas, Programa de Pós-graduação em Física, 2013.  
Orientador: Guinther Kellermann.  
Bibliografia: p. 86-90.

1. Nanopartículas. 2. SAXS. 3. Vidro Metálico. I. Universidade Federal do Paraná.  
II. Kellermann, Guinther. IV. Título.

CDD: 669.94

---

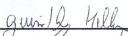
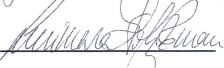
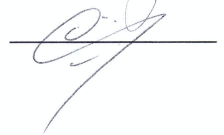


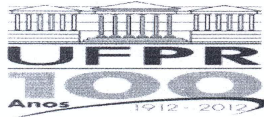
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418  
E-mail: [posgrad@fisica.ufpr.br](mailto:posgrad@fisica.ufpr.br)

### PARECER

Os abaixo-assinados membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado da aluna ANDREIA GORGESKI, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: CINÉTICAS DE FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE Pb NO VIDRO  $52\text{PbO}-45\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SnO}_2-3\text{Pb}$ .

Curitiba, 22 de julho de 2013.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Guinther Kellermann (UFPR)		B
Profª. Drª. Lucimara Stoltz Roman (UFPR)		A
Prof. Dr. Aldo Felix Craievich (IFUSP)		B



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418  
E-mail: [posgrad@fisica.ufpr.br](mailto:posgrad@fisica.ufpr.br)

**DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**CINÉTICAS DE FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE Pb NO  
VIDRO 52PbO-45B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3SnO<sub>2</sub>-3Pb.**

**ALUNA**

**ANDREIA GORGESKI**

Em sessão pública iniciada às 13 horas do dia 22 de julho de 2013, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu atribuir à candidata o conceito global B.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Guinther Kellermann (UFPR)		<u>B</u>
Profª. Drª. Lucimara Stoltz Roman (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Aldo Felix Craievich (IFUSP)		<u>B</u>

*Dedico este trabalho ao meu avô Libório (in memoriam), à minha mãe Clementina, à tia Emilia e a meu padrasto Raul pelo incentivo, amor, apoio e compreensão.*

Sentir é criar. Sentir é pensar sem ideias, e por isso sentir é compreender,  
visto que o universo não tem ideias. *Fernando Pessoa*

## Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela oportunidade e por nunca desistir de mim, por me amparar em meus momentos difíceis.

Aos meus pais Clementina e Raul, e a tia Emilia por todos os momentos dedicados a mim, pelas palavras, pelos conselhos, pelo amor, pela honestidade, pelo afeto, pela amizade e principalmente por entender minha ausência.

À meu orientador Guinther Kellermann pela orientação, apoio e disponibilidade sempre presente.

Às amigas Ana Paula Mendonça e Alexandra Valentim pela amizade, conselhos, apoio e por todos os momentos, alegrias, tristezas, ganhos e perdas.

Aos amigos Flávio Matias e Maximilia Souza pela amizade, incentivo e companheirismo.

Aos colegas de curso Clarice Dias, Guilherme Grams, Alessandra Barbosa, Alan Celestino, Emanuele Lange, entre outros que sempre se fizeram presentes.

Aos professores membros da banca de pré-defesa e defesa Kleber D. Machado e Ireneo Mazzaro, Aldo Craievich e Lucimara Stoltz Roman, pelas correções e contribuições.

Aos meus tios Lauro e Jany Gorczewski pelo carinho e apoio.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pela oportunidade e apoio para realização do trabalho.

Aos professores Aldo Craievich e Luciano Montoro pela colaboração no trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Ao curso de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Paraná.

# Resumo

## Cinéticas de formação e crescimento de nanopartículas de Pb no vidro $52PbO - 45B_2O_3 - 3SnO$

Andreia Gorgeski

Orientador: Prof. Dr. Guinther Kellermann

Neste trabalho foi investigado a formação e crescimento de nanogotas metálicas de *Pb* embebidas no vidro  $52PbO - 45B_2O_3 - 3SnO_2$ . As amostras foram preparadas pela fusão dos reagentes *PbO*,  $B_2O_3$  e *SnO* em um forno elétrico durante uma hora e resfriados rapidamente até a temperatura ambiente usando a técnica de *splat-cooling*. *SnO* foi usado como um agente redutor para reduzir parcialmente as moléculas de *PbO* levando à formação de *Pb* e  $SnO_2$  homogeneamente dispersos no vidro. Como resultado, foram obtidas lâminas de vidro, transparentes à luz visível. As amostras de vidro foram estudadas *in situ* por espalhamento de raios X a baixo ângulo em condições isotérmicas. As temperaturas de tratamento térmico (649-679 K) estão acima da temperatura de fusão do *Pb* (600 K) é esperado que as nanopartículas sejam líquidas durante o tratamento térmico do vidro. Medidas de microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*) realizadas no composto vidro-nanopartículas de *Pb* mostraram que as partículas de *Pb* são cristalinas tendo rede cúbica de face centrada e o mesmo parâmetro de rede dos cristais do *Pb* macroscópico. As imagens de *TEM* também mostram que os nanocristais de *Pb* são aproximadamente esféricos e tem alguma dispersão no raio. Análises de *SAXS* de amostras tratadas em baixas temperaturas (649 K e 670 K) mostraram a existência de uma zona empobrecida no vidro envolvendo as nanogotas, na qual a densidade eletrônica próximo a nanogota é menor que em regiões mais distantes. A formação de uma zona de difusão é esperada para nanogotas de *Pb* que crescem de acordo com o mecanismo clássico de nucleação e crescimento, no qual o crescimento é limitado pela difusão dos átomos de *Pb* no interior do vidro. Esta zona de difusão é mais evidente no vidro tratado na temperatura mais baixa (649 K) e desaparece na amostra tratada na temperatura mais alta (679 K). O desaparecimento da zona de difusão nesta temperatura é atribuído ao alto coeficiente de difusão, resultando

em uma distribuição homogênea de átomos de *Pb* em todo volume do vidro. Da análise das curvas de *SAXS* em diferentes tempos de tratamento térmico, a função distribuição de raios das nanogotas foi determinada como função do tempo de tratamento  $D_N(R, t)$ . A partir da função  $D_N(R, t)$  a dependência com o tempo do: raio médio, dispersão em tamanho, número de partículas e fração do volume total ocupado pelas nanogotas foi obtido. Os resultados mostram que as cinéticas de formação e crescimento das nanogotas ocorrem em três estágios sucessivos: (i) uma fase inicial, mais curta, em que pequenas nanogotas, já presentes no vidro que possuem raio menor que o raio crítico, se dissolvem enquanto que as maiores começam a crescer, (ii) um crescimento limitado pela clássica difusão, em que as nanogotas de *Pb* crescem as custas de átomos de *Pb* inicialmente dispersos no vidro, e (iii) uma etapa final em que o crescimento das nanogotas cessa e nenhuma evolução dos parâmetros estruturais é observado até o fim dos tratamentos térmicos estudados.

**Palavras-chave:** nanopartículas, SAXS, vidro.

**Área do conhecimento:** Matéria Condensada.

---

# Abstract

## Kinetics of formation and growth of nanoparticles on Pb 52PbO - 45B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3SnO glass

Andreia Gorgeski

Advisor: Prof. Dr. Guinther Kellermann

In this work the formation and growth of metallic *Pb* nanodroplets embedded in 52PbO–45B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–3SnO<sub>2</sub> glass was investigated. The glass samples were prepared by the melt of *PbO*, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and *SnO* powder in an electrical furnace during 1 hour and fast quenching of the melt down to room temperature using the *splat-cooling* technique. *SnO* was used as a reducing agent to partially reduce *PbO* molecules leading to formation of *Pb* and SnO<sub>2</sub> homogeneously dispersed in the glass. As a result, thin glass plates transparent to visible light were obtained. The glass samples were then studied by *in situ* small-angle x-ray scattering in isothermal conditions. Since the annealing temperatures (649 - 679 K) are above the melting temperature of *Pb* (~ 600 K) the nanoparticles are expected to be liquid during the thermal treatment of the glass. Transmission electron microscopy (*TEM*) measurements performed in the glass-*Pb* nanoparticles composite showed that *Pb* particles are crystalline having face centered cubic lattice and the same lattice parameter of macroscopic *Pb* crystals. *TEM* images also showed the *Pb* nanocrystals are nearly spherical and have some dispersion in their radius. *SAXS* analysis on samples treated at lower temperatures (649 K e 670 K) showed the existence of a depleted zone in the glass evolving the droplets, in which the electron density is smaller than the electron density far from the nanodroplet. The formation of a diffusion zone is expected for *Pb* nanoparticles growing according classical *nucleation and growth* mechanism in the case in which their growth is limited by the diffusion of the *Pb* atoms inside the glass. This diffusion zone is more evident for the glass annealed at the lowest temperature (649 K) and is absent in the sample annealed at the highest temperature (679 K). The absence of the diffusion zone in this temperature is attributed to the higher diffusion coefficient, resulting so in a homogenous

distribution of *Pb* atoms over the whole volume of the glass. From the analysis of the *SAXS* curves at different annealing times, the radius distribution functions of nanodroplets as a function of the annealing time  $D_N(R, t)$  were determined. From the  $D_N(R, t)$  functions the time dependence of: average radius, radius dispersion, number density and fraction of the total volume occupied by the nanodroplets was obtained. The results show that the kinetic of formation and growth of nanodroplets occurs in three successive stages: (i) an initial, shorter stage, in which small nanodroplets, already present in the initial glass, having radius smaller than the critical radius, dissolve meanwhile the larger ones start to grow, (ii) a classical diffusion limited growth, in which *Pb* nanodroplets grow as expense of *Pb* atoms initially dispersed in the glass, and (iii) a final stage in which the growth of nanodroplets ceases and no evolution of structural parameters is observed up to the end of the studied thermal treatments.

**Keywords:** nanoparticles, SAXS, glass.

**knowledge Areas:** condensed matter.

---

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Espalhamento de raios X a baixo ângulo - SAXS)</b>	<b>5</b>
2.1	Introdução . . . . .	5
2.2	Espalhamento produzido por um elétron . . . . .	6
2.3	Espalhamento produzido por um conjunto de átomos . . . . .	8
2.4	Espalhamento devido uma distribuição contínua de cargas . . .	10
2.5	Espalhamento de um sistema isotrópico . . . . .	12
2.6	Fração de volume para um sistema de duas densidades eletrônicas . . . . .	13
2.7	Raio de Giro - Lei de Guinier . . . . .	14
2.7.1	Sistema monodisperso . . . . .	15
2.7.2	Sistema polidisperso . . . . .	16
2.8	Lei de Porod . . . . .	17
2.9	Espalhamento devido a um sistema diluído . . . . .	18
2.9.1	Sistema Monodisperso . . . . .	18
2.9.2	Sistemas Polidispersos . . . . .	18
2.10	Espalhamento de uma única partícula imersa em um meio de densidade eletrônica constante . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Mecanismos Clássicos de Formação e Crescimento de nanopartículas</b>	<b>21</b>
3.1	Introdução . . . . .	21
3.2	Nucleação e crescimento . . . . .	23
3.3	Coarsening . . . . .	27

---

<b>4</b>	<b>Preparação das Amostras</b>	<b>30</b>
4.1	Produção das amostras . . . . .	30
4.1.1	Cinéticas de formação e crescimento . . . . .	34
<b>5</b>	<b>Resultados experimentais</b>	<b>36</b>
5.1	Massa específica do vidro . . . . .	36
5.2	Difração de raios X . . . . .	37
5.3	Microscopia eletrônica de transmissão . . . . .	42
5.4	Espalhamento de raios X a baixo ângulo <i>in situ</i> . . . . .	45
5.5	Modelo para a função densidade eletrônica . . . . .	51
5.6	Resultados obtidos a partir do procedimento de melhor ajuste aplicados às curvas de <i>SAXS</i> da amostra de vidro contendo <i>Pb</i> tratada isotermicamente a 649 K . . . . .	53
5.7	Resultados obtidos a partir do procedimento de melhor ajuste aplicados às curvas de <i>SAXS</i> da amostra de vidro contendo <i>Pb</i> tratada isotermicamente a 670 K. . . . .	57
5.8	Resultados obtidos a partir do procedimento de melhor ajuste aplicados às curvas de <i>SAXS</i> da amostra de vidro contendo <i>Pb</i> tratada isotermicamente a 679 K. . . . .	64
5.9	Efeito da temperatura nos diferentes parâmetros estruturais determinados por <i>SAXS</i> . . . . .	68
5.9.1	Raio médio . . . . .	68
5.9.2	Dispersão relativa em tamanho . . . . .	69
5.9.3	Número de partículas . . . . .	71
5.9.4	Intensidade integrada . . . . .	72
5.9.5	Energia de ativação . . . . .	72
5.10	Considerações finais . . . . .	74
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>77</b>
<b>7</b>	<b>Trabalhos Futuros</b>	<b>80</b>
<b>A</b>	<b>Espalhamento produzido por uma esfera e um paralelepípedo retangular</b>	<b>83</b>
A.0.1	Esfera Homogênea . . . . .	83

---

---

A.0.2 Paralelepípedo Retangular Homogêneo . . . . . 84

# Lista de Figuras

2.1	<i>Arranjo experimental utilizado em um experimento SAXS.</i> . . .	6
2.2	<i>Gráfico da intensidade versus o módulo do vetor de espalhamento para 3 objetos esféricos de tamanho diferente <math>1 &lt; 2 &lt; 3</math> adaptado de GLATTER e KRATKY, 1987.</i> . . . . .	7
2.3	<i>(a)Espalhamento de raios X por um átomo localizado na posição dada pelo vetor <math>\vec{r}_i</math>; (b)Construção geométrica mostrando que <math> \vec{k} - \vec{k}_0  = \frac{2\text{sen}\theta}{\lambda}</math>.</i> . . . . .	9
3.1	<i>(a) Energia livre para um sistema que apresenta intervalo de miscibilidade; (b) Diagrama de fases na condição de equilíbrio: região I corresponde a região onde ocorre decomposição espinodal; região II é a região onde ocorre nucleação e crescimento; região III é a região estável, corresponde a solução sólida.</i> . . . . .	22
3.2	<i>(a)Evolução temporal do perfil de concentração para o mecanismo de decomposição espinodal, onde <math>c_\alpha</math> é a concentração da nova fase, <math>c_i</math> é a concentração inicial e <math>c_e</math> é a concentração de equilíbrio.</i> . . . . .	23
3.3	<i>Ilustração esquemática da variação da energia por unidade de volume <math>\Delta G_v</math>, energia por unidade de área <math>\Delta G_s</math>, e energia total <math>\Delta G</math> como função do raio.</i> . . . . .	26

---

3.4	<i>Evolução temporal do perfil de concentração durante o mecanismo de nucleação e crescimento; <math>c_\alpha</math> é a concentração de átomos dopantes na nova fase; <math>c_i</math> é a concentração inicial de soluto na matriz e <math>c_e</math> é a concentração de equilíbrio do soluto na matriz vítrea. . . . .</i>	26
3.5	<i>Evolução do perfil de concentração dos átomos dopantes durante o estágio de coarsening; <math>c_\alpha</math> representa a concentração dentro do precipitado, <math>c^*</math> próximo ao equilíbrio e <math>c_e</math> concentração de equilíbrio . . . . .</i>	28
4.1	<i>Almofariz de Ágata usado na moagem dos reagentes para produção do vidro <math>52PbO - 45B_2O_3 - 3SnO - 3Pb</math>. . . . .</i>	31
4.2	<i>Forno usado na preparação das amostras. . . . .</i>	32
4.3	<i>Representação esquematizada indicando as várias etapas de preparação das amostras de vidro. (i) - Os reagentes em forma de pó são triturados em almofariz de ágata, (ii) o vidro fundido é vertido entre os blocos de aço inoxidável com superfícies polidas, (iii) o cilindro pneumático é acionado, comprimindo o material fundido entre as superfícies metálicas e (iv) o bloco móvel é recuado e a placa de vidro solidificada pode ser retirada. . . . .</i>	33
4.4	<i>Intervalo de temperatura para o tratamento térmico mais adequado para realizar a formação e crescimento das nanopartículas no vidro; <math>T_g</math> é a temperatura de transição vítrea; <math>T_c</math> é a temperatura de cristalização e <math>T_F</math> é a temperatura em que o vidro é preparado. . . . .</i>	34
5.1	<i>Esquema do arranjo experimental utilizado na medida da massa específica dos vidros estudados via Princípio de Arquimedes. . . . .</i>	37
5.2	<i>Arranjo experimental utilizado no estudo por XRD e SAXS, instalado na linha SAXS do LNLS. Um forno possuindo janela de Kapton foi instalado na linha para permitir as medidas de SAXS e XRD durante o tratamento térmico in situ das amostras do vidro <math>52PbO - 45B_2O_3 - 3SnO_2 - 3Pb</math>. . . . .</i>	38

---

5.3	(a) Difratoograma da Intensidade produzida pelo vidro: antes do tratamento térmico (preto) e após 1h de tratamento térmico a 713 K (vermelho). (b) Intensidade difratada pela fase $PbO - 2B_2O_3$ . (c) Intensidade difratada pela fase $5PbO - 4B_2O_3$ . (d) Intensidade difratada pela fase $2PbO - B_2O_3$ . . . . .	39
5.4	Diagrama das fases de equilíbrio do vidro $Pb - B_2O_3$ [Figura adaptada extraída de: <i>J. Ceram. Society of Japan</i> , 108, 966 – 972 (2000)] . . . . .	40
5.5	Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de nanopartículas de Pb no vidro $52PbO - 45B_2O_3 - 3SnO$ ; (a) imagem de campo claro; (b) e (c) imagens de campo escuro. . . . .	44
5.6	(a) Imagem de HRTM; (b) Difração de elétrons mostrando que as distâncias interplanares correspondem a estrutura cristalina fcc de Pb macroscópico. . . . .	44
5.7	Imagem da Linha SAXS 2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, SP. . . . .	45
5.8	Esquema do setup experimental usado para as medidas de SAXS. . . . .	46
5.9	Curvas de intensidade SAXS para o vidro $52PbO - 45B_2O_3 - 3SnO_2 - 3Pb$ tratado a temperatura de 670 K. . . . .	47
5.10	Curvas de intensidade SAXS para o vidro $52PbO - 45B_2O_3 - SEM SnO$ tratado a temperatura de 670 K. . . . .	48
5.11	(Símbolos em preto) curva de intensidade experimental de SAXS versus o vetor de espalhamento $q$ para o vidro tratado isotermicamente a 670 K por 90 min. Curva em azul melhor ajuste às curvas experimentais assumindo a função de interferência para uma fração em volume de 0%, curva verde assumindo uma fração de volume de 10% e curva em vermelho para uma fração de volume de 20% do volume total. . . . .	49
5.12	Esquema mostrando como varia o perfil de densidade eletrônica no interior e na vizinhança externa das nanogotas de Pb. . . . .	51

- 
- 5.13 *(Símbolos em azul) intensidade experimental de SAXS versus o vetor de espalhamento  $q$  para diferentes períodos de tratamento isotérmico a 649 K. (Linhas contínuas em vermelho) melhor ajuste às curvas experimentais usando a Eq. ???. Por razões de clareza, as curvas, de baixo para cima, foram multiplicadas por potências crescentes de 10. O ponto verde representa o típico erro experimental das curvas de intensidade SAXS. . . .* 53
- 5.14 *Funções distribuição de raios das nanogotas de Pb no vidro  $52\text{PbO} - 45\text{B}_2\text{O}_3 - 3\text{SnO}_2 - 3\text{Pb}$  tratado na temperatura de 649 K. Cada curva corresponde à distribuição determinada da curva de SAXS medida após um dado período de tempo. . . .* 54
- 5.15 *Raio médio em função do tempo de tratamento térmico para a amostra tratada isotermicamente a 649 K durante 4 horas. . .* 55
- 5.16 *Densidade numérica de partículas em função do tempo de tratamento térmico. . . . .* 56
- 5.17 *Intensidade de SAXS integrada como função do tempo de tratamento térmico. . . . .* 56
- 5.18 *(Símbolos em azul) intensidade experimental de SAXS versus o vetor de espalhamento  $q$  para diferentes períodos de tratamento isotérmico a 670 K. (Linhas contínuas em vermelho) melhor ajuste às curvas experimentais usando a Eq. ???. Por razões de clareza, as curvas, de baixo para cima, foram multiplicadas por potências crescentes de 10. O ponto verde representa o típico erro experimental das curvas de intensidade SAXS. . . .* 58
- 5.19 *Funções distribuição de raios para a amostra tratada a 670 K como função do tempo de tratamento. . . . .* 59
- 5.20 *Raio médio das nanogotas em função do tempo para a amostra tratada a 670 K. . . . .* 59
- 5.21 *Dispersão relativa em tamanho das nanogotas como função do tempo de tratamento. . . . .* 60
- 5.22 *Densidade numérica de partículas como função do tempo de tratamento térmico. . . . .* 61
-

---

5.23	<i>Razão entre a quantidade de átomos de Pb que faltam na região empobrecida em Pb no vidro que cerca a nanogota e a quantidade de átomos de Pb na nanogota. . . . .</i>	62
5.24	<i>Parâmetro <math>b</math> característico da extensão da camada empobrecida em Pb como função do tempo de tratamento. . . . .</i>	62
5.25	<i>Intensidade de SAXS integrada <math>Q</math> como função do tempo de tratamento. . . . .</i>	63
5.26	<i>Ajustes das intensidades SAXS experimentais para uma amostra tratada a 679 K, usamos um modelo de nanogotas homogêneas embebidas em uma matriz vítrea também homogênea. O ponto verde representa o típico erro experimental das curvas de intensidade SAXS. . . . .</i>	65
5.27	<i>Função distribuição de tamanho para uma amostra tratada a 679 K durante 1 hora. . . . .</i>	66
5.28	<i>Raio médio em função do tempo de tratamento para uma amostra tratada a 679 K . . . . .</i>	66
5.29	<i>Dispersão relativa em tamanho das nanogotas como função do tempo de tratamento. . . . .</i>	67
5.30	<i>Densidade numérica de nanogotas como função do tempo de tratamento térmico. . . . .</i>	67
5.31	<i>Intensidade integrada em função do tempo de tratamento. . . .</i>	68
5.32	<i>Raio médio das nanogotas em função do tempo de tratamento para as temperaturas: <math>T = 649</math> K (círculos em vermelho), <math>T = 670</math> K (círculos em verde) e <math>T = 679</math> K (círculos em azul). . . . .</i>	69
5.33	<i>Dispersão relativa em tamanho das nanogotas em função do tempo de tratamento para as temperaturas: <math>T = 649</math> K (curva pontilhada em vermelho), <math>T = 670</math> K (círculos em verde) e <math>T = 679</math> K (círculos em azul); Para <math>T = 649</math> K o procedimento de melhor ajuste mostrou que a dispersão relativa não apresenta variação significativa, devido isso foi fixado valor de <math>\sigma / \langle R \rangle = 0,23</math>. . . . .</i>	70

---

---

5.34	<i>Número de nanogotas em unidades arbitrárias como função do tempo de tratamento térmico para as temperaturas: <math>T = 649</math> K (círculos em vermelho), <math>T = 670</math> K (curva em verde) e <math>T = 679</math> K (curva em azul).</i>	71
5.35	<i>Intensidade de SAXS integrada <math>Q</math> como função do tempo de tratamento para as temperaturas: <math>T = 649</math> K (círculos em vermelho), <math>T = 670</math> K (círculos em verde) e <math>T = 679</math> K (círculos em azul).</i>	73
5.36	<i>Raio médio ao quadrado <math>\langle R \rangle^2</math> como função do tempo de tratamento para as temperaturas indicadas.</i>	74
5.37	<i>Gráfico de <math>\ln(K_D)</math> versus <math>1/T</math>.</i>	75
A.1	<i>Esfera de raio <math>a</math>.</i>	84
A.2	<i>Paralelepipedo de lados <math>a, b, c</math>.</i>	85

---

# Capítulo 1

## Introdução

A nanotecnologia é o ramo da ciência e da engenharia dedicado às tecnologias em que a matéria é manipulada em escala atômica e molecular, com o objetivo de criar novos materiais e processos com características funcionais diferentes dos materiais em escala macroscópica [?, ?, ?]. Dentre essa categoria de materiais as nanopartículas metálicas recebem destaque devido às propriedades ópticas peculiares que apresentam.

A beleza dos vitrais das catedrais medievais fascina as pessoas até hoje com sua diversidade na coloração [?, ?, ?]. Um dos métodos para obtenção da cor nas peças de vidros usados nos vitrais era pela adição de substâncias como bismuto (Bi), cádmio (Cd), cobalto (Co), ouro (Au) e outros à massa fundida do vidro. Hoje, depois de avaliações por pesquisadores, os resultados mostram que parte do efeito da coloração é resultado de nanopartículas de diferentes tamanhos e composições presentes no interior do vidro, as quais possuem propriedades ópticas diferentes das observadas nos materiais em escala macroscópica [?, ?, ?, ?]. Quando ondas eletromagnéticas interagem com nanopartículas metálicas os elétrons livres das nanopartículas oscilam coletivamente, causando um deslocamento em relação e sua estrutura, o que ocasiona a absorção de certos comprimentos de onda da luz fazendo assim que uma coloração diferente seja observada [?, ?]. Uma revisão completa sobre compósitos vidro-nanopartículas metálicas e os métodos usados para preparação e caracterização pode ser encontrada em Gonella e Mazzoldi [?].

Novos materiais contendo nanopartículas metálicas têm atraído muito a

atenção dos pesquisadores devido às suas propriedades físicas e químicas. A possibilidade de se obter materiais com nanopartículas bem distribuídas e que possuam as propriedades desejáveis, depende das condições de preparação [?]. Isso se dá porque, em geral, as propriedades desses materiais compósitos dependem fortemente do tamanho das nanopartículas. Assim, o desenvolvimento de processos que levem a sistemas contendo nanopartículas com determinado tamanho médio e dispersão em tamanho pré-determinados é de suma importância para que seja possível o uso desses materiais para fins aplicados. Entre os vários desafios na preparação desses materiais estão: evitar a aglomeração das nanopartículas, encontrar meios opticamente transparentes onde elas possam ser encapsuladas e conseguir um controle na dispersão em tamanho. Entre os materiais que podem ser usados para o encapsulamento das nanopartículas, os vidros são os que satisfazem melhor as condições impostas acima [?].

A aplicabilidade e utilização de materiais contendo nanopartículas metálicas vai desde os dispositivos ópticos [?, ?, ?, ?] até a medicina. Partículas de ferro podem ser transportadas pelo corpo humano e ficar concentradas em uma região alvo através de um campo magnético [?, ?, ?, ?]. Aplicações industriais com nanopartículas magnéticas como em mídias gravadoras (discos rígidos, fitas magnéticas) possibilitam um aumento na capacidade de armazenamento. Porém, a exigência é que essas partículas sejam estáveis e não apresentem flutuações com a temperatura [?].

Uma das técnicas utilizadas para obter uma distribuição em tamanho estreita é inicialmente submeter o vidro a tratamentos térmicos em temperaturas que favoreçam a formação das partículas e, depois, tratá-lo em temperaturas favoráveis ao crescimento das nanopartículas e nas quais a taxa de nucleação seja nula. Nessa última temperatura o crescimento passa a ser dominante evitando que novos núcleos sejam formados levando, assim, a um sistema com distribuição de tamanhos pequena [?]. O problema que surge aqui é que para um grande número de materiais as curvas de taxa de nucleação e de taxa de crescimento *versus* a temperatura se sobrepõem, não sendo possível separar o crescimento das partículas já formadas daquelas em estágio de formação de novos núcleos precursores de nanopartículas.

Outra forma de controlar a dispersão em tamanho está relacionada com

---

a mobilidade dos átomos da matriz, foi proposta por Schmelzer e Möller [?]. Eles mostraram que quando a mobilidade na matriz é baixa pode ocorrer uma redução significativa na dispersão em tamanho. Isto se deve ao fato de que as tensões elásticas na matriz aumentam com o decréscimo da temperatura. Enquanto partículas maiores são tensionadas pela superfície da matriz, as menores podem crescer até atingir um tamanho igual ou próximo das maiores.

Várias técnicas de caracterização estrutural como: análise por raios X, microscopia eletrônica e espectroscopia de absorção têm sido utilizadas para caracterização dos materiais compósitos vidro-nanopartículas [?].

A escolha do vidro  $52PbO - 45B_2O_3 - 3SnO_2 - 3Pb$  se deve ao fato do mesmo apresentar baixa temperatura de fusão, facilitando assim sua fabricação. Entre outros métodos de produção de vidros (como, por exemplo, o método sol-gel), um método amplamente utilizado consiste na fusão dos reagentes em um forno elétrico, seguido de um rápido resfriamento até a temperatura ambiente. As amostras usadas neste estudo foram produzidas no *Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação - LORXI*, Curitiba-PR. A escolha do *Pb* como material dopante se deve ao fato de que, além do seu potencial de aplicação em dispositivos ópticos, o mesmo apresenta um elevado número atômico, o que leva também a um aumento na intensidade espalhada permitindo assim a obtenção de curvas de intensidade de melhor qualidade que conseqüentemente leva a resultados mais confiáveis.

Em estudos realizados anteriormente com matrizes vítreas dopadas de *Ag*, *Bi* [?, ?, ?, ?, ?], observou-se que os parâmetros como raio médio, dispersão relativa em tamanho densidade numérica de partículas dependem fortemente da temperatura de tratamento das amostras e do tempo de tratamento. Com base nestes estudos foram escolhidas as temperaturas para realização das cinéticas de crescimento as quais foram acima da temperatura de fusão do *Pb* macroscópico (600K). Logo, durante o tratamento térmico os agregados formados no interior da matriz são líquidos.

O objetivo desta dissertação foi a preparação do vidro  $52PbO - 45B_2O_3 - 3SnO_2 - 3Pb$  contendo nanopartículas metálicas de *Pb* para estudar a cinética de formação e crescimento das nanopartículas no vidro durante o tratamento térmico em diferentes temperaturas. A principal técnica utilizada na caracterização estrutural das nanopartículas foi o espalhamento de raios X a baixo

---

ângulo, medido *in situ*. Através da análise das curvas de *SAXS* (do acrônimo em inglês *Small-Angle X-Ray Scattering*) foi possível estudar o efeito da temperatura  $T$  e do tempo de tratamento térmico  $t$  no: tamanho médio ( $\langle R \rangle$ ), dispersão relativa em tamanho ( $\sigma / \langle R \rangle$ ), fração do volume total e densidade numérica de nanopartículas. A análise comparativa entre esses parâmetros possibilitou ainda a determinação dos mecanismos envolvidos no crescimento das nanopartículas. Além da caracterização *in situ* por *SAXS*, durante o crescimento das nanopartículas de *Pb*, as amostras foram também estudadas por microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X.

Espera-se que o conhecimento adquirido no presente estudo possa contribuir para a obtenção de compósitos vidro-nanopartículas metálicas com propriedades de interesse na nanotecnologia.

### Organização da dissertação

Essa dissertação está estruturada da seguinte maneira: no capítulo 2 é apresentada a fundamentação teórica da técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo *SAXS*. No capítulo 3 são abordados os mecanismos clássicos de formação e crescimento de nanopartículas - *Nucleação e crescimento, Coarsening*. No capítulo 4 são apresentados os procedimentos envolvidos na preparação das amostras do vidro  $52PbO - 45B_2O_3 - 3SnO_2 - 3Pb$ . No capítulo 5 são apresentados os resultados de caracterização das amostras via microscopia eletrônica de transmissão, difração de elétrons e os resultados referentes à caracterização por *SAXS* das cinéticas de formação e crescimento das nanopartículas de *Pb* no vidro chumbo-borato; juntamente com a discussão dos resultados obtidos. No capítulo 6 são apresentadas as conclusões gerais do trabalho e por fim no capítulo 7 são apresentadas as sugestões de trabalhos futuros .

---

# Capítulo 2

## Espalhamento de raios X a baixo ângulo - SAXS)

Neste capítulo é apresentado a técnica de *Espalhamento de raios X a baixo ângulo - SAXS* usada na caracterização estrutural de materiais em escala nanométrica.

### 2.1 Introdução

Cada vez mais aumentam as pesquisas na área de nanociência e os raios X são uma ferramenta importante na caracterização de estruturas que têm tamanhos de nanômetros. A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (*SAXS*) permite a determinação de parâmetros estruturais tais como, o tamanho médio, a dispersão em tamanho, a fração de volume e a superfície de interface entre as fases presentes na amostra. Este tipo de espalhamento tem sido empregado em muitas áreas como: física, química, biologia e ciência dos materiais.

A figura ?? mostra um esquema do arranjo experimental utilizado em um experimento de SAXS. Neste experimento um feixe de raios X monocromático (fótons com o mesmo comprimento de onda) incide na amostra contendo as nanoestruturas a serem estudadas. Parte do feixe se transmite através da amostra sem ser desviado, incidindo num obturador (*beam-stopper*) e a o outra parte do feixe é espalhada pelas nanopartículas e é medida por um

detector de raios X como função do vetor de espalhamento  $\vec{q}$ . O módulo do vetor de espalhamento é dado por  $q = 4\pi \text{sen}(\theta)/\lambda$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação e  $\theta$  é a metade do ângulo de espalhamento.

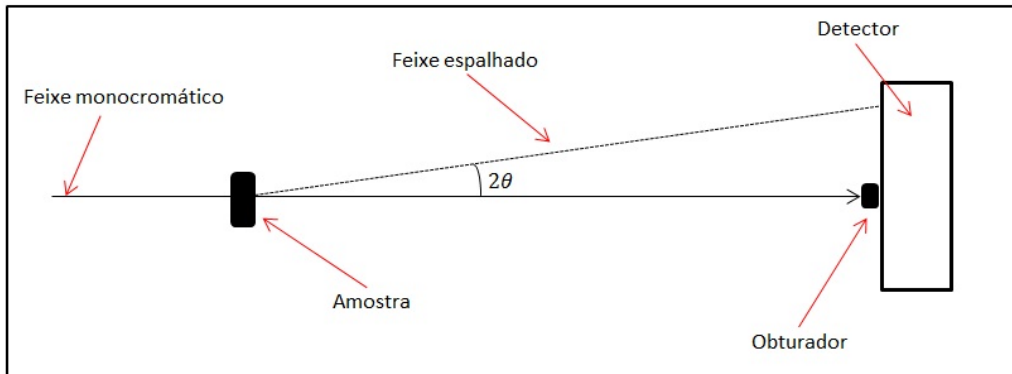


Figura 2.1: Arranjo experimental utilizado em um experimento SAXS.

O espalhamento de raios X a baixo ângulo é caracterizado pela relação inversa entre a extensão do espalhamento e o tamanho do objeto. A figura ?? representa de maneira esquemática o comportamento da intensidade de três objetos esféricos de tamanhos diferentes submetidos a um feixe de mesma intensidade. Para a esfera 1, a curva de intensidade tem a forma da curva 1. A medida em que o tamanho do objeto aumenta a intensidade de SAXS se concentra em ângulos de espalhamento menores (curvas 2 e 3).

## 2.2 Espalhamento produzido por um elétron

O espalhamento produzido por um elétron no qual não há mudança de comprimento de onda é conhecido como *Espalhamento Thomson*,

$$I_e(q) = \frac{I_p r_e^2}{a^2} \left( \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right), \quad (2.1)$$

onde  $I_p$  é a intensidade do feixe primário,  $a$  é a distância do objeto ao detector,  $r_e$  é o raio clássico do elétron [ $e^2/(mc^2) = 2,82 \times 10^{-15} \text{m}$ ],  $\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}$  é o fator de polarização de Lorentz para o caso de um feixe incidente não polarizado.

Para pequenos valores de ângulos de espalhamento  $2\theta$ , ou seja, na faixa

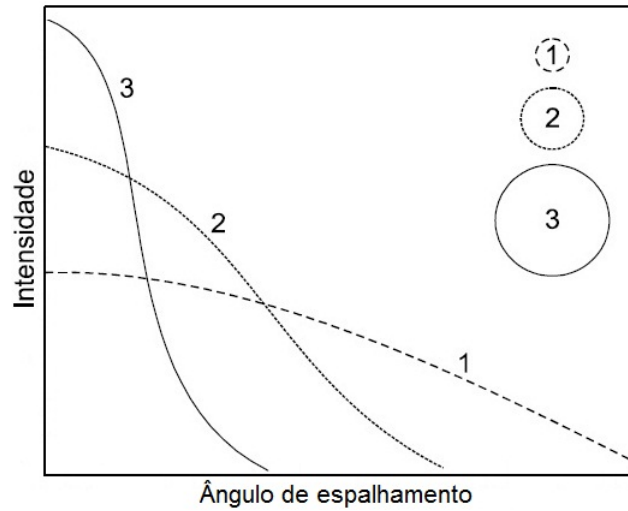


Figura 2.2: Gráfico da intensidade versus o módulo do vetor de espalhamento para 3 objetos esféricos de tamanho diferente  $1 < 2 < 3$  adaptado de GLATTER e KRATKY, 1987.

angular usada para os experimentos de *SAXS* (tipicamente até  $5^\circ$ ), a intensidade espalhada por um elétron pode ser aproximada por,

$$I_e(\vec{q}) \approx I_e = \frac{I_p r_e}{a^2}. \quad (2.2)$$

Os elétrons também produzem espalhamento Compton, de natureza inelástica, mas para ângulos pequenos o mesmo torna-se desprezível. Assim, na análise dos resultados experimentais de *SAXS* sua contribuição pode ser ignorada [?].

## 2.3 Espalhamento produzido por um conjunto de átomos

A amplitude de radiação espalhada por um conjunto de átomos é dada por,

$$A(\vec{q}) = \sum_{l=1}^n A_e(\vec{q}) f_l(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_l}, \quad (2.3)$$

onde  $\vec{r}_l$  é a posição do átomo  $l$ ,  $f_l(\vec{q})$  é o fator de espalhamento atômico do átomo  $l$ , dado pela razão entre a amplitude espalhada pelo átomo  $l$  e a amplitude espalhada por um elétron -  $f(\vec{q}) = A_l(\vec{q})/A_e(\vec{q})$  e  $e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_l}$  é o fator relacionado com a fase.

A Eq. ?? mostra que a amplitude total espalhada é a soma da contribuição de cada átomo vezes um fator de fase relacionado com a posição do átomo. A intensidade de espalhamento devido a esse conjunto de átomos é dada pelo produto de  $A(\vec{q})$  pelo seu complexo conjugado [?],

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q})A^*(\vec{q}) = |A(\vec{q})|^2, \quad (2.4)$$

Assim, substituindo a Eq. ?? na Eq. ?? teremos que a intensidade produzida por um conjunto de  $n$  átomos é dada por,

$$I(\vec{q}) = \sum_{l=1}^n \sum_{m=1}^n I_e(\vec{q}) f_l(\vec{q}) f_m(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_{lm}}, \quad (2.5)$$

onde  $A_e(\vec{q})A_e^*(\vec{q}) = I_e(\vec{q})$  corresponde à intensidade espalhada por um elétron e  $\vec{r}_{lm}$  é o vetor que vai do átomo  $l$  até o átomo  $m$ .

A figura ??(a) mostra o espalhamento de raios X por um átomo localizado na posição definida pelo vetor  $\vec{r}_l$ , onde  $\vec{k}_0$  é o vetor de onda do feixe incidente,  $\vec{k}$  é o vetor de onda do feixe espalhado e  $\vec{q}$  é o vetor de espalhamento definido como,

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0. \quad (2.6)$$

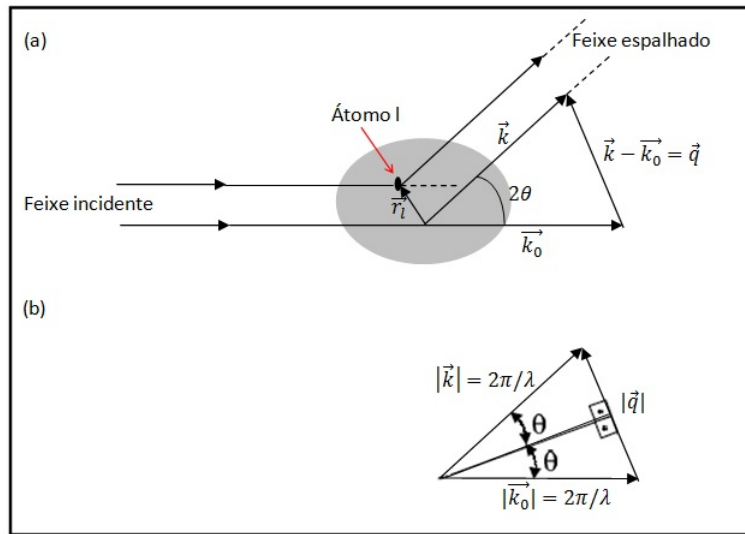


Figura 2.3: (a) Espalhamento de raios X por um átomo localizado na posição dada pelo vetor  $\vec{r}_i$ ; (b) Construção geométrica mostrando que  $|\vec{k} - \vec{k}_0| = \frac{2\pi \sin\theta}{\lambda}$ .

Para o espalhamento elástico - comprimento de onda do feixe incidente igual ao do feixe espalhado - os vetores  $\vec{k}$  e  $\vec{k}_0$  têm o mesmo módulo dado por,

$$|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (2.7)$$

O módulo do vetor de espalhamento  $q$  pode ser determinado da construção geométrica da figura ??(b), envolvendo  $k$ ,  $k_0$  e  $2\theta$ ,

$$\sin\theta = \frac{q/2}{2\pi/\lambda}, \quad (2.8)$$

logo

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta. \quad (2.9)$$

## 2.4 Espalhamento devido uma distribuição contínua de cargas

Para um objeto com dimensões nanométricas e com densidade eletrônica dada por  $\rho(\vec{r})$ , no qual incide um feixe de raios X monocromático, a amplitude de espalhamento produzida pelos elétrons contidos em um elemento de volume  $dV$  é igual ao número de elétrons nesse elemento de volume multiplicado pela amplitude de espalhamento de um único elétron  $A_e$  e pelo fator relacionado com a fase  $e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}$  [?],

$$dA(\vec{q}) = A_e \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV. \quad (2.10)$$

A amplitude de espalhamento total é obtida fazendo uma integral em todo volume  $V$  [?],

$$A(\vec{q}) = \int_V A_e \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV, \quad (2.11)$$

onde a amplitude de espalhamento  $A(\vec{q})$  é a Transformada de Fourier da densidade eletrônica.

A densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  pode ser escrita como  $\rho(\vec{r}) = \rho_0 + \Delta\rho(\vec{r})$ , onde  $\rho_0$  é a densidade eletrônica média, substituindo o valor de  $\rho(\vec{r})$  na Eq. ?? [?],

$$A(\vec{q}) = \int_V A_e \rho_0 e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV + \int_V A_e \Delta\rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV. \quad (2.12)$$

A primeira integral da Eq. ?? é a transformada de Fourier em uma constante no volume  $V$ . Isso implica que esta integral não será nula apenas para valores muito pequenos de  $\vec{q}$  (próximos de zero), os quais não são acessíveis em experimentos de *SAXS*, logo a Eq. ?? pode ser reescrita como,

$$A(\vec{q}) = \int_V A_e \Delta\rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV. \quad (2.13)$$


---

A intensidade de espalhamento pode ser medida experimentalmente e é proporcional ao quadrado na amplitude de espalhamento  $A(\vec{q})$  de acordo com a Eq.?? [?],

$$I(\vec{q}) = \int_{V_1} \int_{V_2} I_e \Delta\rho(\vec{r}_1) \Delta\rho(\vec{r}_2) e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} dV_1 dV_2. \quad (2.14)$$

A transformada inversa da Eq. ?? permite o cálculo de  $\Delta\rho(\vec{r})$ , a qual é uma quantidade real e positiva. No entanto em um experimento de *SAXS*, a função acessível experimentalmente é a intensidade de espalhamento  $I(\vec{q})$ .

Patterson propôs utilizar a relação existente entre a função  $I(\vec{q})$  e sua transformada de Fourier (Patterson,1935) [?]. Fazendo uma mudança de variáveis na Eq. ?? chamando de  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$  e  $\vec{r}' = \vec{r}_1$ :

$$I(\vec{q}) = \int_V \left[ \int_{V'} \Delta\rho(\vec{r}') \Delta\rho(\vec{r}' + \vec{r}) dV' I_e e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV \right], \quad (2.15)$$

ou ainda,

$$I(\vec{q}) = V \int_V \gamma(\vec{r}) I_e e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV, \quad (2.16)$$

onde  $\gamma(\vec{r})$  é a função de correlação,

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int_V \Delta\rho(\vec{r}') \Delta\rho(\vec{r}' + \vec{r}) dV'. \quad (2.17)$$

Das Eqs. ?? e ?? conclui-se que a intensidade de espalhamento depende da densidade eletrônica do nanoestruturado através da sua função de correlação  $\gamma(\vec{r})$ . A função de correlação é obtida aplicando a transformada de Fourier na Eq. ??,

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3 I_e V} \int_0^\infty I(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q}. \quad (2.18)$$

## 2.5 Espalhamento de um sistema isotrópico

Para certos sistemas, onde são válidas as suposições a seguir, os cálculos podem ser bastante simplificados [?]:

(i) O sistema é estatisticamente isotrópico, de modo que o espalhamento é igual em todas as direções;

(ii) Não há correlação a longo alcance entre as partículas - o sistema é suficientemente diluído.

De acordo com (i),  $\gamma(\vec{r})$  é simétrico, dependendo somente do módulo de  $\vec{r}$ . Logo, o fator de fase  $e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}$  pode ser substituído pelo seu valor médio tomado para todas as orientações possíveis de  $\vec{r}$  [?],

$$\langle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \rangle = \frac{\text{sen}(qr)}{qr}. \quad (2.19)$$

Assim as Eqs. ?? e ?? podem ser reescritas em termos da Eq. ??,

$$I(q) = \int_V \gamma(r) I_e \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dV, \quad (2.20)$$

e

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2 I_e V} \int_0^\infty I(q) q^2 \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dq \quad (2.21)$$

De (ii), quando os valores de  $\vec{r}$  forem muito grande, a função de correlação Eq. ?? deve tender para um valor constante  $V < \Delta\rho >^2$  (como é mostrado em [?]).

Para  $r = 0$  as Eqs. ?? e ?? assumem como resultado, respectivamente [?],

$$\gamma(0) = \langle \rho^2 \rangle, \quad (2.22)$$

e

$$\gamma(0) = \frac{1}{2\pi^2 I_e V} \int_0^\infty I(q) q^2 dq. \quad (2.23)$$

A comparação entre as Eqs. ?? e ?? mostra que,

$$\langle \rho^2 \rangle = \frac{Q}{2\pi^2 I_e V}, \quad (2.24)$$

onde

$$Q = 4\pi \int_0^\infty I(q) q^2 dq. \quad (2.25)$$

A Eq. ?? mostra que a integral no espaço recíproco  $q$  é proporcional a  $V \langle \rho^2 \rangle$ , a qual é conhecida como "invariante" (Porod, 1951) [?, ?].

Aplicando  $q = 0$  Eq. ??

$$I(0) = I_e V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) dr. \quad (2.26)$$

O valor de  $I(0)$  obtido na Eq. ?? é impossível de se medir experimentalmente, pois coincide com a direção do feixe incidente, mas ele pode ser obtido por extrapolação da curva  $I(0)$  e permitir obter aproximadamente, o número de elétrons existente no volume da partícula [?].

## 2.6 Fração de volume para um sistema de duas densidades eletrônicas

Para um sistema formado por duas substâncias de densidade eletrônica diferente  $\rho_1$  e  $\rho_2$ , que ocupam uma fração de volume  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  do volume total, temos [?],

---

$$\langle \rho^2 \rangle = \varphi_1 \varphi_2 [\rho_1 - \rho_2]^2. \quad (2.27)$$

Substituindo a Eq. (??) em (??),

$$\varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 = \frac{Q}{(2\pi)^3 V I_e}, \quad (2.28)$$

onde  $\varphi_2 = 1 - \varphi_1$ ,

$$\frac{Q}{V} = (2\pi)^3 I_e \varphi_1 (1 - \varphi_1) [\rho_1 - \rho_2]^2. \quad (2.29)$$

A Eq. (??) pode ser resolvida para  $\varphi_1$  obtendo,

$$\varphi_1 = \frac{1}{2} - \left( \frac{1}{4} - \frac{Q}{8\pi^3 (\rho_1 - \rho_2)^2 I_e V} \right)^{1/2}, \quad (2.30)$$

onde  $\varphi_1$  é a fração de volume que pode ser determinada a partir da integral da intensidade SAXS  $Q$  (Eq. ??).

Quando  $\varphi_1 \ll 1$ , ou seja, a fração de volume ocupado pelas partículas é muito pequena, é válida a seguinte aproximação de  $\varphi_1(1 - \varphi_1) \approx \varphi_1$  e a Eq. (??) fica [?],

$$\varphi_1 = \frac{Q}{8\pi^3 (\rho_1 - \rho_2)^2 I_e V}. \quad (2.31)$$

A Eq. ?? é usada no Capítulo 5 para determinação da fração de volume ocupada pelas nanopartículas.

## 2.7 Raio de Giro - Lei de Guinier

O raio de giração corresponde a distância média quadrática dos elétrons da partícula até seu centro de gravidade, analogamente  $R_g$  pode ser visto com o momento de inércia na mecânica clássica (lembrando que na mecânica clássica o raio de giro é calculado em relação a um eixo e neste caso é calculado

---

em relação a um ponto).

### 2.7.1 Sistema monodisperso

Para determinação do raio de giro é considerada a região de ângulos próximos a zero. Considerando um sistema monodisperso diluído e analisando a intensidade espalhada próximo à origem, para valores de  $q \rightarrow 0$ , assim a Eq.(??), pode ser expandida em série de Mc Laurin [?],

$$\frac{\text{sen}(qr)}{qr} = 1 - \frac{(qr)^2}{3!} + \frac{(qr)^4}{5!} + \dots \quad (2.32)$$

Substituindo esse resultado na Eq. ?? resulta que,

$$I(q) = I(0) \left( 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \right), \quad (2.33)$$

onde  $R_g$  é o raio de giro da partícula dado por [?],

$$R_g^2 = \frac{1}{2} \frac{\int_V r^4 \gamma(r) dr}{\int_V r^2 \gamma(r) dr}. \quad (2.34)$$

A equação ?? escrita em termos do raio de giro é uma aproximação conhecida como *Lei de Guinier*, e o termo entre parênteses na equação pode ser considerado o primeiro termo da série de Mc Laurin para função  $\exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right)$ . Para valores de  $q$  próximos de zero [?],

$$I(q) = I(0) e^{-q^2 R_g^2/3}. \quad (2.35)$$

O raio de giração é análogo ao momento de inércia na mecânica clássica, o valor do menor raio de giro é de uma esfera de raio  $R$  [?],

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R^2. \quad (2.36)$$

Experimentalmente se determina o valor do raio de giro a partir da curva

---

de intensidade SAXS através do gráfico ( $\ln[I(q)]$  x  $q^2$ ), onde o coeficiente angular da reta ajustada sobre os pontos iniciais da curva é igual a  $-R_g^2/3$ .

## 2.7.2 Sistema polidisperso

Para um sistema diluído polidisperso em tamanho, ou seja, um sistema formado por partículas de mesma forma, mas com diferentes valores de  $R$  descrito por uma distribuição de tamanho  $D_N(R)$ , a intensidade espalhada em pequenos  $q$  pode ser aproximada pela soma da intensidade de cada uma das partículas da distribuição no limite de  $q \rightarrow 0$  [?]. Em analogia com a Eq.??, a intensidade total para pequenos valores de  $q$  pode ser aproximada pela integral,

$$I(q) = \int I_R(0, R) D_N(R) dR - \frac{q^2}{3} \int I_R(0, R) R_g^2(R) D_N(R) dR, \quad (2.37)$$

onde  $I_R(0, R) = I_e [D_e(R)]^2$  é a intensidade espalhada em  $q = 0$  pela partícula com tamanho  $R$  e  $D_e(R)$  é o número efetivo de elétrons que contribui para o espalhamento. Da mesma maneira que para um sistema monodisperso a intensidade espalhada é escrita em termos de um raio de giro,

$$I(q) = I(0) \left( 1 - \frac{q^2 R_G^2}{3} \right), \quad (2.38)$$

onde  $I(0)$  é a intensidade total espalhada em  $q = 0$  dada por,

$$I(0) = I_e \int [D_e(R)]^2 D(R) dR. \quad (2.39)$$

e  $R_G^2$  - é o raio de giro médio de Guinier [?],

$$R_G^2 = \frac{\int [D_e(R)]^2 R_g^2 D(R) dR}{\int [D_e(R)]^2 D(R) dR}. \quad (2.40)$$

Na Eq.?? é usado o raio de giro de uma partícula de raio  $R$  e calculado o raio de giro médio do sistema. Se as partículas tiverem densidade eletrônica constante  $\rho$  e estiverem imersas num meio com densidade eletrônica  $\rho_0$ , então

---

o número efetivo de elétrons que contribui para o espalhamento é  $D_e(R) = (\rho - \rho_0)v(R)$ , onde  $v(R)$  é o volume da partícula de raio  $R$ ,

$$R_G^2 = \frac{\int v(R)^2 R_g^2 D(R) dR}{\int v(R)^2 D(R) dR}. \quad (2.41)$$

No caso de um conjunto de partículas com simetria esférica  $v(R) = (4/3)\pi R^3$  o raio de giro é dado pela Eq. ??,

$$R_G^2 = \frac{3 \int R^8 D_N(R) dR}{5 \int R^6 D_N(R) dR}. \quad (2.42)$$

## 2.8 Lei de Porod

Consideremos o comportamento da intensidade para altos valores de  $q$  para sistemas constituídos de duas fases e que apresentam superfícies de interface bem definidas. Neste caso, a função  $I(q)$  para  $q \rightarrow \infty$  é descrita pela *lei de Porod* [?, ?],

$$I(q) \approx 2\pi I_e \frac{(\Delta\rho)^2 S}{q^4} \quad (2.43)$$

onde  $S$  é a área total da interface nanopartícula-matriz.

A Eq. ?? mostra que, para valores de  $q$  grandes, o produto

$$q^4 I(q) = 2\pi I_e (\Delta\rho)^2 S = \kappa \quad (2.44)$$

é constante e proporcional a área da superfície de interfaces irradiadas, onde  $\kappa$  é denominada de constante de Porod [?].

Experimentalmente a constante de Porod é dada pelo produto  $I(q)q^4$  tomado para altos valores de  $q$  no intervalo onde o comportamento é linear entre  $I(q)$  e  $1/q^4$  é observado.

## 2.9 Espalhamento devido a um sistema diluído

Considerando um sistema diluído, ou seja, quando as partículas estão separadas uma da outra a uma distância suficientemente grande a fim de desprezar os efeitos de interferência, a intensidade total é escrita como a soma das intensidades  $I_i(\vec{q})$  espalhadas individualmente por cada uma das partículas [?],

$$I(\vec{q}) = \sum_i I_i(\vec{q}). \quad (2.45)$$

### 2.9.1 Sistema Monodisperso

Um sistema de partículas idênticas (mesma forma, tamanho e composição) é dito monodisperso. Assim existe apenas um tipo de partícula com uma distribuição eletrônica  $\rho(\vec{r})$  e intensidade espalhada  $I_1(\vec{q})$ , a intensidade total espalhada é dada pela relação,

$$I(\vec{q}) = N \langle I_1(\vec{q}) \rangle, \quad (2.46)$$

onde  $N$  representa o número total de partículas na amostra;  $\langle I_1(\vec{q}) \rangle = \langle A_1(\vec{q})A_1^*(\vec{q}) \rangle$  é a intensidade espalhada por uma partícula, considerando a média de todas as possíveis orientações.

### 2.9.2 Sistemas Polidispersos

Um sistema constituído por partículas de mesma forma, mesma composição, mas com diferentes tamanhos de partículas é dito polidisperso. Para esses tipo de sistemas é apropriado descrever o tamanho das partículas por tamanho efetivo  $R$  e uma certa função contínua de distribuição em tamanho  $D_N(R)dR$  que representa o número de partículas com tamanho entre  $R$  e  $R+dR$ . A intensidade espalhada por esse conjunto de partículas é dado pela Eq. ?? substituindo-se a somatória por uma integral,

$$I(q) = \int I(q, R)D_N(R)dR. \quad (2.47)$$

Se o sistema é constituído de partículas com densidade eletrônica  $\rho$  imersa em uma matriz de densidade  $\rho_0$ , a intensidade pode ser escrita como [?],

$$I(q) = I_e(\rho - \rho_0) \int v^2(R)P(q, R)D_N(R)dR, \quad (2.48)$$

onde  $P(q, R)$  é o fator de forma normalizado escolhido de maneira que quando  $q = 0 \rightarrow P = 1$ , o qual depende do formato das partículas em estudo (esfera, paralelepípedo, elipsoide...) e  $v(R)$  é o volume da partícula. Por exemplo, para um sistema constituído de partículas esféricas, o fator de forma normalizado é escrito como [?],

$$P(q, R) = \left[ 3 \frac{\sin(qR) - qR\cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2, \quad (2.49)$$

a intensidade total pode ser escrita usando a Eq. (??) e o volume  $v(R) = \frac{4\pi R^3}{3}$ . Assim [?],

$$I(q) = I_e(\rho - \rho_0) \left( \frac{4\pi}{3} \right)^2 \int \left[ 3 \frac{\sin(qR) - qR\cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 R^6 D_N(R) dR. \quad (2.50)$$

Da função  $D_N(R)$ , obtida a partir da curva de *SAXS* experimental, é possível a determinação de parâmetros que caracterizam o sistema, tais como [?]:

Densidade numérica de nanopartículas:

$$n = \frac{1}{V} \int D_N(R) dR, \quad (2.51)$$

raio médio:

$$\langle R \rangle = \frac{\int R D_N(R) dR}{n}, \quad (2.52)$$

e a dispersão relativa em tamanho das partículas,

$$\frac{\sigma}{\langle R \rangle} = \frac{\sqrt{\frac{\int (R - \langle R \rangle^2) D_N(R) dR}{n}}}{\langle R \rangle}. \quad (2.53)$$

As Eqs. ??, ?? e ?? são usadas no Capítulo 5 para a caracterização das nanopartículas de *Pb* imersas em um vidro.

## 2.10 Espalhamento de uma única partícula imersa em um meio de densidade eletrônica constante

Dos resultados já obtidos em seções anteriores, podemos escrever a amplitude de espalhamento de uma partícula imersa em um meio de densidade  $\rho_0$  como [?],

$$A_1(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \int [\rho(\vec{r}) - \rho_0] e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV. \quad (2.54)$$

Usando a restrição (i) da seção 2.5 na Eq.??, a amplitude e a intensidade de espalhamento por partícula com simetria esférica são dadas, respectivamente por [?],

$$A_1(q) = 4\pi A_e(q) \int [\rho(r) - \rho_0] r^2 \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr, \quad (2.55)$$

$$I_1(q) = 16\pi^2 I_e(q) \left[ \int [\rho(r) - \rho_0] \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr \right]^2. \quad (2.56)$$

Para efeitos de ilustração no Apêndice A a Eq. ?? é utilizada no cálculo da intensidade de uma esfera e de um paralelepípedo.

# Capítulo 3

## Mecanismos Clássicos de Formação e Crescimento de nanopartículas

Neste capítulo são apresentados dois dos mecanismos clássicos de formação e crescimento de nanopartículas metálicas em soluções sólidas supersaturadas - *Nucleação e Crescimento e Coarsening*.

### 3.1 Introdução

Uma solução sólida é uma mistura homogênea de substâncias puras na qual não há formação de precipitados. Para determinados valores de temperaturas e concentração de soluto pode ocorrer separação de fases [?]. De modo a explicar a separação de fases e os mecanismos de formação e crescimento envolvidos na formação da nova fase, na figura ?? está mostrado um diagrama de fases binário para sistemas que apresentam um intervalo de miscibilidade.

A curva pontilhada (curva espinodal) e a curva contínua (curva de coexistência) demarcam regiões diferentes do diagrama de fases.

A região *I* é onde se dá a decomposição espinodal. No diagrama de fases a curva espinodal é obtida a partir dos pontos de inflexão da curva de energia livre *versus* composição, tomada para os diversos valores de temperatura.

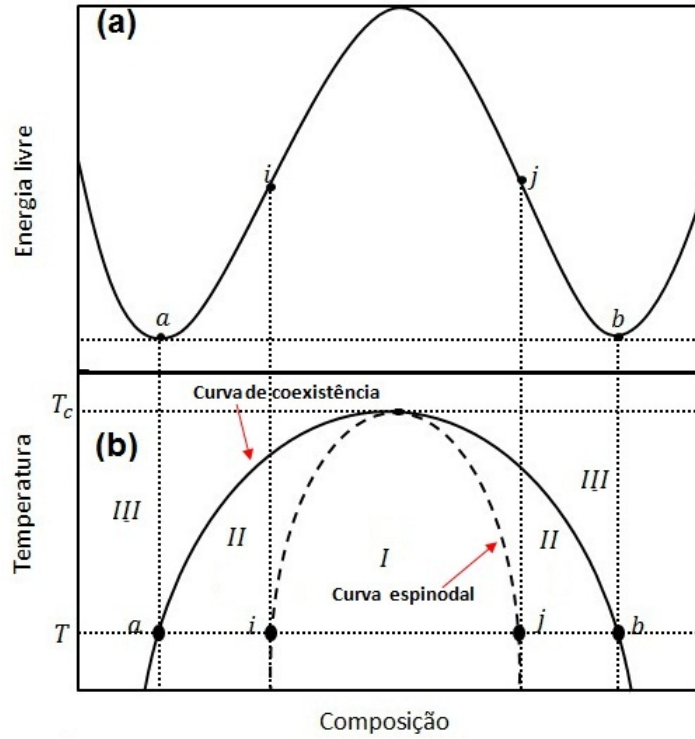


Figura 3.1: (a) Energia livre para um sistema que apresenta intervalo de miscibilidade; (b) Diagrama de fases na condição de equilíbrio: região I corresponde a região onde ocorre decomposição espinodal; região II é a região onde ocorre nucleação e crescimento; região III é a região estável, corresponde a solução sólida.

A figura ??(a) é um esquema da evolução do perfil de concentração durante este mecanismo. Na região do diagrama de fases na qual ocorre a decomposição espinodal, o material passa a apresentar flutuações de composição onde a concentração de um dos componentes varia de modo contínuo dentro do material. A amplitude dessas flutuações de concentração aumenta continuamente durante o processo de decomposição, até que em estágios avançados ocorre a formação de duas fases com interface bem definida entre elas.

Na região II da figura ?? entre a curva espinodal e a curva de coexistência a separação de fases ocorre pelo mecanismo de nucleação e crescimento. É necessário grandes flutuações na composição, para que haja redução da energia livre do sistema. A redução de energia ocorre somente quando temos a formação de um núcleo, o qual deve transpor uma barreira de energia para

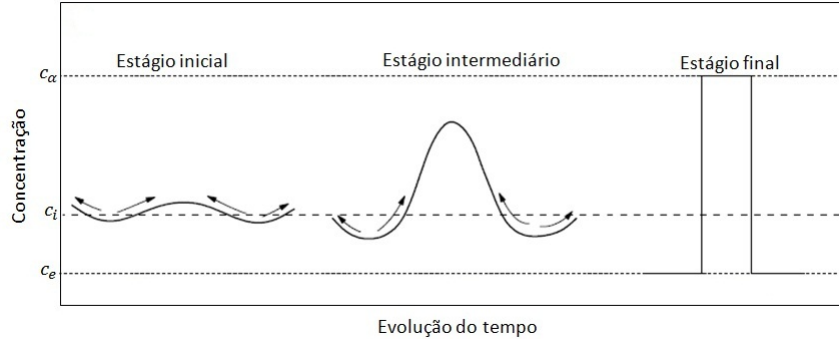


Figura 3.2: (a) *Evolução temporal do perfil de concentração para o mecanismo de decomposição espinodal, onde  $c_\alpha$  é a concentração da nova fase,  $c_i$  é a concentração inicial e  $c_e$  é a concentração de equilíbrio.*

ser formado. Em sequência os núcleos formados crescem controlados pelo difusão atômica. Na seção seguinte será visto com mais detalhes o mecanismo de Nucleação e crescimento.

A região III na figura ??, acima da curva de coexistência, corresponde a fase original (homogênea) do material.

## 3.2 Nucleação e crescimento

O mecanismo de nucleação é o ponto inicial para formação das nanopartículas. Ele tem início com a formação de aglomerados atômicos, os quais recebem o nome de núcleos ou embriões. A formação desses aglomerados depende entre outros fatores das flutuações estruturais produzidas pela agitação térmica dos átomos [?], ou seja, depende da quantidade de energia fornecida ao sistema para ocorrer a formação de núcleos. A nucleação pode ser de dois tipos [?]:

*Nucleação homogênea:* neste caso ocorre a formação de aglomerados totalmente aleatória em todo o sistema, esse processo depende da concentração dos átomos dopantes presentes na amostra e da temperatura a que a amostra é submetida durante o tratamento térmico;

*Nucleação heterogênea:* esse processo ocorre quando algum tipo de impureza está presente na composição da amostra. O fato de existir um fator externo alterando a composição inicial do soluto, pode ocasionar uma di-

minuição da energia livre que favorece a formação dos núcleos nessa região (normalmente a formação desses núcleos é na interface que separa soluto e impureza).

O processo de formação dos núcleos por nucleação homogênea é constante no tempo, totalmente estatístico e inicialmente o processo é lento, ou seja, a migração do material na fase original para a nova fase (núcleos) é menor que em estágios mais avançados. Assumindo a formação de núcleos esféricos de raio  $R$  a energia necessária para formação dos mesmos pode ser dividida em duas partes: uma associada ao volume ( $\Delta G_v$ ) e outra à superfície ( $\Delta G_s$ ). A contribuição decorrente do volume é [?],

$$\Delta G_v = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta g_v, \quad (3.1)$$

onde  $\Delta g_v$  representa a variação da energia livre por unidade de volume associado à transformação.  $\Delta g_v$  causa uma redução na energia livre total, mas é contrabalançada pelo termo associado à superfície [?],

$$\Delta G_s = 4\pi R^2 \Delta g_s, \quad (3.2)$$

onde  $\Delta g_s$  é a energia livre de interface por unidade de área. A barreira de energia  $\Delta G$ , que deve ser transposta para que um núcleo com raio  $R$  seja formado é a soma das Eqs. (??) e (??) [?, ?],

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta g_v + 4\pi R^2 \Delta g_s. \quad (3.3)$$

Após os núcleos serem formados, eles precisam atingir um tamanho crítico para seguir crescendo. A condição necessária para o crescimento do núcleo é [?],

$$\frac{d\Delta G}{dR} = 0. \quad (3.4)$$

Assim, o raio crítico que o núcleo formado deve atingir para seguir cres-

---

cendo é,

$$R^* = -\frac{2\Delta g_s}{\Delta g_v}. \quad (3.5)$$

De acordo com a Eqs. ?? e ?? a energia necessária para que o núcleo atinja o tamanho crítico é,

$$\Delta G^* = \frac{16\pi(\Delta g_s)^3}{3(\Delta g_v)^2}. \quad (3.6)$$

Esquemáticamente são mostradas na figura ?? as contribuições para a energia decorrente do volume e da superfície envolvida no processo de formação do núcleo, como função do raio do núcleo. Para partículas muito pequenas a contribuição da superfície ( $R^2$ ) é dominante e  $\Delta G$  aumenta, enquanto que para partículas maiores a contribuição do volume ( $R^3$ ) predomina e  $\Delta G$  diminui.

Núcleos menores que  $R^*$  tendem a dissolver diminuindo assim a energia total do sistema. Já para o núcleo que atinge tamanho superior ao raio crítico  $R^*$  a difusão dos átomos dopantes para a interface da partícula resulta no crescimento das nanopartículas - estágio conhecido como crescimento.

A figura ?? mostra a evolução da concentração dos átomos dopantes durante o estágio de nucleação e crescimento. Inicialmente ocorre a formação de pequenos núcleos na matriz. Como consequência da difusão dos átomos dopantes para o núcleo, existe a formação de uma zona de difusão em torno do núcleo conforme ilustrado na figura ??(a). A concentração de átomos dopantes na zona de difusão é menor que a concentração inicial  $c_i$  presente na matriz. Os núcleos que atingem o tamanho crítico (Eq. ??) seguem crescendo e os que não alcançam esse tamanho são dissolvidos na matriz e o material é incorporado por núcleos que conseguiram atingir tal tamanho e portanto seguem crescendo. Com o passar do tempo de tratamento, a concentração de soluto na matriz atinge a concentração de equilíbrio e a zona de difusão não é mais observada (figura ?? c).

Para esse mecanismo, quando o crescimento é limitado pela difusão atômica

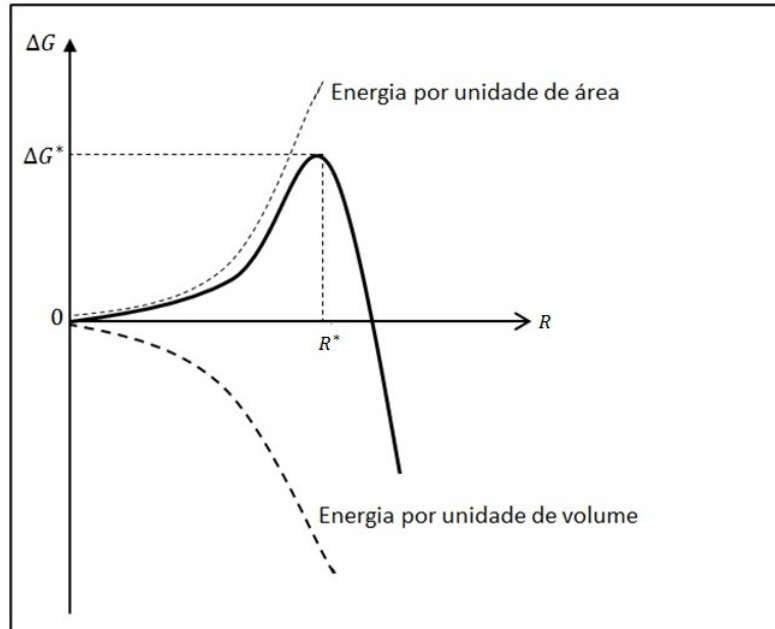


Figura 3.3: Ilustração esquemática da variação da energia por unidade de volume  $\Delta G_v$ , energia por unidade de área  $\Delta G_s$ , e energia total  $\Delta G$  como função do raio.

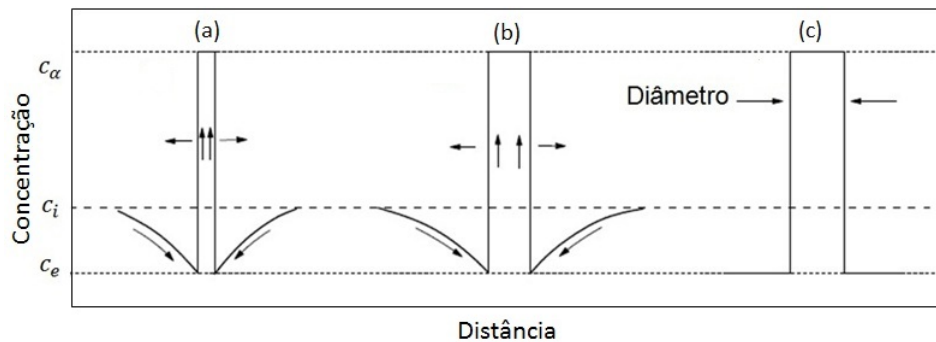


Figura 3.4: Evolução temporal do perfil de concentração durante o mecanismo de nucleação e crescimento;  $c_\alpha$  é a concentração de átomos dopantes na nova fase;  $c_i$  é a concentração inicial de soluto na matriz e  $c_e$  é a concentração de equilíbrio do soluto na matriz vítrea.

Assim, a taxa de crescimento é dada por [?],

$$\frac{dR}{dt} = D_{NC} [c - c_e] \frac{V_m}{R}, \quad (3.7)$$

onde  $R$  é o raio da partícula esférica,  $D_{NC}$  é o coeficiente de difusão atômica,  $c$  é a concentração dos átomos dopantes longe da nanopartícula,  $c_e$  é a concentração dos átomos dopantes próximo às nanopartículas e  $V_m$  é o volume molar dos átomos.

Resolvendo a Equação (??) e assumindo que  $R_0$  é o raio inicial do núcleo, encontra-se [?],

$$\langle R \rangle^2 = \langle R_0 \rangle^2 + \kappa_D t, \quad (3.8)$$

onde  $\kappa_D = D_{NC}[c - c_e]$  é uma constante que depende do coeficiente dos átomos dopantes, da diferença entre as concentrações  $c$  e  $c_e$  e da temperatura  $T$ .

Durante o estágio de crescimento, a fração de volume da nova fase aumenta e a dependência do raio médio ao quadrado com o tempo de tratamento deve ser linear, de acordo com a Eq. ??.

### 3.3 Coarsening

Como vimos na seção anterior o processo de formação de nanopartículas em matrizes vítreas tem início com o processo de nucleação. Assim que a barreira de energia que o sistema impõe para formação dos núcleos é transposta, tem início o processo de crescimento estimulado pela difusão e agregação dos átomos dopantes. Para períodos de tratamento térmicos longos, onde a transformação em termos da fração de volume está quase completa e o grau de supersaturação dos átomos dopante no interior da matriz se torna suficientemente baixo, os núcleos esféricos com raio menor que um dado raio crítico  $R^*$  começam a se dissolver, enquanto aqueles com raio maior que  $R^*$  continuam crescendo as custas da dissolução das partículas menores - esse mecanismo de crescimento tem o nome de *coarsening* [?, ?].

A figura ?? mostra a evolução do perfil de concentração dos átomos dopantes durante o estágio de *coarsening*. O processo de *coarsening* tem início quando a concentração de equilíbrio (concentração abaixo da qual não é mais possível ocorrer separação de fases) é alcançada. Devido a contínua diminuição da concentração de equilíbrio, o valor do raio crítico também aumenta o

que ocasiona a dissolução das partículas menores e o crescimento das maiores. A figura mostra que as partículas com  $R < R^*$  se dissolvem e o material é incorporado pelas partículas com  $R \geq R^*$ .

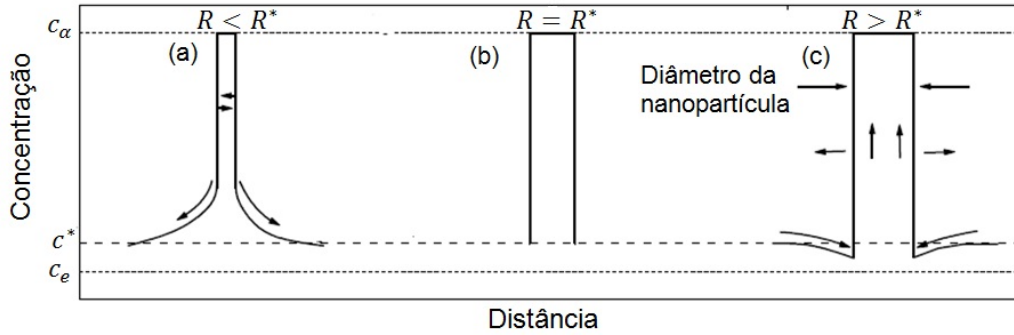


Figura 3.5: *Evolução do perfil de concentração dos átomos dopantes durante o estágio de coarsening;  $c_\alpha$  representa a concentração dentro do precipitado,  $c^*$  próximo ao equilíbrio e  $c_e$  concentração de equilíbrio*

O *coarsening* de um conjunto diluído de nanopartículas - fração de volume ocupado pelas nanopartículas pequeno - é descrito pelo modelo proposto por Lifshitz-Slyosov [?] e Wagner [?] conhecido como modelo *LSW*. De acordo com o modelo *LSW* a função distribuição de raios  $N(R, t)$  para diferentes tempos no tratamento isotérmico  $t$ , durante o processo de *coarsening*, é independente da distribuição dos tamanhos iniciais,  $D_N(R, 0)$  e é dada por [?],

$$D_N(R, t) = f(t) \frac{4}{9} \left( \frac{R}{R^*} \right)^2 \left( \frac{3}{3 + R/R^*} \right)^{7/3} * \left( \frac{3/2}{3/2 + R/R^*} \right)^{11/3} \exp \left( \frac{R/R^*}{-3/2 + R/R^*} \right) \quad (3.9)$$

onde  $f(t)$  é uma função que depende somente do tempo. Durante o processo de *coarsening*  $R^*$  coincide com o raio médio  $\langle R \rangle$ . O raio médio  $\langle R \rangle (t)$ , a concentração de átomos dopantes na amostra  $c(t)$  e a densidade numérica das partículas  $n(t)$  são funções que dependem do tempo. A densidade numérica das partículas pode ser determinada calculando a integral  $n(t) = 1/V \int N(R, t) dR$  [?].

Para tempos crescentes de tratamento térmico, no estágio de *coarsening*,

$\langle R \rangle (t)$  aumenta com o tempo. De acordo com o modelo *LSW* a dependência temporal dos parâmetros  $\langle R \rangle (t)$ ,  $n(t)$  e  $c(t)$  satisfazem as seguintes equações para  $t \geq t_0$  ( $t_0$  é o período em que se inicia o *coarsening*) [?, ?, ?],

$$\langle R \rangle^3 (t) = \langle R_0 \rangle^3 + \kappa_c(t - t_0), \quad (3.10)$$

$$n^{-1}(t) = n_0^{-1} + \beta_c(t - t_0), \quad (3.11)$$

$$c(t) = c_e + \chi_c^{-1/3}(t - t_0)^{-1/3}, \quad (3.12)$$

onde,  $\langle R_0 \rangle$  e  $n_0$  são respectivamente, o raio médio e a densidade numérica de agregados no instante  $t_0$  e  $c_e$  é a concentração de átomos do soluto na matriz no equilíbrio. Os coeficientes  $\kappa_c$ ,  $\beta_c$  e  $\chi_c$  nas Eqs. (??), (??) e (??), estão relacionados com o coeficiente de difusão atômica  $D_d$  do soluto por [?, ?, ?],

$$\kappa_c = \frac{8\sigma\nu^2c_eD_d}{9kT}, \quad (3.13)$$

$$\beta_c = \frac{4\sigma\nu c_e D_d}{(c_i - c_e)kT}, \quad (3.14)$$

$$\chi_c = \frac{(Kt)^2 D_d}{9\sigma^2 c_e^2 \nu}, \quad (3.15)$$

onde  $\sigma$  é a energia livre por unidade de área da interface entre os agregados e a matriz;  $\nu$  é o volume atômico do soluto;  $c_i$  é a concentração inicial de soluto na matriz;  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta.

---

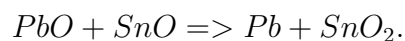
# Capítulo 4

## Preparação das Amostras

Neste capítulo vamos descrever o processo experimental envolvido na preparação do vidro  $52PbO-45B_2 - 3SnO$  contendo átomos de Pb dispersos em seu interior.

### 4.1 Produção das amostras

Os vidros foram obtidos a partir da fusão dos reagentes:  $PbO$  (monóxido de chumbo),  $B_2O_3$  (trióxido de boro) e  $SnO$  (monóxido de estanho) em forno elétrico. A composição do vidro  $PbO-B_2O_3$  já é conhecida de trabalhos encontrados na literatura [?]. A adição do  $SnO$  no composto (3% em mol) teve como objetivo reduzir quimicamente parte do  $PbO$  e assim produzir  $Pb$  metálico através da reação:



A adição do  $SnO$  se deve ao fato de ser considerado um forte agente redutor. Sua escolha se deu porque ele já havia sido utilizado com sucesso na redução de outros óxidos metálicos em vidro [?, ?] e apresentado resultados satisfatórios.

As amostras do vidro foram preparadas no Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação - *LORXI* da Universidade Federal do Paraná - *UFPR*, Curitiba PR, seguindo os procedimentos que serão descritos a se-

guir. Inicialmente foi realizada a pesagem dos reagentes, onde contamos com auxílio de uma balança de precisão do Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos da *UFPR*. Depois de realizada a pesagem, os reagentes passaram por um processo de moagem onde usamos um almofariz de ágata (ver Figura ??) para tornar os reagentes um pó fino. Os pós foram então misturados através da agitação em recipiente lacrado de modo a garantir que os diversos reagentes do vidro estivessem homogeneamente distribuídos em todo volume.



Figura 4.1: Almofariz de Ágata usado na moagem dos reagentes para produção do vidro  $52PbO - 45B_2O_3 - 3SnO - 3Pb$ .

A fusão das amostras foi realizada no forno elétrico Titan Quartz fabricado pela *EDG* (ver Figura ??) cuja câmara permite que seja feito vácuo. A pressão na câmara durante a fusão é de cerca de  $10^{-1}$  mbar. Em cada fornada eram adicionados cerca de 5 g da mistura de pó em cadinhos de alumina.

Numa primeira tentativa realizada para a produção das amostras o material foi fundido a 1310 K durante 1 hora, sob baixa pressão (vácuo de bomba mecânica  $10^{-1}$  mbar). O resultado foram amostras de vidro transparentes à luz visível, que se mantiveram incolores mesmo quando submetidos a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas entre a temperatura ambiente e a temperatura de amolecimento do vidro. A ausência de qualquer mudança na coloração do vidro após esses tratamentos térmicos sugere que nanopartículas metálicas não haviam se formado. Isso porque ao serem ir-



Figura 4.2: Forno usado na preparação das amostras.

radiadas com luz visível deveria ocorrer a absorção de parte dela através do processo envolvendo a oscilação coletiva de elétrons livres no metal (oscilação de plasmons)[?]. A razão para a não observação de nanopartículas de *Pb* está possivelmente relacionada com a evaporação rápida do chumbo nessa temperatura, levando à vidros onde a concentração desse elemento era muito baixa.

Numa tentativa posterior os reagentes foram fundidos em uma temperatura mais baixa, 920 K, também durante 1 hora. Desta vez observou-se uma mudança de coloração do vidro enquanto o material do cadinho se resfriava, mudando de transparente quando líquido, para marrom, ainda apresentando certa transparência. Nesta condição, no entanto, o vidro era um tanto viscoso e ensaios foram realizados com uma temperatura de preparação um pouco mais alta (970 K). Para esta temperatura continuou-se a observar mudança na coloração do vidro de transparente para marrom e ou mesmo tempo o vidro fundido era suficientemente fluido para que pudesse ser rapidamente vertido.

Depois da fusão por uma hora na temperatura padrão de 970 K o material era retirado do forno e despejado entre duas superfícies metálicas paralelas

---

de aço inoxidável (Figura ??). Através do acionamento pneumático, uma das faces era feita colidir sobre a outra, pressionando o vidro líquido. O resultado eram placas de vidro transparentes com espessura constante que variam entre os valores de  $60\mu\text{m}$  e  $150\mu\text{m}$ . Esse processo de preparação, também conhecido como *splat cooling*, além de permitir a obtenção de lâminas de vidro suficientemente finas para as medidas de *SAXS*, evita, ou pelo menos inibe fortemente, a formação de precipitados durante essa fase do processo. Isso leva, portanto, a obtenção de vidros contendo os átomos precursores das nanopartículas homogeneamente dispersos em seu interior, permitindo assim a posterior obtenção de nanopartículas através de processos controlados usando temperaturas e tempos de tratamento térmicos conhecidos. Além disso, na maioria das vezes o resfriamento rápido é importante porque ele permite evitar a ocorrência de cristalização do próprio vidro.

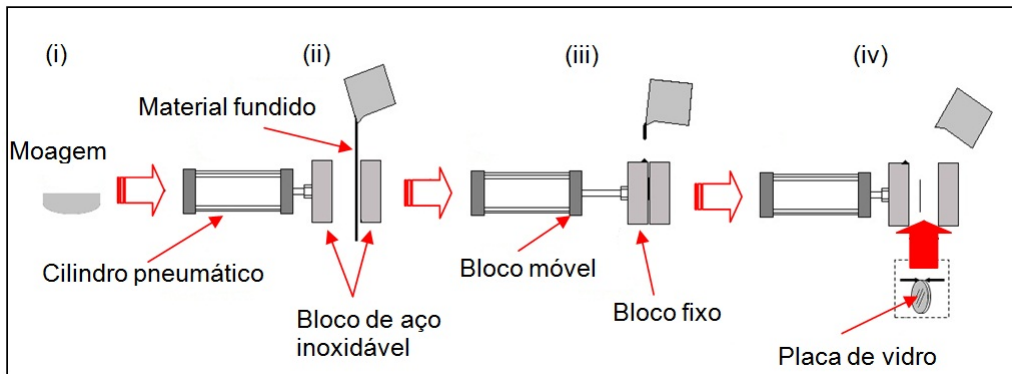


Figura 4.3: Representação esquematizada indicando as várias etapas de preparação das amostras de vidro. (i) - Os reagentes em forma de pó são triturados em almofariz de ágata, (ii) o vidro fundido é vertido entre os blocos de aço inoxidável com superfícies polidas, (iii) o cilindro pneumático é acionado, comprimindo o material fundido entre as superfícies metálicas e (iv) o bloco móvel é recuado e a placa de vidro solidificada pode ser retirada.

Para medir a perda de massa por evaporação um cadinho contendo os óxidos ( $B_2O_3$  e  $PbO$ ) teve a sua massa medida antes e depois da fusão dos reagentes, na mesma temperatura e tempo utilizados na preparação dos vidros aqui estudados. Constatou-se que a perda por evaporação foi menor que 0,1%. Isso indica que, ao menos no que se refere a esses óxidos, não é esperado que haja variação significativa na composição do vidro se comparada

com a composição inicial do pó usado na preparação das amostras.

#### 4.1.1 Cinéticas de formação e crescimento

A figura ?? mostra esquematicamente o modelo usado para realização das cinéticas de formação e crescimento de nanopartículas de *Pb* (as quais são apresentadas no Capítulo 5). O intervalo de temperatura que é favorável para a nucleação e sucessivo crescimento de nanopartículas se encontra entre a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de cristalização da matriz vítrea ( $T_c$ ). A escolha deste intervalo se deve ao fato de que abaixo

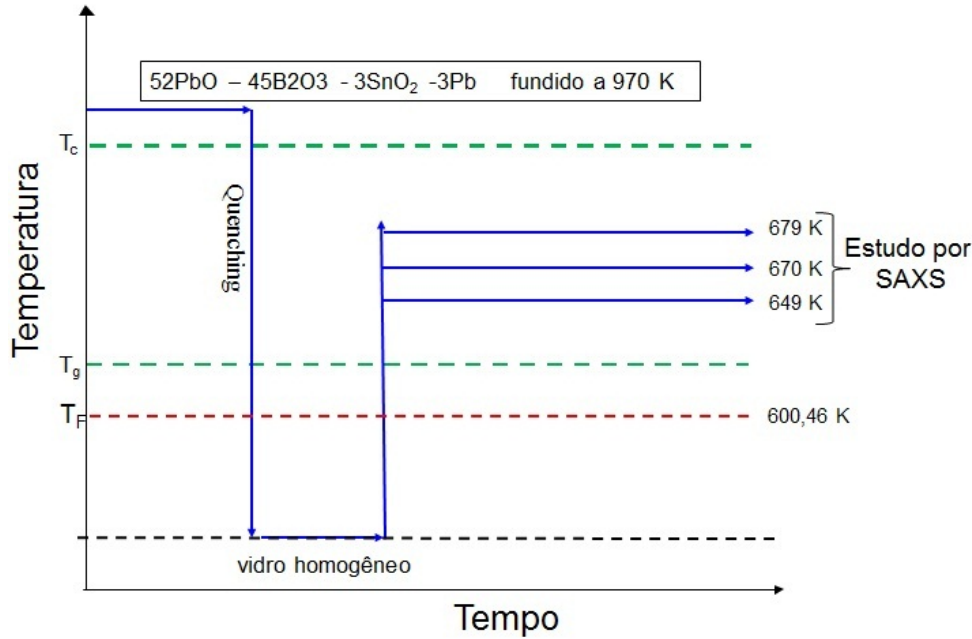


Figura 4.4: Intervalo de temperatura para o tratamento térmico mais adequado para realizar a formação e crescimento das nanopartículas no vidro;  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea;  $T_c$  é a temperatura de cristalização e  $T_F$  é a temperatura em que o vidro é preparado.

de  $T_g$  a matriz possui uma rigidez maior, logo menor mobilidade dos átomos dopantes. Já acima de  $T_c$  ocorre a separação de fases do vidro, com a formação de fases cristalinas. As cinéticas foram realizadas na temperatura de 649 K, 670 K e 679 K, temperaturas que estão acima da temperatura de fusão do *Pb* ( $\sim 600,46$  K), assim os nanoagregados formados durante as cinéticas

estão no estado líquido. A temperatura em que o vidro é preparado ( $T_F$ ) fica acima da temperatura de cristalização.

# Capítulo 5

## Resultados experimentais

Neste capítulo vamos apresentar os resultados de caracterização do vidro  $52PbO - 45B_2O_3 - 3SnO_2 - 3Pb$ . A caracterização teve como objetivo o estudo da cinética de formação e crescimento das nanopartículas formadas durante tratamentos térmicos *in situ* do vidro, que inicialmente continha dissolvido em seu interior átomos de *Pb*. Devido aos estudos por *SAXS* serem realizados em temperaturas superiores à temperatura de fusão do *Pb*, as nanopartículas estão líquidas no decorrer do tratamento térmico. Além da caracterização *in situ* por *SAXS*, durante o crescimento das nanogotas de *Pb*, as amostras foram caracterizadas também por microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X. Parte das amostras teve também sua massa medida usando o princípio de Arquimedes.

### 5.1 Massa específica do vidro

Foram realizadas, via o Princípio de Arquimedes [?], medidas da densidade das placas de vidro produzidas utilizando o procedimento descrito no Capítulo 4. A figura ?? é um esquema do processo experimental utilizado nessas medidas. A montagem consistiu-se de uma balança de precisão (0,00001 g) na qual se depositou um suporte que tinha suspenso em uma de suas extremidades um fino fio de cobre onde estava presa à amostra. Outro suporte sustentado sobre a bancada tinha preso a si um béquer contendo álcool isopropílico (figura ??a). O volume das amostras foi feito a partir da medida

do empuxo atuando sobre a amostra enquanto esta estava completamente imersa no álcool (figura ??b). A partir das medidas: (i) da massa do suporte com a amostra montado sobre a balança - antes e depois da imersão no líquido e (ii) da massa da amostra, a densidade das amostras pode ser determinada. Os valores obtidos para diferentes amostras desse vidro estão entre 6,0 e 6,2 g/cm<sup>3</sup>. A incerteza estimada para esses valores foi de 0,1 g/cm<sup>3</sup>.

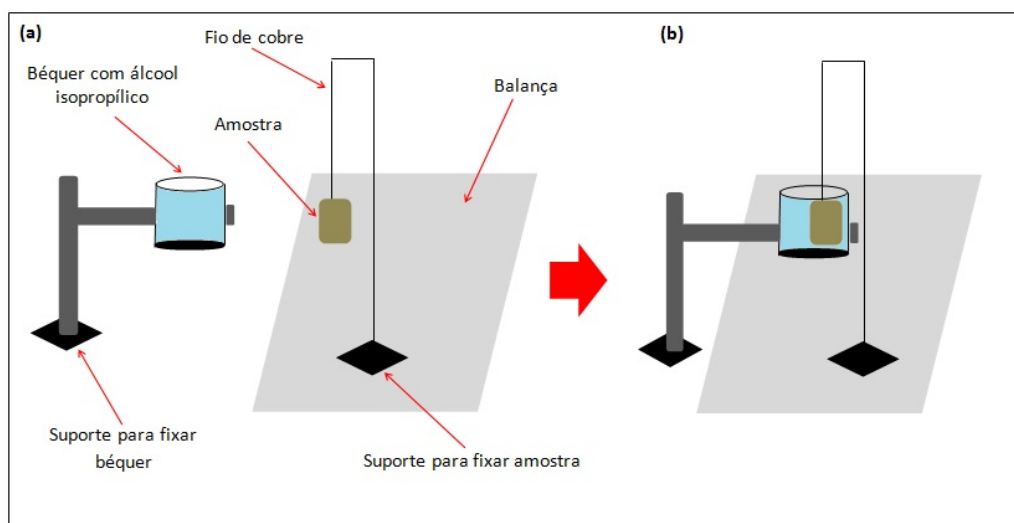


Figura 5.1: Esquema do arranjo experimental utilizado na medição da massa específica dos vidros estudados via Princípio de Arquimedes.

## 5.2 Difração de raios X

Com a finalidade de verificar a possível existência de fases cristalinas, amostras do vidro foram estudadas usando a técnica de difração de raios X a altos ângulos *XRD* (do acrônimo em inglês: *X-Ray Diffraction*). As medidas foram feitas na linha de luz *SAXS 2* do *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron*, Campinas, SP. Na medida da intensidade difratada utilizou-se um detector sensível à posição bidimensional *Pilatus 100K*, fabricado pela *Dectris* (área 84 x 33 mm, resolução 172 x 172  $\mu\text{m}$ ). O detector tinha a sua parte central formando um ângulo de 45° com a direção do feixe primário e foi montado em conjunto com a instrumentação utilizada nas medidas de

SAXS, como mostra a figura ???. Para a calibração dos ângulos de espalhamento  $2\theta$  de cada pixel do detector utilizou-se a difração do  $LaB_6$  em pó (ICDD/JCPDF 6 – 401) depositado sobre uma fita adesiva posicionado exatamente na mesma posição em que eram posicionadas as lâminas dos vidros estudados. O feixe de raios X monocromático usado nas medidas de XRD tinha comprimento de onda de  $1,078\text{\AA}$ .

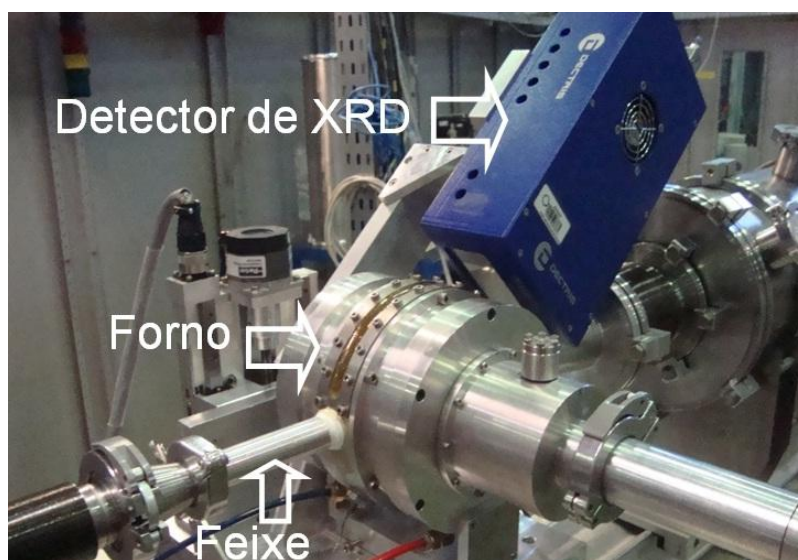


Figura 5.2: Arranjo experimental utilizado no estudo por XRD e SAXS, instalado na linha SAXS do LNLS. Um forno possuindo janela de Krypton foi instalado na linha para permitir as medidas de SAXS e XRD durante o tratamento térmico *in situ* das amostras do vidro  $52PbO - 45B_2O_3 - 3SnO_2 - 3Pb$ .

No arranjo utilizado foi possível medir a intensidade difratada na faixa angular  $2\theta$  entre  $2\theta = 20^\circ$  e  $60^\circ$ . As medidas foram realizadas em: (i) temperatura ambiente, antes dos tratamentos térmicos, (ii) no estágio final do tratamento térmico, na mesma temperatura utilizada para o crescimento das nanopartículas no interior do vidro e (iii) depois dos tratamentos térmicos na temperatura ambiente. As curvas de XRD de uma das amostras, tratada a  $713\text{ K}$ , está mostrada na figura (??a).

As curvas de difração antes e durante o tratamento térmico (1h a  $713\text{ K}$ ) são bastante similares, não sendo possível identificar variação significativa entre elas. As curvas apresentam halos largos, característicos do espalhamento de materiais amorfos, que neste caso estão associados ao espalhamento dos

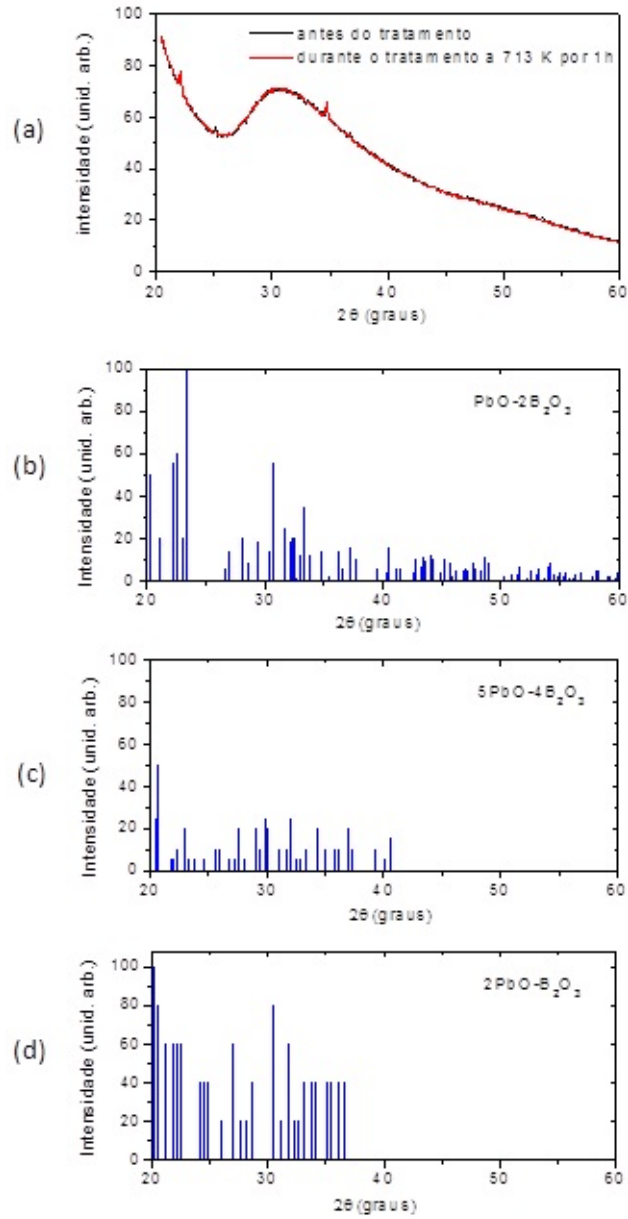


Figura 5.3: (a) Difratograma da Intensidade produzida pelo vidro: antes do tratamento térmico (preto) e após 1h de tratamento térmico a 713 K (vermelho). (b) Intensidade difratada pela fase  $PbO - 2B_2O_3$ . (c) Intensidade difratada pela fase  $5PbO - 4B_2O_3$ . (d) Intensidade difratada pela fase  $2PbO - B_2O_3$ .

raios X pela estrutura do vidro. Sobreposta a esta intensidade notam-se picos de intensidade relativamente baixa, indicando a presença de uma pequena fração de material cristalino. Esses picos não correspondem a nenhuma das fases cristalinas de equilíbrio esperadas para o vidro  $PbO - B_2O_3$ . O diagrama de fases de equilíbrio, temperatura *versus* composição, para o composto  $PbO - B_2O_3$  está mostrado na figura ???. A linha pontilhada vertical em vermelho corresponde a proporção  $PbO - B_2O_3$  do vidro aqui estudado ( $52PbO - 45B_2O_3 - 3SnO$ , % em moles), aproximadamente 78,7% em peso de  $PbO$ , e a linha horizontal, em vermelho, indica a temperatura em que os reagentes que formariam o vidro foram fundidos.

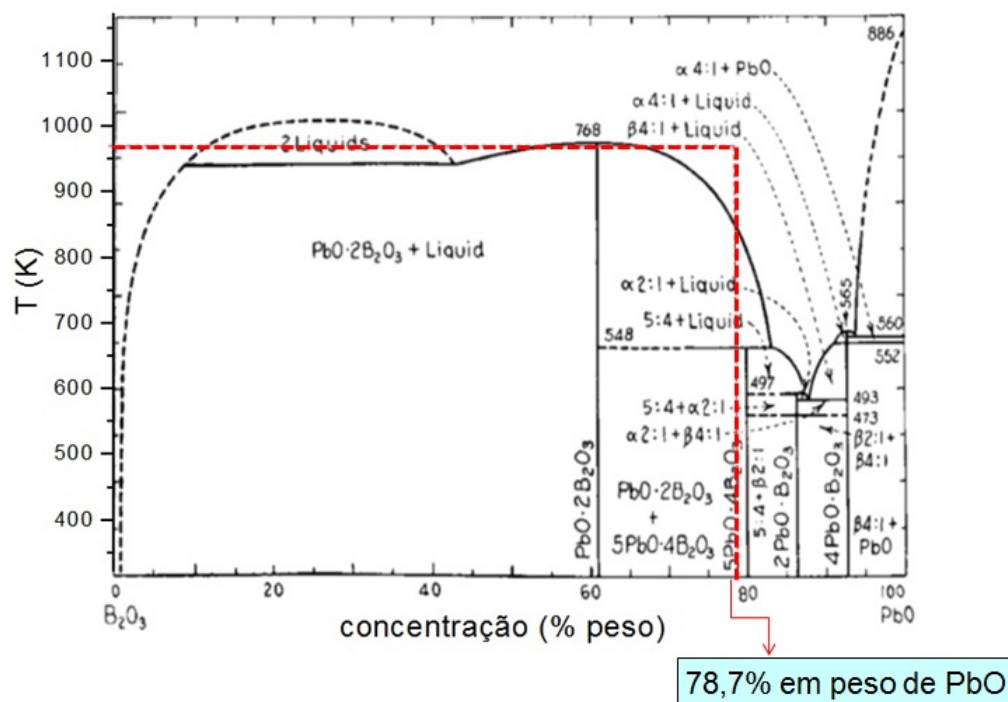


Figura 5.4: Diagrama das fases de equilíbrio do vidro  $Pb - B_2O_3$  [Figura adaptada extraída de: *J. Ceram. Society of Japan*, 108, 966 – 972 (2000)]

Para a composição ( $52PbO - 45B_2O_3$ , % em mol) e para as temperaturas de tratamento utilizadas (649-713 K), as fases esperadas seriam as de composição:  $PbO - 2B_2O_3$  e  $5PbO - 4B_2O_3$ . A posição e intensidade relativa dos picos dessas fases estão mostradas nas figuras (??b) e (??c). A figura (??d) mostra a intensidade difratada pelas fase  $2PbO - B_2O_3$ , composição esta

com concentração de  $PbO$  ligeiramente superior a esperada para o vidro aqui estudado. Por comparação do difratograma medido com os difratogramas das fases de equilíbrio das figuras (??b), (??c) e (??d), nota-se que tais fases não puderam ser detectadas. A ausência dessas fases - ou a sua presença em pequenas quantidades, não detectadas em nossos experimentos - indica que para os tempos de tratamento térmico em que o vidro foi estudado a condição de equilíbrio ainda não é atingida. A ausência de cristalização também poderia estar associada à presença do  $SnO_2$  e do  $Pb$ , que poderiam atuar como agentes modificadores no diagrama de equilíbrio, retardando a cristalização. No entanto, também para os vidros que não possuíam o  $SnO$  em sua composição, as fases de equilíbrio não foram observadas.

Os picos de difração sobrepostos aos halos amorfos do vidro apresentam largura à meia altura de cerca  $0,18^\circ$ . Este valor é aproximadamente igual ao valor  $0,17^\circ$ , observado para o padrão de  $LaB_6$ , próximo a mesma posição angular  $2\theta$ . Visto que os cristais do padrão de  $LaB_6$  são grandes, tamanho de grão maior que  $1\mu m$ , essa largura é essencialmente de natureza instrumental [?]. Isso indica que o tamanho real dos picos - depois de deconvolvidos os efeitos instrumentais - é bastante menor e que, portanto, os cristais associados a essa fase devem ser grandes. A razão entre a área dos picos e a área abaixo da curva correspondente aos halos amorfos do vidro, foi de  $0,2\%$  indicando que a fração do volume total ocupada por esses nanocristais é baixa.

Devido a temperatura de fusão do  $Pb$  ( $600\text{ K}$ ) ser menor do que a temperatura durante a qual as amostras foram estudadas, a presença de difração de qualquer fase cristalina do  $Pb$ , e portanto de picos de difração à elas associado, não seria esperada. Medidas de difração de vários dos vidros tratados termicamente, realizadas depois do resfriamento das amostras até a temperatura ambiente, também não apresentam os picos de difração associados ao  $Pb$  cristalino. A ausência de picos associados ao  $Pb$  no difratograma medido pode ser explicada pela pequena fração em volume esperada para os nanocristais de  $Pb$  e pela largura relativamente grande dos picos de difração que se tornariam pouco visíveis sobre os também largos halos amorfos do vidro. A largura dos picos de difração em *radianos*  $B$  para cristais com tamanho menor do que cerca de  $0,1\mu m$  podem ser calculados usando a fórmula de

---

Scherrer [?]:

$$B = \frac{0,9\lambda}{t\cos(\theta)} \quad (5.1)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação;  $t$  o diâmetro do cristal e  $\theta$  é metade do ângulo de difração. Para cristais com diâmetro de 6 a 8 nm - valor típico obtidos das medidas de *SAXS* para as nanopartículas de *Pb* aqui estudados - a largura dos picos de difração, incluindo o alargamento devido a efeitos instrumentais, seria por volta de um grau. Além disso, como a matriz do vidro aqui estudado apresenta átomos que também possuem elementos com alto número atômico, seria esperada uma contribuição relativamente grande deste vidro se comparado com o observado em matrizes formadas por elementos de menor número atômico. Por outro lado, como veremos a seguir, medidas de difração de elétrons em áreas selecionadas com grande número de nanocristais mostram que os nanocristais formados correspondem ao *Pb* metálico.

A fase cristalina (ou fases cristalinas) observada por *XRD* é possivelmente uma fase metaestável que se forma durante o resfriamento rápido do vidro fundido. Pelo resfriamento se dar a uma taxa alta não haveria tempo do equilíbrio termodinâmico ser estabelecido. Por outro lado, devido à pequena intensidade e ao pequeno número de picos de difração observados na figura ??a, a determinação da estrutura cristalográfica dos cristais dessa fase não foi possível a partir dos dados do presente estudo. Portanto, um estudo mais detalhado que permita a determinação estrutural da fase (ou fases) requer medidas de difração de alta qualidade estatística que podem ser obtidas por medidas em tempos longos. Por não ser o foco do presente estudo, a determinação da estrutura associada a esta é deixada como um trabalho futuro.

### 5.3 Microscopia eletrônica de transmissão

Após o tratamento térmico realizado durante os experimentos de *SAXS* - descritos a seguir - algumas amostras foram estudadas usando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (*TEM* - do acrônimo em inglês: *Transmission Electron Microscopy*) [?]. As medidas de *TEM* foram reali-

---

zadas no *Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano)* em Campinas - SP. Neste estudo utilizou-se o microscópio eletrônico de alta resolução *HRTEM*, *JEM 3010 URP* operando em 300 kV. Os experimentos foram realizados com auxílio do *Dr. Luciano Andrei Montoro*.

Partes dos vidros com *SnO* tratados isotermicamente em diferentes temperaturas foram finamente triturados em almofariz de ágata imersos em isopropanol. O uso deste último teve como objetivo evitar a absorção de água pelo vidro, o que poderia levar a uma possível oxidação das nanopartículas de *Pb*. Após essa etapa, uma pequena fração do isopropanol, contendo pequenos fragmentos do vidro dispersos em seu interior, foi depositada sobre um filme de carbono suportado pela grade de Cu ( $\sim 3$  mm de diâmetro) que constitui o porta-amostras de *TEM*. Após a evaporação completa do isopropanol a amostra foi levada ao microscópio e as regiões das extremidades dos fragmentos de vidro, suficientemente finas para permitir a transmissão do feixe de elétron, foram analisadas.

Imagens de *TEM* do vidro tratado a 679 K na configuração de campo claro e de campo escuro estão mostradas na Figura ???. Como na configuração de campo escuro a imagem é formada a partir dos feixes eletrônicos difratados, as partes mais claras da imagem correspondem a objetos cristalinos e as regiões com nenhuma amostra no caminho aparecem escuras [?]. Já na configuração de campo claro a imagem é formada a partir do feixe direto e os objetos cristalinos devem ser observados como pontos escuros. Assim, observa-se nas figuras (??b) e (??c), que as nanopartículas embebidas no vidro são cristalinas. Imagens de *TEM* de alta resolução, que serão mostradas a seguir, confirmam essa observação. As imagens de *TEM* da figura ?? mostram ainda que as nanopartículas formadas são aproximadamente esféricas e apresentam uma pequena dispersão em tamanho. Uma imagem com melhor resolução, figura (??c), mostra que, embora em sua maioria as partículas sejam esferoidais, uma pequena fração dos nanocristais possui formas ligeiramente alongadas ou achatadas.

Com o propósito de determinar a composição e a estrutura cristalográfica dos nanocristais observados, foram realizadas ainda imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução - *HRTEM* - (do acrônimo em

---

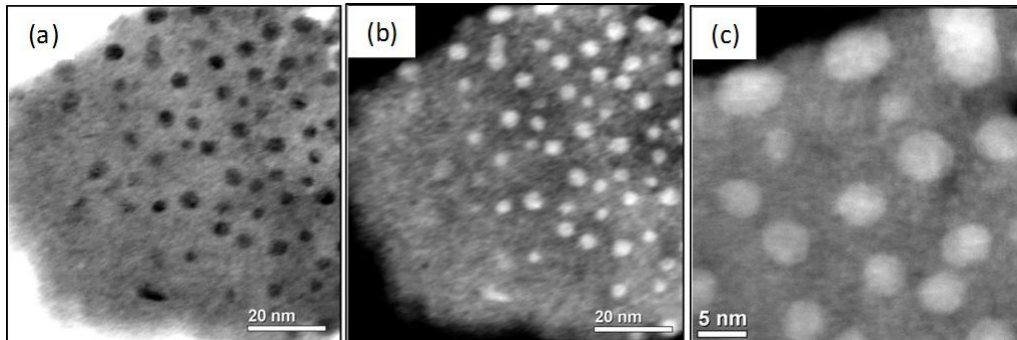


Figura 5.5: *Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de nanopartículas de Pb no vidro 52PbO – 45B2O3 – 3SnO;*(a) *imagem de campo claro;* (b) e (c) *imagens de campo escuro.*

inglês: *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) - e medidas de difração de elétrons em regiões de maior concentração de nanocristais. A partir da análise de difração de elétrons (figura ??b) notamos que os espaçamentos interplanares associados aos vários spots correspondem as distâncias interplanares da estrutura cristalográfica cúbica de face centrada do *Pb* (ficha cristalográfica 4 – 686).

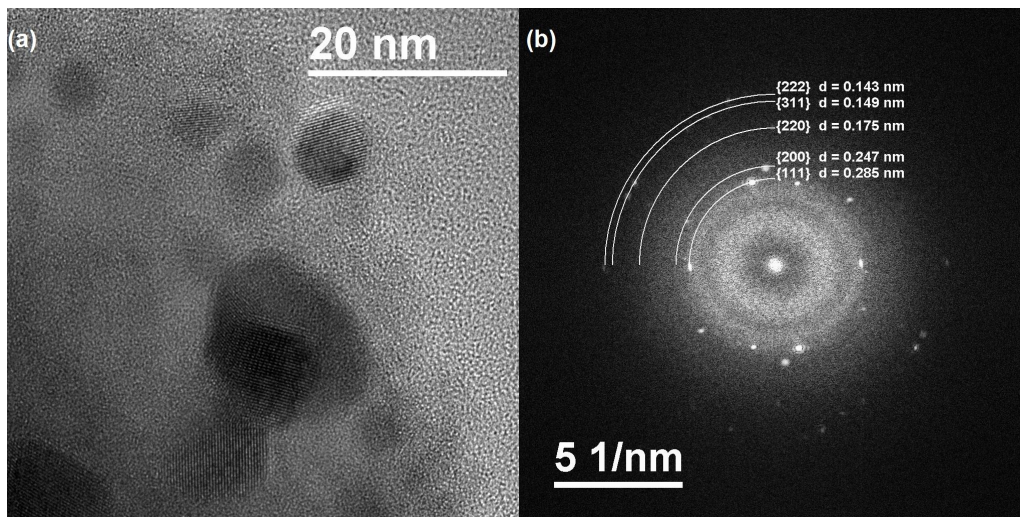


Figura 5.6: (a) *Imagem de HRTM;* (b) *Difração de elétrons mostrando que as distâncias interplanares correspondem a estrutura cristalina fcc de Pb macroscópico.*

## 5.4 Espalhamento de raios X a baixo ângulo *in situ*

As medidas das cinéticas de crescimento foram realizadas na linha *SAXS 2* do *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron*, Campinas, SP (figura ??) [?, ?]. Um detector bidimensional *CCD* sensível à posição dos raios X foi usado para medir a intensidade de *SAXS* durante o tratamento térmico das amostras. A atenuação das amostras estudadas foi determinada utilizando-se dois detectores de cintilação que monitoram a intensidade do feixe direto de raios X e a intensidade transmitida. As curvas de *SAXS* foram normalizadas pela intensidade do feixe direto, a fim de compensar a redução contínua na intensidade do feixe de raios X emitida pela fonte Síncrotron. A intensidade de *SAXS* experimental foi determinada como função do módulo do vetor de espalhamento, conforme foi visto no Capítulo 2 (Eq. 2.9),

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (5.2)$$

onde o comprimento de onda do feixe de raio X usado é  $\lambda = 1,078 \text{ \AA}$ .



Figura 5.7: Imagem da Linha *SAXS 2* do *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron*, Campinas, SP.

A formação e crescimento de nanopartículas de Pb no vidro *52PbO* –

---

$45B_2O_3 - 3SnO_2 - 3Pb$  foi estudada por espalhamento de raio X a baixo ângulo durante tratamento isotérmico *in situ* em várias amostras em temperaturas que variam de 649 K até 679 K.

A figura ?? mostra um esquema de como foram realizadas as medidas de cinéticas de formação e crescimento das nanogotas de *Pb*. O feixe de raios X incide sobre a amostra, a qual está fixa em um forno a temperatura constante (figura ??), parte do feixe vai ser transmitido diretamente, a qual é absorvida antes mesmo de chegar ao detector e outra parte é espalhada, a qual fornece o perfil da curva de intensidade.

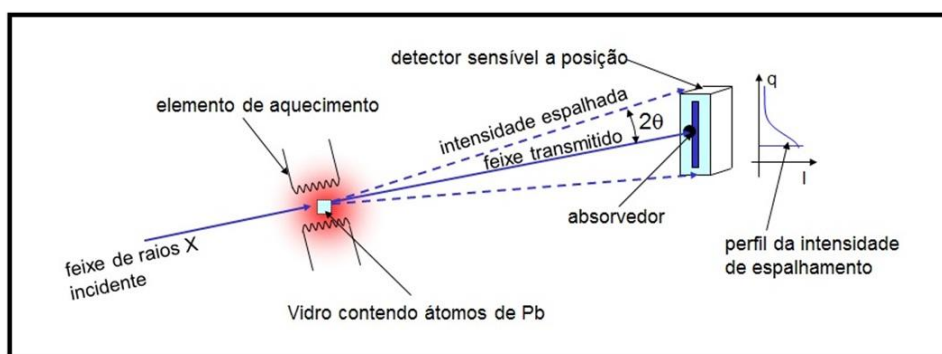


Figura 5.8: Esquema do setup experimental usado para as medidas de SAXS.

Medidas de cinética de formação e crescimento em vidros  $52PbO - 45B_2O_3 - 3SnO_2 - 3Pb$  contendo *SnO* (figura ??) e um estudo das curvas de intensidade SAXS de vidros sem *SnO* (figura??) foram realizadas . As curvas de intensidade como função do vetor espalhamento  $q$  mostram uma intensidade elevada na região de pequenos ângulos a qual é observada tanto para vidros contendo *SnO* (figura ??) como nos vidros que não contém *SnO* (figura??). Essa intensidade observada é atribuída ao espalhamento por pequenos cristais (observados nos resultados de difração de raios X, seção 5.2) formados numa cristalização da matriz vítrea durante o processo de resfriamento do vidro fundido até a temperatura ambiente. Essa intensidade, na região correspondente a pequenos valores de  $q$ , se manteve constante durante os tratamentos térmicos realizados. Na análise das intensidades de SAXS, descritas a seguir, a intensidade devida a essa região da curva de SAXS não foi levada em conta.

A Figura ?? mostra o comportamento das curvas de intensidade SAXS, em função do módulo do vetor espalhamento para diferentes períodos de

tempo para uma amostra contendo  $SnO$ , tratada durante 60 minutos a uma temperatura de 670K. Para valores pequenos de  $q$  é observado uma intensidade elevada atribuída aos pequenos cristais já existentes na amostra. Ao mesmo tempo é observado um aumento na intensidade de *SAXS* com o aumento do tempo de tratamento sobrepondo a intensidade observada antes do tratamento indicando assim o crescimento das nanogotas de  $Pb$ .

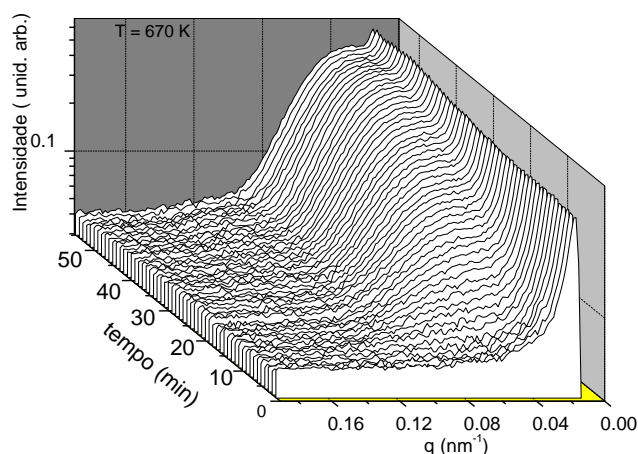


Figura 5.9: Curvas de intensidade *SAXS* para o vidro  $52PbO - 45B_2O_3 - 3SnO_2 - 3Pb$  tratado a temperatura de 670 K.

Para o vidro sem  $SnO$  não foram observadas variações na intensidade de *SAXS* durante todo o tratamento térmico das amostras, como observado na figura ??, a qual apresenta o comportamento da intensidade em função do vetor espalhamento para diferentes períodos de tempo. Exceto nas regiões de pequeno  $q$ , observou-se uma fraca intensidade, mostrando uma ligeira inclinação positiva na curva  $I \times q$ . Esse mesmo comportamento foi observado para a intensidade *SAXS* do vidro com  $SnO$ . Ao contrário do vidro contendo  $SnO$ , o qual se torna acastanhado após o tratamento, o vidro sem adição de  $SnO$  permanece transparente.

A Figura ?? mostra a intensidade experimental de *SAXS* depois de 90 min de tratamento isotérmico a 670 K. Como modelo para descrição estrutural do sistema assumiu-se, inicialmente, que as nanogotas de  $Pb$  embebidas

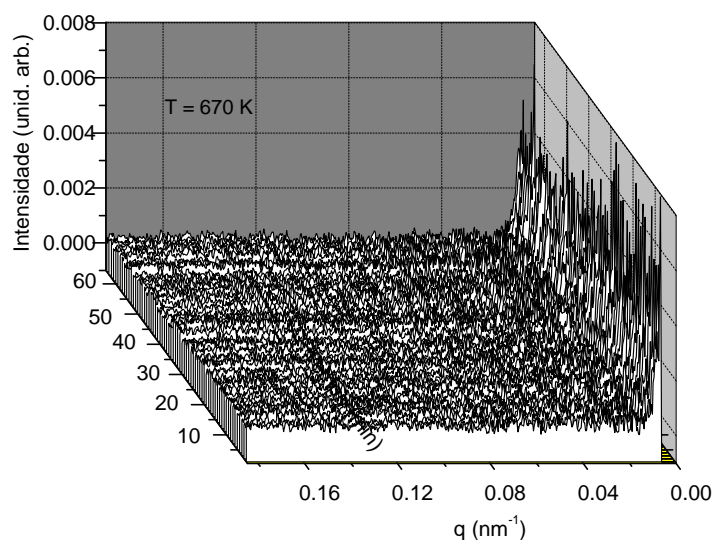


Figura 5.10: *Curvas de intensidade SAXS para o vidro  $52PbO - 45B_2O_3$  SEM SnO tratado a temperatura de 670 K.*

no vidro constituíssem um sistema diluído de duas fases [?, ?, ?] formada por nanogotas esféricas homogêneas de *Pb*, aleatoriamente dispersas no interior do vidro, embebidas em uma matriz vítrea homogênea. O melhor ajuste assumindo esse modelo é representado pela linha contínua em vermelho na Fig. ???. Nota-se que, apesar da curva se ajustar bem à curva experimental na região correspondente a valores de  $q$  maiores ( $q > 0,75 \text{ nm}^{-1}$ ), a curva se desvia significativamente do resultado experimental para a região correspondente a valores de  $q$  pequenos. Observa-se que nesta região ( $q < 0,75 \text{ nm}^{-1}$ ), os valores da intensidade experimental são significativamente menores do que os valores que seriam esperados pelo modelo acima. Como veremos no caso das amostras tratadas a 649 K esse desvio é ainda mais significativo e por vezes leva ao aparecimento de um máximo na curva de *SAXS* para valores de  $q$  diferentes de zero.

Num caso geral, a existência de um máximo nas curvas de intensidade *SAXS* para valores de  $q$  diferentes de zero, na região correspondente a pequenos valores de  $q$  poderia se originar das seguintes causas: (i) uma separação

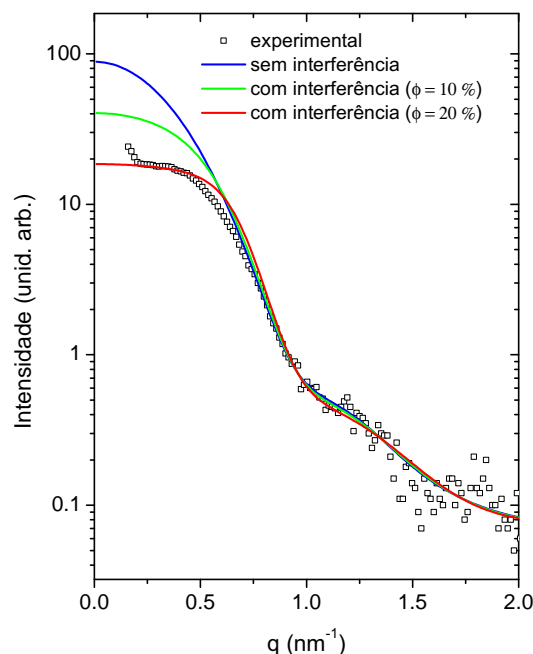


Figura 5.11: (Símbolos em preto) curva de intensidade experimental de SAXS versus o vetor de espalhamento  $q$  para o vidro tratado isotermicamente a 670 K por 90 min. Curva em azul melhor ajuste às curvas experimentais assumindo a função de interferência para uma fração em volume de 0%, curva verde assumindo uma fração de volume de 10% e curva em vermelho para uma fração de volume de 20% do volume total.

de fases da própria matriz do vidro, via decomposição spinodal [?]; (ii) interferência gerada pela correlação entre as nanopartículas em sistemas com alta concentração de nanopartículas [?]; (iii) existência de uma região envolvendo as nanopartículas com densidade eletrônica menor do que a densidade eletrônica longe das nanopartículas [?, ?, ?].

Em relação à possibilidade (i) - separação de fases do próprio vidro - a mesma pode ser descartada, pois quando realizamos as medidas *in situ* das cinéticas do vidro sem *SnO* - e portando não contendo átomos *Pb* dispersos em seu interior - foi observado que a intensidade de SAXS, a exceção da região correspondente a pequenos valores de  $q$ , era baixa e essencialmente independente de  $q$ . A intensidade de SAXS dessa amostra se manteve cons-

tante durante todo o tratamento térmico, sugerindo que nenhuma mudança de fase do vidro estava ocorrendo. Esse comportamento foi observado para todas as temperaturas e tempos de tratamento térmicos em que o vidro em questão foi estudado.

Por outro lado, visto que a concentração de  $SnO$  usada foi de 3% mol, a fração de volume total ocupado pelas nanogotas de  $Pb$ , calculada a partir da composição e densidade do vidro inicial não pode ser maior do que 1,60% (isto assumindo que o agente redutor  $SnO$  seja 100% eficiente na redução do  $PbO$ ). Simulações realizadas com a função de interferência de Perkus-Yevick (Eq. ??) para diferentes valores de fração de volume ocupado pelas nanopartículas estão mostrados no gráfico da Fig.?? (curva pontilhada)[?],

$$S(q, R_{HS}) = \left[ 1 + 24\phi_{HS} \frac{G(R_{HS}q)}{(R_{HS}q)} \right]^{-1}, \quad (5.3)$$

onde  $S(q, R_{HS})$  é a função de interferência de Pederson,  $R_{HS}$  é o raio das esferas rígidas de Debye,  $\phi_{HS}$  é a fração de volume das esferas rígidas,  $G(R_{HS}q)$  é... e  $q$  o módulo do vetor espalhamento.

Como se vê no gráfico, o melhor ajuste aos dados experimentais é obtido para uma fração em volume próxima de 20% (curva magenta). Nota-se, no entanto, que este valor é muito maior do que o que o valor máximo 1,60% calculado a partir da composição inicial do vidro. Desse modo, a interferência entre as nanopartículas, esperada quando a densidade numérica de nanopartículas é alta, pode ser seguramente descartada como a causa para o desvio da curva de espalhamento em relação à que seria esperada para sistemas diluídos.

Estes resultados sugerem que o desvio na forma das curvas experimentais *SAXS* é devido à formação de uma região empobrecida de átomos de  $Pb$  no vidro envolvendo as nanogotas, opção (iii). Neste caso, a região empobrecida em torno das nanogotas é consequência da difusão dos átomos de  $Pb$  vizinhos. É esperado que o crescimento das nanogotas seja limitado pela difusão de átomos de  $Pb$  na matriz [?]. Assim quando o processo de difusão for suficientemente lento ocorre à formação de uma zona de difusão em torno das nanogotas, onde a concentração de átomos dopantes é menor que a concentração média da matriz [?, ?, ?, ?].

## 5.5 Modelo para a função densidade eletrônica

Com base nos argumentos apresentados acima, modelamos a estrutura e o mecanismo de formação das nanogotas de *Pb* assumindo a função densidade eletrônica mostrada na figura ?? . Considerou-se que o vidro inicial, pré-tratado é composto de um conjunto diluído de nanocristais esféricos de densidade eletrônica  $\rho_c$  embebidos em uma matriz vítrea homogênea de densidade eletrônica  $\rho_0$ . Com o decorrer do tratamento térmico, os átomos de *Pb* difundem da matriz vítrea até os nanocristais formando em torno deles uma camada esfericamente simétrica onde a concentração de *Pb* é menor que no restante da matriz.

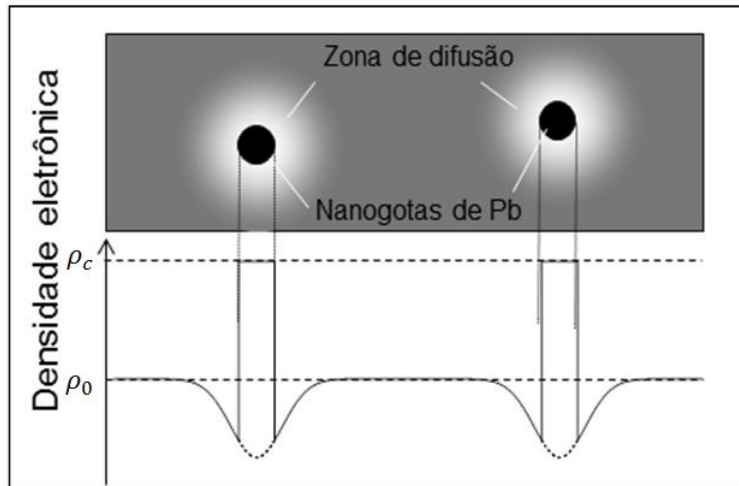


Figura 5.12: Esquema mostrando como varia o perfil de densidade eletrônica no interior e na vizinhança externa das nanogotas de *Pb*.

A intensidade de espalhamento para um conjunto polidisperso de nanogotas esféricas de *Pb*, localizadas aleatoriamente e envoltas em uma região com concentração menor que a concentração média dos átomos de *Pb* na matriz vítrea, é escrita de acordo com a Eq. ?? (Capítulo 2):

$$I(q, t) \propto \int_{R=R_{min}}^{R_{max}} |n_s(R)P_S(q, R) + n_{DZ}P(q, R, B)|^2 D_N(R, T)dR, \quad (5.4)$$

$D_N(R)dR$  é o número de nanopartículas com raio entre  $R$  e  $R+dR$ ;  $n_S$  e  $n_{DZ}$  são as integrais da função de excesso de elétrons  $(\rho(r) - \bar{\rho})$  no volume das

nanopartículas e camada externa, onde  $\rho(r)$  é a densidade eletrônica como função da distância do centro da nanopartícula esférica e  $\bar{\rho}$  é a densidade eletrônica média do vidro, para  $n_S$  e  $n_{DZ}$  temos [?],

$$n_S(R) = \frac{4}{3}\pi R^3(\rho_s - \bar{\rho}), \quad (5.5)$$

$$n_{DZ}(R) = \int_R^\infty [\rho_{DZ}(r) - \bar{\rho}]dV \longrightarrow (r > R) \quad (5.6)$$

$P_S(q, R)$  é o fator de forma normalizado para o núcleo esférico de densidade  $\rho_0$ , o qual é dado por [?, ?],

$$P_S(q, R) = 3 \frac{\sin(qR) - qR\cos(qR)}{(qR)^3}, \quad (5.7)$$

$P_{DZ}(q, R, b)$  é o fator de forma normalizado da região empobrecida, dado por:

$$F_{DZ}(q, R, b) = \frac{bq[R + b(2 + bq^2R)]\cos(qR) + [b - b^3q^2 + R + b^2q^2R]\sin(qR)}{q(2b^2 + 2bR + R^2)(1 + b^2q^2)^2}.$$

Na análise consideramos uma função exponencial para descrever a densidade eletrônica da camada externa, a mesma é função da distância  $r$  da nanopartícula,

$$\rho_{DZ}(r) \propto \exp\left(\frac{-(R-r)}{b}\right) \implies (r > R) \quad (5.8)$$

onde  $b$  é o parâmetro corresponde à distância medida a partir da superfície da nanogota, extensão da camada externa ver figura ??.

---

## 5.6 Resultados obtidos a partir do procedimento de melhor ajuste aplicados às curvas de SAXS da amostra de vidro contendo Pb tratada isotermicamente a 649 K

As intensidades das curvas de SAXS (figura ??) desta amostra são menores do que as das amostras tratadas em outras temperaturas maiores. A

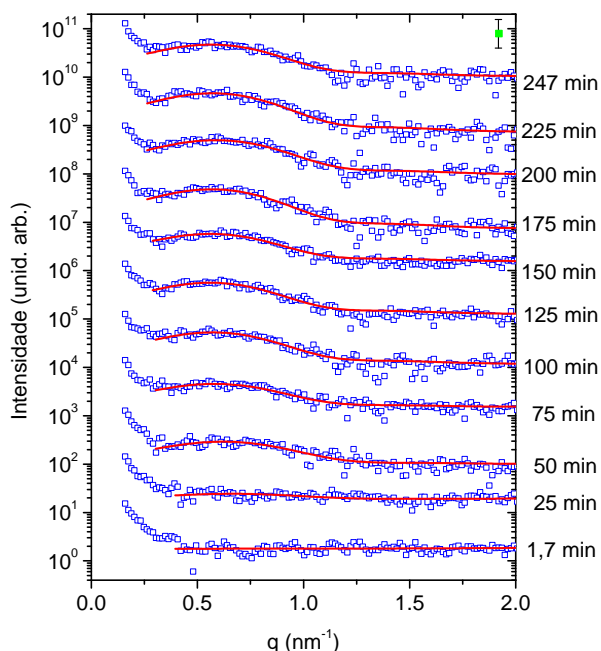


Figura 5.13: (Símbolos em azul) intensidade experimental de SAXS versus o vetor de espalhamento  $q$  para diferentes períodos de tratamento isotérmico a 649 K. (Linhas contínuas em vermelho) melhor ajuste às curvas experimentais usando a Eq. ???. Por razões de clareza, as curvas, de baixo para cima, foram multiplicadas por potências crescentes de 10. O ponto verde representa o típico erro experimental das curvas de intensidade SAXS.

análise torna-se bastante difícil nos períodos iniciais de tratamento. Na região correspondente a valores de  $q$  pequenos observamos um máximo na intensidade de SAXS. A presença desse máximo nas curvas de SAXS dessa

amostra é ainda mais evidente do que em outras amostras sugerindo que há a formação de uma camada empobrecida em Pb envolvendo as nanogotas.

As curvas de distribuição de tamanho figura ?? são obtidas a partir da função  $D_N(R)dR$  determinada a partir dos dados experimentais das curvas de SAXS. As curvas mostram um deslocamento do centróide para valores maiores de  $R$  no início do tratamento. Mantendo-se praticamente constante no restante do tempo de tratamento. O aumento da área sob a curva mostra o aumento do número das nanogotas em função do tempo. Em torno de 30 minutos após o início do tratamento o número de nanopartículas torna-se constante conforme podemos observar na figura.

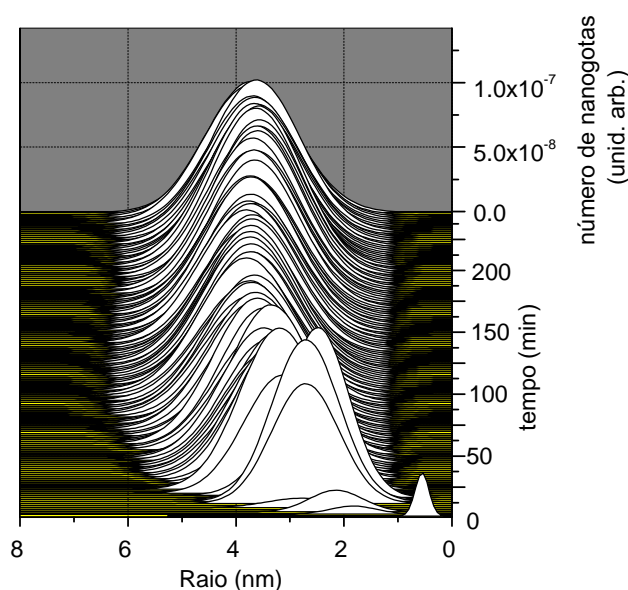


Figura 5.14: Funções distribuição de raios das nanogotas de Pb no vidro  $52PbO - 45B_2O_3 - 3SnO_2 - 3Pb$  tratado na temperatura de 649 K. Cada curva corresponde à distribuição determinada da curva de SAXS medida após um dado período de tempo.

O gráfico (Figura ??) do raio médio das nanogotas em função do tempo de tratamento, é obtido a partir da Eq. ??, indica um rápido crescimento das nanopartículas até cerca de 30 minutos após o início do tratamento. Após

70 min de tratamento o valor do raio médio se mantém aproximadamente constante ao longo de todo o período em que a amostra foi estudada (cerca de 4 horas).

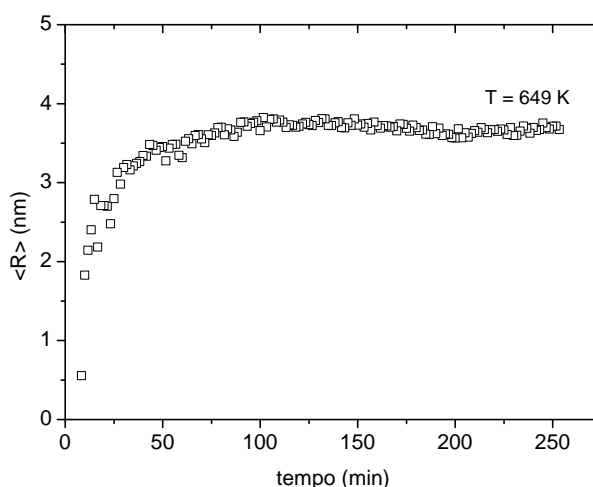


Figura 5.15: Raio médio em função do tempo de tratamento térmico para a amostra tratada isotermicamente a 649 K durante 4 horas.

A figura ?? mostra o comportamento da densidade numérica de partículas como função do tempo de tratamento, de acordo com a Eq. ?. Uma grande formação de nanogotas ocorre nos primeiros 30 minutos de tratamento, depois deste período inicial (30 minutos) o número de nanogotas formadas mantém-se essencialmente constante até o final do tratamento térmico.

A intensidade integrada  $Q$  é proporcional a fração de volume  $V$  ocupado pelas nanopartículas na matriz (Eq. ?, Cap.2). A figura ?? mostra um aumento contínuo da intensidade integrada até cerca de 100 min. Isso indica que até esse período as nanogotas crescem a partir do Pb inicialmente embebido no vidro. Depois desse período  $Q$  e, portanto a fração do volume total que as nanogotas de Pb ocupam no interior da matriz vítrea, se mantém constante até o final do período de tratamento investigado.

O procedimento de melhor ajuste usando o modelo núcleo mais camada empobrecida, aplicados às curvas experimentais de SAXS mostrou que a dispersão relativa em tamanho ( $\sigma / \langle R \rangle$ ), a razão entre a quantidade

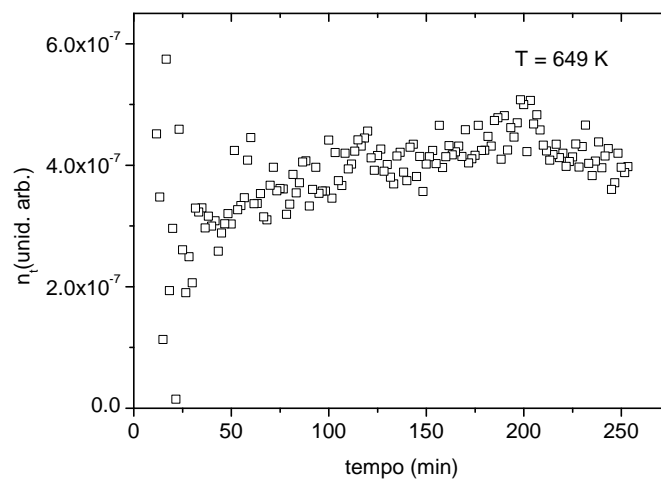


Figura 5.16: Densidade numérica de partículas em função do tempo de tratamento térmico.

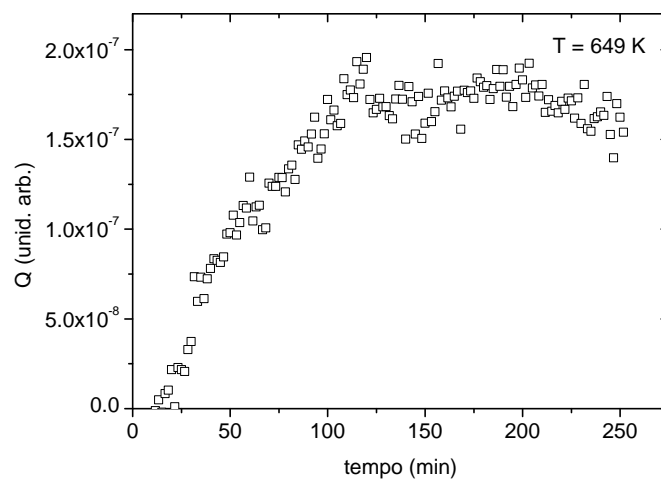


Figura 5.17: Intensidade de SAXS integrada como função do tempo de tratamento térmico.

de átomos de Pb que faltam na região empobrecida em Pb no vidro que cerca a nanogota e a quantidade de átomos de Pb na nanogota ( $N_D Z / N_c$ )

e a extensão da camada empobrecida em Pb ( $b$ ) praticamente não variam ao longo de todo o tratamento térmico. Os valores que apresentaram o melhor ajuste do modelo aos dados experimentais são:  $\sigma / \langle R \rangle = 0,23$ ,  $N_{DZ}/N_c = 0,8$  e  $b = (1,1 \pm 0,8)$  nm.

## 5.7 Resultados obtidos a partir do procedimento de melhor ajuste aplicados às curvas de SAXS da amostra de vidro contendo Pb tratada isotermicamente a 670 K.

A figura ?? mostra que a intensidade SAXS experimental se ajusta bem usando o modelo de nanogotas esféricas envolvidas em uma região de concentração menor de Pb. A intensidade observada para essa amostra tratada a 670 K é maior que a obtida anteriormente e podemos observar uma mudança significativa na forma da curva com o decorrer do tempo de tratamento.

As funções distribuição de tamanho  $D_N(R)$  são obtidas dos dados experimentais e estão mostradas na figura ??, para os primeiros minutos de tratamento temos um deslocamento do centro das curvas para valores de  $R$  maior. Levando a um aumento da área sob a curva durante os 20 minutos de tratamento inicial indicando um aumento no número de nanopartículas. Em seguida observa-se uma diminuição no número de nanopartículas, mantendo-se constante até o final do tratamento.

A determinação do raio médio é feita usando a Eq. ??, o comportamento do raio das nanogotas em função do tempo de tratamento térmico é mostrado na figura ?? indicando um contínuo crescimento das nanogotas durante os primeiros 60 minutos de tratamento. O crescimento ocorre a uma taxa maior nos primeiros 20 minutos de tratamento e depois se dá a uma taxa menor. Após 60 minutos o tamanho das nanogotas praticamente não varia até o final do período estudado (90 minutos). Para tempos de tratamento menores do que 5 minutos os dados obtidos são menos precisos, possivelmente devido à baixa intensidade das nanogotas que são muito pequenas nesse estágio do tratamento térmico.

---

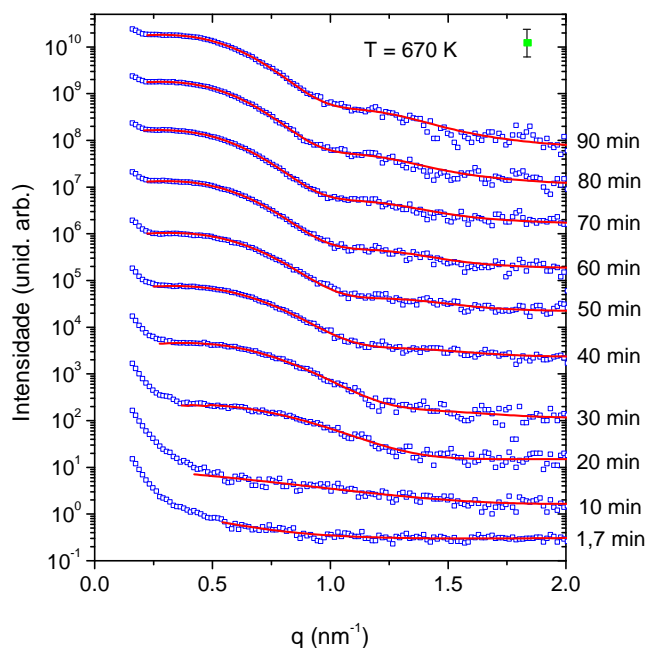


Figura 5.18: (Símbolos em azul) intensidade experimental de SAXS versus o vetor de espalhamento  $q$  para diferentes períodos de tratamento isotérmico a 670 K. (Linhas contínuas em vermelho) melhor ajuste às curvas experimentais usando a Eq. ???. Por razões de clareza, as curvas, de baixo para cima, foram multiplicadas por potências crescentes de 10. O ponto verde representa o típico erro experimental das curvas de intensidade SAXS.

Na figura ?? temos a distribuição relativa em tamanho das nanogotas  $\sigma / \langle R \rangle$  dada pela Eq. ??, onde  $\sigma$  é o desvio padrão da distribuição e  $\langle R \rangle$  o raio médio das nanogotas. Observamos que a distribuição em tamanho se manteve aproximadamente constante durante todo o tratamento da amostra, seu valor sendo aproximadamente  $\sigma / \langle R \rangle = 0,22$ . Para valores de tempo muito pequeno, nos quais a intensidade de SAXS era baixa, fixou-se o valor de  $\sigma / \langle R \rangle$  em 0,22 para evitar a divergências nos valores calculados no procedimento de ajuste pelos métodos dos mínimos quadrados.

A densidade numérica de partículas (Eq. ??) em função do tempo de tratamento mostrado na figura ?? sugerem uma redução no número de nanogotas a partir dos primeiros 10 min de tratamento, está redução ocorrendo

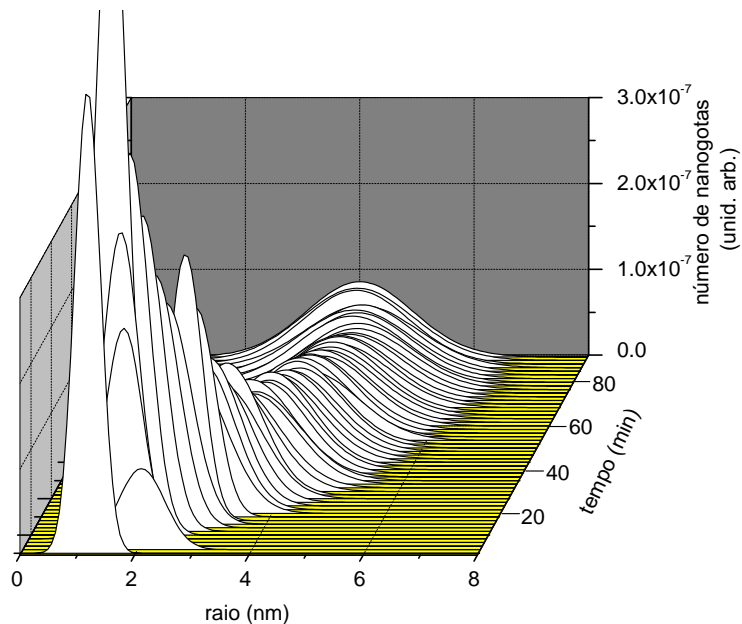


Figura 5.19: Funções distribuição de raios para a amostra tratada a 670 K como função do tempo de tratamento.

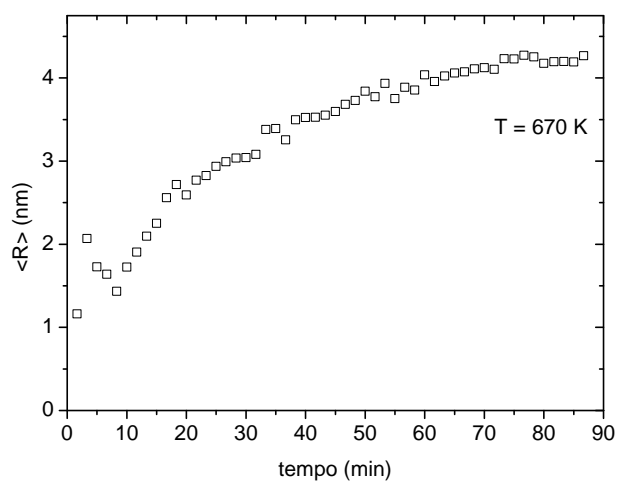


Figura 5.20: Raio médio das nanogotas em função do tempo para a amostra tratada a 670 K.

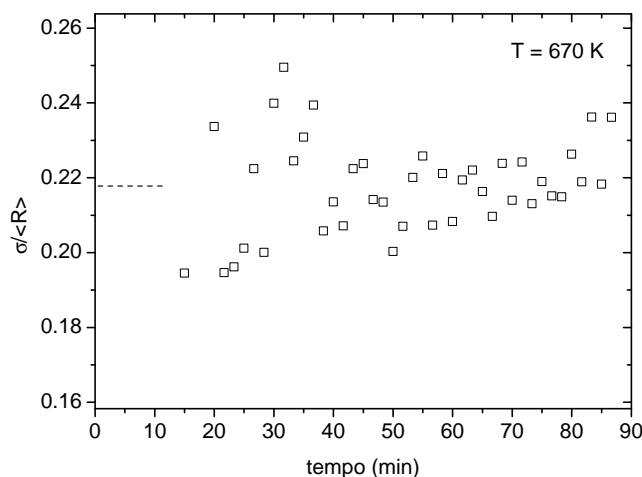


Figura 5.21: Dispersão relativa em tamanho das nanogotas como função do tempo de tratamento.

até cerca de 20 min. Após esse período o número de nanopartículas diminui a uma taxa muito pequena, estabilizando-se após cerca de 60 min de tratamento térmico.

A formação de nanogotas não pôde ser observada como na temperatura anterior, possivelmente porque a difusão nesse caso é muito rápida impedindo essa observação dentro da resolução temporal em que as medidas foram realizadas (90 minutos).

No início do tratamento a razão entre a quantidade de átomos de Pb que faltam na região empobrecida em Pb no vidro que cerca a nanogota e a quantidade de átomos de Pb na nanogota ( $N_{DZ}/N_c$ ) é pequena, o que indica que para esse instante inicial podemos tratar o composto vidro-nanogotas de Pb como um sistema de duas fases, ou seja, nanogotas de Pb homogêneas embebidas num vidro também homogêneo. Por outro lado, nota-se (figura ??) que já nos primeiros instantes de tratamento ocorre um crescimento da fração  $N_{DZ}/N_c$  que perdura até cerca de 30 minutos de tratamento térmico. Após esse período esta razão entra em equilíbrio se mantendo aproximadamente constante até o final do tratamento térmico. Isso significa que, após os 30 minutos iniciais, a quantidade de átomos de Pb que difundem para a

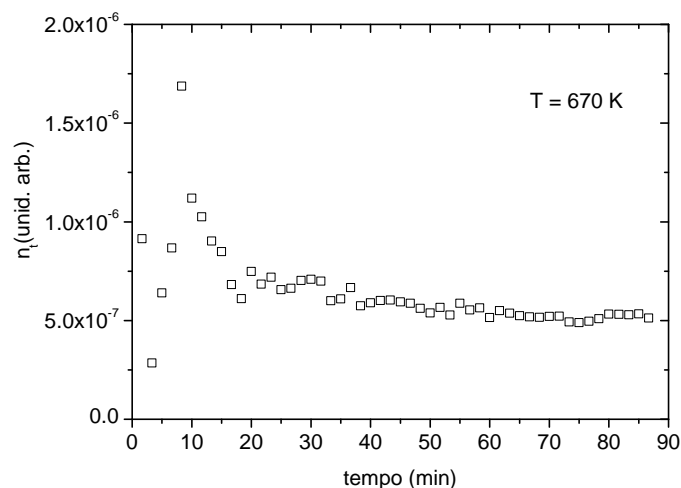


Figura 5.22: Densidade numérica de partículas como função do tempo de tratamento térmico.

nanogota é igual a quantidade de átomos de *Pb* que chegam ao entorno das partículas pela difusão de átomos de *Pb* vindos de regiões mais afastadas nas nanopartículas.

A figura ?? apresenta o parâmetro  $b$  que corresponde a distância medida a partir da superfície da nanogota para a qual a diferença entre a concentração de *Pb* na região empobrecida no vidro e a concentração de *Pb* longe da nanogota cai por um fator igual a  $1/e$  do seu valor no vidro, na vizinhança imediata com a nanogota. Os valores de  $b$  obtidos através do procedimento de melhor ajuste descrito acima, indica que, pelo menos para tempos superiores a 30 minutos de tratamento, a espessura dessa camada é aproximadamente constante, seu valor sendo igual a 1,1 nm, o que representa cerca de um quarto do raio que as nanopartículas atingem no final do período de tratamento térmico aqui estudado. Para pequenos tempos de tratamento térmico, os valores calculados usando o procedimento de melhor ajuste eram demasiadamente dispersos. Assim esse parâmetro foi fixado no ajuste das curvas iniciais. O valor usado corresponde à linha pontilhada no gráfico.

A figura ?? mostra como varia a intensidade de SAXS integrada (proporcional a fração de volume ocupado pelas nanogotas na matriz Eq.?? Cap.2),

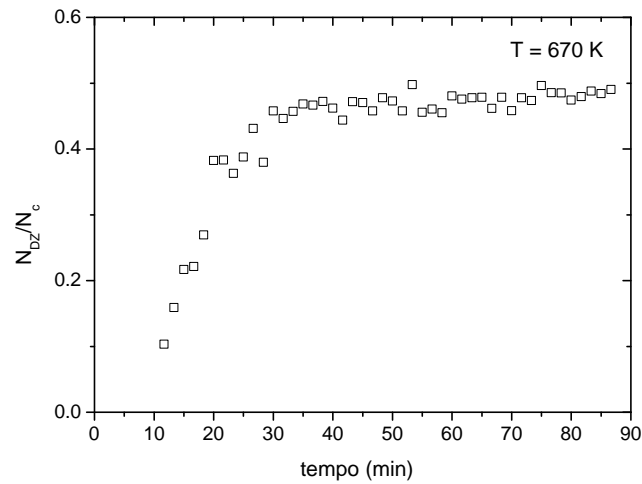


Figura 5.23: Razão entre a quantidade de átomos de Pb que faltam na região empobrecida em Pb no vidro que cerca a nanogota e a quantidade de átomos de Pb na nanogota.

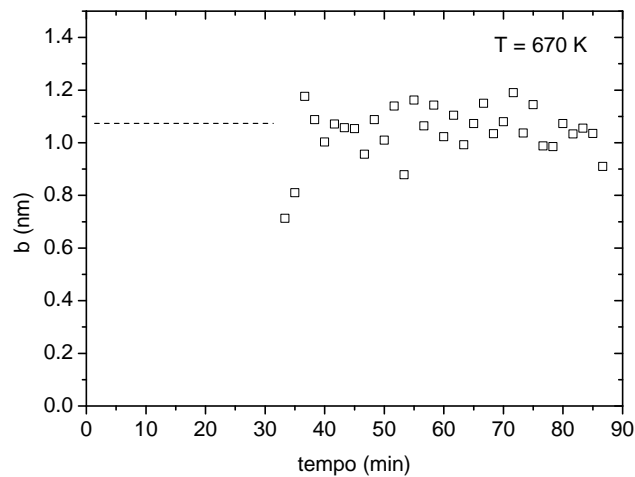


Figura 5.24: Parâmetro  $b$  característico da extensão da camada empobrecida em Pb como função do tempo de tratamento.

como função do tempo de tratamento térmico. Os resultados mostram um crescimento contínuo de  $Q$ , desde o início do tratamento térmico até cerca de 75 minutos de tratamento. Até os 50 minutos de tratamento o crescimento da intensidade, e, portanto a fração do volume total ocupado pelas nanopartículas é linear com o tempo. No estágio final do tratamento, após cerca de 75 minutos, a intensidade se mantém constante até o final do tratamento.

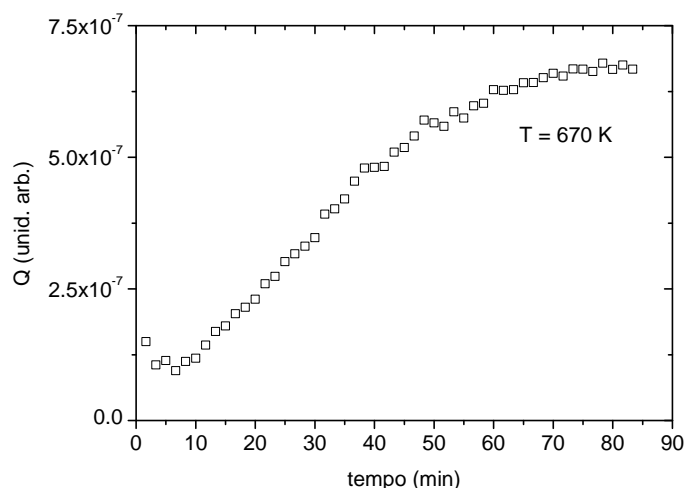


Figura 5.25: Intensidade de SAXS integrada  $Q$  como função do tempo de tratamento.

O crescimento das nanogotas acompanhado do aumento na fração em volume indica que as nanogotas crescem a partir dos átomos de *Pb* inicialmente dispersos no vidro. Os resultados indicam ainda a formação de uma região em torno das nanogotas onde a concentração de *Pb* é menor do que a concentração de *Pb* longe das nanopartículas. Esses comportamentos em conjunto são característicos dos clássicos mecanismos de nucleação e crescimento.

A existência da camada empobrecida em *Pb* envolvendo as nanogotas indica ainda que esse crescimento é limitado pela taxa de difusão dos átomos de *Pb* no vidro. Essa camada não seria esperada caso a difusão do *Pb* fosse muito rápida, já que nesse caso não haveria tempo para que essa camada fosse formada uma vez que na medida que os átomos de *Pb* difundissem para o interior das nanogotas outros átomos de *Pb* vindo de outras regiões do vidro

ocupariam as vacâncias deixadas pelos primeiros mantendo a densidade de Pb constante ao longo de toda a fase vítrea.

## 5.8 Resultados obtidos a partir do procedimento de melhor ajuste aplicados às curvas de SAXS da amostra de vidro contendo Pb tratada isotermicamente a 679 K.

As intensidades SAXS experimentais para essa amostra tratada a 679 K foram ajustadas considerando-se um modelo de nanogotas homogêneas embebidas em uma matriz vítrea homogênea (figura ??). O modelo se ajusta bem

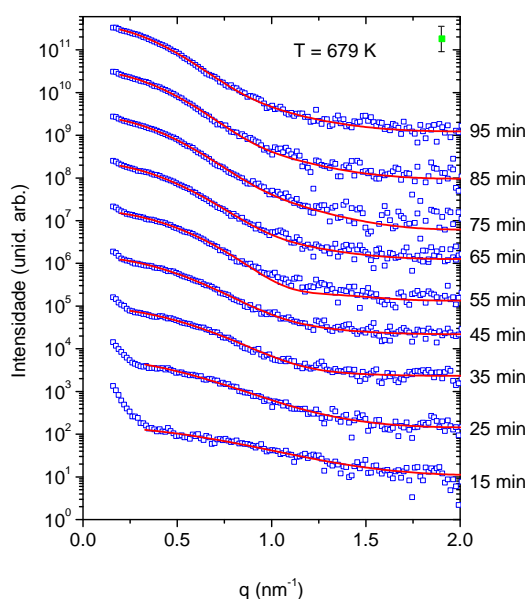


Figura 5.26: Ajustes das intensidades SAXS experimentais para uma amostra tratada a 679 K, usamos um modelo de nanogotas homogêneas embebidas em uma matriz vítrea também homogênea. O ponto verde representa o típico erro experimental das curvas de intensidade SAXS.

aos dados experimentais mostrando a mudança nas curvas com o decorrer do

tempo indicando o crescimento das nanogotas. Para tempo de tratamento térmico menor que 15 min os dados obtidos da análise das curvas de SAXS apresentam elevada incerteza e não são mostrados aqui.

A distribuição de tamanhos das nanopartículas figura ?? obtida da função  $D_N R$ ) determinada dos dados experimentais, apresenta um crescimento no período inicial, após 15 minutos de tratamento observa-se uma diminuição no número de partículas. Em 35 minutos de tratamento a área sob a curva atinge um valor que se mantém praticamente constante até o final do tratamento térmico (100 minutos).

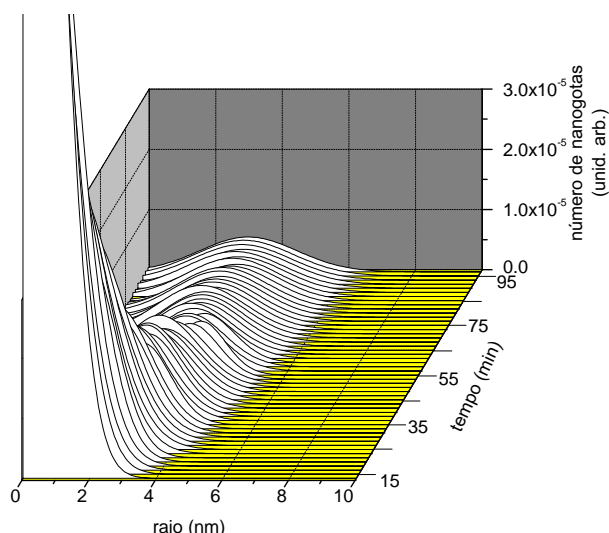


Figura 5.27: Função distribuição de tamanho para uma amostra tratada a 679 K durante 1 hora.

O que observamos no gráfico do raio médio (Eq. ??) como função do tempo de tratamento (figura ??), é que o raio médio cresce rapidamente na primeira hora de tratamento térmico até atingir um valor de cerca de 3 nm. Na fase subsequente, na próxima meia hora não é observada variação significativa no valor do raio médio como nas demais amostras analisadas.

Em relação à dispersão relativa em tamanho (Eq. ??) mostrada na figura ??, seu valor  $\sim 0.4$  é maior do que o valor observado nas amostras descritas anteriormente, mantendo se aproximadamente constante ao longo de todo o tratamento térmico, exceto, talvez, nos estágios iniciais de tratamento onde

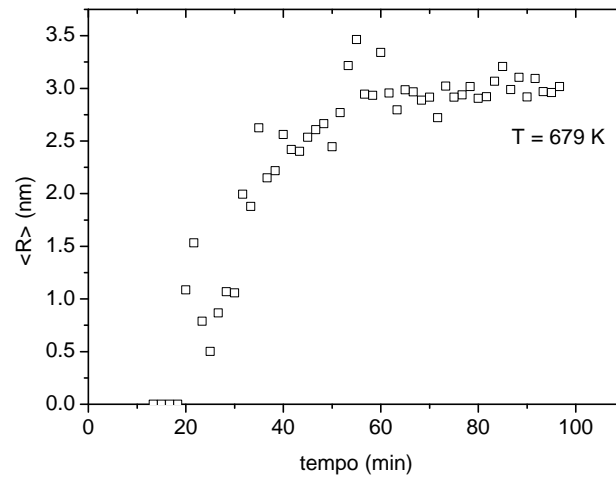


Figura 5.28: Raio médio em função do tempo de tratamento para uma amostra tratada a 679 K

uma dispersão ligeiramente maior pode ser observada nos primeiros 20 min.

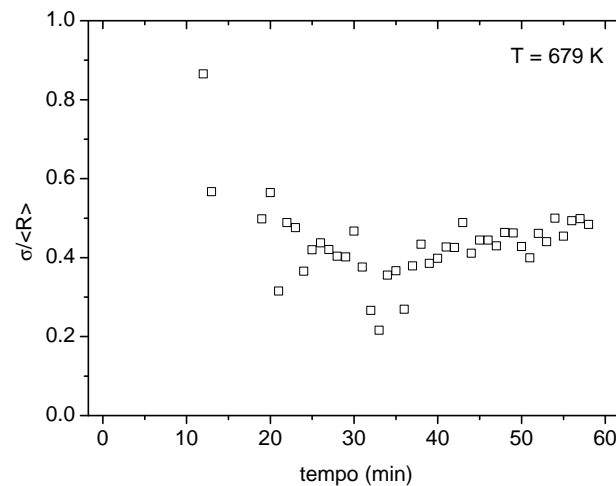


Figura 5.29: Dispersão relativa em tamanho das nanogotas como função do tempo de tratamento.

Quanto a densidade numérica de nanogotas (Eq.??) entre 10 e 20 min de

tratamento temos uma redução significativa no número das mesmas (figura ??). Após esse período o número de nanogotas se mantém constante até o final do período de tratamento térmico estudado.

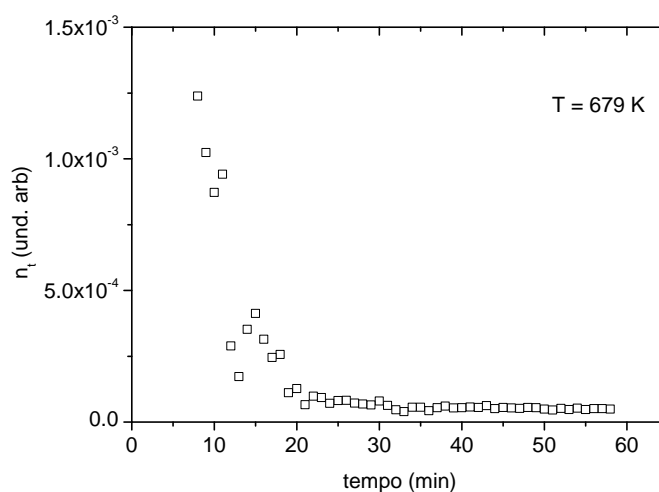


Figura 5.30: Densidade numérica de nanogotas como função do tempo de tratamento térmico.

A intensidade integrada  $Q$  (proporcional a fração de volume ocupado pelas nanogotas (Eq.??, Cap. 2) mostrada na figura ?? cresce continuamente durante todo o período de tratamento. No entanto esse crescimento é mais acentuado na primeira hora de tratamento térmico e bastante mais reduzido no final do tratamento.

Os resultados da análise de SAXS indicam uma diminuição no número de nanogotas no período inicial de tratamento ao mesmo tempo em que seu raio médio aumenta. Nesse mesmo período a intensidade integrada aumenta, mostrando um aumento na fração de volume total das nanogotas. Aqui observamos, novamente, que para estágios mais avançados de tratamento térmico: o raio médio, o número de nanogotas, a dispersão em tamanho das nanogotas e a fração do volume total ocupado pelas nanogotas se mantêm aproximadamente constante.

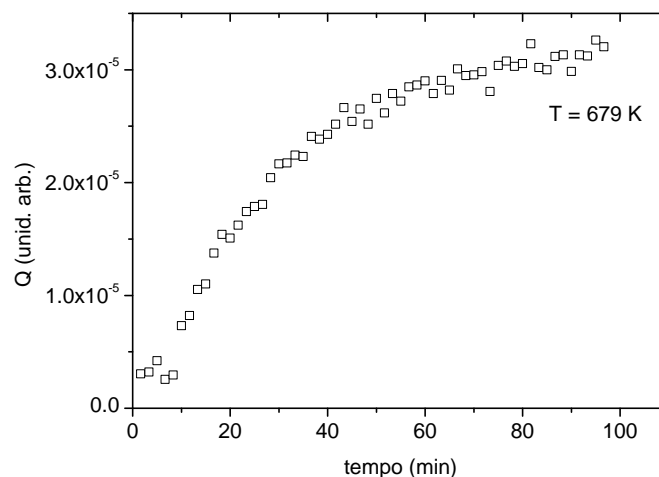


Figura 5.31: Intensidade integrada em função do tempo de tratamento.

## 5.9 Efeito da temperatura nos diferentes parâmetros estruturais determinados por SAXS

Nesta seção será discutido o efeito da temperatura de tratamento térmico no raio médio, dispersão relativa, número de partículas e intensidade integrada (fração de volume ocupado pelas nanogotas). A partir do comportamento destes parâmetros para as diferentes temperaturas será possível inferir sobre os mecanismos envolvidos no crescimento das nanogotas.

### 5.9.1 Raio médio

Na figura ?? estão graficados os valores de raios como função do tempo para as diferentes temperaturas de tratamento térmico. Nela notamos um rápido crescimento no valor de  $\langle R \rangle$  já a partir dos instantes iniciais de tratamento. Em seguida segue um estágio onde as nanogotas crescem a uma taxa menor. Para o caso da amostra tratada a 679 K parece haver um período inicial ( $\sim 15$  min) durante o qual o raio médio das nanopartículas se mantém muito pequeno. Para períodos mais longos de tratamento térmico se observa uma estagnação no crescimento das nanogotas, esta estagnação

sendo observada para todas as temperaturas estudadas. Este estágio final é alcançado depois de 55 min para a amostra tratada a 679 K, 75 min para a amostra tratada a 670 K e só após 100 min para a amostra tratada a 649 K. O valor do raio médio final varia de 3 nm para a amostra tratada a 679 K até cerca de 4 nm para a amostra tratada a 670 K.

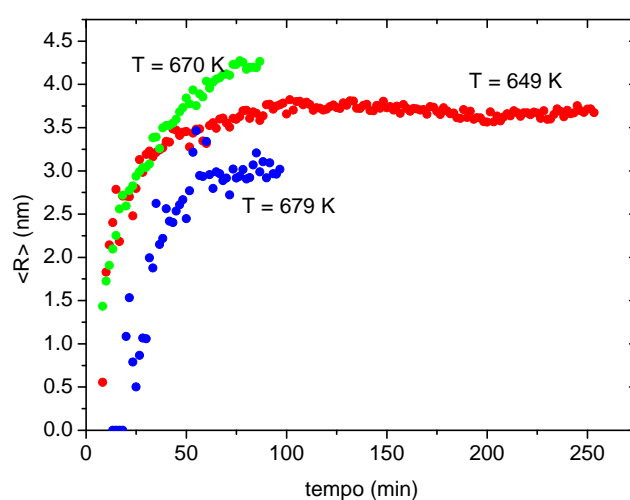


Figura 5.32: Raio médio das nanogotas em função do tempo de tratamento para as temperaturas:  $T = 649\text{ K}$  (círculos em vermelho),  $T = 670\text{ K}$  (círculos em verde) e  $T = 679\text{ K}$  (círculos em azul).

## 5.9.2 Dispersão relativa em tamanho

A razão  $\sigma / \langle R \rangle$  para as diferentes temperaturas estudadas está mostrada na figura ???. Como pode ser visto neste gráfico a dispersão relativa em tamanho - razão entre o desvio padrão da distribuição de raios  $\sigma$  e o raio médio - permanece aproximadamente constante durante o tratamento térmico das amostras, exceto, possivelmente, no início do tratamento térmico onde devido à baixa intensidade espalhada pelas amostras - os valores de  $\sigma / \langle R \rangle$  da amostra tratada a 679 K não puderam ser determinados. Para  $T = 649\text{ K}$  e  $670\text{ K}$  o valor de  $\sigma / \langle R \rangle$  se manteve praticamente constante em torno de 0,23. Já para  $T = 679\text{ K}$  o valor de  $\sigma / \langle R \rangle = 0,4$  é aproximadamente

o dobro do valor observado nas temperaturas mais baixas. A curva pontilhada em vermelho corresponde ao melhor valor de  $\sigma / \langle R \rangle$  da amostra tratada a 649 K, obtido do procedimento de melhor ajuste. Devido à forte correlação entre  $\sigma$  e  $\langle R \rangle$ , este parâmetro foi mantido fixo na modelagem desta amostra. O fato da dispersão relativa em tamanho se manter aproximadamente constante durante o tratamento térmico sugere a ausência de nucleação durante o período em que esse comportamento é observado. Isso será confirmado pela dependência entre o número de partículas com o tempo de tratamento, que será discutida a seguir.

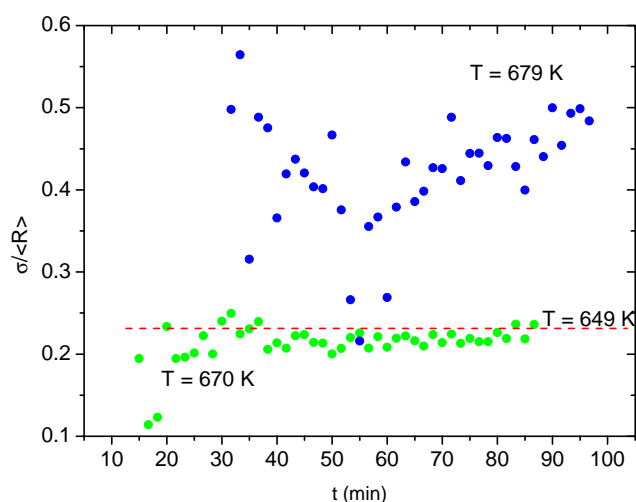


Figura 5.33: Dispersão relativa em tamanho das nanogotas em função do tempo de tratamento para as temperaturas:  $T = 649$  K (curva pontilhada em vermelho),  $T = 670$  K (círculos em verde) e  $T = 679$  K (círculos em azul); Para  $T = 649$  K o procedimento de melhor ajuste mostrou que a dispersão relativa não apresenta variação significativa, devido isso foi fixado valor de  $\sigma / \langle R \rangle = 0,23$ .

### 5.9.3 Número de partículas

O gráfico do número de partículas como função do tempo de tratamento para as diferentes temperaturas de tratamento térmico está mostrado na

figura ???. Para as amostras tratadas a 670 K e 679 K observa-se uma contínua diminuição no número de nanogotas nos períodos iniciais de tratamento. Essa rápida diminuição no número de nanopartículas observada nos instantes iniciais de tratamento é, possivelmente, devido à dissolução de pequenos núcleos, já presentes no vidro inicial e que se formaram durante o resfriamento da amostra. Parte desses pequenos núcleos, os com raio menor do que o raio crítico [Capítulo 3, seção 3.2] para a temperatura de tratamento se dissolvem.

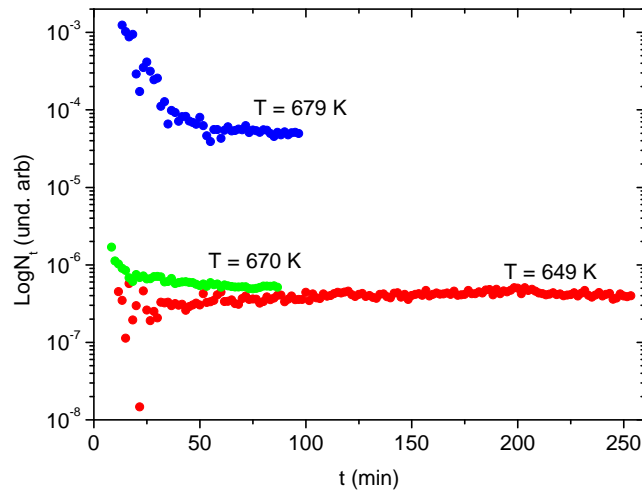


Figura 5.34: Número de nanogotas em unidades arbitrárias como função do tempo de tratamento térmico para as temperaturas:  $T = 649\text{ K}$  (círculos em vermelho),  $T = 670\text{ K}$  (curva em verde) e  $T = 679\text{ K}$  (curva em azul).

Por outro lado, os núcleos com raio maior que o raio crítico continuam crescendo. Na fase subsequente, o número de nanopartículas se mantém essencialmente constante, apresentando um aumento no raio médio das nanogotas acompanhado pelo também aumento na fração do volume total que as nanogotas ocupam no vidro, como será mostrado na Seção 5.9.4. Isso indica que durante este período as nanogotas crescem a partir da incorporação dos átomos inicialmente dissolvidos no vidro. Este comportamento é característico do mecanismo clássico de nucleação e crescimento [Capítulo 3, seção 3.2]. Para este mecanismo é esperada uma dependência linear entre o

raio médio ao quadrado e o tempo de tratamento térmico, de acordo com a Eq.?? [Capítulo 3] conforme é observado na figura ??.

### 5.9.4 Intensidade integrada

A intensidade integrada  $Q$  é proporcional ao volume que as nanogotas ocupam na matriz vítrea [Eq. ?? Capítulo 2]. A figura ?? mostra as curvas de  $Q \times t$  para as três temperaturas de tratamento térmico utilizadas. Em todas as temperaturas observa-se o contínuo aumento de  $Q$ , ou seja, do volume ocupado pelas nanogotas nos estágios iniciais de tratamento térmico. O tempo de duração deste estágio diminui com a temperatura de tratamento. Este é um resultado esperado já que para temperaturas mais altas a difusão dos átomos de  $Pb$  é esperada ser maior. O aumento constante na fração de volume ocupado pelas nanogotas é consistente com o mecanismo clássico de nucleação e crescimento, no qual os precipitados crescem a partir da incorporação de material anteriormente dissolvido na solução sólida supersaturada.

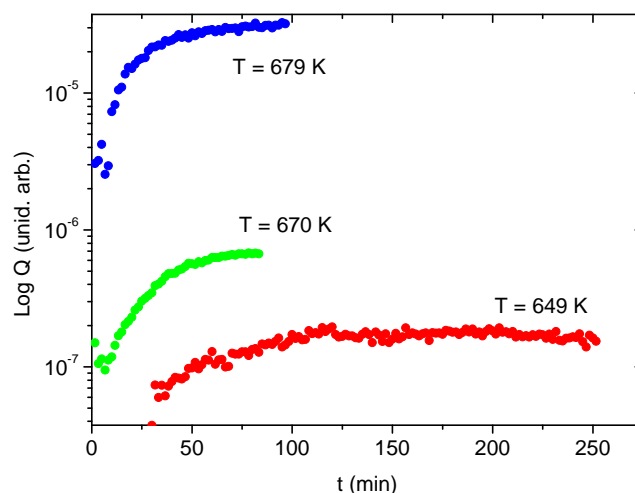


Figura 5.35: Intensidade de SAXS integrada  $Q$  como função do tempo de tratamento para as temperaturas:  $T = 649 \text{ K}$  (círculos em vermelho),  $T = 670 \text{ K}$  (círculos em verde) e  $T = 679 \text{ K}$  (círculos em azul).

### 5.9.5 Energia de ativação

A teoria clássica de "nucleação e crescimento" prevê que cessada a nucleação os precipitados cresçam em decorrência da difusão dos átomos dopantes para o interior das nanopartículas. Como descrito no Capítulo 3 é esperada uma dependência linear entre  $\langle R \rangle^2$  e o tempo de tratamento térmico  $t$  (Eq. ??). Podemos ver na figura ?? que essa dependência linear é observada no sistema que estamos estudando.

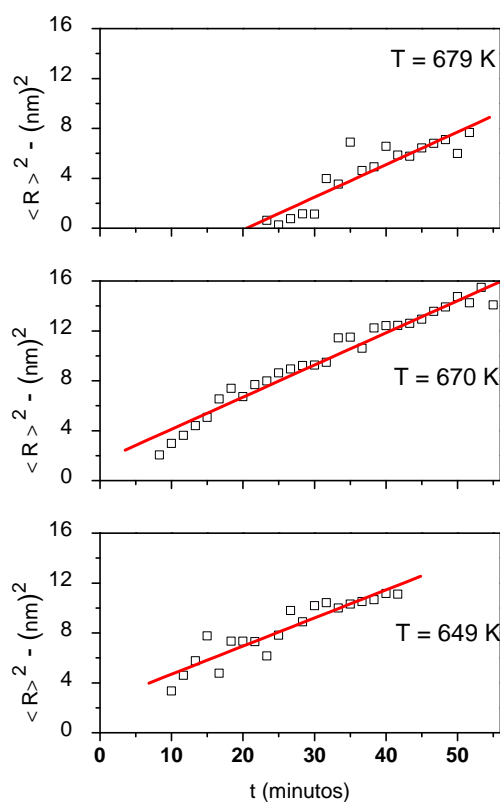


Figura 5.36: Raio médio ao quadrado  $\langle R \rangle^2$  como função do tempo de tratamento para as temperaturas indicadas.

Diversos estudos mostram ainda que na maioria das vezes a dependência do coeficiente de difusão  $D_{NC}$  com a temperatura segue uma *lei do Arrhenius* [?, ?],

$$D_{NC} = D_{0NC} \exp\left[\frac{-E}{\Re T}\right] \quad (5.9)$$

onde  $E$  é a energia de ativação para o processo de difusão e  $\Re$  é a constante universal dos gases. Neste caso, é esperado que houvesse uma dependência linear entre  $\ln(D_{NC})$  e  $1/T$ .

Como pode ser visto na Eq.??, o coeficiente angular  $K_D = D_{NC}(c - c_e)$  da reta  $\langle R \rangle^2 \times t$  é proporcional ao coeficiente de difusão  $D_{NC}$  dos átomos de soluto na matriz. Desse modo, assumindo que para o sistema estudado o fator  $(c - c_e)$  não varie significativamente com a temperatura, teremos  $D_{NC}$  proporcional à  $K_D$ . Portanto, nesse caso é esperado que haja uma dependência linear também entre  $\ln(K_D)$  e  $1/T$ . O módulo do coeficiente linear dessa reta é então igual a  $E/R$  e assim a energia de ativação do processo pode ser determinada. Nota-se que nesse caso a energia de ativação corresponde à energia de ativação efetiva, que envolve a energia envolvida na difusão e de ligação do átomo de  $Pb$  na nanogota.

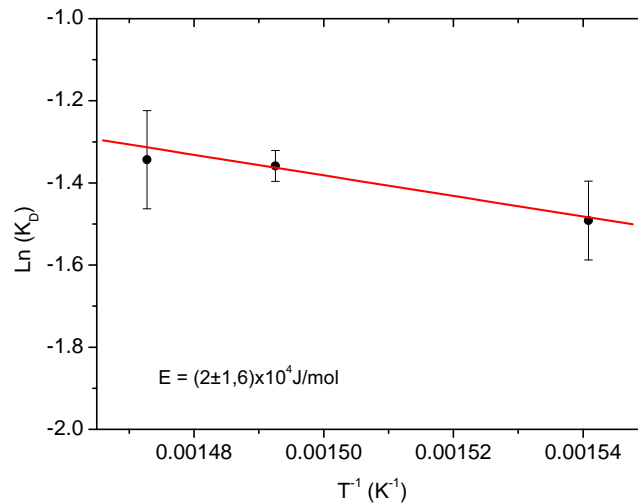


Figura 5.37: Gráfico de  $\ln(K_D)$  versus  $1/T$ .

A figura ?? mostra o gráfico  $\ln(K_D)$  e  $1/T$  obtido para as diferentes tem-

peraturas estudadas. A energia de ativação durante o processo de nucleação e crescimento para os átomos de *Pb* no vidro  $52PbO-45B_2O_3-3SnO_2-3Pb$ , obtida da inclinação da linha reta no gráfico  $\ln(K_D)$  em função de  $(1/T)$ , foi de  $(2 \pm 1,6) \times 10^4$  J/mol.

## 5.10 Considerações finais

Ao modelar as curvas de *SAXS* vimos que para as temperaturas de tratamento mais baixas (649 e 670 K) ocorre a formação de uma zona de difusão envolvendo as nanopartículas, na qual a densidade de átomos de *Pb* é menor do que a sua concentração longe das nanopartículas. Essa zona de difusão é mais pronunciada para a temperatura mais baixa (649 K). Já para o vidro tratado a 679 K essa zona de difusão não estava presente. A ausência da zona de difusão na mais alta temperatura é consistente com a dependência existente entre o coeficiente de difusão e a temperatura. À medida que aumenta a mobilidade do *Pb* seria esperado que a formação da zona de difusão não fosse possível, já que a maior mobilidade do *Pb* em temperaturas mais altas faz com que o mesmo se distribua rapidamente por toda a matriz. Já para temperaturas mais baixas a menor mobilidade do *Pb* não permite a reposição completa dos átomos de *Pb* na região em torno das nanogotas. Notamos ainda que essa zona de difusão é maior para a temperatura de tratamento mais baixa o que é consistente com esse modelo.

Dos resultados da análise das curvas de *SAXS* medidas em diferentes períodos de tempo observamos ainda que para o estágio mais avançados de tratamento a transformação cessa, levando a uma estagnação no crescimento das nanogotas. Este comportamento é visto mesmo quando a zona de difusão ainda está presente indicando, portanto, que neste caso, o estágio de *coarsening* ainda não foi alcançado. Este comportamento é diferente do esperado, já que na maioria das vezes o que ocorre é que após o estágio de nucleação e crescimento clássico inicia-se o *coarsening* das nanopartículas [Capítulo 3 seção 3.3]. Uma das possíveis causas para esse comportamento são as tensões sobre as nanogotas produzidas pelo vidro a sua volta [?, ?]. Essas tensões são originadas pelo fato de que as partículas formadas passam a ocupar o espaço que antes era parcialmente ocupado pelas moléculas que formam o

---

vidro. Devido à essas tensões a energia necessária ao crescimento aumenta demasiadamente inviabilizando o crescimento das partículas.

Por outro lado, estudos relativamente recentes, descrevendo o crescimento de nanocristais de  $CaF_2$  em  $Na_2O/K_2O/CaO/CaF_2/Al_2O_3/SiO_2$  [?] e de nanocristais de  $BaF_2$  em  $SiO_2/Al_2O_3/Na_2O/K_2O/BaF_2$  [?] também mostraram um comportamento similar ao aqui observado - ou seja, a estagnação no crescimento das nanopartículas após certo período de tratamento térmico. Esses estudos atribuem a parada no crescimento dos nanocristais em estágios avançados de tratamento térmico ao aumento na temperatura de transição vítrea  $T_g$  da camada que envolve as nanopartículas. A mudança na  $T_g$  dessa região é causada pela mudança de composição da mesma devida à difusão das espécies químicas inicialmente presentes nela para as nanopartículas. O aumento na  $T_g$  até valores próximos as temperaturas em que se dá o tratamento térmico tem como consequência a diminuição no coeficiente de difusão das espécies químicas no vidro. Desse modo, a camada externa às nanopartículas passaria a atuar como uma barreira à difusão levando assim a uma parada no crescimento das mesmas.

---

# Capítulo 6

## Conclusões

Neste trabalho foram preparadas amostras do vidro  $52PbO - 45B_2O_3 - 3SnO_2 - 3Pb$ , a presença do  $SnO$  se deve ao fato do mesmo ser considerado um bom reagente redutor, então o mesmo foi usado com a finalidade de reduzir parte dos átomos de  $PbO$  em átomos de  $Pb$  metálico. O resultado desejado foi obtido, pois ao analisar as curvas de intensidade *SAXS* das amostras de vidro que continham  $SnO$  foi observado evolução da intensidade com o decorrer do tempo de tratamento, indicando o crescimento das nanopartículas de  $Pb$  (figura ??), enquanto que para as amostras que não continham  $SnO$  não foi observado evolução nenhuma nas curvas de intensidade *SAXS* (figura ??). A evolução nas curvas de intensidade é um indicativo de que o crescimento das nanopartículas de  $Pb$  esteja ocorrendo.

Foi realizado um estudo da formação e o crescimento de nanogotas metálicas de  $Pb$  no interior da matriz vítrea  $52PbO - 45B_2O_3 - 3SnO_2 - 3Pb$  através de medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (*SAXS*), realizadas *in situ* durante o tratamento isotérmico do material em diferentes temperaturas acima da temperatura de fusão do  $Pb$ . Através da análise das curvas de *SAXS*, medidas em diferentes períodos durante o tratamento térmico, foi possível a determinação da dependência temporal de parâmetros como: o raio médio, dispersão em tamanho, densidade numérica de nanopartículas e a fração do volume total ocupado pelas nanopartículas.

Os resultados da análise das curvas de *SAXS* do compósito vidro-nanogotas

de *Pb* tratados nas temperaturas mais baixas, 649 K e 670 K, indicaram a existência de uma zona de difusão esfericamente simétrica em torno das nanogotas, onde a concentração dos átomos dopantes (*Pb*) é menor que a sua concentração média na matriz. A presença desta camada em torno da nanopartícula é prevista por modelos teóricos que descrevem o crescimento de precipitados limitado pela difusão dos átomos dopantes [?, ?] e foi observada em estudos anteriores de outros compósitos vidro-nanopartículas [?, ?]. A formação dessa camada empobrecida em *Pb* em torno das nanogotas não foi observada para o vidro tratado a temperatura mais alta (679 K). A razão é que, devido ao tratamento se dar a maior temperatura, a difusão atômica é mais rápida, fazendo que os átomos de *Pb* se distribuam homoganeamente em todo o vidro.

Medidas de *TEM* e de difração de elétrons, realizadas nos vidros contendo as nanopartículas, mostraram que as nanopartículas têm forma aproximadamente esférica e possuem rede cristalina cúbica de face centrada com parâmetro de rede igual ao dos cristais de *Pb* macroscópicos.

Medidas de difração de raios X realizadas nas amostras sugerem ainda a presença de cristais grandes ( $> 0,1\mu\text{m}$ ) que não corresponde a nenhuma das fases cristalinas de equilíbrio esperada para o vidro *PbO* – *B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Essa nova fase observada é provavelmente uma fase metaestável formada durante resfriamento rápido do vidro fundido. Medidas de *XRD* realizadas simultaneamente às medidas de *SAXS* mostraram que a intensidade difratada por esses cristais se manteve constante durante os tratamentos térmicos realizados.

Os resultados de *SAXS* mostraram uma diminuição no número de nanogotas nos estágios iniciais de tratamento térmico. Essa redução é atribuída à dissolução de pequenos núcleos cristalinos, com raio menor do que o raio crítico, já presentes no vidro inicial. Após esse estágio, o número de nanopartículas e a dispersão relativa em tamanho se mantêm essencialmente constantes enquanto se observa um contínuo aumento no valor do raio médio e na fração do volume total ocupado pelas nanogotas no vidro. O comportamento observado é consistente com o crescimento das nanopartículas através do mecanismo clássico de nucleação e crescimento. Utilizando a teoria associada a esse mecanismo, e assumindo que nas temperaturas estudadas a difusão do *Pb* segue uma dependência do tipo *Arrhenius*, foi possível determinar a

---

energia de ativação efetiva envolvida na formação das nanogotas.

Nos estágios finais do tratamento térmico observa-se a parada no crescimento das nanogotas. Esse comportamento foi observado para todas as temperaturas estudadas. Como possíveis razões para que o crescimento das nanopartículas cesse estão, por exemplo, as tensões visco-elásticas que a matriz pode exercer sobre as nanopartículas depois que elas atingem um determinado tamanho [?, ?] e o possível aumento na temperatura de transição vítrea, ocasionado por mudanças na composição da matriz durante o crescimento das nanogotas [?, ?]. A elucidação desse comportamento requer estudos adicionais envolvendo, entre outras, análises térmicas.

---

# Capítulo 7

## Trabalhos Futuros

Como perspectivas para trabalhos futuros originados da dissertação estão:

- A caracterização térmica das amostras para verificar possíveis variações na temperatura de transição vítrea  $T_g$  das amostras durante o crescimento das nanogotas. Também poderia ser medida a  $T_g$  do vidro sem a adição do  $SnO$  - e portanto sem a presença de  $Pb$  metálico - para entender melhor o que seria esperado ocorrer na porção do vidro que envolve as nanogotas.

- Outro tema relevante seria o estudo do efeito da composição da matriz vítrea  $xPbO - (100 - x)B_2O_3 - 3SnO_2 - 3Pb$  na formação de nanopartículas. É reportado na literatura que a adição de  $PbO$  diminui a temperatura de amolecimento do vidro. Portanto, seria esperado que as mudanças na razão de composição  $PbO/B_2O_3$  fossem resultar em valores diferentes de  $T_g$  e portanto também em valores diferentes do coeficiente de difusão, influenciando fortemente a cinética de formação das nanogotas.

- A baixa temperatura de fusão dos nanocristais de  $Pb$  permite o estudo das transições sólido-líquido e líquido-sólido com as nanopartículas embebidas no vidro. Como a temperatura de fusão do vidro estudado é maior do que a temperatura de fusão dos nanocristais de  $Pb$ , a matriz vítrea permaneceria sólida durante todo o intervalo de temperatura em que se dá a fusão e a cristalização das nanopartículas de  $Pb$ .

- A determinação da estrutura e da fase cristalina formada durante o resfriamento do vidro, observada nas medidas de  $XRD$ , também é um ponto importante a ser investigado.

- Um artigo do trabalho apresentado nesta dissertação está sendo redigido.

Apêndice

---

# Apêndice A

## Espalhamento produzido por uma esfera e um paralelepípedo retangular

Nesta seção é realizado o cálculo da amplitude de espalhamento e a intensidade de espalhamento de uma esfera de raio  $a$  e de um paralelepípedo retangular de lados  $a, b, c$ .

### A.0.1 Esfera Homogênea

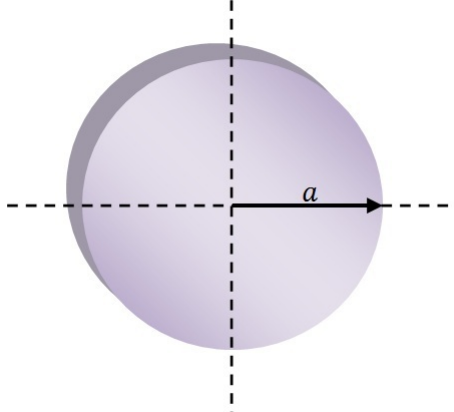
Para uma esfera homogênea de densidade eletrônica  $\rho(\vec{r}) = \rho_0$  constante e raio  $|\vec{r}| = r$ , para amplitude de espalhamento temos,

$$A(q) = 4\pi \int_0^\infty \rho_0 \frac{\text{sen}(qr)}{qr} r^2 dr, \quad (\text{A.1})$$

para uma esfera de raio  $a$  Figura(??),

$$A(q) = \frac{4\pi\rho_0}{q} \int_0^a r \text{sen}(qr) dr, \quad (\text{A.2})$$

fazendo uma integral por partes

Figura A.1: Esfera de raio  $a$ .

$$A(q) = \frac{4\pi\rho_0}{q} \left[ -\frac{a}{q} \cos(qa) + \frac{1}{q} \int_0^a \cos(qr) \right] dr, \quad (\text{A.3})$$

$$A(q) = \frac{4\pi\rho_0}{q^3} [-aq\cos(qa) + \text{sen}(qa)], \quad (\text{A.4})$$

reescrevendo em termos do volume da esfera  $V = 4\pi a^3/3$ , obtemos para amplitude de espalhamento,

$$A(q) = F(q) = \frac{3\rho_0}{(qa)^3} [\text{sen}(qa) - aq\cos(qa)]. \quad (\text{A.5})$$

A intensidade de espalhamento é dada pela Eq. ??,

$$I(q) = \frac{9\rho_0^2}{(qa)^6} [\text{sen}(qa) - aq\cos(qa)]^2. \quad (\text{A.6})$$

## A.0.2 Paralelepípedo Retangular Homogêneo

Se considerarmos um paralelepípedo homogêneo  $\rho(\vec{r}) = \rho_0$  com lados  $a, b$  e  $c$ , e usando a transformada de Fourier em coordenadas retangulares, obtemos

para amplitude de espalhamento,

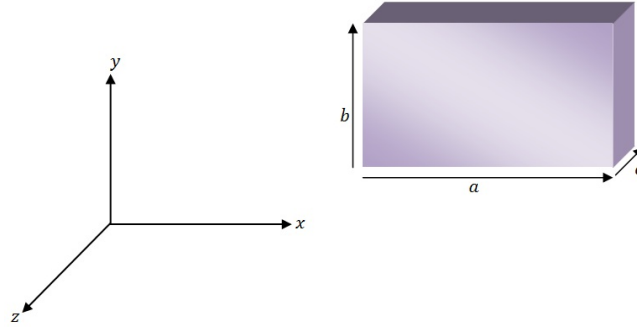


Figura A.2: Paralelepípedo de lados  $a, b, c$ .

$$A(q) = \int_{-a/2}^{a/2} e^{-ixq_x} dx \int_{-b/2}^{b/2} e^{-iyq_y} dy \int_{-c/2}^{c/2} e^{-izq_z} dz \quad (\text{A.7})$$

$$A(q_x, q_y, q_z) = \rho[abc] \left( \frac{\text{sen}(q_x a/2)}{q_x a/2} \right) \left( \frac{\text{sen}(q_y b/2)}{q_y b/2} \right) \left( \frac{\text{sen}(q_z c/2)}{q_z c/2} \right) \quad (\text{A.8})$$

Já para intensidade de espalhamento,

$$I(q_x, q_y, q_z) = \rho^2 V^2 \left[ \left( \frac{\text{sen}(q_x a/2)}{q_x a/2} \right) \left( \frac{\text{sen}(q_y b/2)}{q_y b/2} \right) \left( \frac{\text{sen}(q_z c/2)}{q_z c/2} \right) \right]^2 \quad (\text{A.9})$$

onde -  $V = abc = \text{volume}$  Note que estamos considerando espalhamento por objetos homogêneos, não imersos em outros materiais, na seção seguinte veremos o que ocorre com partículas imersas em materiais que apresentam fases diferentes.

# Bibliografia

- [1] SALATA, O. *Applications of nanoparticles in biology and medicine*. J Nanobiotechnol. v.2, p.3, 2004.
- [2] GUOZHONG, C. and WANG, Y., *Nanostructures and Nanomaterials Synthesis, Properties, and Applications*. 2 Edition v 2, Word Scientific.
- [3] FORTUNATO, E. *As metas da nanotecnologia: Aplicações e Implicações*. Centro de investigação de materiais, Departamento de Ciências dos materiais, Universidade Nova de Lisboa -FCT, jANEIRO - 2005.
- [4] ATWATER, Harry. *A.Scientific American*, v.3, p. 38, 2007.
- [5] GILJOHANN,D. A.; SEFEROS, D. S.; DANIEL, WL.; MASSICH, MD.; PATEL, PC. and MIRKIN, CA. *Gold nanoparticles for biology and medicine*. Angew Chem Int Ed Engl. *Phys. Rev. Lett.* v.49, 32803294, 2010.
- [6] GONELLA, F. and MAZZOLDI, P. ,*Handbook of Nanostructure and Nanotechnology* v.4, Academic,New York, 2000.
- [7] HADJIPANAYIS, G. C. and SIEGEL R. W. *Nanophase materials: synthesis, properties, applications*. Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [8] GLEITER,H. *Nanostructured materials: state of art and perspectives*. Proceedings of the second international conference on nanostructured materials. Edited by H. E. Schaefer, R. Wushman, H. Gleiter and T. Tsakalakos in *Nanostructured materials*, 6, Nos. 1-4, p. 3-14, 1995.
- [9] PETER, P.E. and MEURIG, J.T. *Fein verteiltes Gold - Faradays Beitrag zu den heutigen Nanowissenschaften*. Angewandte Chemi. v.119, p.5576-5582, 2007.

- 
- [10] HAYAT, M.A. *Colloidal gold: principles, methods, and applications*. San Diego: Academic Press; 1989.
- [11] SÖNNICHSEN, C. *Plasmons in metal nanostructures*. Dissertação apresentada para o curso de Física de Ludwig-Maximilians-Universität, München - Alemanha, 2001.
- [12] LINK, S. and EL-SAYED, M.A. *Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals*. *Annu Rev Phys Chem*. v.54, p. 33166.
- [13] ARMELAO, L. *Coordination Chemistry Reviews*: v.250 p. 1294, 2006.
- [14] KELLERMANN, G., *Nanoagregados em Matrizes Vítreas*, Tese de Doutorado, Campinas - SP, 2003.
- [15] SCHMELZER, J. and MÖLLER, J. *Phase Transitions*. v.38, p.261-272, 1992.
- [16] MAZZOLDI, P. and RIGHINI, G. C. *Insulating Materials for Optoelectronics*. World Scientific, Singapore, 1995.
- [17] R. F. Haglund Jr. *Handbook of optical properties II: optics of small particles, interfaces, and surfaces*. R. E. Hummel and P. Wissmann, eds., CRC Press, New York, 1997.
- [18] HACHE, F.; RICHARD, D. and GIRARD, C. *Phys. Rev. B*, v.38, p.7990, 1988.
- [19] HAUS, J. W.; KALYANIWALLA, N.; INGUVA, R.; BLOEMER, M. and BOWDEN, C. M. *J. Opt. Soc. Am. B*, v.6, p.797, 1989.
- [20] KANG, Y.S.; RISBUND, S.; RABOLT, J.F. and STROEVE, P. *Synthesis and characterization of nanometer-size Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles*. *Chem Mater*, v.8, p. 220911, 1996.
- [21] DOBSON, J. *Gene therapy progress and prospects: magnetic nanoparticle-based gene delivery*. *Gene Ther*, v. 13, p.2837, 2006.
- [22] APPENZELLER, T. *The man who dared to think small*. *Science*, v.254, p.1300, 1991.
-

- 
- [23] TARTAJ, P., MORALES, M. P., VERDAGUER, S. V., CARREÑO, T. G., SERNA, C. J.; *The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*. Journal of Physics D: Applied Physics, v.36, p. R182R197, 2003.
- [24] PEPPIATT, S. J. *Proc.R.Soc.London Ser. A*, v.345, p. 401, 1975.
- [25] ITOIGAWA, H., KAMIYAMA, T. and NAKAMURA, Y. *J.Non-Cryst.Solids*. v.210, p.95, 1997.
- [26] ITOIGAWA, H., KAMIYAMA, T. and NAKAMURA, Y. *J.Non-Cryst.Solids*. v.220, p.210, 1997.
- [27] KELLERMANN, G. and CRAIEVICH, A. *Structure and melting of Bi nanocrystals embedded in a B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>O glass*. Phys. Rev. B, v.65, p. 134204, 2002.
- [28] KELLERMANN, G. and CRAIEVICH, A. *Isothermal aggregation of Ag atoms in sodium borate glass*. Phys. Rev. B, v.70, p. 054106, 2004.
- [29] GUINIER, A. and FOURNET, G., *Small-angle scattering of X-Ray*. Wiley, New York, 1955.
- [30] FISCHER, H. Estudos Estruturais de Xerogéis de Oxído de Níquel. Dissertação para obtenção de título de mestre, Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2000.
- [31] GLATTER, O. and KRATKY, O., *Small angle X-Ray Scattering*. Academic, London, 1982.
- [32] FEIGEN, L. A.; SVERGUN, D.I., *Structure Analysis by Small- Angle X-Ray and Neutron Scattering*. New York and London: Plenum Press, 1987.
- [33] OLIVEIRA, M. *Espalhamento de raios X a baixo ângulo aplicado ao estudo estrutural de proteínas*, Tese de doutoramento, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos-SP, 2008.
-

- 
- [34] ORTHABER, D.; BERGMANN, A. and GLATTER, O., *J. Appl. Cryst* v.33, p. 218-225, 2000.
- [35] GUINIER, A., *Ann, Physv.*12, p. 61, 1939.
- [36] ZARZYCKI, J., *J. Appl. Cryst.* v.7: p. 200-207, 1974.
- [37] ZARZYCKI, J., *Glasses and the vitreous state.*, Cambridge University Press, Cambridge, 1991
- [38] LEE, J. D. *Química inorgânica: um novo texto conciso.* 3. ed. São Paulo: E.Blucher, 1980.
- [39] , CRAIEVICH, A. F.; ALVES, O. L. and BARBOSA L. C., *J. Appl. Cryst* v.30: p. 623-627, 1997.
- [40] LIFSHITZ, I. M. and SLYOZOV, V.V., *J. Phys. Chim. Solids*, v. 19: p. 35-50, 1961.
- [41] , C, Wagner., *Z. Elektrochem*, v. 4: p. 581-591, 1961.
- [42] , SCHMELZER, J.;GUTZOW, I, and PASCOVA, R., *Journal of Crystal Growth* v.104: p. 505-520, 1990.
- [43] , ARDELL, A. J., *Proceedings of the International Conference on Mechanisms of Phase Transformation in Crystalline Solids, London* v.14 of 33: The Institute of Metals, London, 1969.
- [44] S. Jana; B. Karmakar; P. Kundu, Unusual visible absorption in high PbO lead borate glass. *Materials Science-Poland* v.25, (2007).
- [45] Brief Communications; Floater clustering in a standing wave Capillarity effects drive hydrophilic or hydrophobic particles to congregate at specific points on a wave. *The Journal of Neuroscience.* v. 435, p.1045, 2005.
- [46] CULLITY, B. D. *Elements Of X Ray Diffraction* , Addison-Wesley Publishing Company, 1956.
-

- 
- [47] MAAZ, K. *The Transmission Electron Microscope*, ISBN 978-953-51-0450-6, 2012.
- [48] REIMER, L. and KOHL, H. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*. Springer, ISBN 0-387-34758-5, 2008.
- [49] KELLERMANN, G.; VICENTIN, F.; TAMURA, M. Rocha; TOLENTINO, H.; BARBOSA, A.; CRAIEVICH, A. F. and TORRIANI, L., *J. Appl. Crystallogr* v. 30: p. 880, 1997.
- [50] BERNARDES, A.; TOLENTINO, H.; RODRIGUES, A.R.D.; CRAIEVICH, A.F. and TORRIANI, I. *Rev. Sci.Instrum* v. 63: p. 1065, 1992.
- [51] KELLERMANN, G.; CRAIEVICH, A. F.; BARBOSA L. C. and ALVES, O. L. , Nucleation and growth of  $CdTe_{1-x}S_x$  nanocrystals embedded in a borosilicate glass. Effects of sulfur content and two-step thermal annealing . *J. of Non - Crys. Sol.* v.293-295, p.517-526, 2001.
- [52] PEDERSEN, J. S. *J. Appl. Cryst.* v. 27, p. 595 608, 1994.
- [53] HEINEMANN, A. *J. Appl. Crystallogr* v. 33: p. 1386, 2000.
- [54] CRAIEVICH, A. F.;KELLERMANN, G.; ALVES, O. L. and BARBOSA L. C., Structure Characterization and Mechanism of Growth of PbTe Nanocrystals Embedded in a Silicate Glass. *Phys. Rev. Letters* v.89, p.235503 2002.
- [55] J. W. Christian *The theory of transformation in metals and alloys* Pergamon Press, New York, 1975.
- [56] LAIDLER, K. J. *Chemical Kinetics*, Third Edition, Harper Row, 1987.
- [57] RÜSSEL, C. *Chem. Matter.* v.17, p. 5843-5847,2005.
- [58] ALMEIDA, R. P.F.; BOCKER, C. and RÜSSEL, C. *Chem. Matter.* v. 20, p. 5916-5921, 2008.
- [59] HEINEMANN, A.; HERMANN, H.; WIEDENMANN, A.; MATTERN, N. and WETZIG, K. *J. Appl. Crystallography* v. 33: p. 1386-1392, 2000.
-