

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VINICIUS ALEXANDRE MEREDYK

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DE VIDROS CONTENDO
NANOCRISTAIS DE Cu_2O

CURITIBA

2024



VINICIUS ALEXANDRE MEREDYK

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DE VIDROS
CONTENDO NANOCRISTAIS DE Cu_2O

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Guinther Kellermann

CURITIBA

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Meredyk, Vinicius Alexandre
Caracterização estrutural e óptica de vidros contendo nanocristais de
Cu₂O / Vinicius Alexandre Meredyk. – Curitiba, 2024.
1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos
Materiais.

Orientador: Guinther Kellermann

1. Raios X - Difração. 2. Microscopia eletrônica. I. Universidade Federal do
Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos
Materiais. III. Kellermann, Guinther. IV . Título.

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **VINICIUS ALEXANDRE MEREDYK** intitulada: **Caracterização estrutural e óptica de vidros contendo nanocristais de Cu₂O**, sob orientação do Prof. Dr. GUNTHER KELLERMANN, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 19 de Julho de 2024.

Assinatura Eletrônica

22/07/2024 11:02:16.0

GUNTHER KELLERMANN

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

22/07/2024 11:40:24.0

JULIANA ZARPELLON

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

22/07/2024 12:15:11.0

CRISTIANO LUIS PINTO DE OLIVEIRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO)

Este trabalho recebeu apoio de:

Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)
e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

Dedico este trabalho aos meus pais Claudino
e Silvane.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a meus pais Claudino e Silvane, meu irmão Arthur, minha madrasta Juliane e meu padrasto Eneas por todo incentivo, apoio e amor incondicional durante toda minha vida. A minha companheira Andressa pela compreensão, paciência e apoio durante esta jornada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Guinther Kellermann por todo carinho, atenção e amizade em mim depositado durante a realização deste trabalho e pelos diversos conhecimentos que me foram transmitido.

Aos professores que participaram da banca de pré defesa Prof. Dr. Fabiano Yokaichiya, Prof. Dr. Evaldo Ribeiro, por todas as sugestões e correções. Também sou grato ao professor Fabiano pela colaboração nas medidas e análises de DRX, pelo conhecimento a mim transmitido e por sua amizade.

Ao Laboratório de de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) e colegas de grupo pela infraestrutura, companheirismo e troca de conhecimento.

Ao Laboratório de Propriedades Ópticas, em especial ao professor Evaldo Ribeiro.
À Universidade Federal do Paraná.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE).
À CAPES pelo apoio financeiro.

A todos e todas que de alguma maneira contribuíram na realização deste trabalho.

RESUMO

Esta dissertação é um estudo das propriedades estruturais e ópticas de nanopartículas de Cu_2O embebidas em vidro sódio-borato ($72\text{B}_2\text{O}_3 : 28\text{Na}_2\text{O}$). Foi investigada a maneira que as propriedades ópticas variam à medida em que os parâmetros estruturais dos nanocristais de óxido cuproso se alteram. Para isso sintetizamos e caracterizamos a estrutura cristalina, a morfologia e as propriedades ópticas de nanopartículas usando uma abordagem multitécnica. Vidros sódio-borato dopados com átomos de cobre foram obtidos a partir da fusão dos reagentes precursores do material, seguido por tratamento isotérmico na faixa de temperaturas entre 420 - 500 °C. Este procedimento nos permitiu obter várias amostras vítreas nas quais foram incorporados nanocristais de Cu_2O quase esféricos com diferentes raios médios e dispersão de tamanho. As técnicas TEM, SAED, XRD e SAXS foram aplicadas na caracterização morfológica e na estrutura cristalina dos nanocristais, já as técnicas UV-Vis e PL foram aplicadas para caracterizar as propriedades ópticas do material. Através dos espectros de absorbância UV-Vis conseguimos determinar a energia de gap óptico das amostras com diferentes distribuições de raios. Os valores experimentais da energia de gap em função do tamanho médio dos nanocristais de cuprita estão de acordo com aqueles previstos por um modelo teórico que leva em conta os efeitos de confinamento quântico dependentes do tamanho dos nanocristais esféricos semicondutores. Das análises ópticas ainda foi possível determinar que as intensidades de PL, produzida por cada uma das amostras, são geradas principalmente por defeitos de vacâncias de cobre e oxigênio presentes na rede cristalina da cuprita.

ABSTRACT

This dissertation is a study of the structural and optical properties of nanoparticles of Cu_2O embedded in sodium-borate glass ($72\text{B}_2\text{O}_3 : 28\text{Na}_2\text{O}$). It was investigated the way that the optical properties vary as the structural parameters of the nanocrystals cuprous change. To do this, we synthesize and characterize the crystalline structure, the morphology and optical properties of nanoparticles using a multi-technique. Sodium borate glasses doped with Cu atoms were obtained from the fusion of the materials precursor reagents followed by isothermal annealing in the range of 420 - 500 °C. This procedure allowed us to obtain several glass samples in which incorporated almost spherical Cu_2O nanocrystals with different average radii and dispersion of size. The TEM, SAED, XRD and SAXS techniques were applied in the characterization morphological and crystalline structure of the nanocrystals, and the UV-Vis and PL techniques were applied to characterize the optical properties of the material. Through the spectra of UV-Vis absorbance we were able to determine the optical band gap energies of the samples with different distributions of radii. The experimental values of the gap energy as a function of the average size of the cuprous nanocrystals are in agreement with those predicted by a theoretical model that takes into account the effects of quantum confinement dependent on the size of spherical semiconductor nanocrystals. From optical analyzes it was still possible determine that the PL intensities, produced by each of the samples, are generated exclusively due to copper and oxygen vacancy defects present in the crystalline lattice of cuprite.

SUMÁRIO

1	Introdução	12
1.1	Organização da dissertação	16
2	Técnicas de Caracterização	17
2.1	Difração de Raios X	17
2.1.1	Equação de Scherrer	19
2.2	Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)	20
2.2.1	Espalhamento gerado por um elétron	21
2.2.2	Espalhamento por um átomo	21
2.2.3	Espalhamento gerado por n átomos	22
2.2.4	Espalhamento por uma partícula em um meio homogêneo	23
2.2.5	Espalhamento por um sistema diluído de partículas.....	24
2.2.6	Sistema monodisperso.....	24
2.2.7	Sistema Polidisperso em Tamanho.....	25
2.2.8	Lei de Porod.....	26
2.2.9	Lei de Guinier.....	27
2.3	Microscopia Eletronica de Transmissão (TEM)	28
2.3.1	Difração de elétrons	30
2.4	Espectroscopia UV-Vis	31
2.5	Fotoluminescência (PL)	33
3	Materiais e Métodos	35
3.1	Produção e preparação das amostras	35
3.2	Aparato Experimental.....	40
3.2.1	SAXS.....	40

3.2.2	XRD.....	41
3.2.3	TEM.....	43
3.2.4	Espectroscopia UV-VIS e Fotoluminescência PL	44
4	Resultados e Discussões	46
4.1	Difração de Raios X	46
4.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	54
4.3	Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)	57
4.4	Espectroscopia UV-Vis	63
4.5	Fotoluminescência (PL)	66
5	Conclusões	70
5.1	Trabalhos Futuros	71
	Bibliografia	73

Lista de Figuras

1.1	Discretização nas bordas das bandas de valência e condução em nanocristais semicondutores. Variação da energia de gap com diminuição do tamanho dos nanocristais. Efeitos causado pelo fenômeno de confinamento quântico. Retirado de [10].	13
1.2	(A) Fotografia de um minério de Cu_2O . Minério retirado da Mina Milpillas, Cuitaca, Município de Santa Cruz, Sonora México (08-09/2015) [16]. (B) Cella unitária Cu_2O , esferas amarelas e brancas correspondem aos átomos de Cu e O, respectivamente [17]. . .	14
2.1	Dois feixes de raios X sendo espalhados por diferentes planos atômicos em um cristal [34].	18
2.2	Gráfico da intensidade versus ângulo de espalhamento 2θ . B_θ é a largura integral do pico de difração, cujo valor é próximo ao da largura a meia altura do pico.	20
2.3	Representação esquemática do vetor \vec{q} obtido da diferença entre os vetores de onda espalhado \vec{k} e incidente \vec{k}_0 , respectivamente.	22
2.4	Diagrama de raios demonstrando a forma exata de operação para se obter imagens no modo campo claro (A) e também no modo campo escuro (B). Imagem modificada de [51].	30
2.5	No eixo vertical tem-se o produto ao quadrado da absorbância (A) com a energia do fóton incidente ($h\nu$). No ponto em que a extrapolação da região linear cruzar o eixo horizontal teremos o valor do gap óptico do material. Figura extraída de [58].	32
2.6	Fenômenos que ocorrem como consequência da fotoexcitação de um átomo. BV banda de valência, BC banda de condução, $h\nu$ fóton incidente, E_g energia de gap, e $h\nu'$ fóton re-irradiado. Imagem extraída e modificada de [64].	33
2.7	Representação de três possíveis decaimentos do elétron para níveis menos energéticos. Caso (1) e (2) são possíveis devido a presença de defeitos pontuais na rede cristalina do material semiconductor, já o caso (3) é uma transição entre as bandas.	34
3.1	Procedimento aplicado na produção das amostras vítreas. Retirado de [68]	36

3.2	Forno elétrico Titan Quartz da EDG utilizado para fusão dos óxidos precursores das amostras vítreas.	37
3.3	Fotografia das amostras 1 (A), 2 (B) e 3 (C) obtidas. No topo, amostras sem tratamento térmico.	38
3.4	Arranjo experimental utilizado para realizar o tratamento térmico nos vidros.. . . .	39
3.5	Fotografia BRUKER D8 DISCOVER. Retirada [71].	40
3.6	Componentes essenciais do arranjo experimental para SAXS.	41
3.7	Fotografia do equipamento, BRUKER D8 ADVANCE, utilizado nas medidas de DRX. Imagem retirada de [74].	42
3.8	Representação simplificada do arranjo experimental utilizado para obter medidas de XRD com diferentes ângulos de incidência.	43
3.9	Microscópio Eletrônico de Transmissão JEM-F200(HRP) do CME, utilizado para obtenção de imagens dos nanocristais de cuprita. Retirado de [75].	44
3.10	Espectrofotômetro utilizado nas medidas de absorbância.	44
3.11	Representação esquemática do setup utilizado em medidas de fotoluminescência. Retirado e adaptado de [76].	45
4.1	Curvas de XRD experimentais e refinadas das amostras 1, 2 e 3. O método Rietveld, utilizando o programa TOPAS, foi aplicado no procedimento de refinamento. As curvas azuis representam os resíduos, correspondendo às diferenças entre as curvas experimentais e refinadas. As barrinhas verticais indicam as posições dos picos de difração de raios X tabelados para as fases cristalinas Cu_2O e SnO_2	47
4.2	(A) Curvas de difração de raios X das amostras indicadas. Adicionalmente, apresentamos as curvas de difração dos vidros não dopados com átomos de Cu, preparados com e sem adição de SnO. (B) e (C) apresentam as posições e intensidades relativas dos picos de difração de pós cristalinos de cuprita e dióxido de estanho relatadas na literatura (fichas cristalográficas JCPDS número 41-1445 e 5-0667 para o Cu_2O e SnO_2 , respectivamente).	49
4.3	Difratograma das amostras indicadas. Novamente o método Rietveld, com software TOPAS, foi aplicado no procedimento de refinamento.	51
4.4	Medidas de XRD para radiação atingindo a amostras com diferentes ângulos de incidência.	54
4.5	Imagens TEM das amostras 2 (A) e 3 (B).	55
4.6	Histograma mostrando o número de partículas em função do raio.	55

4.7	Padrão de difração de elétrons de área selecionada em regiões do vidro contendo nanocristais de Cu_2O . Inserção: perfil da intensidade difratada (intensidade <i>versus</i> $1/d$). As barras verticais representam as posições ($1/d$) e intensidades relativas dos picos de difração associados a fase Cu_2O (ficha cristalográfica 5-667) [79].	56
4.8	Curvas de SAXS experimentais (símbolos), intensidade total espalhada pela amostra (preto) e ajuste teórico do espalhamento gerado por NPs de cuprita (verde).	57
4.9	Distribuição em tamanhos como função do raio das NP's.	58
4.10	Intensidade experimental (símbolos), intensidade calculada usando a Equação 4.3(preto) e espalhamento gerado exclusivamente pelos nanocristais de Cu_2O (verde).	61
4.11	(A) Distribuição de raios para nanocristais esféricos de Cu_2O embebidos no vidro sódio-borato. (B) Função distribuição de volume $V(R)$. As setas em (B) indicam os valores dos raios R_{max} , onde as curvas $V(R)$ atingem seus valores máximos.	62
4.12	(A) O coeficiente de absorção α em função da energia do fóton $h\nu$ para amostras contendo nanocristais de Cu_2O com diferentes raios médios e dispersões de raio. (B) Curvas $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$ determinadas a partir das curvas de absorbância em. As linhas retas que melhor se ajustam à região linear destas curvas também são exibidas.	64
4.13	Modelo teórico de Efros & Efros-Brus-Kayanuma (Linha contínua); Gap óptico do Cu_2O massivo (linha vermelha tracejada); gap dos nanocristais de óxido cuproso, determinada a partir da absorbância UV-Vis em função do R_{max} obtido dos dados SAXS (círculos abertos).	66
4.14	(A) Fotoluminescência das amostras (i) 2, A10, A13 e A14 contendo nanocristais de cuprita e cristalitos de SnO_2 imersos no vidro sódio-borato, (ii) mesmo vidro contendo cristalitos de SnO_2 e (iii) vidro puro. (B) Curvas de fotoluminescência normalizadas. As curvas gaussianas centradas em E_1 , E_2 e E_3 são as contribuições atribuídas às vacâncias de cobre (V_{Cu}), vacâncias de oxigênio com ionização simples (V_{O^+}) e vacâncias de oxigênio com dupla ionização ($V_{O^{2+}}$), respectivamente.	67

Lista de Tabelas

3.1	Condições experimentais para tratamento térmico dos vidros.	38
3.2	Temperaturas de tratamento térmico aplicado a cada vidro do segundo conjunto de amostras. O tratamento de ambas ocorreu no vácuo, por uma hora.	39
4.1	Diâmetros médios e relações entre o número de nanocristais de Cu_2O e SnO_2 para as amostras indicadas. Os valores de $\langle D_{DRX} \rangle$ foram determinados a partir da equação de Scherrer e as razões $n_{\text{Cu}_2\text{O}}/n_{\text{SnO}_2}$ a partir do procedimento de refinamento Rietveld. . .	50
4.2	Parâmetros de rede (a e c) e frações de peso relativo ($W_{\text{Cu}_2\text{O}}/W_{\text{SnO}_2}$) de cristalitos de Cu_2O e SnO_2 incorporados no vidro. Os valores indicados foram determinados a partir do refinamento das curvas de difração de raios X.	52
4.3	Densidade numérica n , raio médio $\langle R \rangle$, e dispersão relativa em raio $\sigma_R/\langle R \rangle$ dos nanocristais de Cu_2O determinados a partir da análise das curvas de SAXS.	59
4.4	Parâmetros estruturais do segundo conjunto de amostras. Valores encontrados a partir da função $N(R)$	63
4.5	Energias de gap óptico de nanocristais de Cu_2O dispersos no vidro sódio-borato, determinadas a partir das curvas de absorvância mostradas em 4.12(A). Na última coluna é mostrado o raio R_{max} para o qual as funções $V(R)$, em 4.12(B), possui valor máximo. .	65

Capítulo 1

Introdução

Nanopartículas (NPs) metálicas [1, 2] e semicondutoras [3, 4] têm atraído a atenção de diversos pesquisadores devido as suas propriedades únicas relacionadas com efeitos de confinamento quântico [5–8]. Por exemplo, suas propriedades ópticas e elétricas dependem do tamanho das NPs possibilitando a obtenção de materiais com propriedades distintas a partir da preparação de nanocristais de diferentes tamanhos. Atualmente é dada grande atenção a estudos de nanocristais semicondutores com intuito de produzir dispositivos eletrônicos com dimensões cada vez menores e com maior desempenho possível.

Efeitos de confinamento quântico afetam as propriedades ópticas, como emissão e absorção de luz, de um material nanoestruturado. Esses fenômenos ocorrerão quando o tamanho dos cristais semicondutores que constituem um material forem inferiores ao tamanho do raio de Bohr do exciton. Nesse caso, ocorrerá uma discretização de energia nas bordas das bandas de valência e condução. As propriedades de emissão e absorção de luz de um material serão afetadas quando os pares de elétrons e buracos estiverem confinados nas três dimensões, isso faz com que o gap óptico do material aumente à medida em que o tamanho dos nanocristais diminuem [9]. A Figura 1.1 apresenta as decorrências do confinamento quântico nas bandas de valência e condução, e também com o gap óptico, à medida que o tamanho do nanocristal diminui.

Semicondutores de banda larga (WBG, do inglês *wide-band-gap*) são críticos para vários dispositivos como contatos transparentes, junções $p-n$ e transistores de filme fino. Eles têm sido intensamente investigados, em particular por serem uma alternativa aos semicondutores de banda estreita como o Si, devido às limitações deste com relação à temperatura de operação. Energias de Gap maiores permitem que um material opere em

temperaturas mais elevadas sem a ejeção de elétrons da banda de valência para a banda de condução por excitação térmica.

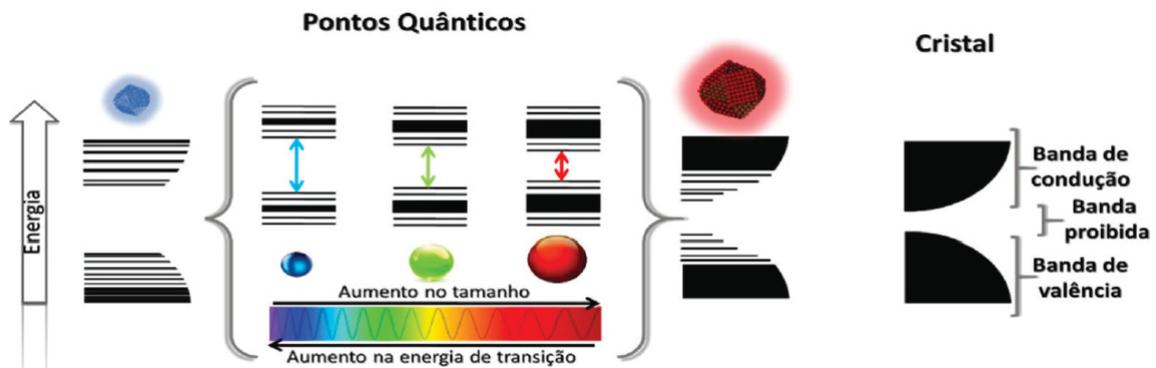


Figura 1.1: Discretização nas bordas das bandas de valência e condução em nanocristais semicondutores. Variação da energia de gap com diminuição do tamanho dos nanocristais. Efeitos causado pelo fenômeno de confinamento quântico. Retirado de [10].

Condutores ópticos transparentes do tipo n ou p apresentam bom desempenho em diversos dispositivos optoeletrônicos como diodos emissores de luz [11], células fotovoltaicas [12] e também na nanoeletrônica [13]. Por outro lado, dopagem do tipo p em conjunto com a alta mobilidade de buracos em óxidos provou ser muito mais difícil de se alcançar na prática. Exceções são a cuprita (Cu_2O) e o monóxido de estanho (SnO) utilizado em transistores de filme fino [14].

As transições eletrônicas dominantes tendem a ocorrer em semicondutores de gap direto em vez de indiretos, visto que os indiretos requerem assistência de fônons para emissão de luz. Em semicondutores com alta dopagem de portadores, o espalhamento intra-banda e a livre absorção de portadores podem causar perda de transparência dentro do espectro infravermelho próximo e visível.

A cuprita, também chamada de óxido de cobre I ou óxido cuproso, é um dos estados mais comuns de oxidação do cobre. Ela é um minério de coloração avermelhada, como mostrado na Figura 1.2(A). Ela cristaliza-se em uma estrutura cúbica com parâmetro de rede igual a 4.2696 \AA , cujo grupo espacial é o $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$, o qual inclui o grupo pontual com simetria octaédrica completa. A Figura 1.2(B) mostra a estrutura cristalina do Cu_2O com os átomos de cobre e oxigênio representados por esferas amarelas e brancas, respectivamente. As posições atômicas do cobre são $(0, 0, 0)$, $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 0, 1/2)$ e $(1/2, 1/2, 0)$, já os átomos de oxigênio estão localizados em $(1/4, 1/4, 1/4)$ e $(3/4, 3/4, 3/4)$ [15]. O cristal pode ser formado aplicando todas as operações de simetria do grupo

espacial. Os átomos de cobre arranjam-se em uma sub-rede fcc (do acrônimo inglês - *face-centered cubic*) e os átomos de oxigênio em uma sub-rede bcc (do acrônimo inglês - *body-centered cubic*). As sub-redes estão deslocadas entre si, de um valor correspondente a um quarto da diagonal principal do cristal.

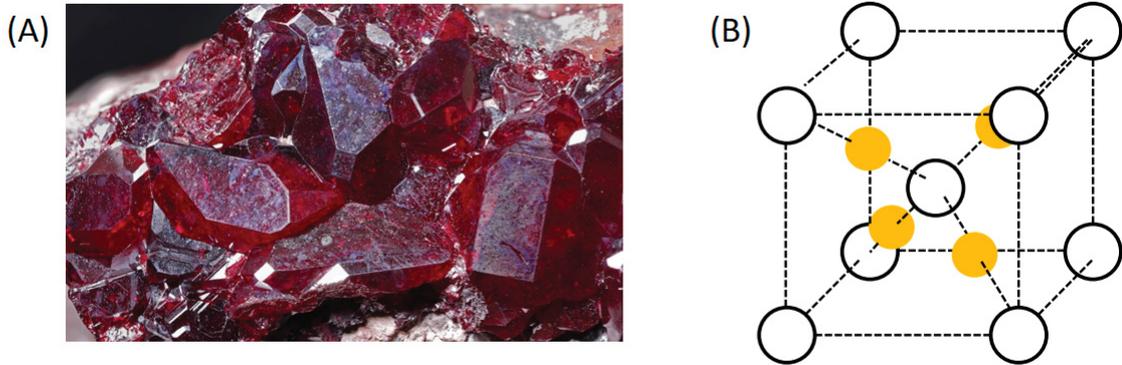


Figura 1.2: (A) Fotografia de um minério de Cu_2O . Minério retirado da Mina Milpillas, Cuitaca, Município de Santa Cruz, Sonora México (08-09/2015) [16]. (B) Cella unitária Cu_2O , esferas amarelas e brancas correspondem aos átomos de Cu e O, respectivamente [17].

Em dezembro de 2021 a Toshiba anunciou a criação de uma célula solar com uma fina película transparente de Cu_2O , depositada sobre uma camada de silício. Os cientistas obtiveram uma eficiência em conversão de energia de 8.4% para o material. Em 2022, após algumas melhorias, atingiram uma eficiência de 9.5% para essa fina camada de Cu_2O , a maior relatada para qualquer célula desse tipo. Já a eficiência em conversão desta célula $p - n$ alcançou os 28.5%, superando a eficiência obtida em células produzidas puramente de silício (26.7%) [18].

A cuprita possui um gap direto com energia em torno de 2.17 eV. As principais vantagens de trabalhar com este material são a sua estabilidade química e baixa toxicidade [19, 20]. Por estas razões muitos trabalhos, utilizando inúmeras técnicas de síntese, foram e vêm sendo desenvolvidos, comprovando o grande potencial de aplicação que esse material possui, seja na medicina [21], desenvolvimento de sensores [22], fotocatalisadores [23], e células fotovoltaicas [24, 25].

Produzir nanopartículas semicondutoras embebidas em matriz vítrea traz algumas vantagens, como por exemplo, evitar a aglomeração indesejada de NPs e a obtenção de uma distribuição mais uniforme das NPs no vidro. A matriz vítrea é ainda um meio opticamente transparente, fazendo com que os nanocristais fiquem encapsulados pela matriz,

protegendo-os do ambiente externo e evitando contaminações. As propriedades químicas e físicas únicas do nanocompósito vidro-nanocristais de cuprita, nos motivaram a desenvolver o presente estudo. Tais propriedades conferem a esse material o potencial para aplicações tecnológicas, por exemplo, seu uso como filtro de banda.

Por outro lado, apesar do potencial de aplicação, estudos acerca de nanocristais de cuprita em vidro são escassos. A maior parte dos estudos sobre esses nanocristais são sobre a análise de partículas puras, ou então crescidas em substratos não transparentes [26, 27].

Vidros contendo nanocristais semicondutores podem ser obtidos a partir da fusão de óxidos metálicos juntamente com os materiais precursores da matriz vítrea, e posterior resfriamento rápido, seguido de tratamentos isotérmicos em temperaturas favoráveis à nucleação e crescimento dos nanocristais.

As nanopartículas são formadas, majoritariamente, em etapas iniciais de tratamento térmico, onde a taxa de nucleação é alta devido a elevada concentração dos átomos precursores das nanopartículas dispersos no vidro em seu estado inicial. Simultaneamente à nucleação ocorre o crescimento das nanopartículas já formadas às custas da incorporação dos átomos do soluto dispersos no vidro. O mecanismo de crescimento das nanopartículas nessa etapa é conhecido como “nucleação e crescimento”. Ao longo dessa etapa a concentração dos átomos de soluto no vidro diminui, até atingir o nível correspondente à concentração de equilíbrio.

Em estágios mais avançados de tratamento térmico, quando o valor da concentração de átomos de soluto no vidro estiver próximo da concentração de equilíbrio, entra em ação o mecanismo de crescimento conhecido como *coarsening*. Nesse estágio, impulsionado pela diminuição da energia de interface nanopartícula/vidro, as nanopartículas maiores crescem à custa da dissolução de nanopartículas menores. Este último estágio do processo é descrito pela teoria clássica LSW, proposta por Lifshitz, Slyozov e Wagner (1961) [28].

O trabalho têm como principais objetivos: (i) a síntese de nanocristais de cuprita em um vidro sódio-borato ($72B_2O_3 : 28Na_2O$); (ii) a caracterização estrutural e óptica dos nanocompósitos; (iii) a correlação das propriedades ópticas com os parâmetros estruturais; (iv) a comparação dos resultados aqui encontrados com modelos teóricos que tentam prever as propriedades ópticas como função do tamanho dos nanocristais.

O estudo de amostras preparadas em diferentes condições (temperatura e tempo de

tratamento térmico) deverá possibilitar a observação do efeito desses parâmetros no tamanho médio e conseqüentemente nas propriedades ópticas. O motivo de utilizarmos o vidro sódio-borato como matriz vítrea se dá por sua baixa densidade eletrônica, em comparação às nanopartículas, isso maximiza o contraste entre densidade eletrônica da matriz e NPs, e por conseqüência aumenta a intensidade de raios X espalhados [29]. Além disso a temperatura de fusão dos reagentes para a obtenção desse vidro é relativamente baixa ($\sim 1000^\circ\text{C}$).

Esperamos que da análise estrutural em conjunto com as propriedades ópticas possamos obter materiais com melhores propriedades para possíveis aplicações, bem como a determinação de processos de preparação eficientes que levem a vidros contendo nanocristais de Cu_2O com tamanho médio e dispersão em tamanho pré-estabelecidos.

1.1 Organização da dissertação

Este trabalho está montado da seguinte maneira: o capítulo 2 relata a fundamentação teórica sobre todas as técnicas experimentais aplicadas no estudo dos materiais desenvolvidos no presente trabalho. No capítulo 3 está apresentado a metodologia de produção de amostras bem como a preparação das mesmas para determinados procedimentos experimentais. No capítulo 4 são apresentados os resultados, juntamente com discussões, das caracterizações estruturais e ópticas. Por fim, no capítulo 5 está apresentado as conclusões finais obtidas do estudo.

Capítulo 2

Técnicas de Caracterização

Nesta seção falaremos sobre as técnicas utilizadas no estudo das NPs de cuprita embebidas no vidro sódio-borato.

A caracterização estrutural e morfológica das nanopartículas se deu pelas técnicas de difração de raios X (XRD do inglês *X Ray Diffraction*), Espalhamento de Raio X a Baixo Ângulo (ou SAXS, do inglês *Small Angle X ray Scattering*), Microscopia Eletrônica de Transmissão (ou TEM, do inglês *Transmission Electron Microscopy*). Na caracterização das propriedades ópticas utilizou-se a Espectroscopia UV-Vis e Fotoluminescência (PL, do inglês *photoluminescence*).

2.1 Difração de Raios X

Raios X são ondas eletromagnéticas da mesma forma que a luz visível, mas possuem comprimento de onda muito menor, entre 0.5 a 2.5 Å. São de extrema importância em nosso cotidiano, seja na área médica, quando precisamos identificar alguma fratura óssea ou até mesmo identificar doenças, quanto na área científica, por exemplo, caracterização de estrutura cristalina de um material [30, 31], identificando a presença de diferentes fases, configuração molecular, ente outras informações de interesse.

O fenômeno de difração de raios X é responsável por revelar as características estruturais de um material. Por serem ondas eletromagnéticas, quando os raios X penetram em um material, interagem com os elétrons que o constitui. Essa interação faz com que as ondas espalhadas por diferentes átomos interajam entre si formando padrões de interferência. Esse padrão de interferência é utilizado para obter informações da amostra.

Essa ferramenta é muito utilizada no estudo de estruturas cristalinas e amorfas [32, 33].

Como mencionado anteriormente, XRD é um fenômeno de espalhamento produzido principalmente pelos elétrons de átomos, ou moléculas. Esses átomos e moléculas possuem certa correlação espacial entre si.

O feixe, que se difrata ao passar pelo material, pode ser considerado como uma composição de várias outras ondas espalhadas as quais se reforçam para certos ângulos quando o espaçamento entre os átomos ou planos de átomos forem periódicos. O feixe difratado por um único átomo é a soma dos feixes espalhados por todos os elétrons que o constitui, desta forma um átomo pode ser chamado de centro espalhador de raio X.

A Figura 2.1 apresenta, de maneira esquemática, três camadas atômicas, as quais possuem distâncias interplanares d , o ângulo θ de incidência é igual ao ângulo θ de reflexão. Devemos frisar que reflexão e difração são fenômenos distintos, quando analisamos a reflexão da luz visível por uma superfície refletora, o reflexo da luz ocorre em uma camada superfina do material refletor, já a difração é causada pela interação da onda incidente com os átomos de diversas camadas do material refletor.

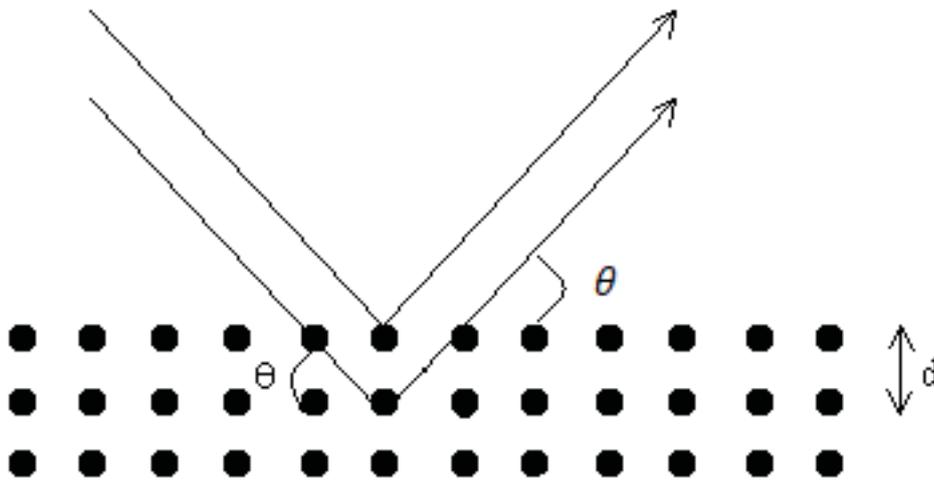


Figura 2.1: Dois feixes de raios X sendo espalhados por diferentes planos atômicos em um cristal [34].

Quando os átomos/moléculas estão espaçados aleatoriamente no sistema, como por exemplo em gases, não existe correlação espacial entre eles. Se incidirmos um feixe de raios X sobre este sistema não haverá interferência construtiva entre os feixes espalhados. Por outro lado, há casos em que os átomos/moléculas possuem espaçamento ordenado, ou seja, existe correlação espacial, isso ocorre, por exemplo, em um cristal perfeito. Nesta

situação surge uma interferência construtiva entre as ondas espalhadas pelos átomos em certos ângulos de espalhamento específicos, os quais obedecem a lei de Bragg [32]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.1)$$

onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente na amostra, d é a distância entre planos com concentração elevada de átomos, e θ é a metade do ângulo de espalhamento. Este último é definido como o ângulo entre o feixe incidente e o feixe espalhado. A Equação 2.1 revela qual condição a radiação deve satisfazer para que ocorra interferência construtiva. Para a grande maioria dos ângulos de espalhamento os feixes espalhados pelos planos atômicos não interferem-se construtivamente, e a lei de Bragg não é obedecida. Para os ângulos em que a lei de Bragg é satisfeita aparecem feixes de maior intensidade, os quais são chamados de picos de difração.

2.1.1 Equação de Scherrer

Ao obter o difratograma de uma amostra é possível determinar o tamanho médio dos cristalitos presentes na mesma. Para isso, é utilizado o modelo de Scherrer o qual relaciona a largura do pico difratado com o tamanho dos cristalitos. Para cristais com simetria esférica seu tamanho é determinado da seguinte forma [33]:

$$\langle t \rangle = \frac{\lambda}{B_\theta \cos \theta_B}. \quad (2.2)$$

A Equação 2.2 é conhecida como Equação de Scherrer, ela fornece uma relação para determinar o valor aproximado do tamanho médio $\langle t \rangle$ de nanocristais esféricos. Tem-se que θ_B é o ângulo de Bragg do pico de difração, representado na Figura 2.2, e B_θ é a largura angular integral deste pico, medida em radianos, que pode ser calculada através de

$$B_\theta = \frac{A}{I_{max}},$$

onde A e I_{max} são a área e intensidade máxima do pico, respectivamente. Quando o pico de difração é simétrico uma boa aproximação para B_θ é a metade da diferença entre os seus dois ângulos extremos, os quais possuem intensidade próximo de zero [32].

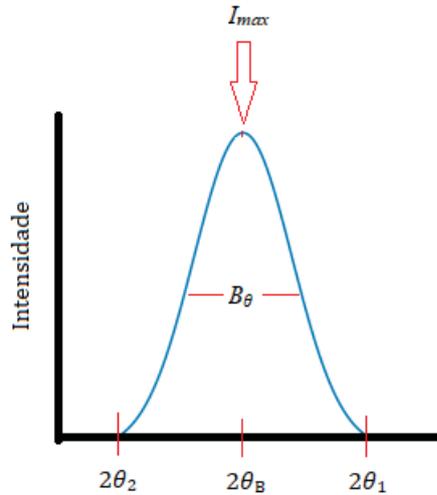


Figura 2.2: Gráfico da intensidade versus ângulo de espalhamento 2θ . B_θ é a largura integral do pico de difração, cujo valor é próximo ao da largura a meia altura do pico.

2.2 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)

O SAXS é uma técnica muito utilizada para caracterizar materiais nanoestruturados de diversos tipos, tais como materiais nanocompósitos [35, 36] e macromoléculas biológicas em solução [37, 38]. Pode-se realizar a caracterização de heterogeneidades de densidade eletrônica com dimensões entre 1 – 100 nm . É possível também obter alguns parâmetros estruturais como a função que descreve a distribuição de tamanhos das nanopartículas de uma amostra, o raio médio das mesmas, o número de partículas, entre outros parâmetros [29, 39]. Só é possível observar espalhamento de raios X de nanopartículas com essas dimensões em intervalos angulares abaixo de 5° .

A intensidade de SAXS é medida em função do módulo do vetor espalhamento \vec{q} , determinado através do módulo da diferença entre os vetores de onda espalhado \vec{k} e incidente \vec{k}_0 ($|\vec{q}| = |\vec{k} - \vec{k}_0|$), resultando em:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta, \quad (2.3)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente sobre a amostra.

A Equação 2.3 demonstra a relação entre o ângulo θ , o módulo do vetor \vec{q} e o comprimento de onda λ . Quando o espalhamento produzido por uma amostra for isotrópico (igual em todas as direções) a intensidade de SAXS é geralmente expressa em gráficos

de intensidade de SAXS por $|\vec{q}|$, isso fornece praticidade no momento em que se deseja determinar parâmetros da amostra, bem como na determinação de λ quando este não é conhecido.

2.2.1 Espalhamento gerado por um elétron

A radiação incidente sobre um elétron faz com que o mesmo oscile em torno de um ponto de equilíbrio. Esta oscilação é causada pela aceleração do elétron, produzida pela radiação que o atinge. O elétron ao estar acelerado irá reemitir radiação eletromagnética. O padrão de XRD é produzido por ondas espalhadas elasticamente pelos elétrons, ou seja, o comprimento de onda (e portanto a energia) dos fótons espalhados é igual ao da onda incidente.

O espalhamento se propaga em todas as direções, porém para determinar a intensidade da onda espalhada em um ponto qualquer do espaço é necessário saber o ângulo entre o feixe difratado e incidente, pois a intensidade varia com o ângulo θ , como mostra a expressão, obtida por J.J Thomson [40], abaixo:

$$I_p = I_0 \frac{K}{r^2} \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right]. \quad (2.4)$$

A Equação 2.4 descreve o espalhamento de raios X causado por um único elétron, tem-se $K = \left(\frac{\mu_0 e^2}{4\pi m} \right)^2 = 7.94 \times 10^{-30} \text{ m}^2$ sendo constante (e , m são a carga e massa do elétron), r é a distância entre o elétron espalhador e o ponto do espaço em análise.

2.2.2 Espalhamento por um átomo

Quando um feixe de raios X atinge um átomo, este irá interagir com a radiação, e posteriormente irá espalhá-la com as mesmas propriedades físicas (espalhamento elástico).

O núcleo atômico também oscila sobre influência da radiação incidente, porém com amplitude inferior à oscilação do elétron, pelo fato do núcleo portar uma massa superior à massa do elétron. Podemos concluir então que para as energias de fótons tipicamente utilizadas em experimentos de difração e SAXS, o espalhamento gerado por um átomo é basicamente causado pelos elétrons nele presentes. A amplitude de espalhamento elástico gerado por um átomo é dado por:

$$A_k = A_e f_k e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_k}, \quad (2.5)$$

onde A_e é a amplitude espalhada por um elétron, f_k é o fator de estrutura do átomo e \vec{q} é o vetor espalhamento, o qual está representado esquematicamente na Figura 2.3.

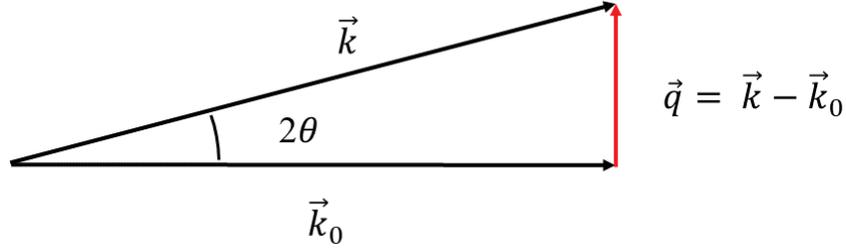


Figura 2.3: Representação esquemática do vetor \vec{q} obtido da diferença entre os vetores de onda espalhado \vec{k} e incidente \vec{k}_0 , respectivamente.

Em um átomo constituído de N elétrons, a onda total espalhada por ele é simplesmente a soma direta das ondas espalhadas por cada elétron. Na verdade, isso só é válido para certos ângulos que satisfaçam a lei de Bragg. Para direções em que as ondas espalhadas não estejam em fase a amplitude espalhada pode ser inferior, à onda incidente, ou totalmente nula.

2.2.3 Espalhamento gerado por n átomos

A amplitude de espalhamento gerado por n átomos pode ser determinada através da seguinte equação [29]:

$$A(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \sum_k^n f_k e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_k}, \quad (2.6)$$

onde A_e é a amplitude de espalhamento gerado por um elétron, \vec{r}_k é a posição do átomo k , $e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_k}$ representa o fator de fase, e por fim, f_k é o fator de espalhamento atômico do átomo k , obtido da razão entre a amplitude espalhada por ele e a amplitude de espalhamento gerado por um elétron, $f_k(\vec{q}) = \frac{A_k(\vec{q})}{A_e(\vec{q})}$. A amplitude total espalhada é a soma das amplitudes de cada átomo multiplicada por um fator de fase relacionado com a posição de cada átomo no interior da amostra.

Experimentalmente temos acesso apenas à medida de intensidade da radiação espalhada, a qual é dada por número de fótons (ou energia)/unidade de área/unidade de

tempo, obtida pelo produto da amplitude total com seu complexo conjugado, então tem-se que:

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q})A^*(\vec{q}). \quad (2.7)$$

Introduzindo a Equação 2.6 em 2.7 obtemos uma expressão para a intensidade espalhada por um conjunto de átomos:

$$I(\vec{q}) = I_e(\vec{q}) \sum_k^n \sum_j^n f_k(\vec{q})f_j(\vec{q})e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_{kj}}, \quad (2.8)$$

acima \vec{r}_{kj} é um vetor apontando do átomo k ao átomo j .

Podemos considerar que o fator de espalhamento $f_k(q)$ de um átomo seja constante na região de SAXS, entre 0 a 5°. Nessa região a função (f_k x q) não se altera consideravelmente. É possível substituir f_k por $\rho_k dV$ porque no SAXS a resolução espacial é muito baixa, não distingue átomos ou planos de átomos como na difração. Desse modo, podemos substituir as posições discretas dos átomos por uma função contínua para a densidade de elétrons $\rho(\vec{q})$, o que facilita os cálculos. A amplitude de radiação espalhada pode ser obtida por [29]:

$$A(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \int_V \rho(\vec{q})e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV, \quad (2.9)$$

onde $A(\vec{q})$ é a amplitude de radiação espalhada por uma distribuição contínua de cargas, ela é a transformada de Fourier da densidade eletrônica. Por fim, a intensidade de espalhamento como função da densidade eletrônica fica determinada por:

$$I(\vec{q}) = I_e(\vec{q}) \int_{V_1} \int_{V_2} \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)} dV_1 dV_2. \quad (2.10)$$

A intensidade em 2.10 envolve distâncias relativas $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ entre os elementos de volume dV_1 e dV_2 .

2.2.4 Espalhamento por uma partícula em um meio homogêneo

Este caso ocorre quando uma partícula está em um meio com densidade eletrônica constante ρ_0 , a amplitude de espalhamento gerado por esta partícula é dada por:

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

em que $\Delta\rho = \rho(r) - \rho_0$ é a diferença de densidade eletrônica entre a partícula e o meio a qual está contida. Para partículas com forma esférica, o espalhamento é isotrópico (igual em todas as direções), é possível substituir o fator de fase pelo seu valor tomado em média ao longo de todas as direções, ou seja,

$$\langle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \rangle = \frac{\sin qr}{qr}.$$

A intensidade de espalhamento gerado por uma partícula em um sistema homogêneo é dado por:

$$I_i(q) = I_e(q) \frac{16\pi^2}{q^2} \left[\int \Delta\rho(r) \sin(qr) r dr \right]^2, \quad (2.12)$$

neste caso a intensidade da radiação espalhada será proporcional ao quadrado da diferença entre a densidade eletrônica da partícula com o meio.

2.2.5 Espalhamento por um sistema diluído de partículas

Quando as partículas possuem um generoso afastamento entre si (sistema diluído), caso em que as distâncias entre elas é muito maior em comparação ao tamanho das partículas, efeitos de interferência entre elas são desconsiderados, e assim, a intensidade de espalhamento total do sistema é a soma direta das intensidades espalhadas por cada partícula, tendo então [41]:

$$I(\vec{q}) = \sum_i I_i(\vec{q}). \quad (2.13)$$

2.2.6 Sistema monodisperso

Sistema constituído de inúmeras partículas idênticas, as quais podem ou não possuir orientação aleatória, neste caso a densidade eletrônica de todas são iguais. Sendo assim, a intensidade total espalhada é calculada por:

$$I(\vec{q}) = n \langle I_1(\vec{q}) \rangle, \quad (2.14)$$

onde n é o número de partículas as quais contribuem para o espalhamento dos raios X, $\langle I_1(\vec{q}) \rangle = \langle A_1(\vec{q}) A_1^*(\vec{q}) \rangle$ é o valor médio da intensidade espalhada produzido por uma única partícula.

2.2.7 Sistema Polidisperso em Tamanho

Caracterizado por partículas de mesma composição, porém com diferentes tamanhos espalhadas pelo sistema. Assumimos um certo valor D como um parâmetro que especifica o tamanho efetivo das partículas, independente de sua forma, e $N(D)$ como sendo a função distribuição em tamanhos. Desta forma, a função $N(D)dD$ representa o número de partículas com tamanhos entre D e $D + dD$. A intensidade de espalhamento fica determinada por:

$$I(\vec{q}) = \int I(q, D) N(D) dD. \quad (2.15)$$

Se as partículas possuírem uma densidade eletrônica ρ e estiverem contidas em um meio homogêneo com densidade eletrônica ρ_0 , então [39]:

$$I(q) = I_e(\rho - \rho_0)^2 \int v^2(D) P(q, D) N(D) dD, \quad (2.16)$$

o termo $P(q, D)$ é chamado fator de forma normalizado, sua forma depende da morfologia das partículas em estudo, é definido de tal forma que, caso $P(0) = 1$, $v(D)$ é o volume da partícula. Quando o sistema é constituído por partículas esféricas o fator de forma normalizado é dado por:

$$P(q, R) = \left[3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2, \quad (2.17)$$

onde R é o raio da partícula, se introduzirmos a Equação 2.17 em 2.16, e tomando $v(R) = \frac{4}{3}\pi R^3$ (volume de uma esfera), determinamos a forma da intensidade, para partículas esféricas [39]:

$$I(q) = I_e(\rho - \rho_0)^2 \left[\frac{4\pi}{3} \right]^2 \int \left[3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 R^6 N(R) dR. \quad (2.18)$$

Através da função distribuição em raios $N(R)$, obtida por ajustes teóricos das curvas de SAXS, pode-se determinar parâmetros importantes do sistema, como densidade numérica

n , raio médio $\langle R \rangle$ das partículas, e também dispersão relativa em raio $\sigma_R/\langle R \rangle$, as quais podem ser determinadas da seguinte forma:

$$n = \frac{1}{V} \int N(R) dR; \quad (2.19)$$

$$\langle R \rangle = \frac{\int N(R) R dR}{n}; \quad (2.20)$$

$$\frac{\sigma_R}{\langle R \rangle} = \frac{\sqrt{\frac{\int (R - \langle R \rangle)^2 N(R) dR}{n}}}{\langle R \rangle}. \quad (2.21)$$

Com 2.19, 2.20 e 2.21 podemos determinar as principais características das nanopartículas.

2.2.8 Lei de Porod

Agora estamos interessados em entender o comportamento da intensidade espalhada para grandes valores de q (quando $q \rightarrow \infty$), em particular para sistemas formados por duas fases, uma referente à nanopartícula e a outra ao meio onde ela está embebida, de modo que a interface entre elas é muito bem determinada. Nessas circunstâncias, a intensidade para grandes valores de q é descrita pela lei de Porod [39]:

$$I(q) \approx 2\pi I_e \frac{(\Delta\rho)^2 S}{q^4}, \quad (2.22)$$

onde S representa a área total da interface irradiada pelo feixe de raios X incidente. A Equação 2.22 nos mostra o que ocorre quando os valores de q são muito grandes, nota-se que o produto $I(q)q^4 = 2\pi I_e (\Delta\rho)^2 S = K$ é uma constante e proporcional a área da superfície de interface irradiada. Esse termo recebe o nome de constante de Porod.

Em nossa matriz vítrea, há inhomogeneidades as quais contribuem com uma pequena parcela para a intensidade dos feixes de raios X espalhados. A intensidade total pode ser descrita como $I(q) = C + Kq^{-4}$, onde C é um valor a ser retirado da intensidade, em muitos casos seu valor está relacionado com uma radiação de fundo (*background*). Devemos subtrair este valor da intensidade, pois sua presença altera os valores dos parâmetros obtidos através do SAXS.

2.2.9 Lei de Guinier

Agora analisaremos o caso em que $q \rightarrow 0$. Para sistemas monodispersos, a intensidade espalhada (para q 's muito pequenos) pode ser aproximada por uma equação conhecida como lei de Guinier:

$$I(q) = nI(0)e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}}, \quad (2.23)$$

em que R_g é o raio de giro da partícula e $I(0)$ é a intensidade quando $q = 0$. O raio de giro, ou raio de giração, é a distância média quadrática dos elétrons da partícula ao centro de gravidade da mesma. Para sistemas diluídos (baixa concentração de partículas) monodispersos, e supondo partículas esféricas o raio de giro se relaciona com o raio R através de:

$$R_g^2 = \frac{3}{5}R^2. \quad (2.24)$$

Se plotarmos um gráfico $\ln[I(q)]$ versus q^2 , resultará em uma reta, através dela podemos encontrar o valor de R_g por meio do coeficiente angular, dado por $\alpha = -\frac{R_g^2}{3}$, obtendo assim $R_g = \sqrt{-3\alpha}$. O coeficiente linear dessa reta fornece o valor de $I(0)$ para $q = 0$. No caso de partículas esferoidais 2.23 é válida desde que o produto $q.R_g < 1.3$ [29].

Para sistemas diluídos e polidispersos, com pequena dispersão em tamanho, também é válida a lei de Guinier, porém há uma pequena diferença, o valor encontrado via coeficiente angular na verdade é o raio de giro médio ponderado pelo volume das nanopartículas, R_G . A intensidade de espalhamento, para $q \rightarrow 0$, fica da seguinte forma:

$$I(q) = I(0)e^{-\frac{q^2 \langle R_G^2 \rangle}{3}}. \quad (2.25)$$

Se conhecermos a função distribuição em tamanho $N(R)$, podemos encontrar o valor de $\langle R_G^2 \rangle$ pela seguinte relação [29]:

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{\int N_e^2(D)R_g^2 N(D)dD}{\int N_e^2(D)N(D)dD}, \quad (2.26)$$

onde $N_e(D)$ é o número de elétrons em uma partícula com tamanho descrito por D , temos $N_e(D) = (\rho - \rho_0)v(D)$, onde ρ e ρ_0 são as densidades eletrônicas das partículas e do meio as quais estão embebidas, respectivamente, e $v(D)$ é o volume ocupado pela

partícula com tamanho D . Como exemplo, supomos um conjunto de partículas esféricas, então, $v(R) = \frac{4}{3}\pi R^3$ e $R_g^2 = \frac{3}{5}R^2$, neste caso o raio de giro médio de Guinier pode ser determinado por:

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{3 \int R^8 N(R) dR}{5 \int R^6 N(R) dR}, \quad (2.27)$$

$N(R)$ é o número de partículas com raio entre R e $R + dR$.

2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Assim como na microscopia óptica, a microscopia eletrônica permite produzir imagens ampliadas de uma amostra [42, 43]. A microscopia óptica utiliza luz visível para formar imagens, já na microscopia eletrônica as imagens são geradas através da interação de um feixe de elétrons com a amostra. Os elétrons possuem comprimento de onda muito menor em comparação ao da luz visível, isso possibilita a obtenção de imagens com resolução chegando a frações de Angstroms.

Para um elétron com baixa energia, seu comprimento de onda pode ser determinado através da relação de de Broglie, dada por:

$$mv = h/\lambda, \quad (2.28)$$

onde m e v são a massa e velocidade do elétron, respectivamente, e h é a constante de Planck. Porém, em técnicas de microscopia eletrônica os elétrons atingem velocidades muito altas pelo fato de serem acelerados por altas tensões, deste modo λ recebe uma correção relativística. Temos então que [44]:

$$\lambda = \frac{h}{[2mV_c e(1 + eV_c/2mc^2)]^{1/2}}, \quad (2.29)$$

onde V_c é a tensão elétrica aplicada sobre o elétron, e é sua carga, e c é a velocidade da luz.

A direção dos elétrons é ajustada através de lentes magnéticas. No caso de TEM a amostra deve possuir uma pequena espessura, não superior a 100 nm, para permitir que os elétrons possam atravessá-la [45, 46]. A partir do ajuste adequado da intensidade dos campos nas lentes magnéticas uma imagem da região analisada pode ser formada.

A técnica pode ser utilizada para caracterizar diferentes tipos de materiais, como metais/ligas [47], cerâmicas [48], vidros [49], polímeros [50], entre outros.

Entre as principais informações que podem ser obtidas estão a forma e o tamanho de nano-objetos. No modo alta resolução (HRTEM do inglês *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) é possível ainda a obtenção da estrutura cristalina, orientação entre fases e defeitos da estrutura cristalina. Há inúmeras formas de operação dos equipamentos de TEM, cada uma oferecendo um tipo de informação sobre a estrutura e características do material em estudo. A imagem é formada sobre uma tela fluorescente ou CCD. Opcionalmente pode se formar uma imagem do padrão de difração com elétrons e dessa forma determinar a estrutura cristalina de modo similar ao caso dos raios X, mas com possibilidade de selecionar regiões de interesse na amostra.

Em estudos de materiais cristalinos, os modos de imageamento mais utilizados são: (i) campo claro (BF do inglês *Bright Field*) e (ii) campo escuro (DF do inglês *Dark Field*).

Como representado na Figura 2.4, para obter uma imagem no modo campo claro deve-se introduzir no plano focal, posterior à lente objetiva, uma pequena abertura, entre 5–70 μm de diâmetro, com intuito de barrar a passagem dos feixes de elétrons difratados, permitindo que apenas o feixe transmitido produza a imagem na tela fluorescente ou CCD. Por outro lado, imagem no modo campo escuro é obtido bloqueando a passagem do feixe transmitido, para tanto, basta deslocar a abertura do eixo óptico da lente objetiva, desta forma a imagem será formada exclusivamente pelos feixes difratados. A abertura da objetiva tem um papel extremamente importante no resultado final da imagem, variando o tamanho da abertura é possível controlar os efeitos das aberrações produzidas pelas lentes, sendo assim seu controle possui papel fundamental na resolução da imagem obtida [44, 51].

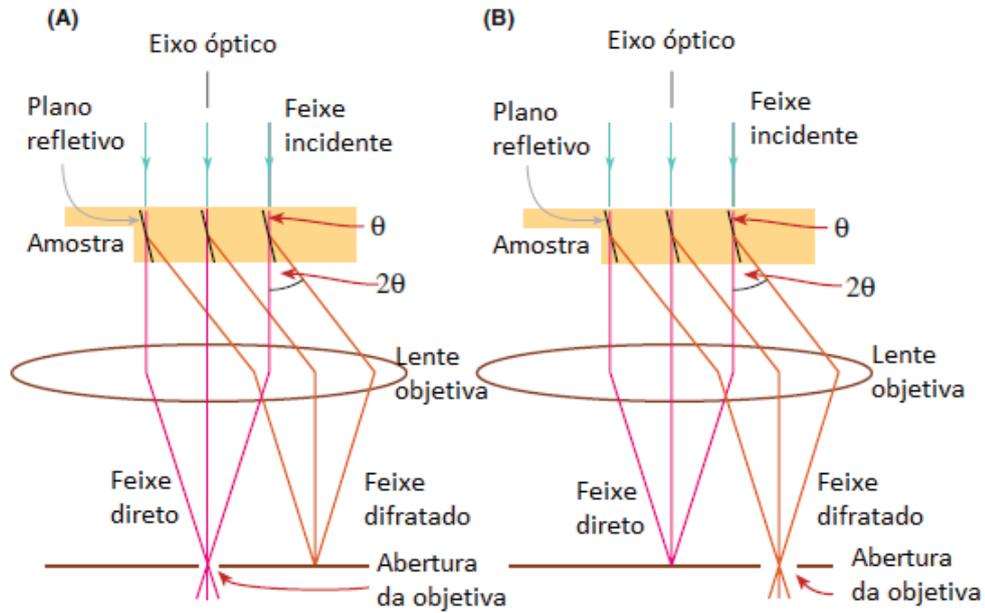


Figura 2.4: Diagrama de raios demonstrando a forma exata de operação para se obter imagens no modo campo claro (A) e também no modo campo escuro (B). Imagem modificada de [51].

2.3.1 Difração de elétrons

De maneira semelhante à difração de raios X, esta técnica nos permite determinar parâmetros da estrutura cristalina de uma amostra, como por exemplo, identificar fases cristalinas e suas orientações, e uma exata descrição cristalográfica dos defeitos produzidos por deformações.

A eficiência com a qual um átomo espalha um feixe de elétrons incidente sobre ele é quantificada pelo fator de espalhamento atômico f_θ , o qual depende do ângulo θ e também do comprimento de onda λ do feixe incidente. Esta grandeza é quantificada por [44]:

$$f_\theta = \frac{me^2}{2h^2} \left(\frac{\lambda}{\sin \theta} \right)^2 (Z - f_X), \quad (2.30)$$

onde Z é o número atômico e f_X é o fator de espalhamento atômico para raios X. Em determinadas direções ocorre interferência construtiva entre as ondas difratadas, para isso é necessário que as mesmas estejam em fase umas com as outras, ou seja, a diferença de caminho óptico entre elas deve ser múltiplo inteiro do comprimento de onda λ do feixe incidente. A direção a qual ocorre interferência construtiva é determinada pela lei de Bragg, Equação 2.1. As ondas espalhadas podem não estar totalmente em fase, nesse caso a intensidade espalhada pode ser muito baixa ou zero, para quando estiverem totalmente

fora de fase.

Se estudarmos um cristal isolado, com auxílio de raios X, seria necessário girá-lo para obter mais de um feixe espalhado. Para o mesmo caso, porém utilizando a difração de elétrons, isso não se faz necessário, pois com um único feixe monocromático incidente surgem, após atravessar o cristal, vários feixes difratados.

Duas ótimas vantagens de se caracterizar uma amostra com esta técnica, ao invés de XRD: (i) o padrão de difração é obtido em um curto período de tempo. (ii) O feixe de elétrons espalhado é muito mais intenso, pois interage, por forças Coulombianas, fortemente com os elétrons e núcleos dos átomos no interior do objeto em estudo.

2.4 Espectroscopia UV-Vis

Nesta técnica incide-se, sobre uma amostra, um feixe de luz policromático com energias na faixa do ultravioleta (UV) e luz visível (Vis). Então, o equipamento mede a razão entre a intensidade incidente I_0 e a intensidade transmitida I_t através da amostra [52]. A partir desse experimento é possível determinar o espectro de absorção de um material em função do comprimento de onda λ da luz incidente sobre ele, a absorbância pode ser calculada através de:

$$A = \log \left[\frac{I_0}{I_t} \right] \quad (2.31)$$

No experimento, lâmpadas de deutério são utilizadas como fonte de luz ultravioleta e lâmpadas de tungstênio são geralmente utilizadas como fonte para a luz visível. Um monocromador com redes de difração é utilizado para selecionar um determinado comprimento de onda que atingirá a amostra, a Equação 2.31 é medida para cada valor de λ . Plotando um gráfico de A versus λ tem-se então a curva de absorbância [53, 54].

Com o espectro de absorbância de um material semiconductor pode-se ainda determinar o valor da energia de gap óptico do mesmo [55, 56]. Para isso, basta plotar um gráfico $(Ah\nu)^2$ versus $h\nu$, onde $h\nu$ é a energia do fóton incidente sobre o material semiconductor. O gap óptico é determinado através da região linear dessa curva, utilizando a relação de Tauc [57], dada por:

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_{g_n}), \quad (2.32)$$

onde C é uma constante de proporcionalidade e E_{gn} é o gap óptico das nanopartículas obtido da extrapolação da reta para $(\alpha h\nu)^2 = 0$. Essa relação é consequência da análise de transições interbandas que ocorrem na borda de absorção de materiais semicondutores com gap direto. Esse modelo considera duas bandas de energia parabólicas, e também isotrópicas. A Figura 2.5 demonstra esquematicamente o processo de determinação do gap óptico de um semicondutor.

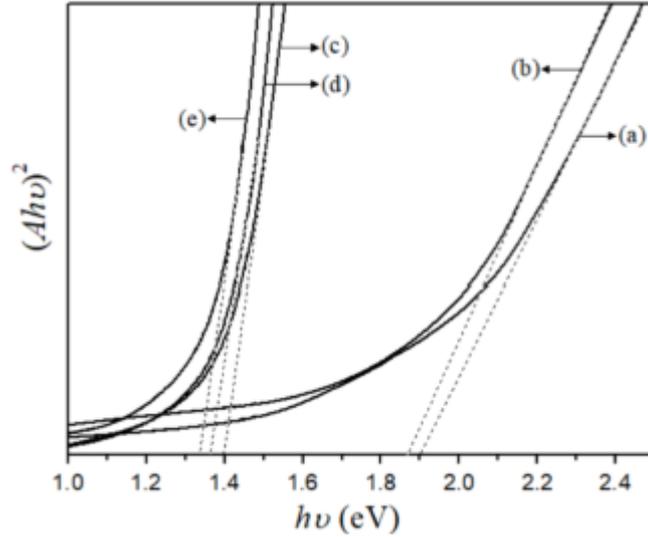


Figura 2.5: No eixo vertical tem-se o produto ao quadrado da absorvância (A) com a energia do fóton incidente ($h\nu$). No ponto em que a extrapolação da região linear cruzar o eixo horizontal teremos o valor do gap óptico do material. Figura extraída de [58].

Os dados experimentais obtidos no presente trabalho serão comparados com o modelo teórico de Efros & Efros (1982) [59], Brus (1984) [60] e Kayanuma (1988) [61]. Este modelo fornece uma equação para determinar a energia do gap óptico de nanopartículas semicondutoras em função do seu raio. A energia de gap óptico de nanocristais esféricos semicondutores E_{gn} com raio R é dado por:

$$E_{gn}(R) = E_g^0 + \frac{h^2}{8R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon_r R} - 0.248 E_{Ry}^*, \quad (2.33)$$

onde E_g^0 é a energia de gap fundamental de partículas com grandes dimensões (massivas), h é a constante de Planck, R é o raio da nanopartícula, m_e^* e m_h^* são as massas efetivas de elétrons e buracos, respectivamente, e ainda ϵ_r é a constante dielétrica do nanocristal, e E_{Ry}^* é a energia do exciton de Rydberg responsável pela correlação espacial entre o elétron e o buraco.

2.5 Fotoluminescência (PL)

A fotoluminescência consiste na emissão de luz por um material como consequência da absorção de fótons com energia superior à necessária para promover transições de elétrons entre níveis de energias eletrônicas [62, 63].

Como mostra a Figura 2.6, o processo é iniciado pelo fenômeno de fotoexcitação. Fótons com energias ($h\nu$) iguais ou superiores a E_g excitam os elétrons na banda de valência promovendo-os a níveis de energia mais altos na banda de condução. Num semiconductor a promoção do elétron para um nível de energia mais alto na banda de condução deixa um buraco (carga positiva) na banda de valência.

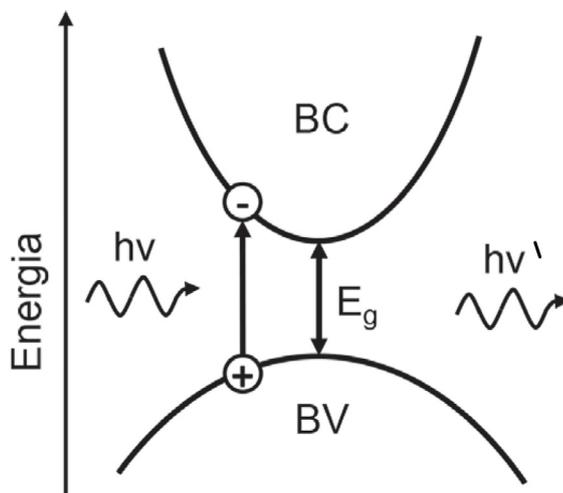


Figura 2.6: Fenômenos que ocorrem como consequência da fotoexcitação de um átomo. BV banda de valência, BC banda de condução, $h\nu$ fóton incidente, E_g energia de gap, e $h\nu'$ fóton re-irradiado. Imagem extraída e modificada de [64].

Na sequência ocorre o processo de relaxação térmica onde o elétron decai para o menor nível de energia da banda de condução, fenômeno ocorrido pela interação do elétron com os modos de vibração da rede cristalina, já o buraco ocupa o maior nível de energia da banda de valência. Posteriormente ocorre o processo de decaimento, em semicondutores de gap direto quando o elétron decai para a banda de valência ele emite um fóton com a mesma energia ($h\nu'$) da diferença entre a mínima energia da banda de condução e a máxima energia da banda de valência, esse processo recebe o nome de relaxação radiativa.

A técnica permite a caracterização das propriedades optoeletrônicas do material, como por exemplo, a máxima tensão elétrica produzida por um material utilizado em painéis solares, bem como o estudo de defeitos pontuais na estrutura cristalina, tais como vacâncias

[65, 66], além de fornecer uma noção sobre a pureza da estrutura cristalina do material.

Em sólidos semicondutores a fotoluminescência também está relacionada com estes defeitos. As vacâncias são responsáveis pelo surgimento de níveis discretos de energia sobrepostos às bandas de valência e condução, localizados dentro da zona proibida. Isso permite transições eletrônicas entre esses níveis discretos. No instante em que o elétron decai para um desses estados energéticos emitirá um fóton com energia inferior à energia do gap óptico. Surgem assim bandas de emissão em energias abaixo da energia de gap, os quais estão associados aos defeitos pontuais presentes na estrutura.

Na Figura 2.7 está demonstrado três possíveis recombinações eletrônicas do tipo radiativa, quando o elétron emite um fóton e decai para um estado energético mais baixo. Das três situações ilustradas, o caso (3) representa um decaimento do nível menos energético da banda de condução para o topo da banda de valência. Neste caso, o fóton emitido pelo elétron terá maior energia entre as situações apresentadas, sua energia é equivalente ao gap óptico do material semicondutor. Já para o caso (1) e (2) a energia do fóton emitido será inferior à energia do gap, são essas transições que dão origem às bandas de emissão em baixas energias.

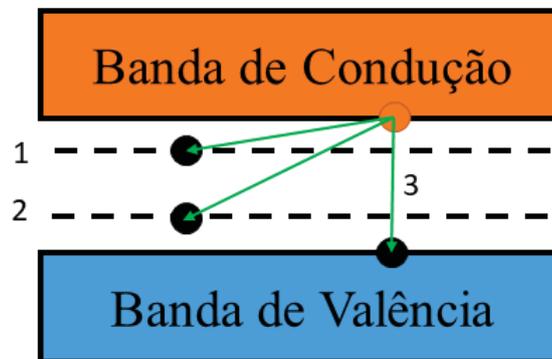


Figura 2.7: Representação de três possíveis decaimentos do elétron para níveis menos energéticos. Caso (1) e (2) são possíveis devido a presença de defeitos pontuais na rede cristalina do material semicondutor, já o caso (3) é uma transição entre as bandas.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Apesar do potencial de aplicação apresentado por compósitos semicondutores nanocristalinos [67], suas propriedades estão, em muitos casos, diretamente relacionadas ao tamanho dos nanocristais formados. Sintetizar esses nanocristais com tamanhos pré-selecionados não é uma atividade tão trivial, e inúmeras técnicas de preparação têm sido utilizadas.

Para formar NPs semicondutoras no interior de um vidro um método bastante utilizado envolve as seguintes etapas: (i) fusão dos reagentes a alta temperatura, (ii) resfriamento rápido do material fundido até temperatura ambiente e (iii) posterior tratamento térmico em temperaturas favoráveis a formação e crescimento dos nanocristais. Estudos anteriores utilizaram a mesma matriz vítrea desta dissertação, mas com diferentes átomos dispersos (Bi e Ag), mostraram que no estágio inicial de tratamento térmico as partículas crescem de acordo com o mecanismo clássico de nucleação e crescimento [68, 69]. Nesse estágio as partículas crescem a partir da incorporação pelas nanopartículas dos átomos inicialmente dispersos no vidro. Por outro lado, para tempos de recozimento maiores o crescimento passa a ser descrito pelo mecanismo de *coarsening* [28].

3.1 Produção e preparação das amostras

No presente estudo, amostras de vidro sódio-borato dopadas com nanopartículas de cuprita foram obtidas através da fusão dos reagentes precursores, seguindo a proporção abaixo:



o óxido de estanho foi utilizado como agente redutor do óxido de cobre, pois em trabalhos anteriores apresentou bons resultados reduzindo diferentes óxidos metálicos [69, 70].

A produção das amostras foi realizada no Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Campus Centro Politécnico, Curitiba-PR, seguindo a sequência apresenta na Figura 3.1.

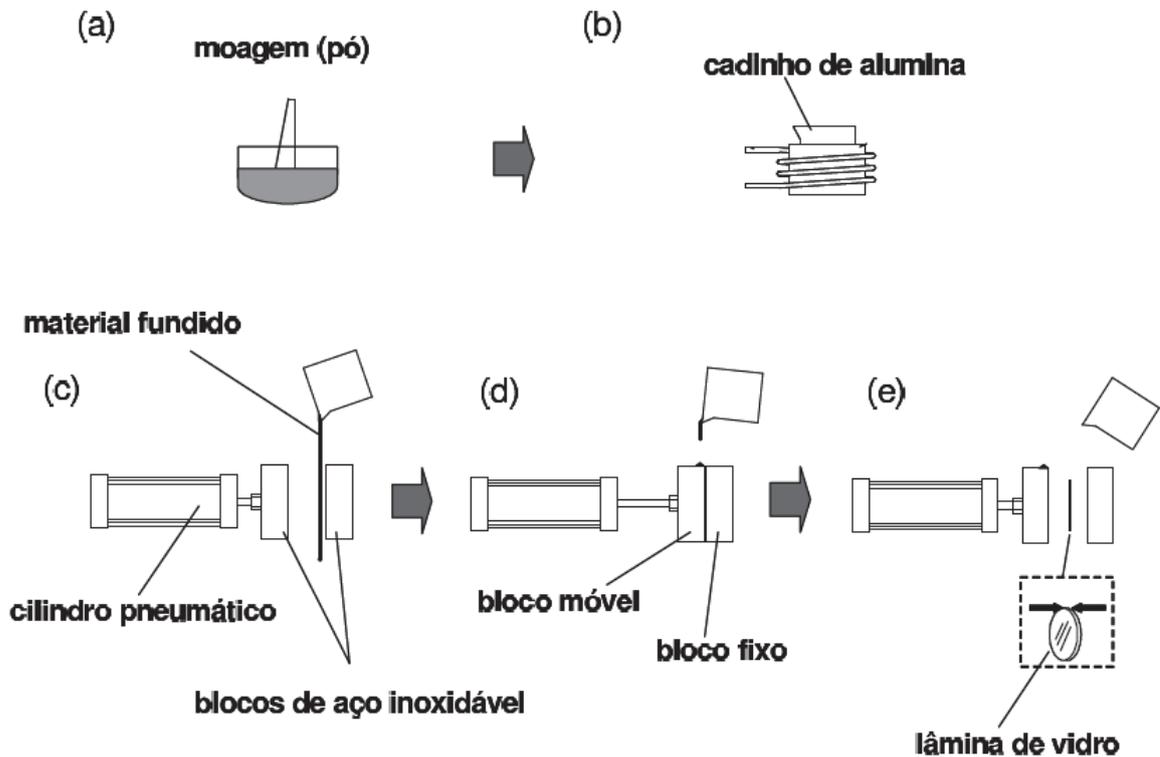


Figura 3.1: Procedimento aplicado na produção das amostras vítreas. Retirado de [68]

Na Figura 3.1(a), individualmente, cada reagente passou por um processo de moagem em almofariz de ágata, obtendo-se ao fim desta etapa um pó muito fino. Isso facilita o processo de fusão dos mesmos. Posteriormente, com auxílio de um agitador, misturaram-se todos os elementos de modo a deixar a mistura o mais homogênea possível. Então em (b) ocorre a fusão da mistura, realizada em um forno elétrico Titan Quartz da EDG (Figura 3.2). Na câmara do forno onde ocorre a fusão é feito vácuo, que se deu a uma pressão de aproximadamente 10^{-1} mbar. Foram fundidos cerca de 7 g da mistura a cada fornada. Em 3.1 (c) tem-se um líquido viscoso (vidro fundido), o qual passa entre duas placas circulares de aço inoxidável, uma fixa, outra móvel acionada por um pistão pneumático. Ao acionar o pistão o fluido é prensado e resfriado rapidamente (d). Ao liberar a prensa pneumática temos uma lamina vítrea muito fina, com espessura entre 120 e 250 μm (e). Este processo de resfriamento, conhecido como “*splat cooling*”, apresenta várias vanta-

gens, tais como evitar a cristalização da matriz vítrea e manter uma fina espessura do vidro obtido. O fato das lâminas obtidas serem finas favorece medidas ópticas e SAXS, pois evita demasiada absorção.

No vidro obtido, os átomos precursores das nanopartículas estão espalhados homogeneamente por todo o volume para posterior nucleação dos nanocristais por processos de tratamento térmico bem controlado.

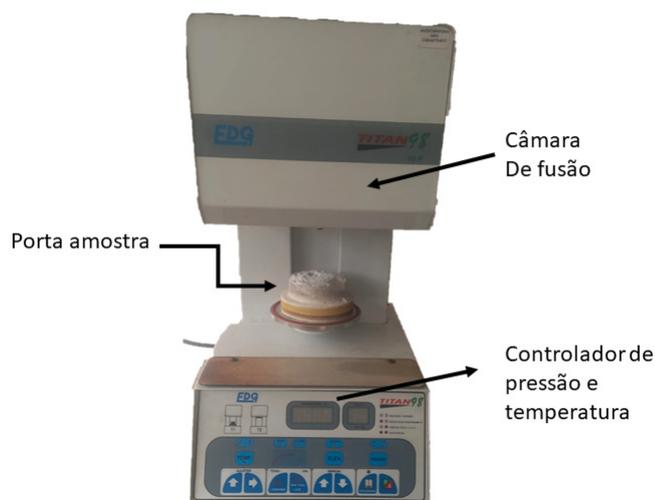


Figura 3.2: Forno elétrico Titan Quartz da EDG utilizado para fusão dos óxidos precursores das amostras vítreas.

Em uma tentativa inicial, os reagentes foram fundidos a uma temperatura de 1040 °C. A mistura foi mantida nestas condições por um período de vinte minutos. Ao término do processo obtivemos lâminas vítreas com espessuras entre 120 e 210 μm . A Figura 3.3 é uma fotografia dos vidros obtidos. Percebe-se que as lâminas não possuem coloração totalmente homogêneas, nas amostras há regiões verdes e outras mais escuras.

Na sequência, cada amostra foi submetida a um tratamento isotérmico. Diferentes amostras foram tratadas a diferentes temperaturas. As temperaturas e condições de tratamento são dadas na Tabela 3.1. No fim desta etapa as mesmas apresentaram coloração escura. A mudança de coloração após o tratamento térmico pode ser indício de que há nanopartículas formadas no interior do vidro. O motivo do tratamento térmico ser realizado em dois meios diferentes foi verificar se havia fases cristalinas diferentes nucleadas em cada caso.

Amostra	Temperatura de tratamento (°C)	Tempo (h)	Meio
1	400	1	Hidrogênio
2	420	9.5	Vácuo
3	420	9.5	Hidrogênio

Tabela 3.1: Condições experimentais para tratamento térmico dos vidros.

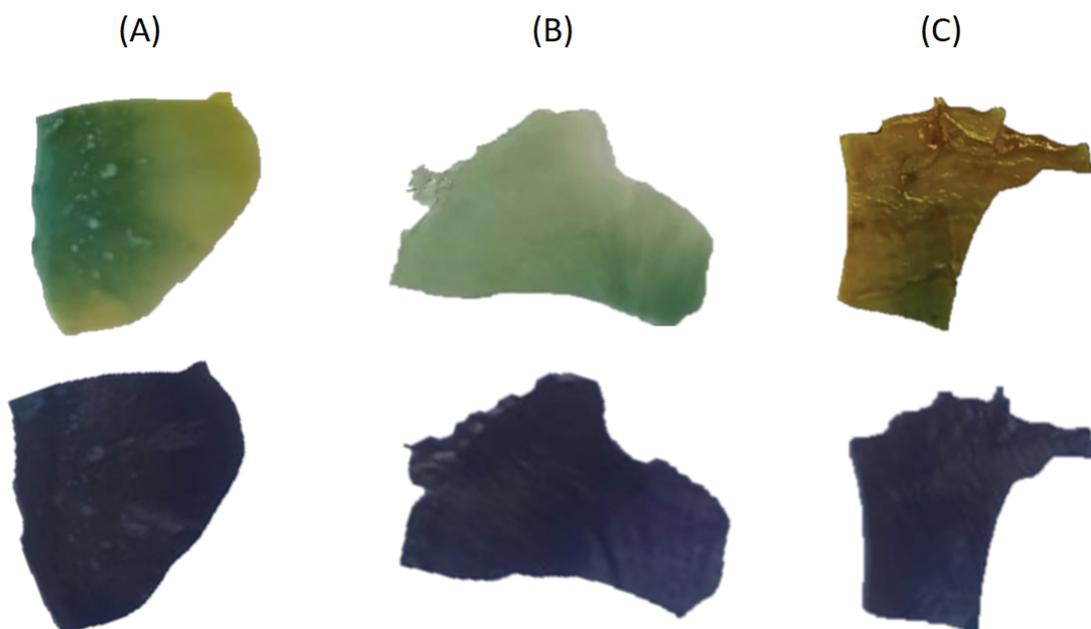


Figura 3.3: Fotografia das amostras 1 (A), 2 (B) e 3 (C) obtidas. No topo, amostras sem tratamento térmico.

Posteriormente, uma nova quantia de material foi preparado e fundido a uma temperatura de 1000°C , em vácuo, por quarenta minutos. Esses vidros também possuíam uma heterogeneidade em sua coloração.

Alguns vidros foram selecionados e passaram por tratamento térmico por uma hora. O objetivo foi obter amostras com diferentes tamanhos médios de nanocristais para analisar variações em suas propriedades ópticas. O foco também foi encontrar uma temperatura de recozimento favorável à nucleação e crescimento das NPs de cuprita imersas na matriz vítrea.

O tratamento térmico dessas amostras foi realizado em vácuo. A faixa de temperaturas selecionada estava entre 300 a 520°C . Após o recozimento, todos os vidros apresentaram tonalidade mais escurecida, como nas amostras anteriores. A Tabela 3.2 fornece as condições de tratamento térmico aplicadas sobre cada amostra.

Amostra	Temperatura de tratamento (°C)
A02	300
A05	340
A06	360
A09	420
A10	440
A11	460
A13	500
A14	480

Tabela 3.2: Temperaturas de tratamento térmico aplicado a cada vidro do segundo conjunto de amostras. O tratamento de ambas ocorreu no vácuo, por uma hora.

Na Figura 3.4 tem-se um porta amostra de cerâmica, utilizado para o recozimento das amostras, o qual é inserido em um tubo de quartzo que pode ser submetido a altas temperaturas. Dentro do tubo ainda é possível a passagem de um fluxo de gás ou simplesmente fazer vácuo durante o recozimento. Entre as paredes do forno percorre um fluxo de água para evitar o superaquecimento externo do mesmo. A temperatura de recozimento é bem controlada durante todo o procedimento.

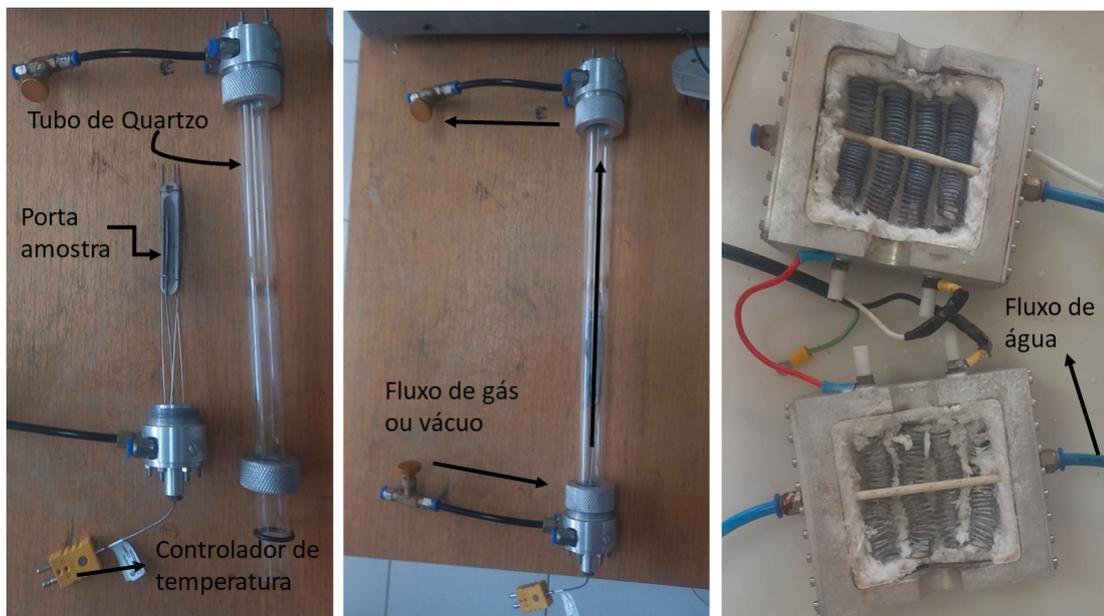


Figura 3.4: Arranjo experimental utilizado para realizar o tratamento térmico nos vidros..

3.2 Aparato Experimental

3.2.1 SAXS

Uma maior ênfase foi dada às medidas de SAXS, as quais foram realizadas no Laboratório de Óptica de Raio X e Instrumentação (LORXI), na Universidade Federal do Paraná (UFPR), e também no centro EMUSAXS no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP). Na UFPR utilizamos um BRUKER D8 DISCOVER, configurado na modalidade SAXS. Nesta configuração tem-se um detector de área (sensível à posição), utilizado para medir a intensidade espalhada pela amostra. A Figura 3.5 é uma fotografia do equipamento utilizado para as obter medidas de SAXS na UFPR.



Figura 3.5: Fotografia BRUKER D8 DISCOVER. Retirada [71].

A Figura 3.6 mostra um esquema do arranjo experimental utilizado nos experimentos de SAXS. O feixe policromático oriundo da fonte de raios X passa por um monocromador, o qual define o comprimento de onda que atingirá a amostra. Na sequência ele passa por um colimador que definirá a seção reta deste feixe. Pode-se introduzir fendas adicionais para suprimir o espalhamento difuso produzido pelo colimador. Após este percurso o feixe atinge a amostra e é então espalhado. O caminho percorrido pela radiação espalhada até o detector é realizado em vácuo, afim de evitar o espalhamento produzido pelo ar.

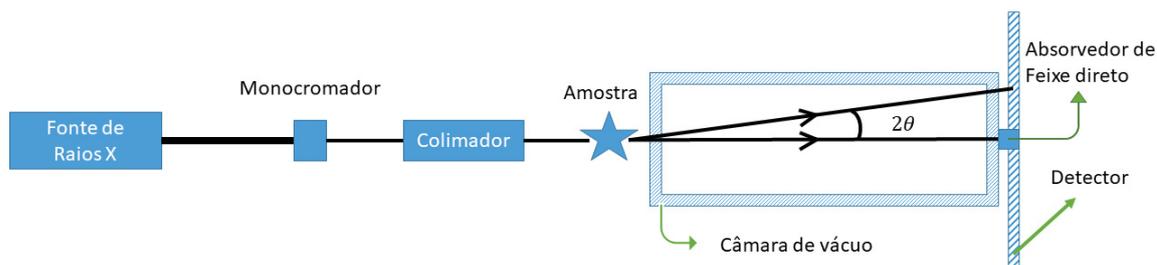


Figura 3.6: Componentes essenciais do arranjo experimental para SAXS.

A curva da intensidade do feixe espalhado, como função do ângulo de espalhamento, está associada à forma, tamanho e distribuição em tamanho das nanopartículas do material. Ao atingir o detector, as informações são passadas a um computador para posterior análise dos dados.

Parte do feixe que incide sobre a amostra atravessa sem sofrer alteração em sua direção de propagação. Esta parcela do feixe é barrada por um absorvedor antes de atingir o detector. Isso se faz necessário devido a alta intensidade da fração não espalhada do feixe que atravessa a amostra, a qual pode danificar o aparelho.

Na USP o equipamento utilizado foi um Xenocs Xeuss 1.0, o qual é equipado com uma fonte GeniX com alvo Cu. Um detector 2D de raios X Dectris Pilatus 300k foi usado para realizar medidas de SAXS. As imagens de SAXS 2D foram integradas usando o pacote de programas FIT2D [72]. As estimativas de erro foram realizadas usando o pacote de programas SUPERSAXS [73]. Como resultado, obtivemos curvas 1D da intensidade em função do módulo do vetor espalhamento $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$, onde θ é metade do ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda dos raios X.

Todos os dados de SAXS foram corrigidos pela absorção de raios X e intensidade do feixe primário. O espalhamento parasita gerado a partir de caminhos de ar e janelas foi subtraído da intensidade total. Um procedimento utilizando a lei de Porod foi aplicado para subtrair a intensidade de espalhamento independente de q esperada para a matriz vítrea. Todo esse procedimento se faz necessário para obter a intensidade de espalhamento gerado exclusivamente pelas nanopartículas imersas no vidro.

3.2.2 XRD

O equipamento utilizado para realizar medidas de DRX, no LORXI (UFPR), foi um BRUKER D8 ADVANCE, com detetor do tipo LYNXEYE. Nesse estudo utilizou-se a ra-

dição K_α do Cu (1.5406 Å). A Figura 3.7 é uma fotografia do equipamento. É importante ressaltar que as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, após o tratamento térmico.



Figura 3.7: Fotografia do equipamento, BRUKER D8 ADVANCE, utilizado nas medidas de DRX. Imagem retirada de [74].

Para uma das amostras foram realizadas medidas de difração para diferentes ângulos de incidência, entre 1 e 9°. Devido ao fato de que a profundidade de penetração do feixe de raios X aumenta com o aumento do ângulo de incidência, esse estudo permitiu a investigação da estrutura cristalina em função da profundidade.

O setup experimental está representado esquematicamente na Figura 3.8. No esquema temos um feixe de raios X atingindo a amostra em três ângulos de incidência diferentes. Para cada medida, o ângulo de incidência selecionado é fixo variando-se apenas a posição angular do detetor usado na medida da intensidade difratada. No exemplo apresentado na figura temos ainda que $\theta_1 < \theta_2 < \theta_3$. Uma maior profundidade de penetração é alcançada quando a radiação atingir a amostra com um maior ângulo de incidência, no exemplo igual a θ_3 . Já quando os raios X chegam na amostra com um ângulo igual a θ_1 a penetração do feixe não será tão profunda, e desse modo obteríamos informações sobre a camada mais

superficial da amostra.

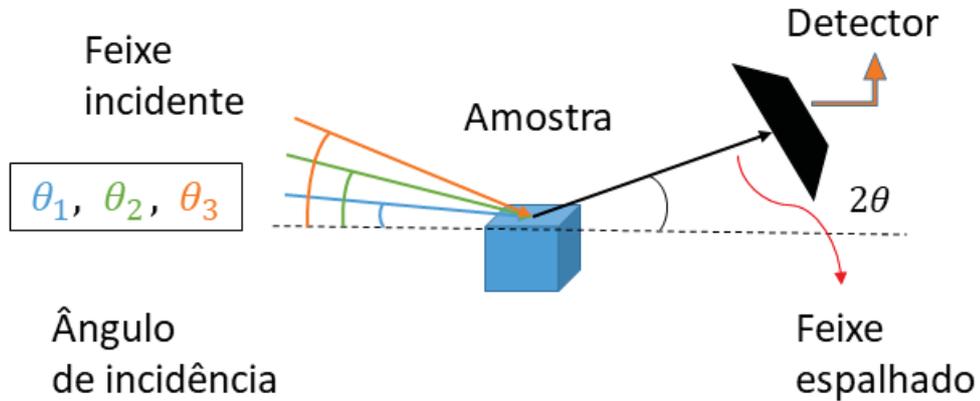


Figura 3.8: Representação simplificada do arranjo experimental utilizado para obter medidas de XRD com diferentes ângulos de incidência.

3.2.3 TEM

As imagens de TEM foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). O equipamento utilizado foi um JEM-F200(HRP), operado em 80.0 kV , e está apresentado na Figura 3.9. As amostras selecionadas foram preparadas da seguinte maneira: (i) o vidro foi triturado, procedimento realizado em um almofariz de ágata; (ii) Dispersão do pó vítreo em álcool isopropílico; (iii) Deposição da mistura em grade de carbono. No microscópio analisou-se regiões de extremidade dos fragmentos vítreos suportados na grade os quais possuíam espessura propícias para a transmissão do feixe de elétrons ($< 1000 \text{ \AA}$).



Figura 3.9: Microscópio Eletrônico de Transmissão JEM-F200(HRP) do CME, utilizado para obtenção de imagens dos nanocristais de cuprita. Retirado de [75].

3.2.4 Espectroscopia UV-VIS e Fotoluminescência PL

As medidas de espectroscopia UV-Vis e fotoluminescência foram realizadas no Laboratório de Propriedades Ópticas da Universidade Federal do Paraná (UFPR). O espectro de absorção das amostras foram obtidos utilizando um espectrofotômetro IL - 593, o qual é apresentado na Figura 3.10.



Figura 3.10: Espectrofotômetro utilizado nas medidas de absorbância.

Para caracterizar a emissão óptica dos nanocristais de óxido cuproso embebidos no vidro sódio-borato, medimos a intensidade de fotoluminescência (PL) das amostras usando excitação por diodo de 473 nm (2.62 eV), na faixa de $1.2 - 2.6 \text{ eV}$ em temperatura

ambiente. Na Figura 3.11 está apresentado de maneira esquemática uma montagem experimental padrão para realização de medidas de PL.

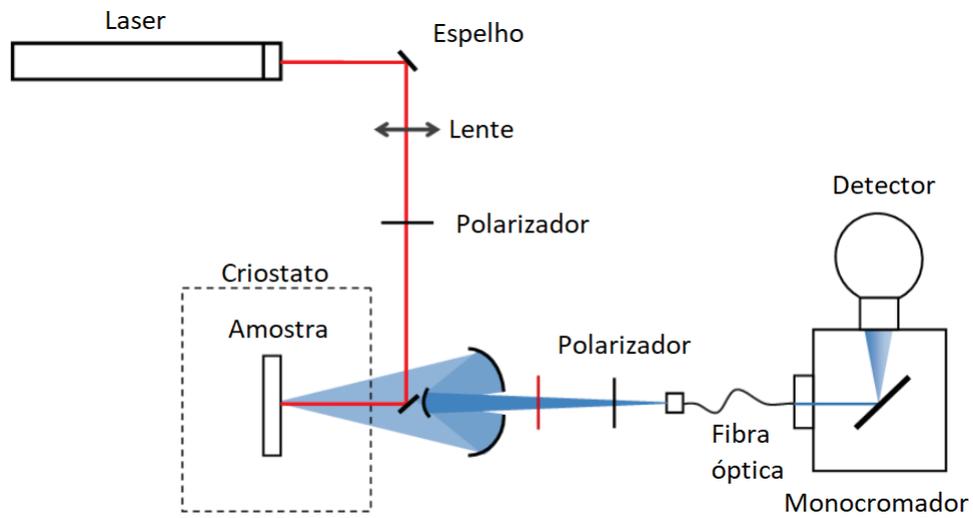


Figura 3.11: Representação esquemática do setup utilizado em medidas de fotoluminescência. Retirado e adaptado de [76].

Para medidas que requerem baixas temperaturas a amostra pode ser colocada dentro de um criostato que possibilita a alteração de temperatura da amostra. Os fótons emitidos pela amostra, devido excitação causada pela interação com laser, são focalizados por um conjunto de espelhos esféricos e direcionados a uma fibra óptica, a qual irá conduzir a luz até o detector [76].

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Com intuito de obter vidros contendo nanocristais de cuprita de diferentes valores de tamanho médio e dispersão em tamanho, inúmeras amostras foram produzidas e passaram por processos de tratamento térmico em temperaturas diferentes. O motivo de aplicarmos diversas técnicas de caracterização nesta pesquisa foi realizar uma investigação cuidadosa da morfologia e estrutura cristalina dos nanocristais de cuprita que esperávamos formar no vidro e correlacionar parâmetros como, por exemplo, o tamanho dos nanocristais com as propriedades ópticas desse nanocompósito.

4.1 Difração de Raios X

O difratograma obtido para cada amostra da Tabela 3.1 esta apresentado na Figura 4.1. Importante ressaltar que as medidas foram realizadas após recozimento. Os grandes calombos presentes nos difratogramas são produzidos pela matriz vítrea, parte amorfa das amostras.

Por meio desta técnica não constatamos a presença de fases cristalinas características da cuprita na amostra 1, todos os picos presentes no difratograma são produzidos unicamente por partículas de SnO_2 . Uma suposição para a não detecção dessa fase cristalina seria o curto período de recozimento juntamente com uma baixa temperatura, as quais foram desfavoráveis à nucleação e ao crescimento das NPs. Ou ainda, podemos supor que existam nanocristais de cuprita no interior do vidro, porém são tão pequenos e em quantidade tão baixa que acabam não sendo detectados.

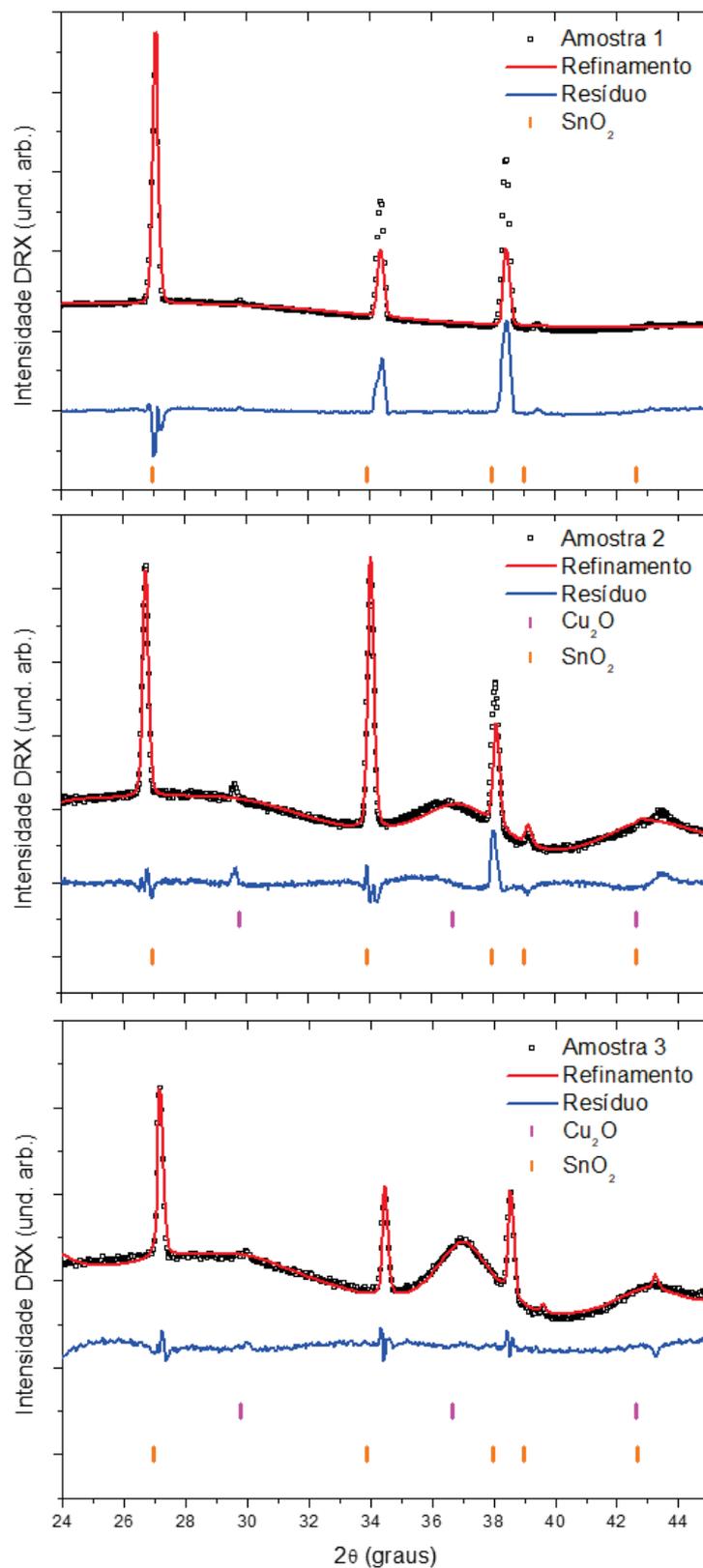


Figura 4.1: Curvas de XRD experimentais e refinadas das amostras 1, 2 e 3. O método Rietveld, utilizando o programa TOPAS, foi aplicado no procedimento de refinamento. As curvas azuis representam os resíduos, correspondendo às diferenças entre as curvas experimentais e refinadas. As barrinhas verticais indicam as posições dos picos de difração de raios X tabelados para as fases cristalinas Cu₂O e SnO₂.

A formação do SnO₂ é esperada durante a fusão dos reagentes precursores do vidro, pois o SnO adicionado nessa etapa é um forte agente redutor que reage com o CuO levando à formação de Cu metálico e de SnO₂.

Na etapa posterior, depois da obtenção das lâminas de vidro dopadas com Cu, ocorre o recozimento em vácuo das amostras. Nesta etapa, os átomos de cobre dispersos no vidro reagem com as moléculas de CuO levando à formação dos nanocristais de Cu₂O.

A Figura 4.2 evidencia a presença de fases cristalinas do SnO₂ em todos os vidros aos quais foi adicionado SnO. A largura dos picos difratados associados a estes cristalitos são notavelmente mais estreitos que os da cuprita, indicando que os cristalitos de SnO₂ são significativamente maiores que os cristalitos de óxido cuproso. As curvas de XRD na Figura 4.2 são produzidas por amostras cujas condições de preparação estão descritas na Tabela 3.2. Não são observados picos de difração para a amostra contendo apenas os óxidos precursores do vidro.

Os picos de Bragg associados às fases Cu₂O e SnO₂ mostrados aqui são consistentes com as estruturas cristalinas cúbicas e tetragonais destas fases, respectivamente (JCPDS 5 – 667 para cuprita e JCPDS 41 – 1445 para dióxido de estanho).

Utilizando a equação de Scherrer 2.2, obtivemos o valor aproximado do tamanho médio para um conjunto de cristalitos orientados aleatoriamente nas amostras analisadas. Esse resultado serve como boa aproximação do tamanho médio dos nanocristais quando a dispersão nos raios for pequena. Entretanto, devido à contribuição dependente do volume para as intensidades dos picos de Bragg, esta equação tende a produzir valores maiores que o tamanho médio quando se analisa um conjunto de nanocristais polidispersos [77].

Antes de aplicar a equação de Scherrer, é necessário deconvoluir efeitos de alargamento instrumental na largura dos picos de difração medidos [77]. Se assumirmos perfis de forma gaussiana para a função alargamento instrumental e para os picos difratados, temos $B_{\theta} = \sqrt{\beta_{EXP}^2 - \beta_{INS}^2}$ onde β_{EXP} e β_{INS} representam os valores da largura a meia altura do pico de reflexão medido e do alargamento instrumental, respectivamente.

Devido a pequena quantidade de nanocristais presentes na amostra, os experimentos foram conduzidos em configuração de baixa resolução, favorecendo a intensidade em vez de uma resolução mais precisa, e portanto às custas do aumento de β_{INS} . O alargamento instrumental determinado a partir da configuração instrumental utilizada está na faixa entre 0.10° a 0.15°.

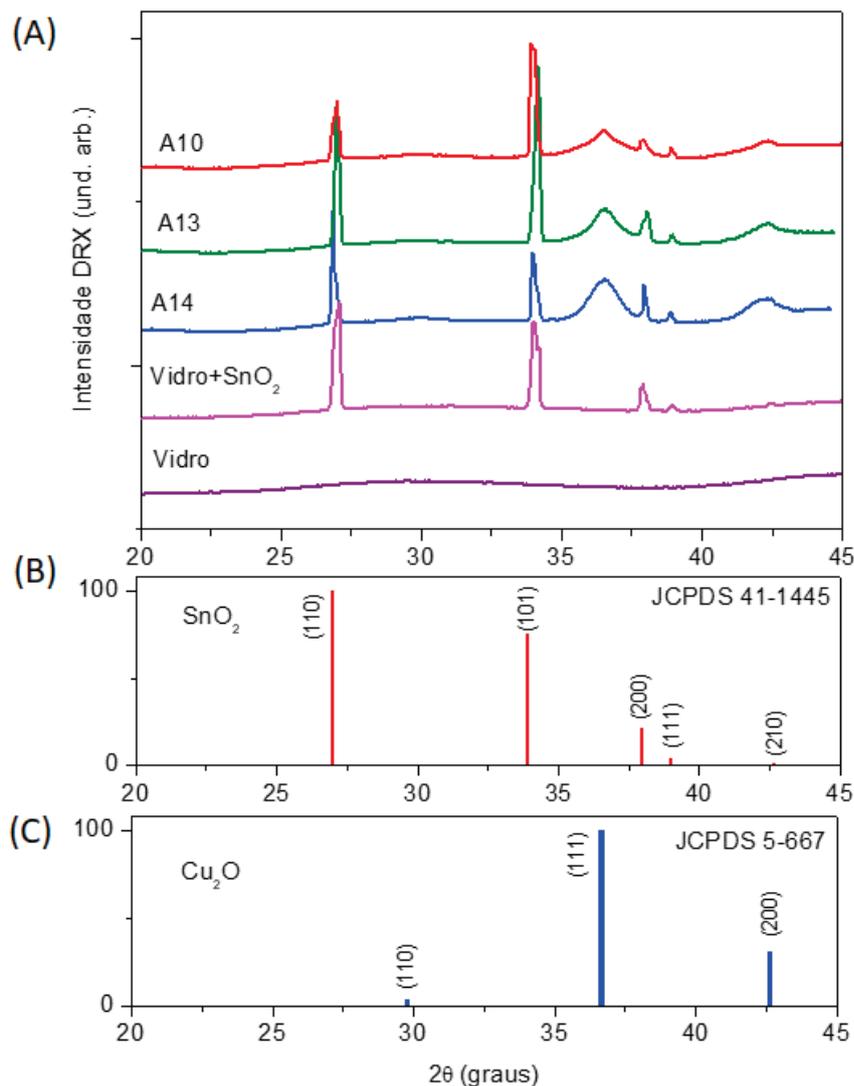


Figura 4.2: (A) Curvas de difração de raios X das amostras indicadas. Adicionalmente, apresentamos as curvas de difração dos vidros não dopados com átomos de Cu, preparados com e sem adição de SnO. (B) e (C) apresentam as posições e intensidades relativas dos picos de difração de pós cristalinos de cuprita e dióxido de estanho relatadas na literatura (fichas cristalográficas JCPDS número 41-1445 e 5-0667 para o Cu₂O e SnO₂, respectivamente).

A Tabela 4.1 apresenta os valores dos tamanhos médios dos nanocristais de cuprita e dióxido de estanho calculados a partir da equação de Scherrer. Os resultados demonstram que o tamanho médio das nanopartículas de óxido cuproso em cada amostra está dentro da faixa de tamanho nanométrico, porém os cristais de SnO₂ são uma ordem de grandeza maior. O tamanho médio dos cristalitos de óxido cuproso variam de 3.4 a 8.3 *nm*, enquanto para os cristais de SnO₂ esse valor varia de 43 a 67 *nm*. O raio médio dos nanocristais da amostra 2, igual a 1.7 *nm*, está em excelente concordância com o valor obtido em nossa análise TEM, relatada a seguir.

Amostra	Cu ₂ O	SnO ₂	n_{Cu_2O}/n_{SnO_2}
	$\langle D_{DRX} \rangle$ (nm)	$\langle D_{DRX} \rangle$ (nm)	
2	3.4 ± 0.1	43 ± 6	2038
A10	6.2 ± 0.2	46 ± 10	336
A13	8.3 ± 0.2	46 ± 13	97
A14	7.1 ± 0.2	67 ± 8	710

Tabela 4.1: Diâmetros médios e relações entre o número de nanocristais de Cu₂O e SnO₂ para as amostras indicadas. Os valores de $\langle D_{DRX} \rangle$ foram determinados a partir da equação de Scherrer e as razões n_{Cu_2O}/n_{SnO_2} a partir do procedimento de refinamento Rietveld.

A análise utilizando o método de Rietveld permitiu refinar os parâmetros de rede e as frações em peso de Cu₂O/SnO₂. Para o tamanho médio do cristalito, utilizamos os valores obtidos pela equação de Scherrer. O programa TOPAS foi aplicado no procedimento de refinamento [78].

A Figura 4.3 exibe as curvas experimentais de difração de raios X juntamente com as curvas correspondentes ao melhor ajuste, determinadas a partir do refinamento. Também são mostradas as curvas residuais em azul, que representam a diferença entre as curvas experimentais e refinadas. As posições dos picos de Bragg dos cristais de óxido cuproso (em magenta) [79, 80] e SnO₂ (em laranja) [81, 82], conforme relatado em publicações anteriores, estão indicados por barras verticais. Os parâmetros estruturais determinados a partir da análise Rietveld são fornecidos na Tabela 4.2.

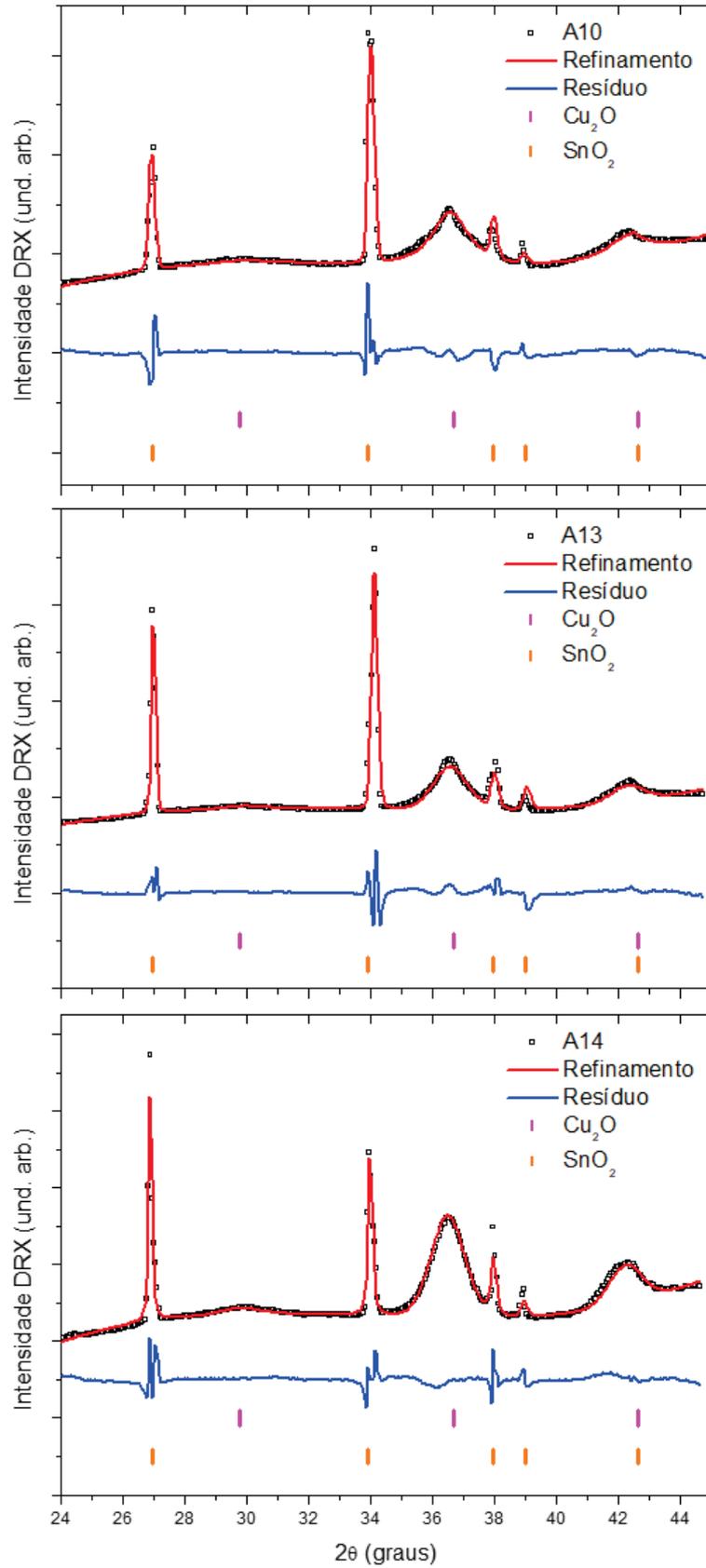


Figura 4.3: Difratoograma das amostras indicadas. Novamente o método Rietveld, com software TOPAS, foi aplicado no procedimento de refinamento.

Os parâmetros de rede dos cristais de Cu_2O e SnO_2 estão em boa concordância com os valores conhecidos na literatura [79] e [82], respectivamente. Quanto às frações em peso $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SnO}_2$ podemos ver que, com exceção da amostra A13, a fração de Cu_2O excede a de SnO_2 em pelo menos um fator dois. Valores aproximados para a razão do número de cristalitos entre as duas fases podem ser obtidos a partir da relação:

$$\frac{n_{\text{Cu}_2\text{O}}}{n_{\text{SnO}_2}} = \frac{W_{\text{Cu}_2\text{O}}/\rho_{\text{Cu}_2\text{O}}}{W_{\text{SnO}_2}/\rho_{\text{SnO}_2}} \left(\frac{\langle R \rangle_{\text{XRD}}^{\text{SnO}_2}}{\langle R \rangle_{\text{XRD}}^{\text{Cu}_2\text{O}}} \right)^3, \quad (4.1)$$

onde ρ_{fase} e W_{fase} são as massas específicas e frações de peso para cada fase, respectivamente. Vale ressaltar que esta equação fornece valores precisos apenas quando os nanocristais possuem tamanhos uniformes, sistema monodisperso em tamanho. No entanto, apesar dos resultados de TEM indicarem uma ampla distribuição de tamanho no raio dos nanocristais de cuprita, usaremos esta equação como uma aproximação. Os resultados explícitos na última coluna da Tabela 4.1 mostram que o número de cristalitos de SnO_2 é entre cem e duas mil vezes menor que o número de cristalitos de Cu_2O .

Cu_2O (Cúbica)					
Amostra	2	A10	A13	A14	Tabelado
a (Å)	4.230 ± 0.009	4.294 ± 0.009	4.273 ± 0.009	4.258 ± 0.009	4.2696 [79]
SnO_2 (Tetragonal)					
a (Å)	4.723 ± 0.008	4.774 ± 0.008	4.750 ± 0.009	4.729 ± 0.009	4.7382 [82]
c (Å)	3.179 ± 0.007	3.210 ± 0.005	3.185 ± 0.008	3.181 ± 0.006	3.1871 [82]
Razão em peso Cu_2O e SnO_2					
$\frac{W_{\text{Cu}_2\text{O}}}{W_{\text{SnO}_2}}$	0.87 ± 0.09	0.71 ± 0.01	0.49 ± 0.09	0.73 ± 0.09	-

Tabela 4.2: Parâmetros de rede (a e c) e frações de peso relativo ($W_{\text{Cu}_2\text{O}}/W_{\text{SnO}_2}$) de cristalitos de Cu_2O e SnO_2 incorporados no vidro. Os valores indicados foram determinados a partir do refinamento das curvas de difração de raios X.

Para a amostra 3 (tratada a 420°C , por 9.5 horas em hidrogênio) também realizamos um estudo para determinar a intensidade difratada em função da espessura da camada de superfície da lâmina de vidro. Como é descrito na seção anterior, espera-se um aumento na profundidade de penetração dos raios X com o aumento do ângulo de incidência. Dessa forma, ângulos de incidência maiores permitem a obtenção de informações sobre a

estrutura cristalina em camadas mais profundas. A presença do hidrogênio pode resultar na redução do Cu_2O levando a formação de Cu. Dessa forma poderíamos esperar que, além da cuprita, nanocristais de cobre também se formassem nessa amostra.

A Figura 4.4 comprova este fato. Percebemos que para pequenos ângulos de incidência não surgem reflexões geradas pela cuprita, ou seja, não ocorreu nucleação de nanocristais na superfície. Para uma incidência em 1° o primeiro pico difratado, localizado em 26.8° , é produzido por cristais de SnO_2 . O segundo pico, posicionado em aproximadamente 43.4° , é na verdade uma reflexão gerada por nanopartículas de cobre. A primeira reflexão gerada por nanocristais de Cu_2O (em torno de 36.9°) só é observada para ângulos de incidência maiores. O pico em 43.1° pode ser composto por reflexões da cuprita e do cobre, visto que ambos possuem reflexões muito próximos nesta região.

A análise de XRD nos permitiu comprovar que de fato ocorreu nucleação de nanopartículas de cuprita no interior dos vidros, exceto na amostra 1 que foi tratada por um curto período e em baixa temperatura. Os estudos possibilitaram ainda a determinação do tamanho médio aproximado desses nanocristais.

Constatamos também que o número de nanocristais de óxido cuproso nucleados excede o número dos cristais de SnO_2 entre cem e duas mil vezes. Por fim, confirmamos que não ocorreu a nucleação de nanocristais de cuprita sobre a superfície do vidro quando este é tratado termicamente em hidrogênio. Isso ocorre como consequência do hidrogênio conseguir adentrar em uma certa camada do material promovendo a redução dos óxidos de cobre. Para camadas mais profundas prevalecem os nanocristais de cuprita.

Desta forma pode-se constatar o papel importante da atmosfera de preparação das amostras no tipo de nanocristais que se formam no vidro. Constata-se que na ausência do H_2 a formação da cuprita se dá preferencialmente, enquanto que em atmosferas ricas em H_2 também pode ocorrer a formação de nanocristais de cobre.

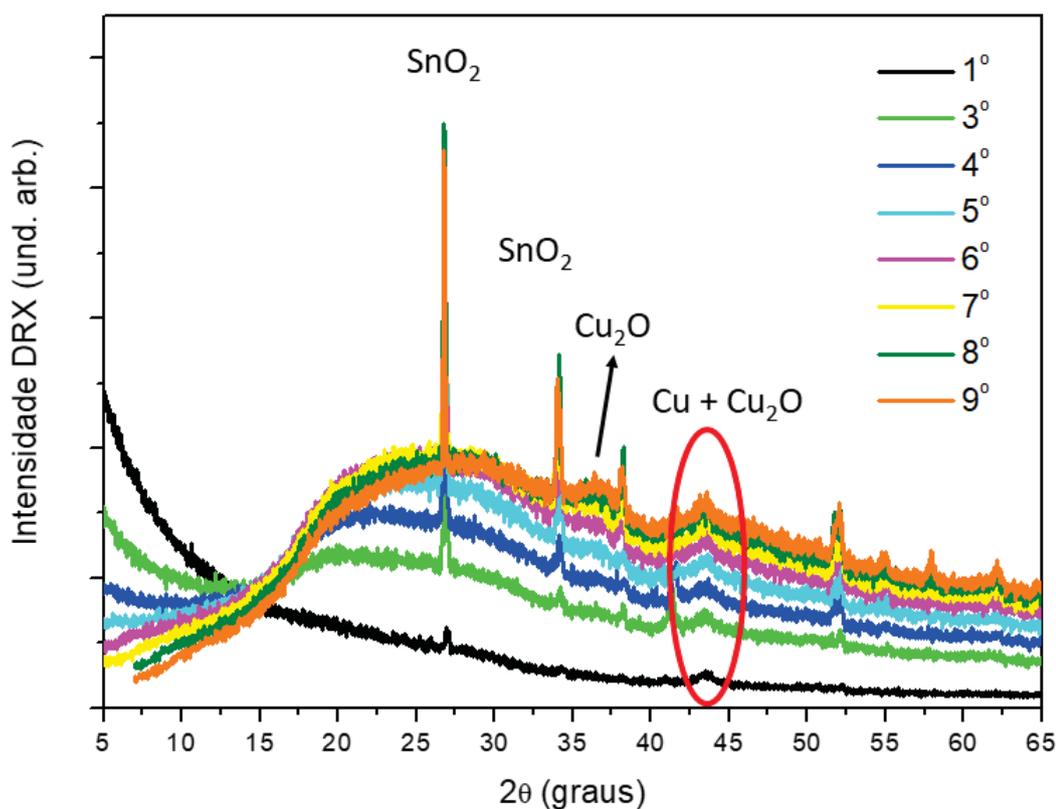


Figura 4.4: Medidas de XRD para radiação atingindo a amostras com diferentes ângulos de incidência.

4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens na Figura 4.5 foram obtidas das amostras 2 e 3. Os pontos escuros representam as nanopartículas dentro do vidro. Ainda para esta técnica, tínhamos como objetivo realizar imagens de alta resolução (HRTEM do acrônimo inglês *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) juntamente com medidas de difração de elétrons. Porém, as amostras eram carregadas eletricamente pelo feixe de elétrons, por consequência as imagens escureciam rapidamente sendo impossível realizar tais medidas. Nota-se que as NPs possuem, de maneira aproximada, formato esférico, com algumas partículas ligeiramente alongadas. Também é possível observar uma certa dispersão em tamanho para as partículas.

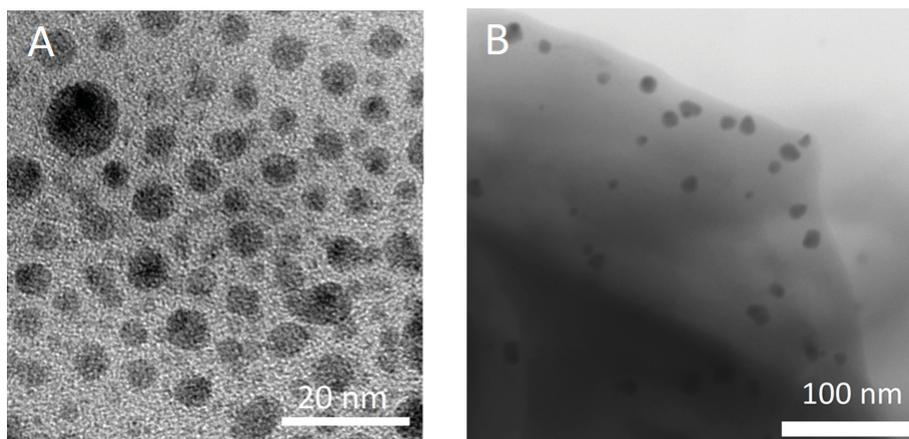


Figura 4.5: Imagens TEM das amostras 2 (A) e 3 (B).

Para determinar o número de nanopartículas em função do raio, medimos individualmente o raio de aproximadamente cem nanopartículas. Para cada uma delas determinamos o raio médio medindo a metade da largura total do perfil na direção vertical e horizontal da imagem da nanopartícula. A Figura 4.6 mostra o histograma do número de nanopartículas em função do raio, obtido da Figura 4.5(A). O raio médio e a largura a meia altura da distribuição de raios foram 17.2 \AA e 7.5 \AA , respectivamente.

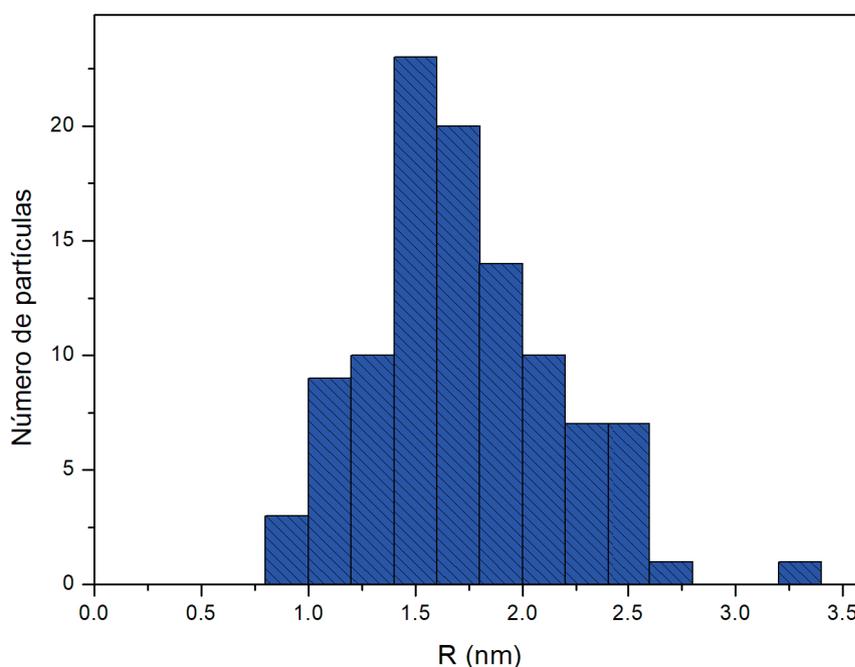


Figura 4.6: Histograma mostrando o número de partículas em função do raio.

A amostra 2 passou novamente pelos mesmos processos de preparação mencionados

anteriormente, porém agora foi dispersa em água deionizada, afim de contornar o carregamento elétrico dos nanocristais. Para determinar a composição das fases cristalinas das nanopartículas, utilizou-se a técnica de difração de elétrons. Um padrão SAED (do acrônimo inglês - *Selected Area Electron Diffraction*) das nanopartículas no vidro é mostrado na Figura 4.7. A imagem mostra a presença de pontos de difração dispostos ao longo dos círculos correspondentes à intersecção dos cones de difração de Bragg com o plano detector.

Sobre a figura exibimos a intensidade difratada versus $1/d$, em que $d = \lambda/(2 \sin \theta)$ corresponde às distâncias associadas aos planos atômicos dos nanocristais. As linhas verticais na inserção representam a intensidade e as posições $1/d$ correspondentes às fases cristalinas da cuprita (JCPDS número 5-667). Como apresentado, as posições dos picos de Bragg concordam muito bem com aquelas esperadas para a fase do Cu_2O .

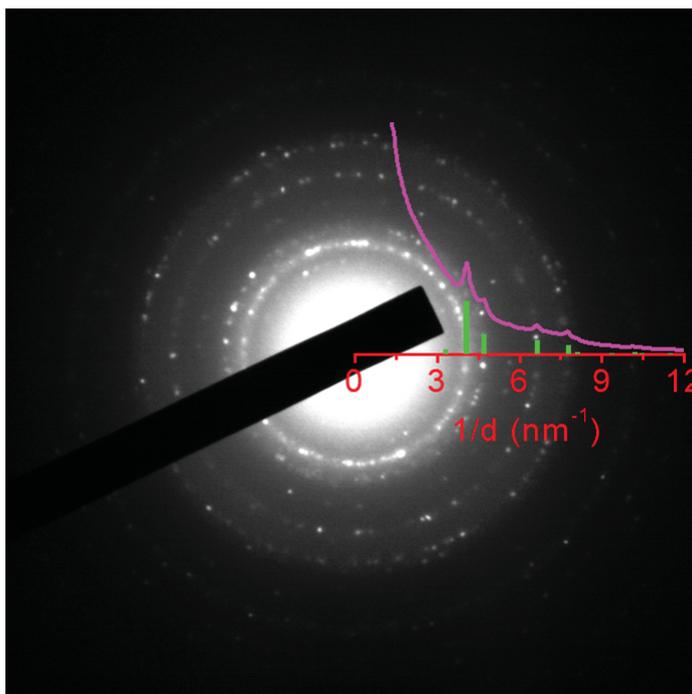


Figura 4.7: Padrão de difração de elétrons de área selecionada em regiões do vidro contendo nanocristais de Cu_2O . Inserção: perfil da intensidade difratada (intensidade *versus* $1/d$). As barras verticais representam as posições ($1/d$) e intensidades relativas dos picos de difração associados a fase Cu_2O (ficha cristalográfica 5-667) [79].

Estes resultados confirmam que as nanopartículas observadas por TEM são nanocristais de cuprita com a mesma estrutura cristalina do material massivo (grandes dimensões). Então de fato, as reflexões presentes nos difratogramas, Figura 4.1, foram produzidas por

nanocristais de cuprita. Além disso, as imagens TEM nos revelam que os nanocristais de óxido cuproso possuem forma esférica, essa informação é de extrema importância para a análise das curvas de SAXS.

4.3 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)

Para realizar a modelagem das curvas de SAXS levamos em conta as seguintes considerações: (i) as nanopartículas possuem simetria esférica, comprovado por imagens TEM (Figura 4.5), (ii) densidade eletrônica ρ_p constante, (iii) a matriz também é homogênea e possui densidade média constante ρ_m , mas com pequenas flutuações de densidade como as observadas em líquidos. (iv) O sistema é diluído, distâncias entre nanocristais muito grande, consequência da baixa concentração de material dopante. A Figura 4.8 mostra o melhor ajuste teórico às curvas de SAXS das amostras 1, 2 e 3.

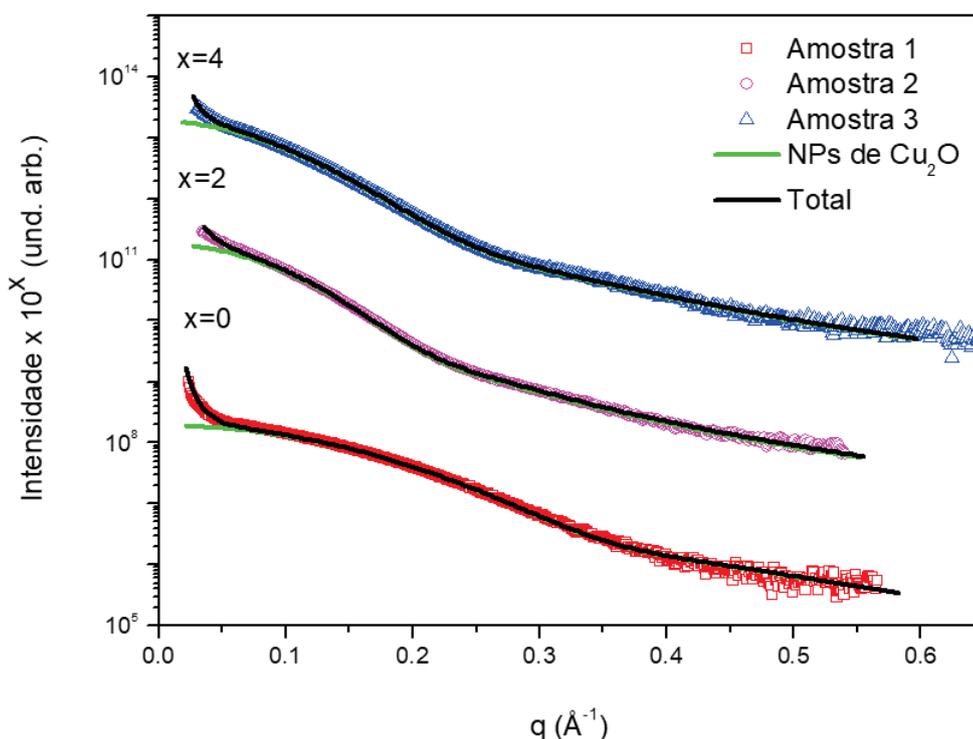


Figura 4.8: Curvas de SAXS experimentais (símbolos), intensidade total espalhada pela amostra (preto) e ajuste teórico do espalhamento gerado por NPs de cuprita (verde).

A distribuição de raios para as nanopartículas de Cu₂O incorporadas no vidro foi determinada a partir da análise de cada uma das curvas de intensidade de SAXS. A análise mostrou que a função que melhor descreve a distribuição em tamanho das nanopartículas

é uma função gaussiana:

$$N(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(R - \langle R \rangle)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (4.2)$$

onde σ e $\langle R \rangle$ estão relacionados por $\sigma = c\langle R \rangle$, onde c é uma constante e σ é a dispersão da gaussiana. A distribuição em tamanhos $N(R)$ de cada amostra da Tabela 3.1 está apresentada na Figura 4.9.

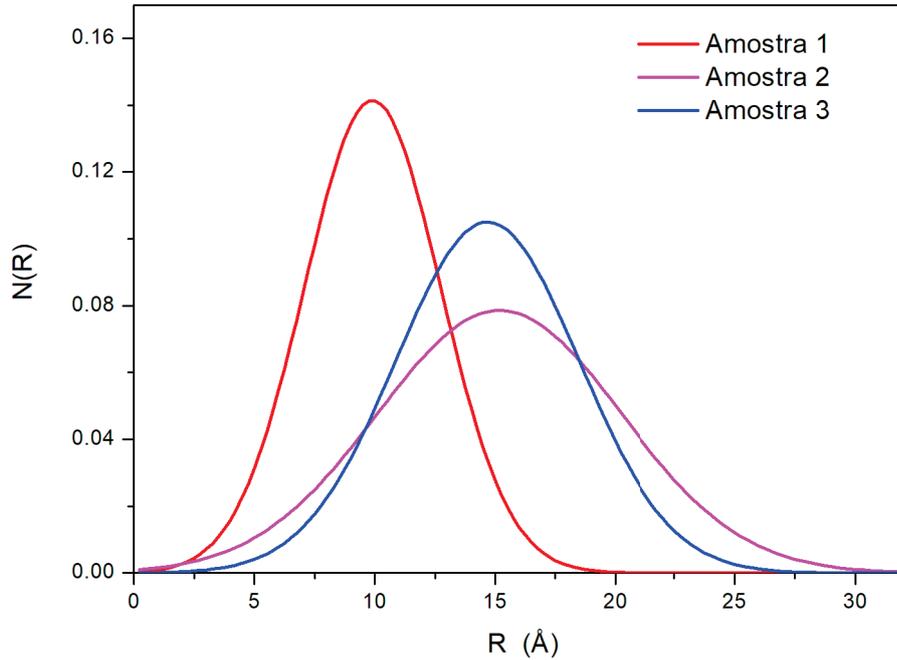


Figura 4.9: Distribuição em tamanhos como função do raio das NP's.

Assumimos que a intensidade total de SAXS é a soma das intensidades produzidas pelos nanocristais de cuprita e dióxido de estanho mais o espalhamento associado a flutuações na densidade eletrônica do vidro. A intensidade associada à flutuações da densidade eletrônica do vidro é aproximadamente independente de q e foi determinada para cada curva assumindo que para altos valores de q a intensidade de SAXS devido as nanopartículas poderia ser descrita pela lei de Porod. Esta contribuição foi subtraída da intensidade SAXS medida para cada amostra. As Figuras 4.8 e 4.10 mostram as curvas de intensidade relacionadas ao espalhamento de raios X produzido pelos nanocristais de Cu_2O e SnO_2 .

Para q 's muito pequenos ($q < 0.04 \text{ \AA}^{-1}$) se observa um aumento abrupto na intensidade de espalhamento para valores decrescentes de q . Esse comportamento é atribuído à presença de grandes partículas de SnO_2 . Por serem partículas de tamanho muito maior,

o espalhamento gerado por elas se dá principalmente em valores de q 's muito pequenos, os quais não são acessíveis experimentalmente. Portanto, não realizamos uma análise detalhada da distribuição em tamanho dessas partículas.

Considerando então que no range em que a intensidade de SAXS foi medida podemos somente observar o comportamento predito pela lei de Porod para o espalhamento devido às nanopartículas de SnO₂, adicionou-se o termo $I_0 \frac{k_p}{q^4}$ à equação que descreva a intensidade total, dada por:

$$I(q) = I_e(\rho - \rho_0)^2 \left[\frac{4\pi}{3} \right]^2 \int \left[3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 R^6 N(R) dR + I_0 \frac{k_p}{q^4}. \quad (4.3)$$

Para valores de $q > 0.04 \text{ \AA}^{-1}$, a intensidade espalhada é gerada majoritariamente por nanocristais de Cu₂O cuja intensidade é dada pelo primeiro termo da Equação 4.3.

Os parâmetros estruturais do sistema, como densidade numérica n , raio médio $\langle R \rangle$ e dispersão relativa em raio $\sigma_R/\langle R \rangle$ podem ser obtidos através da Equação 4.2, utilizando as equações 2.19, 2.20 e 2.21. Seus valores são apresentados na Tabela 4.3.

Amostra	n (und. arb.)	$\langle R \rangle$ (Å)	$\sigma_R/\langle R \rangle$
1	1.00 ± 0.01	9.9 ± 0.1	0.285 ± 0.001
2	0.56 ± 0.01	15.2 ± 0.1	0.334 ± 0.001
3	0.69 ± 0.01	14.7 ± 0.1	0.259 ± 0.001

Tabela 4.3: Densidade numérica n , raio médio $\langle R \rangle$, e dispersão relativa em raio $\sigma_R/\langle R \rangle$ dos nanocristais de Cu₂O determinados a partir da análise das curvas de SAXS.

Podemos notar que os parâmetros estruturais característicos de cada amostras possuem forte dependência com as condições de tratamento térmico aplicadas sobre elas. Medidas de SAXS também foram realizadas no segundo conjunto de amostras, listadas na Tabela 3.2. Para a análise das curvas levamos em conta as considerações (i), (ii), (iii), (iv) descritas no início desta sessão.

A Figura 4.10 apresenta as intensidades de SAXS obtidas do segundo conjunto de amostras. Estas novas curvas apresentam comportamento análogo, em regiões de q muito pequeno, às curvas das amostras analisadas anteriormente. A abrupta subida da intensidade espalhada nesta região também está relacionada com espalhamento gerado por população de grandes partículas de dióxido de estanho.

O ajuste das curvas experimentais revelou que algumas amostras possuíam dispersões bimodais, ou seja, são constituídas por duas populações de cuprita de diferentes tamanhos médios. As amostras que apresentaram essa característica foram A02, A05, A06 e A09, o restante dos vidros são monomodais.

A Equação 2.18 possui forte dependência com o volume das partículas espalhadoras. A intensidade cresce com o volume da partícula ao quadrado, ou seja, partículas grandes contribuem muito mais que partículas menores. A distribuição em volumes está apresentada na Figura 4.11(B). Ela foi determinada através do produto do volume de cada partícula pela função $N(R)$. Nesta figura indicamos o raio correspondente ao valor máximo da função $V(R)$, R_{max} , para cada amostra.

Os fenômenos ópticos, como emissão e absorção de luz, também são influenciados pelo volume dos nanocristais. Portanto, pode-se esperar que para conjuntos polidispersos de nanocristais esféricos essas propriedades sejam afetadas principalmente pelos nanocristais com raios maiores, os quais contribuem muito mais para o volume total da fase cristalina, ou seja, os nanocristais com raios próximos a R_{max} . Por esta razão, em nossas análises posteriores, onde as propriedades ópticas estão correlacionadas com o tamanho dos nanocristais, compararemos tais propriedades com R_{max} em vez do raio médio dos nanocristais $\langle R \rangle$.

Para que pudéssemos obter resultados mais precisos para a correlação entre as propriedades ópticas e o tamanho dos nanocristais, descreveremos a partir daqui apenas a análise das amostras que apresentaram distribuição em tamanho monomodal. As distribuições em tamanho e volume dos sistemas monomodais estão apresentadas na Figura 4.11. As curvas $N(R)$ apresentam um deslocamento da posição do máximo para valores maiores de R em temperaturas de tratamento mais elevadas, sugerindo dependência do raio médio com a temperatura de tratamento.

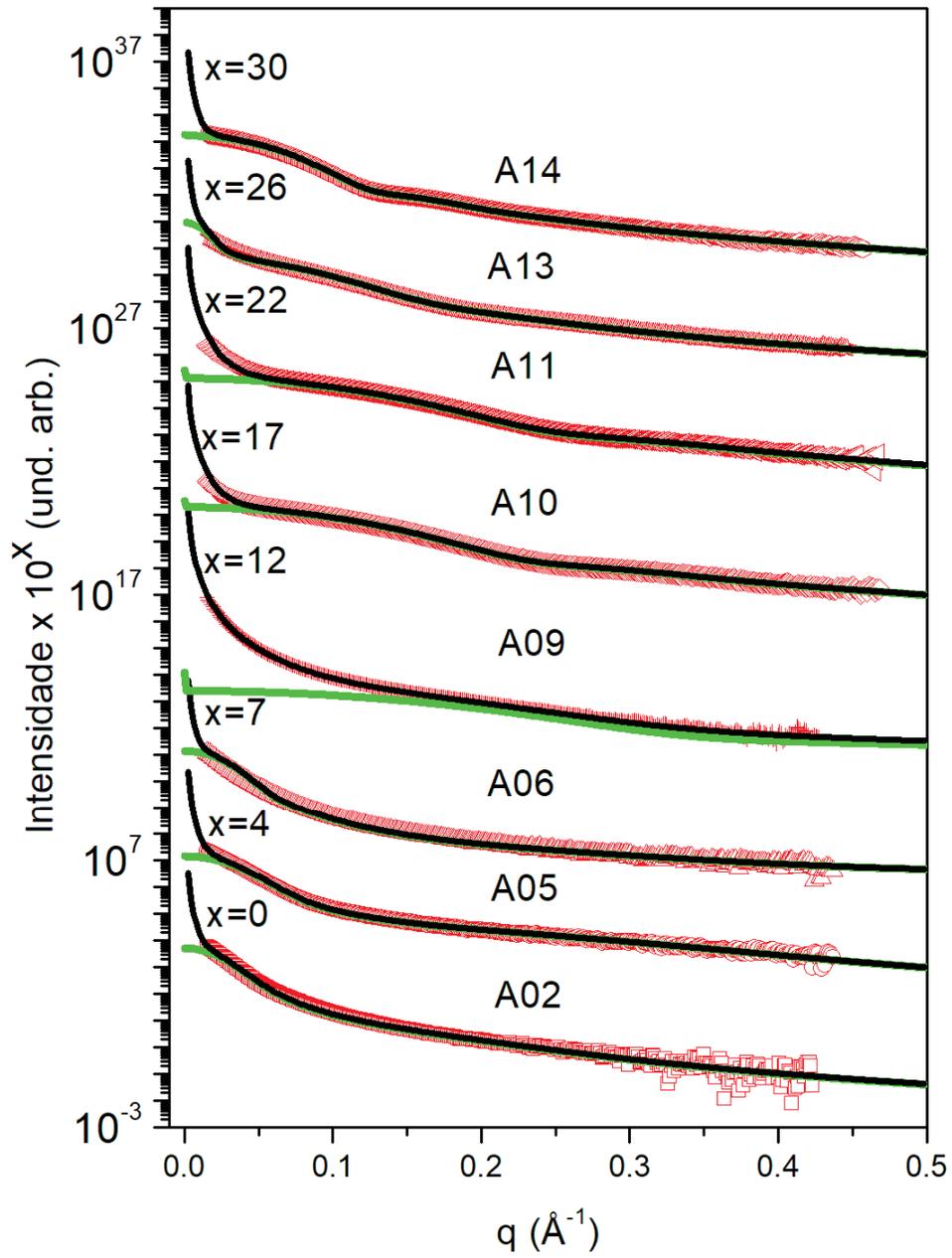


Figura 4.10: Intensidade experimental (símbolos), intensidade calculada usando a Equação 4.3(preto) e espalhamento gerado exclusivamente pelos nanocristais de Cu₂O (verde).

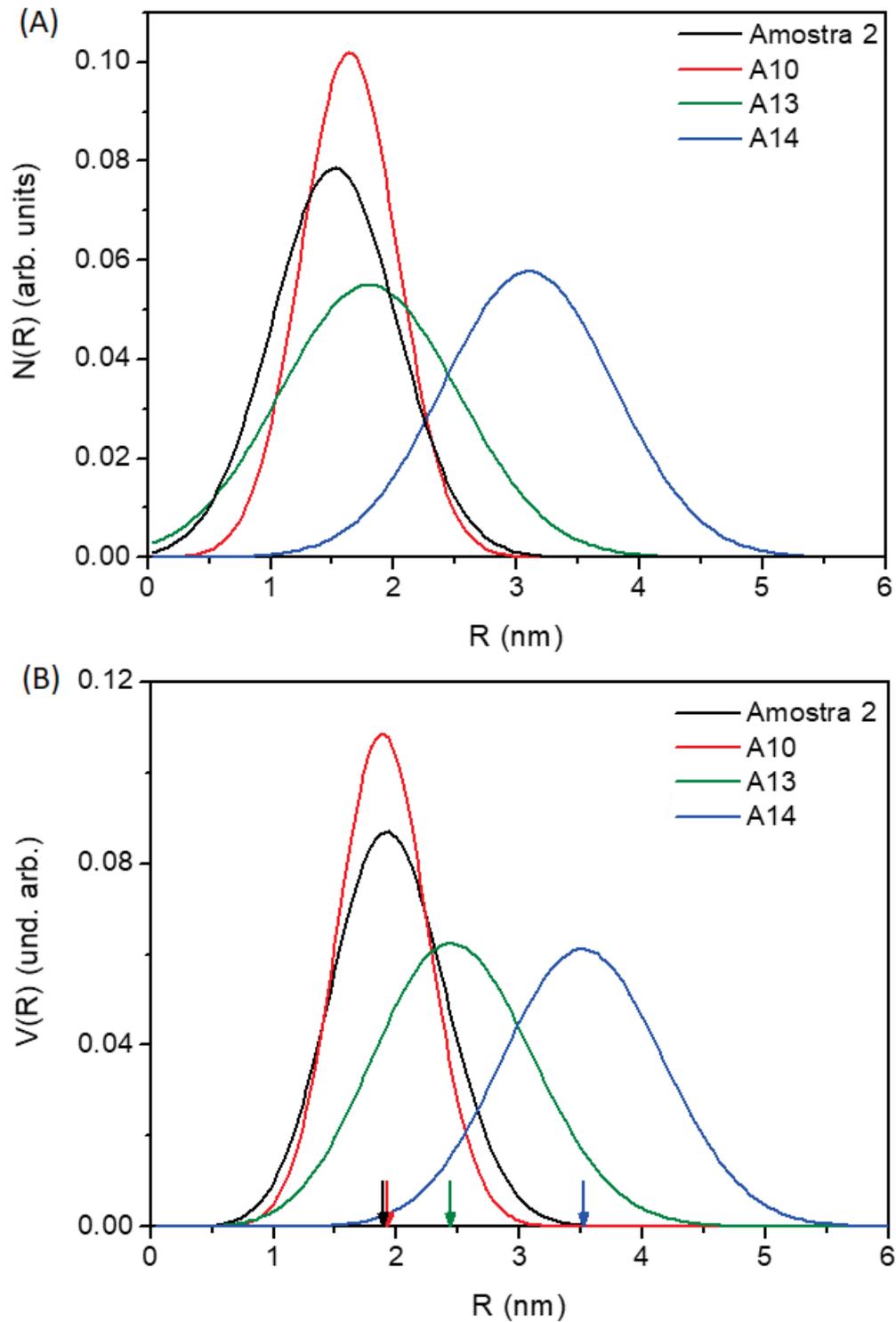


Figura 4.11: (A) Distribuição de raios para nanocristais esféricos de Cu_2O embebidos no vidro sódio-borato. (B) Função distribuição de volume $V(R)$. As setas em (B) indicam os valores dos raios R_{max} , onde as curvas $V(R)$ atingem seus valores máximos.

Os parâmetros estruturais obtidos experimentalmente para esse conjunto de amostras

estão dados na Tabela 4.4. Os valores revelam que atingimos uma certa variação nos tamanhos dos nanocristais. A dispersão relativa em raio $\sigma_R/\langle R \rangle$ apresentou variação significativa apenas para a amostra A13, visto que essa possui um valor quase duas vezes maior em comparação com as demais.

Amostra	n (und. arb.)	$\langle R \rangle$ (Å)	$\sigma_R/\langle R \rangle$
A10	0.68 ± 0.01	1.64 ± 0.01	0.239 ± 0.001
A13	1.00 ± 0.01	1.80 ± 0.01	0.403 ± 0.001
A14	0.14 ± 0.01	3.11 ± 0.01	0.223 ± 0.001

Tabela 4.4: Parâmetros estruturais do segundo conjunto de amostras. Valores encontrados a partir da função $N(R)$.

A análise das curvas de SAXS nos permitiu determinar os principais parâmetros estruturais das nanopartículas de cuprita em de cada vidro, constatando que ocorreu variação nos tamanhos dos nanocristais. Além disso, a determinação do tamanho médio das NPs comprovou dependência deste parâmetro com as condições de tratamento térmico aplicadas sobre os vidros.

4.4 Espectroscopia UV-Vis

Todas as amostras foram submetidas a esta técnica, porém não foi possível obter o espectro de absorção de algumas delas. Isso se deveu a alta absorção de luz observada em algumas amostras.

A Figura 4.12 (A) mostra o coeficiente de absorção em função da energia do fóton incidente sobre as amostras vítreas contendo nanocristais de Cu_2O . As medidas foram realizadas na faixa de energia entre 1.2 - 3.8 eV. Devido à elevada absorção observada para as amostras 2 e A10 em energias mais elevadas, os dados de absorbância para estas amostras foram medidos num intervalo mais curto abaixo de 2.6 eV.

Também medimos a absorbância dos vidros que não continham Cu, correspondendo ao vidro puro ($72\text{B}_2\text{O}_3 : 28\text{Na}_2\text{O}$) e ao mesmo vidro com pequena quantia de nanocristais de SnO_2 . Essas medidas não estão apresentadas no presente trabalho. Porém, nestes casos, não foi observado absorbância significativa na faixa de energia investigada. Com base neste comportamento, concluímos que a absorbância mostrada na Figura 4.12 (A)

pode estar associada principalmente à presença de nanocristais de Cu_2O .

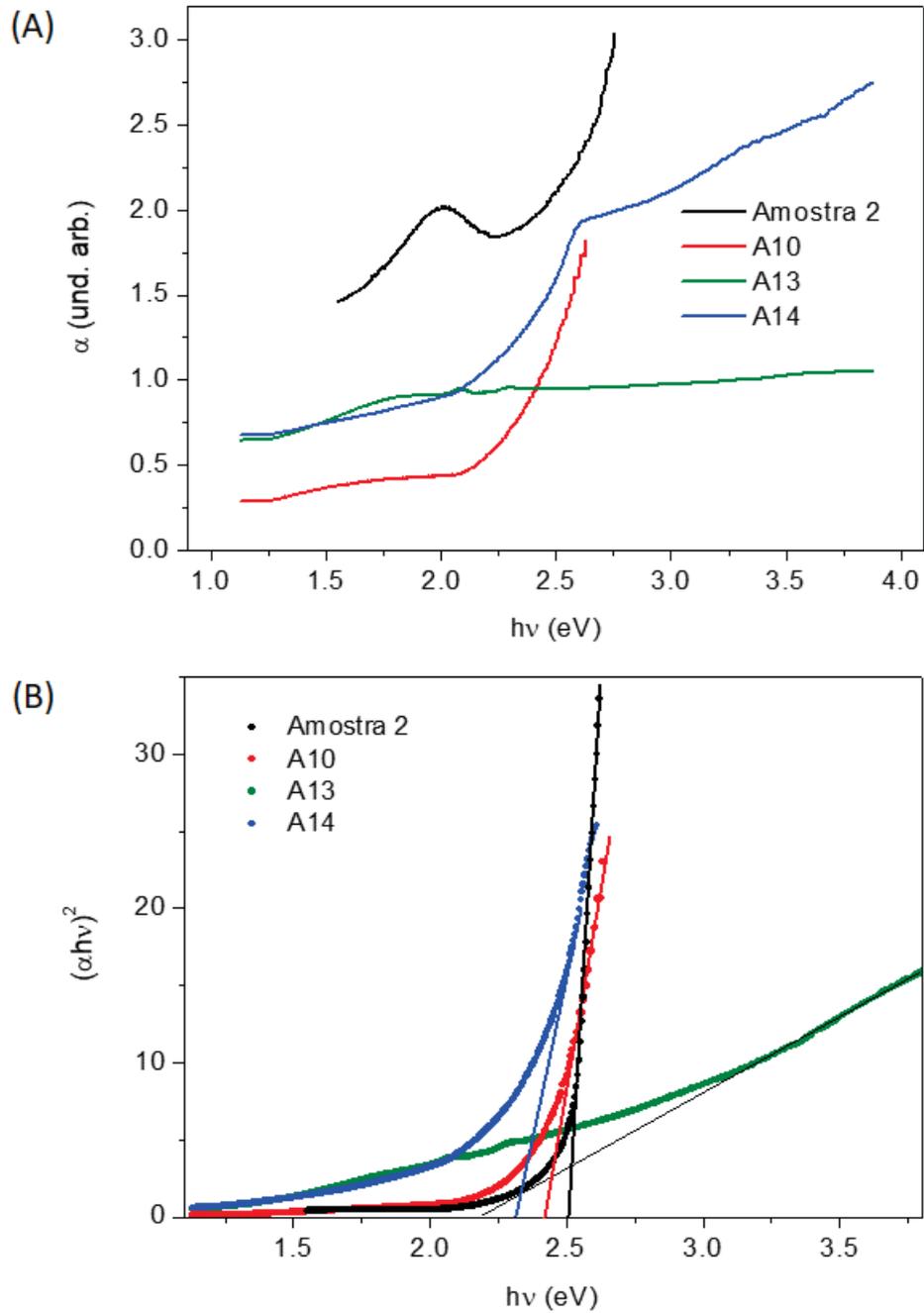


Figura 4.12: (A) O coeficiente de absorção α em função da energia do fóton $h\nu$ para amostras contendo nanocristais de Cu_2O com diferentes raios médios e dispersões de raio. (B) Curvas $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$ determinadas a partir das curvas de absorvância em. As linhas retas que melhor se ajustam à região linear destas curvas também são exibidas.

Figura 4.12 (B) exhibe as curvas $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$ obtidas dos espectros de absorvância mostradas na Figura 4.12 (A). De acordo com a Equação 2.32, E_{gn} pode ser determinado

extrapolando a região destas curvas onde se observa um comportamento linear [57, 83, 84]. E_{g_n} é a energia na qual a reta que melhor se ajusta à região linear do gráfico intercepta o eixo de energia em $(\alpha h\nu)^2 = 0$.

A Tabela 4.5 mostra os valores dos gaps ópticos determinados para os nanocristais de Cu_2O nas amostras investigadas, juntamente com os valores R_{max} , determinados a partir do máximo das funções $V(R)$.

Amostra	E_{g_n} (eV)	R_{max} (nm)
2	2.50 ± 0.02	1.89 ± 0.01
A10	2.42 ± 0.02	1.93 ± 0.01
A13	2.20 ± 0.02	2.44 ± 0.01
A14	2.32 ± 0.02	3.51 ± 0.01

Tabela 4.5: Energias de gap óptico de nanocristais de Cu_2O dispersos no vidro sódio-borato, determinadas a partir das curvas de absorvância mostradas em 4.12(A). Na última coluna é mostrado o raio R_{max} para o qual as funções $V(R)$, em 4.12(B), possui valor máximo.

A probabilidade de transição é proporcional ao volume da nanopartícula. Por esta razão, pode-se também esperar que, para um conjunto de nanocristais semicondutores esféricos com grande dispersão de raio, o valor do raio que mais contribui para a absorvância seja aquele para o qual a função $V(R)$ tem seu valor máximo.

A Figura 4.13 mostra o gráfico E_{g_n} versus R_{max} para os dados experimentais (círculos abertos) juntamente com a função $E_{g_n}(R)$ calculada usando a Equação 2.33 (linha contínua). A linha tracejada indica o valor da energia de gap óptico do Cu_2O massivo. Para o cálculo da função $E_{g_n}(R)$ utilizamos os valores $m_e^* = 0.99m_e$, $m_h^* = 0.58m_e$ (onde m_e é a massa do elétron) e $\varepsilon_r = 7.5$ obtidos de [85], e $E_{Ry}^* = 98 \text{ meV}$ [86]. Como pode ser visto, foi alcançado um bom acordo entre as energias de gap experimentais e teórica calculadas.

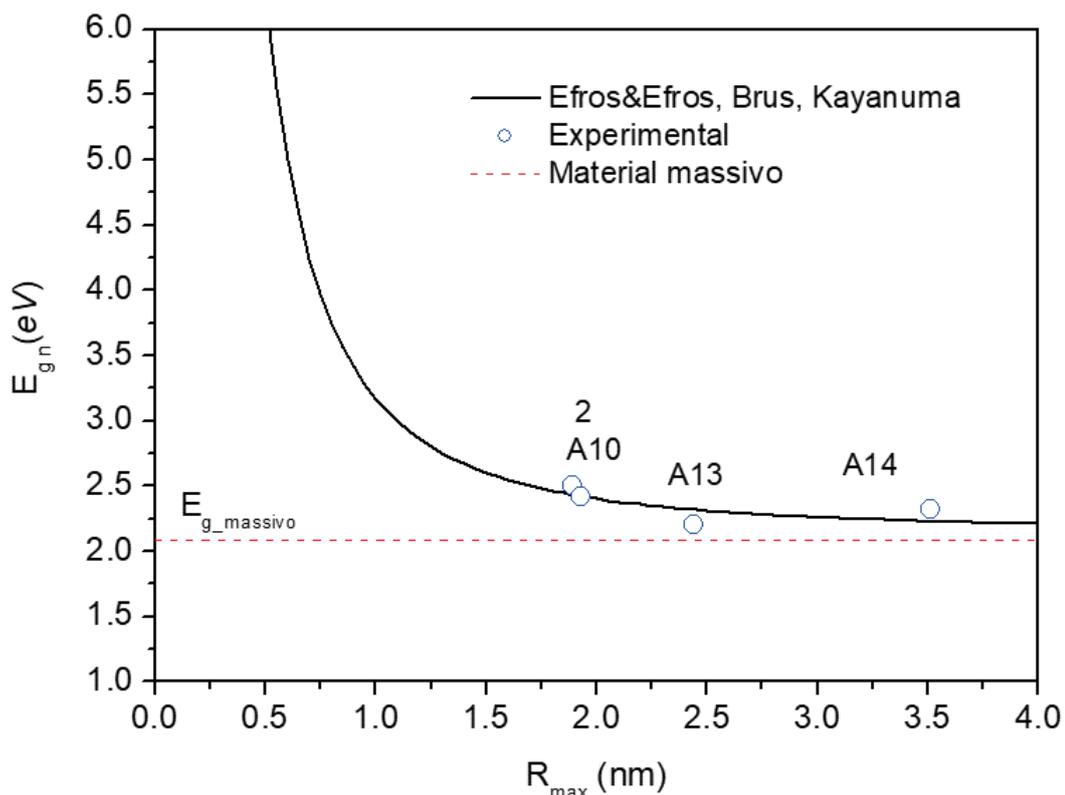


Figura 4.13: Modelo teórico de Efros & Efros-Brus-Kayanuma (Linha contínua); Gap óptico do Cu_2O massivo (linha vermelha tracejada); gap dos nanocristais de óxido cuproso, determinada a partir da absorvância UV-Vis em função do R_{max} obtido dos dados SAXS (círculos abertos).

4.5 Fotoluminescência (PL)

A Figura 4.14(A) mostra os espectros de PL das amostras 2, A10, A13 e A14, as quais contêm pequenos nanocristais de Cu_2O e cristaltos de SnO_2 maiores. Também estão apresentados as intensidades de PL do vidro puro e vidro apenas com cristaltos de SnO_2 .

O vidro puro e o vidro contendo apenas cristaltos de dióxido de estanho exibem sinais de PL relativamente fracos que se estendem por uma ampla faixa de energia entre 1.3 a 2.2 eV. Os espectros de PL são deslocados verticalmente na Figura 4.14(A) para maior clareza.

A intensidade de PL aumenta para as amostras contendo nanocristais de Cu_2O . A intensidade PL estende-se de 1.2 a 2.1 eV para a amostra 2, e de 1.2 a 1.8 eV para as amostras A10, A13 e A14. A energia correspondente ao centro da distribuição espectral destas amostras muda para energias mais baixas em comparação com as amostras sem nanocristais de cuprita.

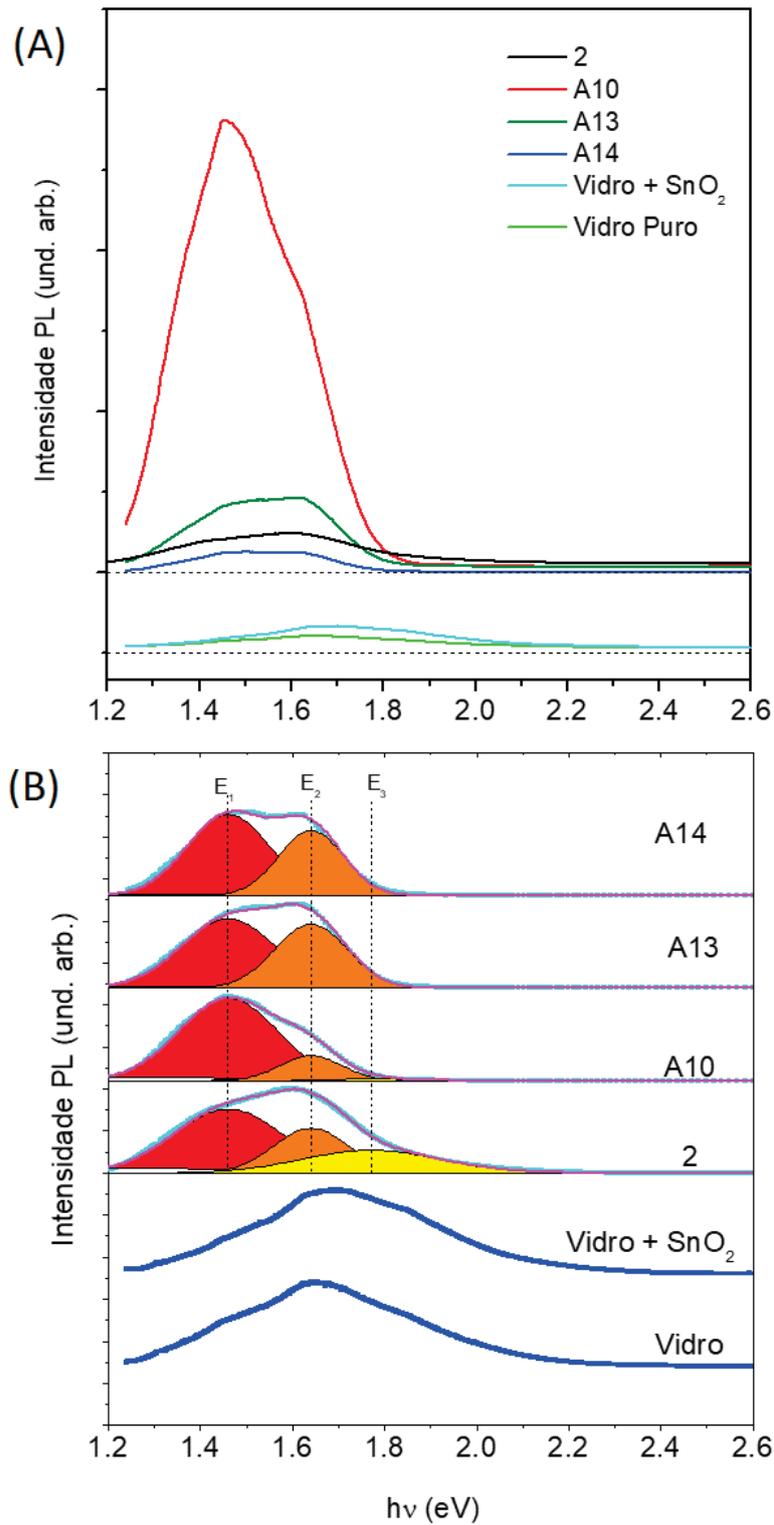


Figura 4.14: (A) Fotoluminescência das amostras (i) 2, A10, A13 e A14 contendo nanocristais de cuprita e cristalitos de SnO₂ imersos no vidro sódio-borato, (ii) mesmo vidro contendo cristalitos de SnO₂ e (iii) vidro puro. (B) Curvas de fotoluminescência normalizadas. As curvas gaussianas centradas em E_1 , E_2 e E_3 são as contribuições atribuídas às vacâncias de cobre (V_{Cu}), vacâncias de oxigênio com ionização simples (V_{O^+}) e vacâncias de oxigênio com dupla ionização ($V_{O^{2+}}$), respectivamente.

Todas as curvas na Figura 4.14 apresentam ombros, indicando contribuições de diferentes estados de energia para a intensidade total. Para realizar uma análise detalhada dessas contribuições, assumimos que a intensidade PL *versus* energia de cada componente pode ser descrita por uma curva gaussiana. A Figura 4.14(B) exibe as curvas gaussianas determinadas a partir de um procedimento de melhor ajuste, juntamente com a soma das curvas gaussianas. Nesta mesma figura, as curvas experimentais de PL *versus* energia de fótons e a curva teórica foram normalizadas para um mesmo valor em suas intensidades máximas para maior clareza.

Em nossa análise, os espectros de PL das amostras contendo nanocristais de cuprita foram ajustados usando três funções gaussianas centradas nas energias E_1 , E_2 e E_3 , indicadas pelas linhas tracejadas na Figura 4.14(B). Fica evidente que a contribuição da gaussiana centrada em E_3 é apreciável apenas no caso da amostra 2.

Estudos anteriores de caracterização óptica de Cu_2O massivas mostraram que o sinal de PL na mesma faixa de energias que a analisada neste trabalho poderia estar associado a defeitos de vacâncias de cobre e oxigênio [87–89]. A coexistência de vacâncias de Cu e O é plausível, pois o crescimento dos nanocristais de Cu_2O no vidro ocorre sob condições de desequilíbrio termodinâmico. As energias E_1 , E_2 e E_3 determinadas a partir de nossa análise foram iguais a 1.46, 1.61 e 1.77 eV, respectivamente. As energias de PL relatadas para vacâncias de Cu (V_{Cu}) e vacâncias de oxigênio com mono-ionização (V_{O^+}) e duplamente ionizado ($V_{O^{2+}}$) em Cu_2O massiva são 1.35, 1.53 e 1.72 eV, respectivamente [87–89].

A razão para o deslocamento para o azul das intensidades de PL medidas em nossas amostras, presumivelmente devido às vacâncias de cobre e oxigênio nos nanocristais de cuprita, não está clara. No entanto, um desvio para o azul na intensidade de PL em filmes finos de Cu_2O foi observado nos dados relatados por Soltanmohammadi *et al.* [90]. A causa da mudança para o azul nesse caso não foi discutida por eles.

Para os vidros A10, A13 e A14, com raios médios de 1.6, 1.8 e 3.1 nm, respectivamente, a Figura 4.14(A) mostra uma tendência de crescimento na intensidade de PL com a diminuição do raio médio. Considerando que se espera que a concentração de defeitos diminua com o aumento do tamanho dos nanocristais de cuprita, este comportamento apoia ainda mais a suposição de que a intensidade de PL observada em amostras de vidro contendo nanocristais de óxido cuproso está relacionada às vacâncias de Cu e O.

Por outro lado, a amostra 2 contendo Cu_2O com raio médio igual a 1.52 nm , apresenta intensidade de PL menor que a das amostras A10 e A13, contendo nanocristais de cuprita com raio médio maior. Esse desvio da tendência observada nas outras amostras está possivelmente relacionado ao fato da mesma ter sido submetida a um tempo de recozimento muito maior (9.5h) em comparação com as demais amostras investigadas (1h). Pode-se esperar que períodos de tratamento térmico mais longos proporcionem um maior tempo para as espécies de Cu e O se difundirem nos nanocristais, permitindo que essas espécies ocupem as vacâncias, reduzindo assim a sua quantidade na rede cristalina.

Capítulo 5

Conclusões

Neste estudo, conduzimos uma análise abrangente do vidro sódio-borato contendo pequenos nanocristais de Cu_2O imersos em seu interior. Nosso trabalho se concentrou na preparação e caracterização da morfologia, estrutura cristalina, absorção óptica e propriedades de fotoemissão do compósito vidro-nanopartículas de cuprita.

As amostras aqui analisadas foram obtidas fundindo uma mistura contendo $72\%B_2O_3$, $28\%Na_2CO_3$, $2\%CuO$ e $2\%SnO$ (mol%) e resfriando rapidamente o material. A formação e o crescimento dos nanocristais de cuprita ocorreram durante o tratamento térmico dos vidros dopados com Cu em diversas temperaturas dentro da faixa entre 420°C a 500°C . Este método resultou em vidros contendo nanocristais de Cu_2O com diferentes valores de raio médio e dispersão em raio.

Os estudos por microscopia eletrônica de transmissão revelaram que as nanopartículas de cuprita possuem forma esféricas, e que existe uma certa dispersão em tamanhos. A composição e estrutura dessas nanopartículas foram confirmadas através de difração de elétrons em área selecionada (SAED). Além disso, medidas de difração de raios X detectaram a presença de uma fase cristalina secundária, consistindo de um número limitado de cristalitos de SnO_2 , que estavam significativamente em menor quantidade, cerca de cem a duas mil vezes a menos, em comparação com os nanocristais de Cu_2O . Também foi descoberto que em amostras tratadas em hidrogênio, sobre a superfície houve nucleação de nanocristais de cobre, a nucleação da cuprita ocorre apenas em camadas mais internas do vidro.

A análise de espalhamento de raios X a baixo ângulo permitiu determinar a distribuição de raios dos cristalitos de Cu_2O . Os resultados mostraram que a distribuição é bem descrita

por funções gaussianas. O recozimento em diferentes temperaturas e períodos resultou em amostras vítreas contendo nanocristais de Cu_2O polidispersos com raio médio variando de 1.52 a 3.10 nm .

Medidas de absorvância permitiram a determinação da energia de gap óptico dos vidros. Posteriormente, analisamos a variação da energia de gap em função de R_{max} dos nanocristais de cuprita. Os resultados encontrados estão de acordo com modelo teórico Efros & Efros-Brus-Kayanuma [59–61]. A variação em tamanho atingida não foi suficiente para causar uma alteração mais significativa na energia de gap óptico dos vidros. A energia do gap das amostras variam de 2.20 a 2.50 eV .

Para alcançarmos valores de energia de gap mais elevados é necessário atingir tamanhos médios de nanocristais ainda menores, e para isso é conveniente sistematizar ainda mais o processo de tratamento térmico.

Os espectros de fotoluminescência estão abaixo da borda de absorção de suas respectivas amostras, então podemos atribuir as intensidades de PL a defeitos de vacâncias de cobre e oxigênio presentes na rede cristalina do óxido cuproso. A intensidade de PL diminui com o aumento do tamanho médio dos nanocristais, sugerindo uma diminuição da densidade de defeitos de vacância com o aumento do raio dos nanocristais.

De forma geral, nosso trabalho revelou uma forte dependência dos parâmetros estruturais dos nanocristais de Cu_2O com as condições de tratamento térmico aplicadas sobre os vidros. Comprovamos também que os espectros de absorção óptica destes dependem fortemente do tamanho médio e distribuição em tamanho dos nanocristais em cada amostra. Por fim, constatamos que as condições de recozimento também são relevantes nas intensidades de PL medidos. Essas descobertas destacam o potencial para uso deste material como meio óptico, permitindo controle preciso das propriedades ópticas através do ajuste de tamanho dos nanocristais de cuprita.

5.1 Trabalhos Futuros

Os estudos realizados nesta dissertação poderão ser aprofundados futuramente. Entre as sugestões para trabalhos futuros neste sistema estão:

- Variar a composição do vidro e as temperaturas de tratamento térmico, e analisar o efeito desses parâmetros no tamanho médio e na dispersão em tamanho dos

nanocristais de Cu_2O .

- Melhorar o processo de obtenção do vidro dopado com cobre visando a obtenção de amostras mais homogêneas em composição.
- Estudar o crescimento *in situ* das nanopartículas em diferentes temperaturas de tratamento térmico. Esse estudo, realizados em uma única amostra, poderá fornecer resultados mais confiáveis sobre os mecanismos envolvidos no processo de crescimento das nanopartículas. O conhecimento adquirido poderá auxiliar na preparação de amostras contendo nanopartículas de cuprita com tamanho médio e dispersão em tamanho preestabelecidos.
- Realizar medidas de fotoluminescência em função da temperatura para comprovar a origem da fotoluminescência nestas amostras.
- Explorar outros métodos de obtenção de nanocristais de cuprita em diferentes vidros e avaliar os efeitos no tamanho final dos nanocristais.

Bibliografia

1. Gonella, F. & Mazzoldi, P. Handbook of nanostructured materials and nanotechnology. *Sand Diego, CA: Academic* (2000).
2. Uchida, K. *et al.* Optical nonlinearities of a high concentration of small metal particles dispersed in glass: copper and silver particles. *JOSA B* **11**, 1236–1243 (1994).
3. Brus, L. Zero-dimensional” excitons” in semiconductor clusters. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **22**, 1909–1914 (1986).
4. SS-Rink, D. Miller, and DS Chelma. *Phys. Rev. B* **35**, 8113 (1987).
5. Brus, L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of chemical physics* **80**, 4403–4409 (1984).
6. Ekimov, A., Efros, A. & Onushchenko, A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Communications* **56**, 921–924 (1985).
7. Arai, T., Yoshida, T. & Ogawa, T. Photoacoustic and luminescence spectra of CdS fine particles. *Japanese journal of applied physics* **26**, 396 (1987).
8. Kayanuma, Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. *Physical Review B* **38**, 9797 (1988).
9. Klimov, V. I. *Nanocrystal quantum dots* (CRC press, 2017).
10. Santos, C. I., Ferreira, J. C., Cunha, L. R., Vaza, R. & Schiavona, M. A. Síntese e caracterização de pontos quânticos ambientalmente amigáveis, um meio simples de exemplificar e explorar aspectos da nanociência e nanotecnologia em cursos de graduação. *Química Nova* **43**, 813–822 (2020).

11. Colvin, V. L., Schlamp, M. C. & Alivisatos, A. P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature* **370**, 354–357 (1994).
12. O’regan, B. & Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *nature* **353**, 737–740 (1991).
13. Zhang, A. & Lieber, C. M. Nano-bioelectronics. *Chemical reviews* **116**, 215–257 (2016).
14. Wang, Z., Nayak, P. K., Caraveo-Frescas, J. A. & Alshareef, H. N. Recent developments in p-Type oxide semiconductor materials and devices. *Advanced Materials* **28**, 3831–3892 (2016).
15. Poizot, P., Hung, C.-J., Nikiforov, M. P., Bohannan, E. W. & Switzer, J. A. An electrochemical method for CuO thin film deposition from aqueous solution. *Electrochemical and Solid-State Letters* **6**, C21 (2002).
16. Minerals, F. *Fabre Minerals* Acessado Quinta-Feira, 09/05/2024. https://www.fabreminerals.com/search_show.php?SECTION=JC&CODE=TMA70AN8&LANG=ES.
17. Brandt, I. S. *et al.* Propriedades relacionadas às vacâncias de Cu em filmes eletrodepositados de Cu₂O e emissão de pares pósitron-elétron correlacionados de superfícies (2013).
18. Corporation, T. *Toshiba Boosts Transparent Cu₂O Tandem Solar Cell to A New High -Contributing to the development of no-plug charging EVs and transportation electrification-* Acessado Quinta-Feira, 09/05/2024. 27 September, 2022. <https://www.global.toshiba/ww/technology/corporate/rdc/rd/topics/22/2209-02.html>.
19. Kaviyarasan, K., Anandan, S., Mangalaraja, R. V., Sivasankar, T. & Ashokkumar, M. Sonochemical synthesis of Cu₂O nanocubes for enhanced chemiluminescence applications. *Ultrasonics Sonochemistry* **29**, 388–393 (2016).
20. Frazer, L., Chang, K. B., Schaller, R. D., Poepelmeier, K. R. & Ketterson, J. B. Vacancy relaxation in cuprous oxide (Cu_{2-x}O_{1-y}). *Journal of Luminescence* **183**, 281–290 (2017).

21. Halder, U. *et al.* Synthesis of copper oxide nanoparticles using capsular polymeric substances produced by *Bacillus altitudinis* and investigation of its efficacy to kill pathogenic *Pseudomonas aeruginosa*. *Chemical Engineering Journal Advances* **11**, 100294 (2022).
22. Tahir, M. *et al.* Cuprous oxide nanoparticles: Synthesis, characterization, and their application for enhancing the humidity-sensing properties of poly (dioctylfluorene). *Polymers* **14**, 1503 (2022).
23. Tariq, M., Koch, M. D., Andrews, J. W. & Knowles, K. E. Correlation between surface chemistry and optical properties in colloidal Cu₂O nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **124**, 4810–4819 (2020).
24. Kumar, N. *et al.* Structural and optical properties of sol–gel derived CuO and Cu₂O nanoparticles. *Materials Today: Proceedings* **41**, 237–241 (2021).
25. Gupta, D., Meher, S., Illyaskutty, N. & Alex, Z. C. Facile synthesis of Cu₂O and CuO nanoparticles and study of their structural, optical and electronic properties. *Journal of Alloys and Compounds* **743**, 737–745 (2018).
26. Yin, H., Zhao, Y., Li, J., Yang, Q. & Wu, W. Optical and electrical properties of Ag: Cu₂O nanocomposite films prepared by pulse laser deposition. *Materials Chemistry and Physics* **241**, 122399 (2020).
27. He, P., Shen, X. & Gao, H. Size-controlled preparation of Cu₂O octahedron nanocrystals and studies on their optical absorption. *Journal of Colloid and Interface Science* **284**, 510–515 (2005).
28. Lifshitz, I. M. & Slyozov, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of physics and chemistry of solids* **19**, 35–50 (1961).
29. Guinier, A., Fournet, G., Walker, C. B. & Yudowitch, K. L. *Small-angle Scattering of X-rays* (Wiley New York, 1955).
30. Kimber, S. A. *et al.* Similarities between structural distortions under pressure and chemical doping in superconducting BaFe₂As₂. *Nature materials* **8**, 471–475 (2009).
31. De Araujo, D. R. *et al.* Development and pharmacological evaluation of ropivacaine-2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin inclusion complex. *European journal of pharmaceutical sciences* **33**, 60–71 (2008).

32. Cullity, B. D. *Elements of X-ray diffraction*, Addison (Wesley Mass, 1978).
33. Guinier, A. *X-Ray Diffraction in Crystals Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. (W.H. Freeman, 1963).
34. Do Rio Grande do Sul, U. F. *Difração de Raios X* https://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s03.html.
35. Rodriguez-Iglesias, V. *et al.* Elongated gold nanoparticles obtained by ion implantation in silica: Characterization and T-matrix simulations. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 746–751 (2010).
36. Kellermann, G. & Craievich, A. F. Melting and freezing of spherical bismuth nanoparticles confined in a homogeneous sodium borate glass. *Physical Review B* **78**, 054106 (2008).
37. Lamas, D. G., de Oliveira Neto, M., Kellermann, G. & Craievich, A. F. em *Nanocharacterization Techniques* 111–182 (William Andrew Publishing, 2017).
38. Brosey, C. A. & Tainer, J. A. Evolving SAXS versatility: solution X-ray scattering for macromolecular architecture, functional landscapes, and integrative structural biology. *Current Opinion in Structural Biology* **58**, 197–213 (2019).
39. Glatter, O. & Kratky, O. *Small angle scattering of X-rays* 1982.
40. Thomson, J. GP THOMSON Conduction of Electricity through Gases (1928).
41. Feigin, L., Svergun, D. I. *et al.* *Structure analysis by small-angle X-ray and neutron scattering* (Springer, 1987).
42. Wrobel, G. *et al.* Transmission electron microscopy study of the cell–sensor interface. *Journal of The Royal Society Interface* **5**, 213–222 (2008).
43. Debart, A., Dupont, L., Poizot, P., Leriche, J. & Tarascon, J. A transmission electron microscopy study of the reactivity mechanism of tailor-made CuO particles toward lithium. *Journal of the Electrochemical Society* **148**, A1266 (2001).
44. Edington, J. W. Practical electron microscopy in materials science, 3. *Interpretation of Transmission Electron Micrographs* **37** (1975).
45. Carter, D. B. W. C. B. *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science* (springer publication, 2009).

46. Edington, J. W. Practical electron microscopy in materials science, 3. *Interpretation of Transmission Electron Micrographs* **37** (1975).
47. Doorn, P. F. *et al.* Metal wear particle characterization from metal on metal total hip replacements: transmission electron microscopy study of periprosthetic tissues and isolated particles. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and the Australian Society for Biomaterials* **42**, 103–111 (1998).
48. McKinney Jr, R. V., Steflik, D. E. & Koth, D. L. Evidence for a junctional epithelial attachment to ceramic dental implants: A transmission electron microscopic study. *Journal of periodontology* **56**, 579–591 (1985).
49. De Hosson, J. T. M. Advances in transmission electron microscopy: In situ straining and in situ compression experiments on metallic glasses. *Microscopy research and technique* **72**, 250–260 (2009).
50. Dohnalkova, A. C. *et al.* Imaging hydrated microbial extracellular polymers: comparative analysis by electron microscopy. *Applied and environmental microbiology* **77**, 1254–1262 (2011).
51. Carter, D. B. W. C. B. *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science* (springer publication, 2009).
52. Zhou, F., Zhu, H. & Li, C. A pretreatment method based on wavelet transform for quantitative analysis of UV–vis spectroscopy. *Optik* **182**, 786–792 (2019).
53. He, P., Shen, X. & Gao, H. Size-controlled preparation of Cu₂O octahedron nanocrystals and studies on their optical absorption. *Journal of Colloid and Interface Science* **284**, 510–515 (2005).
54. Carrasco-Hernández, A., Ruvalcaba-Ontiveros, R., Martinez-Guerra, E., Duarte-Moller, J. & Esparza-Ponce, H. Evolution of Structural and Optical Properties of Cuprous Oxide Particles for Visible Light Absorption. *Journal of Nanomaterials* **2022** (2022).
55. Lee, W.-J. & Wang, X.-J. Structural, optical, and electrical properties of copper oxide films grown by the silar method with post-annealing. *Coatings* **11**, 864 (2021).

56. Tahir, M. *et al.* Cuprous oxide nanoparticles: Synthesis, characterization, and their application for enhancing the humidity-sensing properties of poly (dioctylfluorene). *Polymers* **14**, 1503 (2022).
57. Yu, P. Y., Cardona, M., Yu, P. Y. & Cardona, M. Photoelectron spectroscopy. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, 427–468 (1996).
58. Lee, W.-J. & Wang, X.-J. Structural, optical, and electrical properties of copper oxide films grown by the silar method with post-annealing. *Coatings* **11**, 864 (2021).
59. Efros, A. L. & Rosen, M. The electronic structure of semiconductor nanocrystals. *Annual Review of Materials Science* **30**, 475–521 (2000).
60. Brus, L. E. On the development of bulk optical properties in small semiconductor crystallites. *Journal of Luminescence* **31**, 381–384 (1984).
61. Kayanuma, Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. *Physical Review B* **38**, 9797 (1988).
62. Tebyetekerwa, M. *et al.* Mechanisms and applications of steady-state photoluminescence spectroscopy in two-dimensional transition-metal dichalcogenides. *ACS nano* **14**, 14579–14604 (2020).
63. Jang, J., Sun, Y. & Ketterson, J. Indirect generation of quadrupole polaritons from dark excitons in Cu₂O. *Physical Review B* **77**, 075201 (2008).
64. Baccaro, A. L. & Gutz, I. G. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos principios básicos até sua conformação à nanoescala. *Quimica Nova* **41**, 326–339 (2018).
65. Reshchikov, M. A. Photoluminescence from Vacancy-Containing Defects in GaN. *physica status solidi (a)* **220**, 2200402 (2023).
66. Vanheusden, K., Seager, C., Warren, W. t., Tallant, D. & Voigt, J. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. *Applied physics letters* **68**, 403–405 (1996).
67. Gleiter, H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives. *Nanostructured materials* **6**, 3–14 (1995).
68. Kellermann, G. *Nanoagregados em matrizes vitreas* tese de dout. ([sn], 2003).
69. Kellermann, G. & Craievich, A. F. Isothermal aggregation of Ag atoms in sodium borate glass. *Physical Review B* **70**, 054106 (2004).

70. Kellermann, G. & Craievich, A. F. Structure and melting of Bi nanocrystals embedded in a B_2O_3 - Na_2O glass. *Physical Review B* **65**, 134204 (2002).
71. Scientific, B. *Blue Scientific* Acessado Terça-Feira, 30/04/2024. 2021. <https://blue-scientific.com/product/bruker-d8-discover/>.
72. Hammersley, A. FIT2D: a multi-purpose data reduction, analysis and visualization program. *Journal of Applied Crystallography* **49**, 646–652 (2016).
73. Oliveira, C., Vorup-Jensen, T., Andersen, C., Andersen, G. & Pedersen, J. Discovering new features of protein complexes structures by small-angle X-ray scattering. *Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Materials and Life Sciences*, 231–244 (2009).
74. Bruker. *Bruker* Acessado Terça-Feira, 30/04/2024. 2024. <https://www.bruker.com/pt/products-and-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/d8-advance-family.html>.
75. CME. *Centro de Microscopia Eletrônica* Acessado Terça-Feira, 30/04/2024. 2024. <https://cme.ufpr.br/equipamentos/>.
76. Anufriev, R. *Optical properties of InAs/InP nanowire heterostructures* tese de dout. (INSA de Lyon, 2013).
77. Feigin, L., Svergun, D. I. *et al. Structure analysis by small-angle X-ray and neutron scattering* (Springer, 1987).
78. Coelho, A. A. TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++. *Journal of Applied Crystallography* **51**, 210–218 (2018).
79. Restori, R. & Schwarzenbach, D. Charge density in cuprite, Cu_2O . *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **42**, 201–208 (1986).
80. Kalliomäki, M., Meisalo, V. & Laisaar, A. High pressure transformations in cuprous oxide. *physica status solidi (a)* **56**, K127–K131 (1979).
81. McCarthy, G. J. & Welton, J. M. X-ray diffraction data for SnO_2 . An illustration of the new powder data evaluation methods. *Powder Diffraction* **4**, 156–159 (1989).

82. Yamanaka, T., Kurashima, R. & Mimaki, J. X-ray diffraction study of bond character of rutile-type SiO₂, GeO₂ and SnO₂. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* **215**, 424–428 (2000).
83. Davis, E. & Mott, N. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical magazine* **22**, 0903–0922 (1970).
84. Mott, N. F. & Davis, E. A. *Electronic processes in non-crystalline materials* (Oxford university press, 2012).
85. Hodby, J., Jenkins, T., Schwab, C., Tamura, H. & Trivich, D. Cyclotron resonance of electrons and of holes in cuprous oxide, Cu₂O. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **9**, 1429 (1976).
86. Steinhauer, S., Versteegh, M. A., Mysyrowicz, A., Kunert, B. & Zwiller, V. Cu₂O Microcrystals Grown on Silicon as Platform for Quantum-Degenerate Excitons and Rydberg States. *arXiv preprint arXiv:1902.01853* (2019).
87. Li, J. *et al.* Probing defects in nitrogen-doped Cu₂O. *Scientific reports* **4**, 7240 (2014).
88. Koirala, S., Naka, N. & Tanaka, K. Correlated lifetimes of free paraexcitons and excitons trapped at oxygen vacancies in cuprous oxide. *Journal of luminescence* **134**, 524–527 (2013).
89. Solache-Carranco, H. *et al.* Photoluminescence and X-ray diffraction studies on Cu₂O. *Journal of Luminescence* **129**, 1483–1487 (2009).
90. Soltanmohammadi, M., Spurio, E., Gloystein, A., Luches, P. & Nilius, N. Photoluminescence spectroscopy of cuprous oxide: Bulk crystal versus crystalline films. *physica status solidi (a)* **220**, 2200887 (2023).