

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

**“Nanoagregados em matrizes vítreas”**

Guinther Kellermann

Orientador: Dr. Aldo Félix Craievich

Co-orientadora: Dra. Iris C. L. Torriani

Tese de Doutorado

**Campinas**

**2003**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

K286n

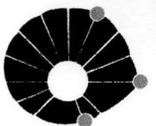
Kellermann, Guinther

Nanoagregados em matrizes vítreas / Guinther  
Kellermann / -- Campinas, SP : [s.n.], 2003.

Orientador: Aldo Félix Craievich.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Raios X – Espalhamento a baixo ângulo.
  2. Nanocristais. 3. Materiais nanocompósitos.
- I. Craievich, Aldo Félix. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin".  
III. Título.

|   |                                |  |  |
|---|--------------------------------|--|--|
| <br><b>UNICAMP</b> | <b>Pós</b><br><b>GRADUAÇÃO</b> | <b>Instituto<br/>de Física<br/>Gleb Wataghin</b> | C.P. 6165<br>CEP: 13083-970<br>Tel. (19) 788-5305<br>e-mail: secpos@ifi.unicamp.br |
|---|--------------------------------|--|--|

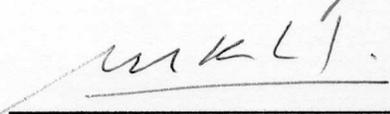
MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **GUINThER KELLERMANN – RA 973721** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 26/02/2003.

**COMISSÃO JULGADORA:**

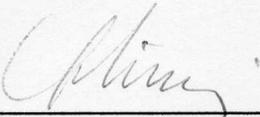

---

Prof. Dr. Aldo Félix Craievich (Orientador do Candidato) – IF/USP

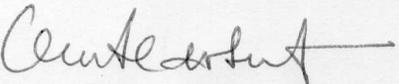

---

Prof. Dr. Marcelo Knobel – IFGW/UNICAMP

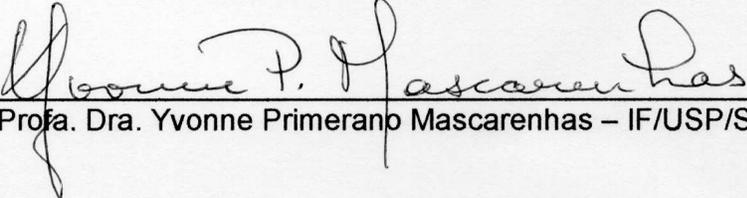

---

Prof. Dr. Oscar Ferreira de Lima – IFGW/UNICAMP


---

Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves – IQ/UNICAMP


---

Profa. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas – IF/USP/São Carlos



# Agradecimentos

Ao meu orientador de tese Dr. Aldo Félix Craievich pelos ensinamentos, oportunidades, incentivos e amizade demonstrados durante todos os anos de convivência.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela oportunidade e apoio recebidos durante a elaboração da tese, em especial à Dra. Iris C. L. Torriani (Coordenadora da linha de SAXS); ao Régis Newenschwander (Grupo de Projetos) e ao João Roberto Costa (Oficina mecânica) pelas valiosas sugestões e construção dos dispositivos; ao Dr. Daniel M. Ugarte, Dra. Daniela Zanchet, Jefferson Bettini, Sidnei Ramis de Araujo e Paulo Cesar Silva do LME/LNLS pelo suporte nos estudos por microscopia eletrônica; e à Dra. Aline Yvette Ramos pelo auxílio nas medidas de espectroscopia.

Aos meus colaboradores Dr. Luis Carlos Barbosa (Instituto de Física/UNICAMP) e Dr. Oswaldo Luis Alves (Instituto de Química/UNICAMP) pela oportunidade e ensinamentos.

Ao Dr. Edgar Dutra Zanotto (DEMA/UFSCar) e toda sua equipe pelas sugestões e auxílio na preparação de amostras.

Ao Dr. Celso Valentim Santilli (IQ/UNESP-Araraquara) pelos recursos fornecidos para a compra do forno utilizado na preparação de amostras.

Aos meus colegas Edilson Tamura, Tomas S. Plivelic, Varlei Rodrigues e Simone Bau Betim Accioni pela ajuda, sugestões e sinceridade.

Finalmente, à minha esposa Fátima pela solidariedade e compreensão.

Este trabalho recebeu apoio da:  
Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP),  
Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq)  
e Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

# Resumo

Esta tese é um estudo sobre a formação e o crescimento de nanoagregados em matrizes vítreas supersaturadas durante o tratamento isotérmico do material. Foram investigados: (i) o efeito da concentração de enxofre e de um pré-tratamento térmico na formação e no crescimento de nanocristais de  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  num vidro borosilicato; (ii) a formação e o crescimento de nanocristais de  $\text{PbTe}$  na matriz de um vidro silicato; e (iii) a formação e o crescimento de nanogotas líquidas de  $\text{Bi}$  na matriz de um vidro sódio-borato. Estes estudos foram feitos utilizando-se a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) com medidas *in situ* durante o tratamento térmico dos vidros. A partir dos experimentos de SAXS foi possível determinar a função distribuição de tamanhos, o raio médio, a dispersão em tamanho, a densidade numérica e a fração de volume ocupada pelos nanoagregados (nanocristais ou nanogotas). A dependência desses parâmetros com o tempo de tratamento térmico permitiu que os resultados fossem comparados com os previstos por modelos teóricos clássicos que descrevem a formação e o crescimento dos nanoagregados e dessa forma identificar os mecanismos envolvidos em diferentes estágios do processo.

Estudou-se também a transição da fase cristalina para a fase líquido de nanocristais de  $\text{Bi}$  imersos num vidro sódio-borato. Medidas simultâneas de espalhamento de raios X a baixo e alto ângulo (WAXS e SAXS, respectivamente), tomadas em diversas temperaturas entre a temperatura ambiente e a temperatura onde se dá a completa fusão dos nanocristais, permitiram determinar a dependência da temperatura de fusão com o raio do nanocristal. Os resultados foram comparados com trabalhos anteriores e com um modelo teórico que descreve a fusão de pequenos cristais esféricos baseado em argumentos termodinâmicos simples.

Faz-se também uma breve descrição da linha de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e de um arranjo experimental especialmente construído para permitir medidas simultâneas de WAXS e SAXS *in situ* durante o tratamento térmico da amostra.

# Abstract

In this thesis we studied the formation and growth of nanoclusters in supersaturated glassy matrixes during isothermal annealing. We investigate: (i) the effects of sulfur content and of a thermal pre-treatment on the formation and growth of  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  nanocrystals in a borosilicate glass matrix; (ii) the formation and growth of PbTe nanocrystals in a silicate glass; and (iii) the formation and growth of liquid Bi nanodroplets in a soda-borate glass. These studies were performed by *in situ* small angle X-ray scattering (SAXS) measurements during annealing of the glasses. From the SAXS experiments we determine the size distribution function, average size, size dispersion, fraction of the total volume and number per unity volume of the nanoclusters (nanocrystals or nanodroplets). The dependence of these parameters with the annealing time was compared with the predictions of classical theories, and so, the mechanisms involved in different stages of the process were determined.

In addition, we investigate the crystal-to-liquid transition of Bi nanocrystals embedded in a soda-borate glass. Simultaneous wide and small angle X-ray scattering measurements (WAXS and SAXS, respectively) at different temperatures in the range from room temperature up to above the temperature where the nanocrystals are completely melted allowed us to determine the dependence between the melting temperature and the nanocrystal radius. The results were compared with the obtained in previous works and with the dependence predicted by a theoretical model that describes the melting of small spherical crystals based on simple thermodynamic arguments.

We also briefly describe the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) SAXS beamline and a high temperature chamber specially designed for *in situ* simultaneous WAXS and SAXS experiments.

# Conteúdo

|  |           |
|--|-----------|
| Agradecimentos . . . . .   | v         |
| Resumo . . . . .   | vii       |
| Abstract . . . . .   | viii      |
| <b>1 Introdução</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2 Mecanismos de formação e crescimento de nanoprecipitados em matrizes vítreas</b>                          | <b>4</b>  |
| 2.1 Separação de fases . . . . .   | 4         |
| 2.2 Nucleação e crescimento . . . . .  | 7         |
| 2.3 <i>Coarsening</i> . . . . .  | 8         |
| <b>3 Espalhamento de raios X a baixo ângulo</b>  | <b>12</b> |
| 3.1 Introdução . . . . .   | 12        |
| 3.2 Espalhamento de raios X por um conjunto de átomos discretamente localizados . .                            | 13        |
| 3.3 Espalhamento de raios X por uma distribuição contínua de cargas . . . . .                                  | 14        |
| 3.4 Correlação entre as flutuações de densidade eletrônica . . . . .   | 16        |
| 3.5 Frações de volume para um sistema de duas densidades eletrônicas . . . . .                                 | 17        |
| 3.6 Intensidade espalhada por uma única partícula imersa num meio com densidade eletrônica constante . . . . . | 18        |
| 3.7 Intensidade espalhada por um conjunto diluído de partículas . . . . .                                      | 18        |
| 3.7.1 Sistema monodisperso . . . . .   | 19        |
| 3.7.2 Sistema formado por partículas com a mesma forma e diferentes tamanhos                                   | 19        |
| 3.8 Lei de Porod . . . . .   | 21        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 3.9      | Lei de Guinier . . . . .   | 22        |
| 3.9.1    | Sistema monodisperso . . . . .   | 22        |
| 3.9.2    | Sistema polidisperso em tamanho . . . . .  | 23        |
| 3.10     | SAXS em escala absoluta . . . . .  | 24        |
| 3.10.1   | Determinação da intensidade de SAXS em escala absoluta utilizando o espalhamento da água . . . . .   | 26        |
| <b>4</b> | <b>Instrumentação</b>  | <b>30</b> |
| 4.1      | Linha de SAXS do LNLS . . . . .  | 31        |
| 4.1.1    | Monocromador . . . . .   | 31        |
| 4.1.2    | Fendas, monitores de intensidade e filtros . . . . .   | 34        |
| 4.1.3    | Detetores . . . . .  | 36        |
| 4.2      | Arranjo experimental para estudos <i>in situ</i> por WAXS e SAXS dos processos de <i>formação e crescimento</i> e de <i> fusão</i> de nanoagregados utilizando radiação síncrotron | 37        |
| 4.2.1    | Câmara principal . . . . .   | 38        |
| 4.2.2    | Pré-câmara . . . . .   | 40        |
| 4.2.3    | Detetores . . . . .  | 42        |
| 4.2.4    | Aplicação . . . . .  | 42        |
| <b>5</b> | <b>Nucleação e crescimento de nanocristais de <math>\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x</math> em vidro borossilicato</b>  | <b>43</b> |
| 5.1      | Introdução . . . . .   | 43        |
| 5.2      | Procedimento experimental . . . . .  | 44        |
| 5.3      | Teoria de SAXS e modelo . . . . .  | 47        |
| 5.4      | Resultados . . . . .   | 49        |
| 5.5      | Discussão . . . . .  | 51        |
| 5.5.1    | Análise de Guinier e integral da intensidade espalhada . . . . .   | 51        |
| 5.5.2    | Raio médio dos nanocristais . . . . .  | 56        |
| 5.5.3    | Dispersão em tamanho dos nanocristais . . . . .  | 57        |
| 5.5.4    | Densidade numérica de nanocristais . . . . .   | 58        |
| 5.5.5    | Mecanismos de crescimento dos nanocristais . . . . .   | 58        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 5.5.6    | Conclusões . . . . .  | 59        |
| <b>6</b> | <b>Caracterização estrutural e mecanismos de crescimento de nanocristais de PbTe em vidro silicato</b>                            | <b>61</b> |
| 6.1      | Introdução . . . . .  | 61        |
| 6.2      | Procedimento experimental . . . . .   | 63        |
| 6.3      | Resultados . . . . .  | 63        |
| 6.3.1    | Intensidade de SAXS do compósito vidro-nanocristais de PbTe . . . . .   | 63        |
| 6.3.2    | Modelo para a função densidade eletrônica . . . . .   | 64        |
| 6.3.3    | Intensidade de SAXS integrada . . . . .   | 70        |
| 6.3.4    | Densidade numérica e raio dos nanocristais . . . . .  | 72        |
| 6.3.5    | Análise da interface nanocristal-vidro e a dispersão em tamanho dos nanocristais . . . . .  | 74        |
| 6.4      | Conclusões . . . . .  | 75        |
| <b>7</b> | <b>Agregação isotérmica de átomos de Bi imersos em vidro sódio-borato: <i>Coarsening</i> de nanogotas de Bi e difusão atômica</b> | <b>77</b> |
| 7.1      | Introdução . . . . .  | 77        |
| 7.2      | Preparação das amostras . . . . .   | 78        |
| 7.3      | Procedimento experimental . . . . .   | 79        |
| 7.4      | Determinação do coeficiente de difusão atômica a partir de experimentos de SAXS   | 80        |
| 7.5      | Resultados e discussão . . . . .  | 81        |
| 7.5.1    | Microscopia eletrônica de transmissão . . . . .   | 81        |
| 7.5.2    | Espalhamento de raios X a baixo ângulo . . . . .  | 81        |
| 7.6      | Conclusões . . . . .  | 93        |
| <b>8</b> | <b>Estrutura e fusão de nanocristais de Bi no vidro <math>B_2O_3</math>-<math>Na_2O</math></b>                                    | <b>94</b> |
| 8.1      | Introdução . . . . .  | 94        |
| 8.2      | Procedimento experimental . . . . .   | 95        |
| 8.3      | Transição nanocristal-nanogota líquida de Bi . . . . .  | 96        |
| 8.4      | Resultados e discussão . . . . .  | 96        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 8.4.1    | Medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo . . . . .   | 96         |
| 8.4.2    | Medidas de espalhamento de raios X a alto ângulo . . . . .  | 99         |
| 8.4.3    | Cálculo do perfil dos picos de difração de nanocristais de Bi utilizando a equação de Debye . . . . . | 104        |
| 8.4.4    | Dependência da temperatura de fusão com o raio dos nanocristais . . . . .                             | 107        |
| 8.5      | Conclusões . . . . .  | 111        |
| <b>9</b> | <b>Conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros</b>   | <b>113</b> |
| 9.1      | Conclusões gerais . . . . .   | 113        |
| 9.2      | Contribuições originais . . . . .   | 115        |
| 9.3      | Comentários finais sobre os resultados obtidos e sugestões para trabalhos futuros .                   | 117        |

# Capítulo 1

## Introdução

Um tema de interesse crescente no campo da ciência de materiais e na engenharia é o que envolve a síntese de materiais formados por agregados atômicos com dimensões da ordem de nanômetros. Como conseqüência das dimensões reduzidas, esses materiais apresentam propriedades ópticas, termodinâmicas, mecânicas, magnéticas e elétricas que podem diferir significativamente das observadas nos materiais macroscópicos [1, 2]. Estudos mostram ainda que tais propriedades dependem de maneira decisiva do tamanho e da forma dos agregados. Em parte, o interesse por esses materiais se deve ao fato de que algumas dessas propriedades são desejáveis em aplicações na área de optoeletrônica e magnetismo.

Exemplos são as propriedades ópticas não lineares observadas nos nanocristais semicondutores [3, 4, 5] e metálicos [6, 7, 8, 9], que tornam esses materiais potenciais candidatos para aplicação em dispositivos ópticos. Contudo, ao lado das perspectivas promissoras de utilização desses materiais para propósitos de interesse tecnológico estão os desafios de produzi-los com as propriedades desejadas. Um deles é a necessidade de evitar a aglomeração das nanopartículas e encontrar meios opticamente transparentes onde elas possam ser encapsuladas. Entre os materiais que satisfazem essas necessidades estão os vidros.

A fusão dos reagentes e o resfriamento rápido do material fundido, seguido de processos de tratamento térmico, para promover a nucleação e o crescimento dos nanocristais, é o método mais simples e mais utilizado na preparação de vidros contendo nanopartículas metálicas [10, 11, 12] ou semicondutoras [13, 14, 15, 16]. Uma grande quantidade de trabalhos a respeito desse tópico

pode ser encontrada na literatura, especialmente naquela relacionada à tecnologia de vidros. A termodinâmica e a química envolvidas na obtenção desses compósitos a partir da fusão dos reagentes e posterior tratamento térmico impõem diversas restrições à possibilidade de controlar a formação e a dispersão em tamanho dos agregados. Por esse motivo as propriedades dos compósitos preparados por esse método foram até o momento apenas parcialmente exploradas. Nesse sentido, o conhecimento de processos de tratamento térmico que conduzem à precipitados com valores de tamanho médio e de dispersão em tamanho pré-estabelecidos é de fundamental importância na obtenção do material com as características desejadas.

Diversas técnicas analíticas têm sido utilizadas na caracterização dos materiais compósitos formados por nanopartículas imersas em matrizes vítreas. Entre elas estão as técnicas de análise por raios X, microscopia eletrônica e espectroscopia de absorção. No que se refere à análise por raios X, o uso de feixes intensos de radiação colimada, tais como os produzidos pelas máquinas que geram radiação síncrotron, são de suma importância nesse tipo de aplicação, visto que, em geral, a fração do volume total ocupada pelas nanopartículas é pequena. Em particular, o espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS - do inglês: *Small Angle X-ray Scattering*) é utilizado na determinação do tamanho médio e da dispersão em tamanho dos nanoagregados (indistintamente de serem cristalinos ou amorfos) enquanto a técnica de difração de raios X permite estudar a estrutura da fase cristalina do material.

Além do interesse voltado ao potencial uso dos compósitos vidro-nanocristais (semicondutores e metálicos) para fins aplicados, existe o interesse na investigação de suas propriedades físicas fundamentais e como elas se comparam à resultados previstos pelos modelos teóricos existentes. Exemplos são: i) a comparação dos resultados experimentais com os modelos teóricos clássicos para explicar os mecanismos envolvidos no processo de formação e crescimento dos precipitados; ii) a comparação dos valores de raio médio determinados a partir das teorias que descrevem os processos de absorção óptica em compósitos vidro-nanocristais semicondutores com os valores obtidos pelas técnicas de raios X e de microscopia eletrônica; e iii) a comparação de resultados experimentais para a dependência entre a temperatura de fusão e o raio dos nanocristais com modelos teóricos baseados em princípios termodinâmicos desenvolvidos para pequenos cristais.

Esse trabalho de tese teve como principal objetivo estudar os processos envolvidos no cresci-

mento de nanoprecipitados (semicondutores e metálicos) em diferentes matrizes vítreas durante o tratamento isotérmico e comparar os resultados obtidos com os mecanismos previstos pelos modelos teóricos clássicos. Os estudos foram feitos utilizando-se principalmente a técnica de SAXS. As medidas foram realizadas *in situ* durante o tratamento isotérmico das amostras em diferentes temperaturas e para diferentes composições. O trabalho consistiu ainda na preparação de parte das amostras estudadas e na construção de instrumentação específica necessária à realização de estudos descritos na tese.

Foram estudados os compósitos vidro-nanocristais semicondutores de CdTeS e de PbTe e o compósito vidro-nanocristais metálicos de Bi. A razão para escolha dos nanocristais de CdTeS se deve ao fato deles apresentarem propriedades ópticas não lineares de interesse na área de optoeletrônica. No entanto, para que esse sistema possa ser utilizado com fins aplicados é necessário que a dispersão em tamanho seja estreita. Além da caracterização estrutural, um dos objetivos do estudo desse material foi o de encontrar as condições que levem a nanocristais com a menor dispersão possível. Uma razão similar justifica a escolha do PbTe, com a particularidade de que esses nanocristais apresentam propriedades ópticas não lineares na região do infravermelho, tornando-os candidatos para aplicação em dispositivos utilizados na área de telecomunicações.

Estudando os compósitos vidro-nanocristais semicondutores foi observado que uma análise mais detalhada exigiria dados de melhor qualidade. Procurou-se então um sistema mais simples, que servisse de modelo para estudar o processo de formação e crescimento dos nanocristais e ao mesmo tempo apresentasse alto contraste de densidade eletrônica entre ao nanocristais e a matriz de modo a maximizar a intensidade de SAXS. Um dos sistemas que possui essas características e que utilizamos como modelo foi o compósito formado por nanoagregados de Bi imersos em um vidro sódio-borato. Por outro lado, a baixa temperatura de fusão dos nanocristais de Bi (menor que a temperatura de transição vítrea da matriz) permitiu ainda estudar o processo de transição da fase cristalina para a fase líquida desses nanocristais.

# Capítulo 2

## Mecanismos de formação e crescimento de nanoprecipitados em matrizes vítreas

Neste capítulo descreveremos os mecanismos clássicos mais frequentemente encontrados no processo de separação de fases em amostras vítreas supersaturadas. Ênfase será dada aos mecanismos de “nucleação e crescimento” e “*coarsening*”.

### 2.1 Separação de fases

Define-se solução sólida como aquela constituída de uma única fase contendo mais de uma espécie atômica e para a qual a identidade do átomo que ocupa um ou mais sítios da solução é variável [17]. Para temperaturas mais baixas a tendência é que uma solução sólida se torne supersaturada e passe a apresentar separação de fases.

Para sistemas com um intervalo de miscibilidade, o diagrama de fases pode ser dividido em três regiões distintas [17] conforme indicado no esquema da Fig. 2.1. A região I, acima da curva de coexistência (linha contínua), representa a solução sólida homogênea. A linha pontilhada representa a spinodal química e define o conjunto de pontos do diagrama de fases para o qual a segunda derivada da energia livre de Helmholtz se anula. Do ponto de vista do conceito clássico,

a linha da spinodal representa a fronteira entre as regiões estáveis e metaestáveis do diagrama de fases.

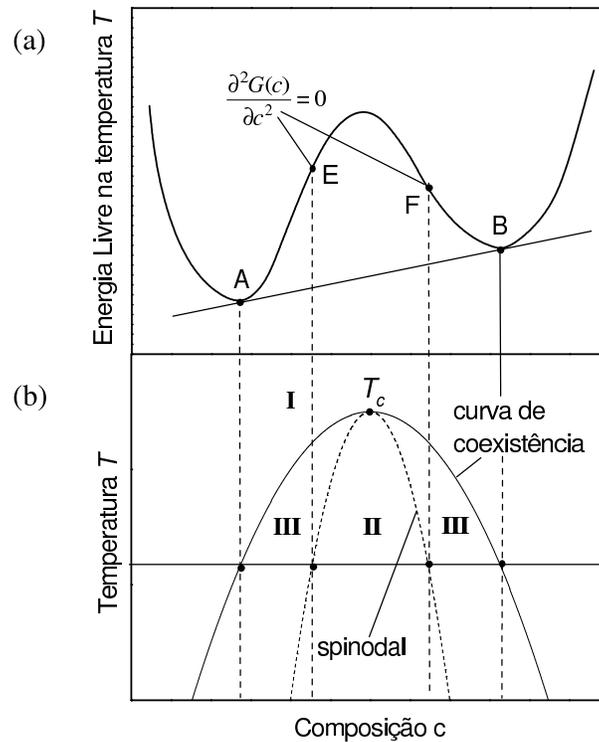


Figura 2.1: (a) Energia livre de Helmholtz para temperatura  $T$  em um sistema que apresenta intervalo de miscibilidade. (b) Diagrama de fases na condição de equilíbrio: a região I é estável e corresponde a solução sólida monofásica externa à curva de coexistência. A região II corresponde à região da spinodal química e III é a região de nucleação e crescimento, que fica entre a curva de coexistência e a spinodal.

Na região II o sistema é dito instável no que se refere à existência de flutuações infinitesimais de composição no interior da solução sólida. Nenhuma barreira de energia precisa ser transposta e a única energia necessária para que a separação de fases ocorra é a energia térmica para a difusão. Nessas condições a separação de fases é chamada de *decomposição spinodal*. Esse processo consiste, inicialmente, de pequenas variações de composição em relação à composição do material original (região I). A medida que o processo evolui a diferença de composição entre as fases em separação aumenta. Espacialmente, a variação de composição quando passarmos de uma fase para a outra se dá de forma gradativa e a interface das regiões em separação é difusa. Em

estágios avançados se forma uma interface bem definida entre as fases em separação que passam a apresentar composição claramente distinta.

Na região III, entre a spinodal química e a curva de coexistência, o sistema é dito estável em relação à existência de flutuações infinitesimais de composição que levam ao aumento da energia livre, e metaestável no que se refere ao aparecimento de inhomogeneidades localizadas cuja composição difere significativamente da composição da fase original. Aqui, uma barreira de energia precisa ser transposta antes que ocorra a separação de fases conduzindo o sistema a um decréscimo da energia livre total. Nesse caso, para que a separação de fases se inicie é necessário que os núcleos atinjam um determinado tamanho crítico. O aparecimento da nova fase se dá pela formação de partículas discretas com interfaces bem definidas e arranjas de forma aleatória no interior da fase original. Esse processo será descrito com mais detalhes na próxima seção.

A evolução dos perfis de concentração correspondentes aos dois mecanismos acima está mostrada na Fig. 2.2.

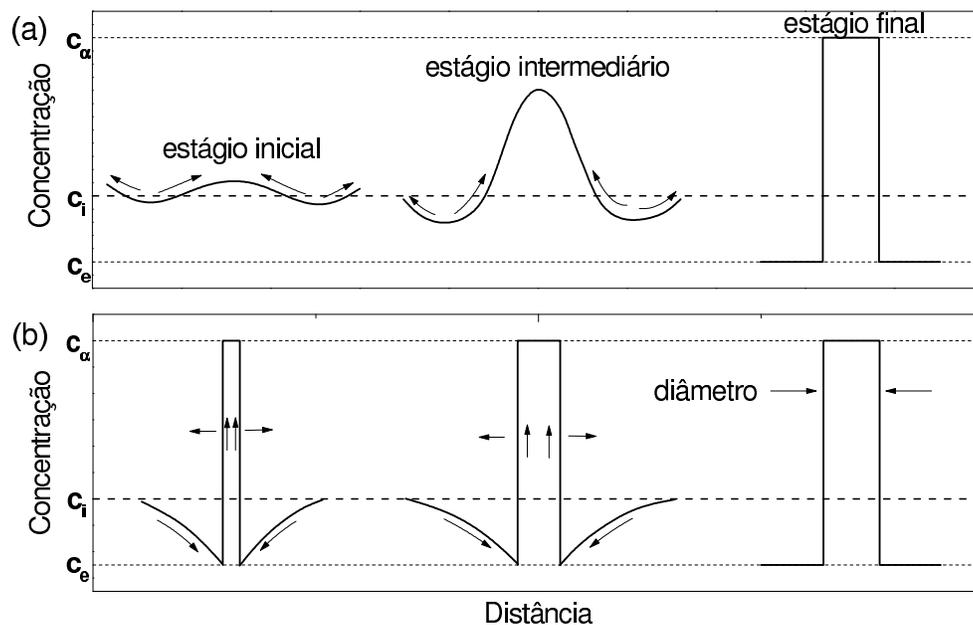


Figura 2.2: Evolução temporal dos perfis de concentração ilustrando a diferença entre os mecanismos de (a) decomposição spinodal e (b) nucleação e crescimento.  $c_\alpha$  representa a concentração de soluto na nova fase no estágio final da separação,  $c_i$  é a concentração inicial de soluto na matriz e  $c_e$  é a concentração de soluto na matriz no equilíbrio (estágio final do processo de separação).

## 2.2 Nucleação e crescimento

A separação de fases na região III ocorre por um processo conhecido como *nucleação e crescimento*. Dentro dessa região metaestável, e nas condições experimentais que permitam a difusão atômica do soluto, grupos de átomos (núcleos ou embriões) estão constantemente sendo formados através de processos estatísticos. As experiências indicam que a taxa de transporte de material da fase original para a nova fase é inicialmente muito menor que nos estágios avançados. Isso se deve à energia extra requerida para formar uma interface entre a fase original e a nova fase, e também à resultados de processos dinâmicos nos quais alguns dos núcleos formados se dissolvem ao mesmo tempo em que novos núcleos são formados. A barreira de energia,  $\Delta G_R$ , para a formação de uma partícula de raio  $R$  é dada por [18]:

$$\Delta G_R = 4\pi R^2\sigma + \frac{4\pi R^3}{3}\Delta G_v, \quad (2.1)$$

onde  $\sigma$  é a energia livre de interface por unidade de área e  $\Delta G_v$  é a energia livre por unidade de volume (excluindo efeitos de superfície) associada à transformação. O raio crítico do núcleo é dado por [17]:

$$R^* = -2\sigma/\Delta G_v, \quad (2.2)$$

Portanto de acordo com a Eq. (2.1) a energia necessária para que o núcleo atinja o tamanho crítico é igual a:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2}, \quad (2.3)$$

A energia livre expressa na Eq. (2.1) tem seu valor máximo em  $R = R^*$ . Para partículas muito pequenas, a contribuição da superfície para a energia livre (primeiro termo da Eq. 2.1) é dominante. Partículas com raio menor que  $R^*$  são termodinamicamente instáveis e tenderão a se dissolver. Por outro lado, aquelas contendo um número maior de átomos continuarão crescendo, em média, uma vez que tal ação resulta num decréscimo da energia livre do sistema.

A frequência de formação de núcleos por unidade de volume de material  $\Phi$  na temperatura  $T$  é dada por [19, 20]:

$$\Phi = zn_a s^* g \alpha_c e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}}, \quad (2.4)$$

onde  $z$  é a frequência de colisões dos átomos com o núcleo por unidade de área,  $n_a$  é a densidade numérica de átomos,  $s^*$  é a área na superfície do núcleo com raio igual ao raio crítico,  $\alpha_c$  é um coeficiente de acomodação [18],  $k$  é a constante de Boltzmann e  $g$  é definido como:

$$g = - \left( \frac{v \Delta G_v}{2\pi i^* k T} \right)^{1/2}, \quad (2.5)$$

$i^*$  sendo o número de átomos no núcleo crítico e  $v$  o volume atômico do soluto.

Uma vez que o núcleo atinge tamanho superior ao tamanho crítico, a difusão dos átomos do soluto para a interface da partícula e a sua agregação pela mesma resultam na aceleração do processo de formação da nova fase. Esse segundo estágio é comumente chamado de *estágio de crescimento*. Durante esse estágio, a fração de volume da nova fase cresce e a dependência do raio médio com o tempo de tratamento isotérmico  $t$  é dada por [21, 22]:

$$\langle R \rangle^2 = \langle R_0^* \rangle^2 + \frac{2D_d \Delta \mu c_i}{c_\alpha k T} t, \quad (2.6)$$

onde  $\langle R_0^* \rangle$  é o raio médio das partículas no instante em que se inicia o estágio de crescimento,  $D_d$  é o coeficiente de difusão dos átomos do soluto no interior da matriz na temperatura  $T$ ,  $\Delta \mu$  é a diferença de potencial químico entre os materiais macroscópicos com as mesmas composições da fase inicial (matriz + átomos do soluto) e da nova fase (precipitados formados pelos átomos do soluto), e  $c_\alpha = 1/v$  representa o número de átomos do soluto por unidade de volume no interior dos precipitados.

### 2.3 Coarsening

Como vimos na seção anterior, a formação de uma segunda fase, consistindo de nanoprecipitados no interior de uma matriz homogênea supersaturada, se inicia por um estágio de nucleação seguido pelo crescimento dos precipitados promovido pela difusão e agregação dos átomos dopantes (soluto) inicialmente isolados.

Para períodos de tratamento térmico maiores, onde a transformação em termos da fração de volume está quase completa e o grau de supersaturação dos átomos dopantes no interior da matriz se torna suficientemente baixo, os *precipitados esféricos* com raio menor que um dado raio crítico  $R_c$  começam a se dissolver, enquanto aqueles com raio maior que  $R_c$  continuam crescendo

[23]. Este efeito é consequência da força motriz do processo de *coarsening* que promove a redução na área de interface entre os agregados e a matriz e, como consequência, a redução da energia total de interface. A Fig. 2.3 mostra como varia o perfil de concentração durante o estágio de *coarsening*. De acordo com o modelo proposto por Lifshitz-Slyosov [21] e Wagner [24] (modelo LSW), a função distribuição de raios  $N(R, t)$  para diferentes períodos de tratamento isotérmico  $t$ , durante o regime de *coarsening*, é independente da distribuição de tamanhos inicial,  $N(R, 0)$ , e é dada por [21]:

$$N(R, t) = f(t) \frac{4(R/R_c)^2}{9} \left( \frac{3}{3 + R/R_c} \right)^{7/3} \times \left( \frac{3/2}{3/2 + R/R_c} \right)^{11/3} \exp\left( \frac{R/R_c}{-3/2 + R/R_c} \right), \quad (2.7)$$

onde  $f(t)$  é uma função que depende somente do tempo. Durante o estágio de *coarsening*  $R_c$  coincide com o raio médio  $\langle R \rangle$ . O raio médio  $\langle R \rangle(t)$ , a concentração de átomos de soluto na matriz  $c(t)$  e a densidade numérica dos agregados  $n(t)$  são funções que dependem do tempo. A densidade numérica pode ser determinada calculando a integral  $n(t) = (1/V) \int N(R, t) dR$ , onde  $\int N(R, t) dR$  é o número total de precipitados dentro do volume  $V$ .

Durante o estágio de *coarsening*,  $\langle R \rangle(t)$  aumenta para tempos crescentes de tratamento enquanto  $n(t)$  progressivamente diminui. Quantitativamente, de acordo o modelo LSW, a dependência temporal de  $\langle R \rangle(t)$ ,  $n(t)$  e  $c(t)$  satisfaz as seguintes equações [21, 24, 25]:

$$\langle R \rangle^3(t) = \langle R_0 \rangle^3 + \kappa(t - t_0) \quad (t \geq t_0), \quad (2.8)$$

$$n^{-1}(t) = n_0^{-1} + \beta(t - t_0) \quad (t \geq t_0), \quad (2.9)$$

$$c(t) = c_e + \chi^{-1/3}(t - t_0)^{-1/3} \quad (t \geq t_0), \quad (2.10)$$

onde  $\langle R_0 \rangle$  e  $n_0$  são, respectivamente, o raio médio e a densidade numérica de agregados no instante  $t_0$  em que se inicia o *coarsening*.  $c_e$  é a concentração de átomos do soluto na matriz no equilíbrio ( $t \rightarrow \infty$ ). Uma equação equivalente à (2.10) pode ser escrita em termos da fração de volume da

nova fase [26]:

$$\varphi(t) = \varphi_e - \chi'^{-1/3}(t - t_0)^{-1/3} \quad (t \geq t_0), \quad (2.11)$$

onde  $\varphi_e$  é a fração de volume da nova fase na condição de equilíbrio. As equações (2.8), (2.9), (2.10) e (2.11) são válidas para tempos de tratamento térmico  $t \geq t_0$ .

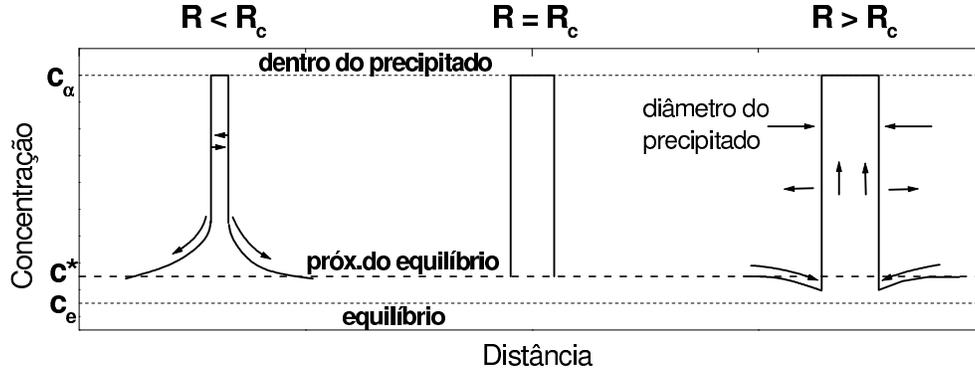


Figura 2.3: Esquema indicando a evolução do perfil de concentração durante o estágio de *coarsening*. As partículas com raio maior do que um dado raio crítico,  $R_c$ , crescem as custas da dissolução das partículas com raio menor do que  $R_c$ .

Os coeficientes angulares  $\kappa$ ,  $\beta$ ,  $\chi$  e  $\chi'$  nas Eqs. (2.8), (2.9), (2.10) and (2.11), respectivamente, estão relacionadas com o coeficiente de difusão atômica  $D_d$  do soluto por [21, 24, 25, 26]:

$$\kappa = \frac{8\sigma\nu^2c_eD_d}{9kT}, \quad (2.12)$$

$$\beta = \frac{4\sigma c_e\nu D_d}{(c_i - c_e)kT}, \quad (2.13)$$

$$\chi = \frac{D_d(kT)^2}{9\sigma^2c_e^2\nu}, \quad (2.14)$$

$$\text{e } \chi' = \left( \frac{1/\nu - c_e}{1 - \varphi_e} \right)^3 \chi, \quad (2.15)$$

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

A validade do modelo LSW se restringe a sistemas formados por precipitados esféricos e onde a fração do volume total ocupado por esses precipitados é pequena. Trabalhos anteriores a esta tese [27, 28] mostraram que se a fração de volume for alta, a cinética do processo de *coarsening* é afetada. Os estudos indicam que para análises quantitativas em tais sistemas, esse parâmetro deve ser levado em conta.

# Capítulo 3

## Espalhamento de raios X a baixo ângulo

### 3.1 Introdução

A técnica de SAXS, do inglês *Small-Angle X-ray Scattering*, constitui a principal técnica de caracterização utilizada nesta tese. Em razão disso, esse capítulo tem como finalidade apresentar a teoria envolvida na técnica e como ela se relaciona com parâmetros estruturais de interesse. Ela permite o estudo de características estruturais de nanoagregados, ou mais geralmente de heterogeneidades de densidade eletrônica com dimensões coloidais ( $\sim 1-100$  nm), através da intensidade de espalhamento de raios X a baixo ângulo [29, 30, 31].

Inicialmente serão abordados os aspectos gerais das aproximações envolvidas na técnica e nas seções finais serão enfatizados os sistemas de partículas polidispersos em tamanho. Nestes últimos incluem-se os materiais compósitos formados por nanoagregados imersos em matizes vítreas que são o alvo de estudo da tese. Na última seção descreveremos o procedimento que permite determinar a intensidade de SAXS em unidades absolutas utilizando a água como padrão secundário.

Uma descrição detalhada da teoria, métodos de análise, instrumentação utilizada e exemplos de aplicação da técnica, pode ser encontrada nas referências [29], [30] e [31].

## 3.2 Espalhamento de raios X por um conjunto de átomos discretamente localizados

Da teoria clássica de difração de raios X, temos que a amplitude da radiação elasticamente espalhada na direção do vetor unitário  $\vec{k}$ , por um átomo localizado na posição definida pelo vetor  $\vec{r}_j$ , é dada por [29]:

$$A_j = A_e f_j e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_j}, \quad (3.1)$$

onde  $A_e$  é a amplitude espalhada por um elétron nas mesmas condições (mesma intensidade de feixe incidente);  $f_j$  é o fator de estrutura do átomo  $j$ ;  $\vec{k}_0$  é um vetor unitário na direção e sentido do feixe incidente (Fig. 3.1a); e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente. O vetor  $\vec{q} = (2\pi/\lambda)(\vec{k} - \vec{k}_0)$  é chamado de vetor de espalhamento. Da construção geométrica mostrada na Fig. 3.1(b) vemos que se  $2\theta$  representa o ângulo de espalhamento então  $|\vec{k} - \vec{k}_0| = 2 \sin \theta$  e o módulo de  $\vec{q}$  é dado por  $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ .

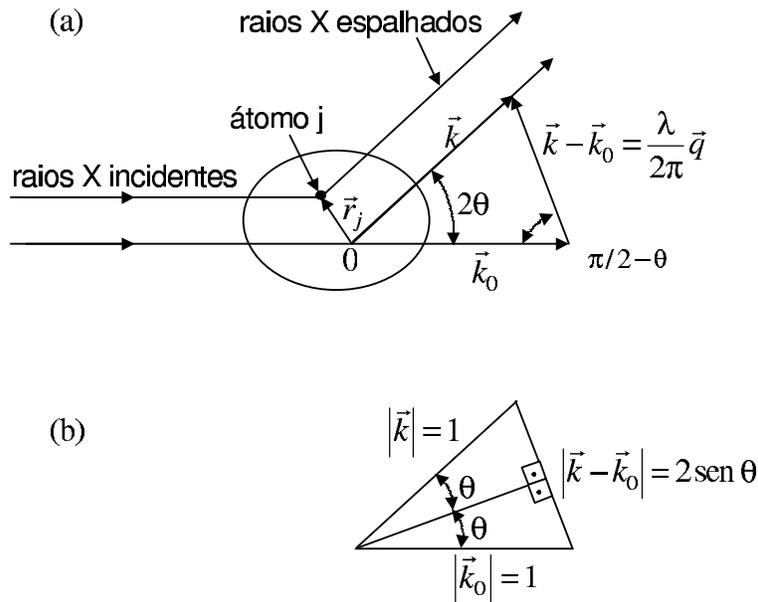


Figura 3.1: (a) Espalhamento de raios X por um átomo localizado na posição definida pelo vetor  $\vec{r}_j$ .

(b) Construção geométrica mostrando que  $|\vec{k} - \vec{k}_0| = 2 \sin \theta$ .

A amplitude espalhada por um conjunto de átomos discretamente localizados é dada pela somatória [29]:

$$A(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \sum_j f_j(\vec{q}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j}. \quad (3.2)$$

A amplitude de espalhamento  $A(\vec{q})$  não pode ser medida diretamente num experimento. A quantidade mensurável é a *intensidade* da radiação espalhada,  $I(\vec{q})$ , expressa em: número de fótons (ou energia)/unidade de área/unidade de tempo. De acordo com a definição, a intensidade de espalhamento é dada por [29]:

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q})A(\vec{q})^*, \quad (3.3)$$

onde  $A(\vec{q})^*$  é o complexo conjugado de  $A(\vec{q})$ .

### 3.3 Espalhamento de raios X por uma distribuição contínua de cargas

Embora o fator de espalhamento atômico seja função de  $\vec{q}$ , sua variação no intervalo correspondente as medidas de SAXS é pequena e tem valor essencialmente igual a  $f_j(0)$ , ou seja, é igual ao número de elétrons do átomo  $j$ . De fato, pode ser mostrado ([29], pág. 6) que, para os valores de  $q$  aqui envolvidos, a amplitude  $A$  varia de forma desprezível frente a substituição de  $f_j$  por uma função contínua  $\rho(\vec{r})dV$ , onde  $\rho(\vec{r})$  representa a densidade média de elétrons em um elemento de volume  $dV$  que contém o átomo  $j$  e possui dimensões comparáveis as distâncias interatômicas. Conclui-se então que, nesse caso, a amplitude de espalhamento pode ser escrita em termos da função densidade de elétrons  $\rho(\vec{r})$  (ou densidade eletrônica).

Consideremos uma distribuição contínua de cargas representada pela função contínua  $\rho(\vec{r})$  que descreve como varia a densidade eletrônica em função das coordenadas definidas pelo vetor  $\vec{r}$ . A amplitude  $dA$  espalhada por um elemento  $\rho(\vec{r})dV$  dessa distribuição será dada por [29]:

$$dA(\vec{q}) = A_e(\vec{q})\rho(\vec{r})e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}}dV, \quad (3.4)$$

onde  $dV$  deve ser tomado suficientemente pequeno para que a amplitude de espalhamento as-

sociada a  $\rho(\vec{r})dV$  possa ser considerado constante no intervalo em  $q$  para o qual a amplitude de espalhamento da partícula é diferente de zero. A amplitude total  $A(\vec{q})$ , espalhada pelo volume  $V$  irradiado pelo feixe primário, será obtida integrando-se a contribuição devida a cada elemento  $\rho(\vec{r})dV$  [29]:

$$A(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV. \quad (3.5)$$

Substituindo (3.5) em (3.3), a intensidade espalhada fica:

$$I(\vec{q}) = I_e(\vec{q}) \int_V \int_V \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} dV_1 dV_2, \quad (3.6)$$

onde  $I_e(\vec{q}) = A_e(\vec{q})A_e(\vec{q})^*$  é a intensidade espalhada por um elétron quando irradiado por um feixe com a mesma intensidade do feixe incidente na amostra.

De acordo com a fórmula de Thomson [30]:

$$I_e(\vec{q}) = I_p \frac{1}{L^2} r_e^2 \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}, \quad (3.7)$$

onde  $I_p$  é a intensidade do feixe primário (feixe incidente na amostra),  $L$  é a distância entre a amostra e o ponto onde a intensidade é medida,  $r_e$  é o raio clássico do elétron e  $[1 + \cos^2(2\theta)]/2$  é o fator de polarização de Lorentz para o caso de um feixe incidente não polarizado. Em particular, para ângulos de espalhamento pequenos como os que são utilizados na técnica de SAXS, o fator de Lorentz vale aproximadamente 1 e podemos escrever:

$$I_e(\vec{q}) \approx I_e = I_p \frac{1}{L^2} r_e^2. \quad (3.8)$$

Rescrevendo a equação (3.6) em termos de (3.8) e do vetor  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ , temos:

$$I(\vec{q}) = I_p \frac{1}{D^2} r_e^2 \int_V \mathcal{P}(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV, \quad (3.9)$$

onde:

$$\mathcal{P}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int_V \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r} + \vec{r}') dV'. \quad (3.10)$$

A função  $\mathcal{P}(\vec{r})$ , conhecida como função de Patterson [30], expressa o valor médio da correlação das densidades eletrônicas entre dois pontos separados pelo vetor  $\vec{r}'$ .

### 3.4 Correlação entre as flutuações de densidade eletrônica

Duas restrições, válidas em numerosos casos, podem ser usadas para simplificar a resolução da equação (3.9) [30]:

i) O sistema é estatisticamente isotrópico de modo que  $\mathcal{P}(\vec{r})$  e  $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$  possam ser substituídos pelos seus valores tomados em média para todas as orientações possíveis do vetor  $\vec{r}$ ,  $\mathcal{P}(r) = \langle \mathcal{P}(\vec{r}) \rangle$  e  $\text{sen}(qr)/qr$ , respectivamente.

ii) Não existe ordem a longo alcance, ou seja, não há correlação entre pontos separados por distâncias muito superiores às dimensões das heterogeneidades de densidade eletrônica presentes na amostra. Nessa condição, para valores grandes de  $r$ ,  $\mathcal{P}$  deixa de ser função de  $r$  e assume valor constante igual ao quadrado da densidade eletrônica média  $\langle \rho \rangle^2$ . Pode ser mostrado ([29], pág. 39), substituindo  $\mathcal{P} = \langle \rho \rangle^2$  na Eq. (3.9), que a contribuição desses pontos para a intensidade espalhada se restringe a valores de  $\vec{q}$  muito pequenos, que não contribuem para a curva de SAXS dentro do intervalo em  $\vec{q}$  acessível experimentalmente.

Para os casos onde (i) e (ii) se aplicam, a equação (3.9) pode ser escrita como [30]:

$$I(q) = I_e V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr, \quad (3.11)$$

onde  $\gamma(r)$  é a média, tomada sobre todas as orientações possíveis de  $\vec{r}$ , da função de correlação  $\gamma(\vec{r})$ , dada por:

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int_V \eta(\vec{r}) \eta(\vec{r} + \vec{r}') d\vec{r}'. \quad (3.12)$$

$\gamma(\vec{r})$  expressa a correlação das variações de densidade eletrônica  $\eta(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \langle \rho \rangle$  entre dois pontos separados pelo vetor  $\vec{r}$ .

A função de correlação é obtida aplicando-se a transformada de Fourier sobre a função que representa a intensidade (Eq. 3.11), obtendo-se como resultado:

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2 V I_e} \int_0^\infty \frac{\text{sen}(qr)}{qr} I(q) q^2 dq. \quad (3.13)$$

Embora matematicamente factível, o cálculo de  $\gamma(r)$  a partir da equação (3.13) se depara com o valor finito do intervalo em  $q$  onde a intensidade de SAXS é medida. Para  $r = 0$ , as equações (3.12) e (3.13) assumem como resultado, respectivamente [30]:

$$\gamma(0) = \langle \eta^2 \rangle \quad (3.14)$$

e

$$\gamma(0) = \frac{1}{2\pi^2 V I_e} \int_0^\infty I(q) q^2 dq, \quad (3.15)$$

onde  $\langle \eta^2 \rangle$  é o valor médio do quadrado das variações de densidade eletrônica.

A comparação entre o par de equações acima mostra que:

$$\langle \eta^2 \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3 V I_e} Q, \quad (3.16)$$

onde:

$$Q = 4\pi \int_0^\infty I(q) q^2 dq \quad (3.17)$$

é a intensidade de SAXS integrada em todo o espaço recíproco.

### 3.5 Frações de volume para um sistema de duas densidades eletrônicas

No caso particular de um sistema formado por duas fases, e que portanto apresenta somente dois valores de densidade eletrônica, teremos [30]:

$$\langle \eta^2 \rangle = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2, \quad (3.18)$$

onde:  $\varphi_1$  e  $\varphi_2 = 1 - \varphi_1$  são as frações do volume total ocupadas pelas fases 1 e 2, respectivamente, e  $(\rho_1 - \rho_2)$  é a diferença de densidade eletrônica entre as fases. Substituindo (3.18) em (3.16) e rescrevendo  $\varphi_2$  em termos de  $\varphi_1$ , teremos:

$$\frac{Q}{V} = I_e (2\pi)^3 (\rho_1 - \rho_2)^2 \varphi_1 (1 - \varphi_1). \quad (3.19)$$

Resolvendo a Eq. (3.19) para  $\varphi_1$ , resulta que a fração de volume pode ser determinada a partir da integral da intensidade de SAXS no espaço recíproco,  $Q$ , através da equação:

$$\varphi_1 = \frac{1}{2} - \left( \frac{1}{4} - \frac{Q}{8\pi^3(\rho_1 - \rho_2)^2 I_e V} \right)^{1/2}. \quad (3.20)$$

Se  $\varphi_1 \ll 1$ , então  $\varphi_1(1 - \varphi_1) \approx \varphi_1$ . Substituindo esse resultado em (3.19) e rescrevendo em termos de  $\varphi_1$  resulta que:

$$\varphi_1 \approx \frac{1}{(2\pi)^3 I_e (\rho_1 - \rho_2)^2 V} Q. \quad (3.21)$$

### 3.6 Intensidade espalhada por uma única partícula imersa num meio com densidade eletrônica constante

Dos resultados obtidos na seção anterior concluímos que a amplitude de espalhamento de raios X a baixos ângulos associada a uma partícula em um meio com densidade  $\rho_0$  pode ser escrita como [31]:

$$A_1(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \int [\rho(\vec{r}) - \rho_0] e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV. \quad (3.22)$$

No caso particular em que a partícula possui simetria esférica, a amplitude e a intensidade de espalhamento serão dadas, respectivamente, por [32]:

$$A_1(q) = A_e(q) \frac{4\pi}{q} \int [\rho(r) - \rho_0] \text{sen}(qr) r dr \quad (3.23)$$

e

$$I_1(q) = I_e(q) \frac{16\pi^2}{q^2} \left[ \int [\rho(r) - \rho_0] \text{sen}(qr) r dr \right]^2. \quad (3.24)$$

### 3.7 Intensidade espalhada por um conjunto diluído de partículas

Quando um sistema é constituído de partículas que estão suficientemente afastadas umas das outras de tal maneira que os efeitos de interferência (correlação) inter-partículas possam ser

desprezados, o sistema é dito *diluído*. A intensidade total espalhada por um sistema diluído de partículas é dada pela soma das intensidades  $I_i(\vec{q})$  espalhadas individualmente por cada uma das partículas [31]:

$$I(\vec{q}) = \sum_i I_i(\vec{q}). \quad (3.25)$$

### 3.7.1 Sistema monodisperso

A intensidade espalhada por um sistema formado por  $n$  partículas idênticas (monodisperso) aleatoriamente orientadas é dada por [31]:

$$I(q) = n \langle I_1(\vec{q}) \rangle, \quad (3.26)$$

onde  $\langle I_1(\vec{q}) \rangle = \langle A_1(\vec{q}) A_1^*(\vec{q}) \rangle$ , representa a intensidade espalhada por uma partícula tomada em média para todas as orientações possíveis da mesma.

A equação acima pode ser escrita ainda em termos do fator de forma normalizado  $P(q)$  [29]:

$$I(q) = n I_e N_e^2 P(q), \quad (3.27)$$

onde  $P(q)$  é definido de modo que para  $q = 0$ ,  $P$  é igual a unidade.  $N_e = \int [\rho(r) - \rho_0] dV$  é o número efetivo de elétrons que contribuem para o espalhamento.

As funções  $P(q)$  para partículas com diferentes formas podem ser encontrados em tabelas internacionais de cristalografia e em diferentes livros textos de SAXS [29, 31].

Para uma esfera de raio  $R$  ([29], pág. 19):

$$P(q, R) = \left[ 3 \frac{\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2. \quad (3.28)$$

### 3.7.2 Sistema formado por partículas com a mesma forma e diferentes tamanhos

Tomemos um sistema constituído de partículas com a mesma forma, mesma composição, mas com diferentes tamanhos, ou seja, invariantes frente a um fator de magnificação. Se  $D$  é um parâmetro que caracteriza o tamanho da partícula e  $N(D)dD$  é uma função contínua que

representa o número de partículas com tamanho entre  $D$  e  $D + dD$ , então a somatória da Eq. (3.25) pode ser substituída por uma integral e a intensidade espalhada por esse conjunto de partículas será dado por:

$$I(q) = \int I(q, D)N(D)dD. \quad (3.29)$$

Se o sistema for constituído de partículas com densidade eletrônica  $\rho_p$  imersas num meio homogêneo com densidade eletrônica  $\rho_0$ , então a intensidade espalhada poderá ser escrita como ([30], pág. 147):

$$I(q) = I_e(\rho_p - \rho_0)^2 \int v(D)^2 P(q, D)N(D)dD, \quad (3.30)$$

onde  $v(D)$  e  $P(q, D)$  são o volume e o fator de forma associados à partícula com tamanho  $D$ .

Para o caso de partículas esféricas,  $D$  pode ser representado pelo raio  $R$  da esfera. Nesse caso  $v(R) = 4\pi R^3/3$  e  $P(q, R)$  é dado pela Eq. (3.28). Substituindo esses valores na Eq. (3.30), resulta que [30]:

$$I(q) = I_e(\rho_p - \rho_0)^2 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \int \left[3 \frac{\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3}\right]^2 R^6 N(R)dR. \quad (3.31)$$

As Eqs. (3.30) e (3.31) podem ser resolvidas por métodos numéricos [33, 34] ou analíticos [35, 36].

A partir da função  $N(R)$ , obtida da curva de SAXS experimental, é possível a determinação de parâmetros que caracterizam o sistema, tais como: a densidade numérica  $n$ , o raio médio  $\langle R \rangle$  e a dispersão relativa em tamanho em tamanho  $\sigma_R/\langle R \rangle$  das partículas. Os valores de  $n$ ,  $\langle R \rangle$  e  $\sigma_R/\langle R \rangle$  em função de  $N(R)$ , são dados por:

$$n = (1/V) \int N(R)dR, \quad (3.32)$$

$$\langle R \rangle = \frac{\int N(R)RdR}{n} \quad \text{e} \quad (3.33)$$

$$\sigma_R/\langle R \rangle = \frac{\sqrt{\frac{\int (R - \langle R \rangle)^2 N(R)dR}{n}}}{\langle R \rangle}, \quad (3.34)$$

Os resultados obtidos das curvas experimentais de SAXS podem então ser comparados com modelos teóricos que predizem a forma de  $N(R)$  bem como a dependência temporal de  $n$ ,  $\langle R \rangle$  e  $\sigma_R/\langle R \rangle$ .

### 3.8 Lei de Porod

Consideremos agora o comportamento da intensidade para altos valores de  $q$ . Como pode ser visto nas equações (3.11) e (3.13),  $I(q)$  e  $\gamma(r)$  estão relacionados por uma transformada de Fourier. Portanto, o espalhamento  $I(q)$ , para altos valores de  $q$ , deve ser proveniente de distâncias de correlação  $r$  pequenas. Para tanto, tomemos o caso de sistemas constituídos de duas fases e que apresentam superfícies de interface bem definidas. Nesse caso, para pequenos valores de  $r$ , a função de correlação poderá ser aproximada por [30]:

$$\gamma(r) = \eta^2 \left( 1 - \frac{Sr}{4V\varphi_1\varphi_2} + \dots \right) \quad (r \rightarrow 0), \quad (3.35)$$

onde  $S/V$  é a superfície de interface por unidade de volume da amostra. Substituindo as Eqs. (3.18) e (3.35) em (3.11) resulta que:

$$I(q) = I_e V \varphi_1 \varphi_2 (\Delta\rho)^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 \left( 1 - \frac{Sr}{4V\varphi_1\varphi_2} + \dots \right) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr \quad (r \rightarrow 0). \quad (3.36)$$

A equação acima pode ser resolvida por partes e como resultado obtêm-se que [37]:

$$I(q) \approx 2\pi I_e \frac{(\Delta\rho)^2 S}{q^4}, \quad (3.37)$$

onde  $S$  é a superfície total de interface irradiada pelo feixe de raios X incidente.

A equação (3.37) mostra que, para valores de  $q$  grandes, o produto

$$K = I(q)q^4 = 2\pi I_e (\Delta\rho)^2 S \quad (q \rightarrow \infty) \quad (3.38)$$

é constante e proporcional a área da superfície de interface irradiada.

As Eqs. (3.37) e (3.38) são conhecidas como *lei de Porod*, e  $K$  é denominado de constante de Porod [30].

Experimentalmente a constante de Porod é dada pelo produto  $I(q)q^4$  tomado para altos valores de  $q$  no intervalo onde o comportamento linear entre  $I(q)$  e  $1/q^4$  é observado ([30], pág. 472).

## 3.9 Lei de Guinier

Analisemos agora o comportamento da intensidade de espalhamento  $I(q)$  para valores de  $q$  pequenos, em um sistema constituído por um conjunto de partículas para o qual sejam válidas as restrições dadas na Seção 3.4.

### 3.9.1 Sistema monodisperso

Consideremos inicialmente o espalhamento produzido por um sistema diluído formado por  $n$  partículas idênticas. Como vimos na Seção 3.7.1, nessas condições a intensidade total será  $n$  vezes a intensidade espalhada por uma única partícula,  $I_1(q)$ , tomado em média para todas as orientações possíveis da mesma.

Expandindo  $\text{sen}(qr)/qr$  em termos de uma série de McLaurin obtemos:

$$\frac{\text{sen}(qr)}{qr} = 1 - \frac{(qr)^2}{6} + \frac{(qr)^4}{120} + \dots \quad (3.39)$$

Considerando o limite correspondente a pequenos valores de  $q$ , a Eq. (3.39) pode ser aproximada pelos seus dois primeiros termos. Substituindo em (3.11) teremos:

$$I(q) = I(0) \left( 1 - \frac{R_g^2 q^2}{3} \right) \quad (q \rightarrow 0), \quad (3.40)$$

onde

$$I(0) = n I_e V \int_V 4\pi r^2 \gamma(r) dr \quad (3.41)$$

e  $R_g$  é o raio de giro da partícula dado por:

$$R_g^2 = \frac{1}{2} \frac{\int_V r^4 \gamma(r) dr}{\int_V r^2 \gamma(r) dr}. \quad (3.42)$$

O termo entre parênteses do lado direito da equação (3.40) pode ser considerado como o primeiro termo da série de McLaurin para a função  $\exp(-q^2 R_g^2/3)$ . Dessa forma, na parte inicial da curva de espalhamento (valores pequenos de  $q$ ) podemos escrever [38]:

$$I(q) = n I(0) e^{-R_g^2 q^2/3} \quad (q \rightarrow 0). \quad (3.43)$$

O raio de giro  $R_g$  pode ser determinado a partir da curva de SAXS experimental através do gráfico  $(\ln[I(q)] \times q^2)$ , onde o coeficiente angular da reta ajustada sobre os pontos iniciais da curva é igual a  $-R_g^2/3$ . Para partículas esféricas, a Eq. (3.43) é uma boa aproximação para a intensidade espalhada no intervalo em  $q$  para o qual  $qR_g < 1,3$  ([29], pág. 128).

### 3.9.2 Sistema polidisperso em tamanho

Do mesmo modo, no caso de um sistema diluído formado por partículas com a mesma forma e diferentes valores de tamanho  $D$ , a intensidade de espalhamento para pequenos valores de  $q$  pode ser aproximada pela soma das intensidades de cada uma das partículas tomadas no limite em que  $q$  tende a zero [29]. Se  $N(D)$  (como definida na Sec. 3.7.2) é a função que representa a distribuição em tamanhos das partículas, então em analogia com a Eq. (3.40), para pequenos valores de  $q$ , a intensidade total poderá ser aproximada pela integral:

$$I(q) = \int I_D(0, D)N(D)dD - \frac{q^2}{3} \int I_D(0, D)R_g^2(D)N(D)dD \quad (q \rightarrow 0), \quad (3.44)$$

onde  $I_D(0, D)$  é a intensidade espalhada em  $q = 0$  pela partícula com tamanho  $D$ .

De acordo com a Eq. (3.27) temos que  $I_D(0, D) = I_e[N_e(D)]^2$ . Rescrevendo, a equação acima fica:

$$I(q) = I(0) \left( 1 - \frac{R_G^2}{3} q^2 \right) \quad (q \rightarrow 0), \quad (3.45)$$

onde  $I(0) = I_e \int [N_e(D)]^2 N(D) dD$  é a intensidade total espalhada em  $q = 0$  e

$$R_G^2 = \frac{\int [N_e(D)]^2 R_g^2(D) N(D) dD}{\int [N_e(D)]^2 N(D) dD} \quad (3.46)$$

é denominado de *raio de giro médio de Guinier* [29].

Se as partículas tiverem densidade eletrônica constante  $\rho_p$ , e estiverem imersas num meio com densidade eletrônica  $\rho_0$ , então o número efetivo de elétrons que contribui para o espalhamento será  $N_e = (\rho_p - \rho_0)v(D)$  (Sec. 3.6), onde  $v(D)$  é o volume da partícula com tamanho  $D$ . Substituindo esse resultado na Eq. (3.46), teremos que:

$$R_G^2 = \frac{\int v(D)^2 R_g^2(D) N(D) dD}{\int v(D)^2 N(D) dD}. \quad (3.47)$$

Para partículas esféricas  $v(R) = (4/3)\pi R^3$  e  $R_G^2(R) = (3/5)R^2$  [30]. Nesse caso, o raio médio de Guinier será dado por [31]:

$$R_G^2 = \frac{3 \int R^8 N(R) dR}{5 \int R^6 N(R) dR}, \quad (3.48)$$

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

### 3.10 SAXS em escala absoluta

Nas equações mencionadas nas seções anteriores, a intensidade de espalhamento  $I(\vec{q})$  [número de fótons por unidade de área por unidade de tempo] está escrita em termos da intensidade espalhada por um elétron  $I_e$  submetido às mesmas condições da amostra, ou seja, mesma intensidade de feixe incidente. Quando a razão entre a intensidade espalhada pela amostra e a intensidade espalhada por um elétron nas mesmas condições é conhecida, a intensidade é dita expressa em unidades absolutas [32].

Uma das formas utilizada para expressar a intensidade de espalhamento em unidades absolutas é através da seção de choque de espalhamento diferencial por unidade de volume  $d\Sigma/d\Omega(\vec{q})$ , dada por [32]:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{1}{V} \quad [\text{unidade: } 1/\text{comprimento}], \quad (3.49)$$

onde  $d\sigma/d\Omega$  é a seção de choque de espalhamento diferencial associada ao volume  $V$  irradiado pelo feixe incidente.

De acordo com a definição ([39], pág. 279), a seção de choque de espalhamento diferencial é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{dP}{d\Omega}(\vec{q})}{I_p} \quad [\text{unidade: área}], \quad (3.50)$$

onde  $dP(\vec{q})$  é o número de fótons por unidade de tempo espalhados pela amostra dentro do elemento infinitesimal de ângulo sólido  $d\Omega$ , na posição angular correspondente ao vetor  $\vec{q}$ .  $I_p$  é

a intensidade do feixe incidente dada em número de fótons por unidade de área por unidade de tempo.

O esquema mostrado na Fig. 3.2 mostra que, se  $I(\vec{q})$  é a intensidade do feixe espalhado [unidade: número de fótons por unidade de área por unidade de tempo], medido a uma distância  $L$  da amostra, então de acordo com a definição de potência:

$$dP(\vec{q}) = I(\vec{q}) L^2 d\Omega, \quad (3.51)$$

onde  $dA = L^2 d\Omega$  é o elemento infinitesimal de área da seção reta perpendicular ao feixe espalhado, definida por  $d\Omega$  e pela distância  $L$ .

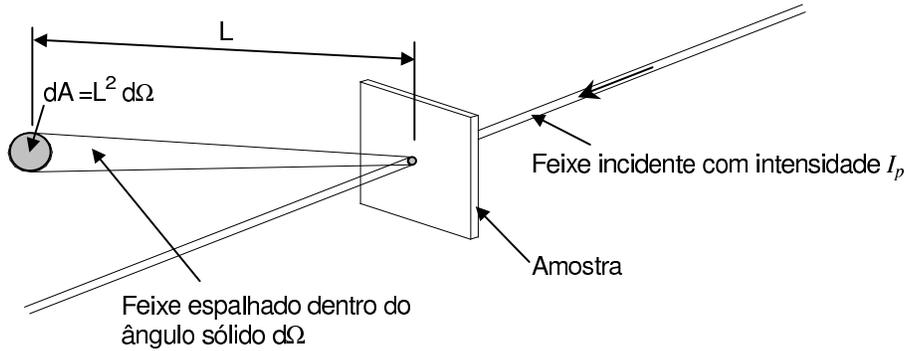


Figura 3.2: O elemento  $dP(\vec{q})$  dentro do ângulo sólido  $d\Omega$  é dada pelo produto do elemento infinitesimal de área,  $dA = L^2 d\Omega$ , pela intensidade espalhada  $I(\vec{q})$  medida na mesma posição.

Substituindo (3.51) em (3.50), teremos que:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{I(\vec{q}) L^2}{I_p}. \quad (3.52)$$

Portanto, de acordo com (3.52) e (3.49), a seção de choque de espalhamento por unidade de volume, escrita em termos da intensidade espalhada  $I(\vec{q})$ , é dada por:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{I(\vec{q}) L^2}{I_p V}, \quad (3.53)$$

ou, escrevendo  $I_p$  em função de  $I_e$  (Eq. 3.8):

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{I(\vec{q}) r_e^2}{I_e V}. \quad (3.54)$$

A obtenção da intensidade em unidades absolutas é imprescindível para a determinação, por SAXS, de parâmetros tais como a fração de volume e a densidade numérica de partículas em unidades conhecidas.

No entanto, uma determinação direta da intensidade de SAXS em escala absoluta a partir da medida de  $I_p$  (Eq. 3.53), se depara com a dificuldade de que as taxas de contagem associadas ao feixe direto são muito altas para serem medidas pelos detectores convencionalmente utilizados na medida da intensidade espalhada. Vários métodos, diretos [40, 41] e indiretos [42, 43, 44], têm sido empregados para contornar essa dificuldade e permitir a determinação da intensidade absoluta.

### 3.10.1 Determinação da intensidade de SAXS em escala absoluta utilizando o espalhamento da água

Um método por vezes utilizado na obtenção da intensidade em unidades absolutas é o método indireto que utiliza o valor conhecido da intensidade de SAXS de líquidos tais como a água [45, 46, 32]. Nesse caso, o espalhamento dos raios X se deve a flutuações localizadas na densidade numérica das moléculas. Tais flutuações são de origem estatística e a intensidade de SAXS a elas associada pode ser determinada teoricamente. Para os líquidos, a seção de choque de espalhamento por unidade de volume, no intervalo angular que compreende às medidas de SAXS, é essencialmente independente do ângulo e dada por [32]:

$$d\Sigma/d\Omega = r_e^2 \rho^2 kT \xi(T), \quad (3.55)$$

onde  $\rho$  é a densidade eletrônica do líquido,  $r_e$  é o raio clássico do elétron,  $T$  é a temperatura absoluta,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $\xi(T)$  é a compressibilidade isotérmica do líquido na temperatura  $T$ . Para a água os valores de  $\xi(T)$  estão tabelados (<http://PhysChem.kfunigraz.ac.at>) e a equação (3.55) pode ser facilmente determinada.

Uma vez que a seção de choque de espalhamento da água  $d\Sigma/d\Omega_{\text{água}}$  em unidades absolutas é conhecida, a seção de choque de espalhamento da amostra  $d\Sigma/d\Omega_{\text{amostra}}$ , na mesma unidade, pode ser obtida comparando-se a sua intensidade,  $I'_{\text{amostra}}(q)$ , medida em unidades arbitrárias com a intensidade espalhada pela água,  $I'_{\text{água}}(q, T)$ , medida nas mesmas condições experimentais

(i.e., mesma intensidade de feixe incidente, mesma distância amostra detetor e mesmo volume de amostra irradiado). Se  $\langle I'_{\text{água}}(q, T) \rangle = \int_{q_i}^{q_f} I'_{\text{água}}(q, T) dq / (q_f - q_i)$  é o valor médio da intensidade espalhada pela água, tomada dentro do intervalo  $\Delta q = (q_f - q_i)$ , medida em unidades arbitrárias, então a seção de choque de espalhamento por unidade de volume associada a amostra será dada por:

$$d\Sigma/d\Omega_{\text{amostra}}(q) = I'_{\text{amostra}}(q) \frac{r_e^2 \rho_{\text{água}}^2 kT \xi_{\text{água}}(T)}{\langle I'_{\text{água}}(q, T) \rangle}. \quad (3.56)$$

Visto que a intensidade espalhada é proporcional ao volume de amostra irradiado, se as espessuras da amostra e da água forem diferentes (volumes irradiados diferentes) a equação (3.56) continua válida desde que  $I'_{\text{amostra}}(q)$  e  $I'_{\text{água}}(q)$  estejam normalizados para o mesmo valor de espessura.

$I'_{\text{amostra}}(q)$  e  $I'_{\text{água}}(q)$  são obtidos a partir das intensidades medidas pelo detetor,  $J'_{\text{amostra}}(q)$  e  $J'_{\text{água}}(q)$ , respectivamente, utilizando as equações:

$$I'_{\text{amostra}}(q) = J'_{\text{amostra}}(q)A_{\text{amostra}} - J'_p(q) \quad (3.57)$$

$$I'_{\text{água}}(q) = J'_{\text{água}}(q)A_{\text{água}} - J'_p(q) \quad (3.58)$$

onde  $A_{\text{amostra}}$  e  $A_{\text{água}}$  são as atenuações da amostra e da água, respectivamente.  $J'_p(q)$ , intensidade de espalhamento parasita, corresponde a intensidade medida na ausência da amostra (ou água) mantidas as demais condições experimentais idênticas às da medida de  $J'_{\text{amostra}}(q)$  [ou  $J'_{\text{água}}(q)$ ].  $J'_p(q)$  se origina do espalhamento do feixe primário pelas fendas de definição, janelas e pelo ar. As intensidades  $J'_{\text{amostra}}(q)$ ,  $J'_{\text{água}}(q)$  e  $J'_p(q)$  devem estar normalizadas para o mesmo número de fótons do feixe primário incidentes na amostra.

A dificuldade encontrada nesse método é a baixa intensidade de espalhamento associada aos líquidos. Para a obtenção de valores de intensidade com suficiente precisão, a água deve ser medida durante um tempo de exposição relativamente longo. Esse tempo pode ser reduzido utilizando-se feixe de raios X com alta intensidade, como os produzidos pelas fontes de radiação síncrotron, em conjunto com detetores sensíveis a posição.

Na Fig. 3.3(a) são mostradas as curvas experimentais correspondentes ao espalhamento da água corrigida pela atenuação da amostra,  $J'_{\text{água}}(q)A_{\text{água}}$ , e a intensidade  $J'_p(q)$  medida com a cela vazia (sem água), mantidas as demais condições experimentais idênticas. A cela utilizada

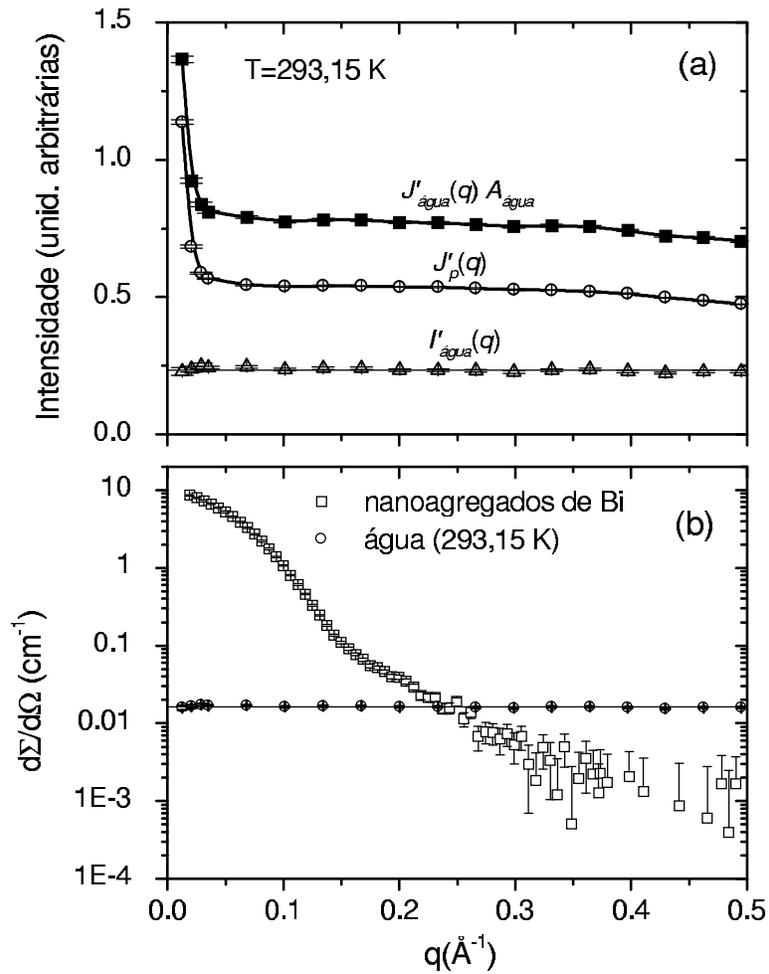


Figura 3.3: (a) Curvas experimentais correspondentes ao espalhamento da água corrigidas pela atenuação da amostra,  $J'_{\text{água}}(q)A_{\text{água}}$ , e a intensidade medida com a cela vazia (sem água),  $J'_p(q)$ , mantidas as demais condições experimentais idênticas. (b) Seção de choque de espalhamento por unidade de volume da água e de uma amostra contendo nanoagregados líquidos de Bi. As curvas foram determinadas utilizando a equação (3.56).

possuía janelas de mica e a camada de água entre elas tinha 1 mm de espessura. As medidas foram feitas na linha de SAXS do LNLS, Campinas. Um detetor a gás sensível a posição foi usado na medida da intensidade espalhada. A curva de espalhamento da água,  $I'_{\text{água}}$ , corresponde a uma hora de exposição com a água mantida a 293,15 K. Nessa temperatura a seção de choque de espalhamento da água, calculada utilizando a Eq. (3.55), vale  $1.632 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  [32]. Nota-se que a intensidade  $I'_{\text{água}}$  representa somente cerca de um terço da intensidade total medida. Os outros dois terços correspondem ao espalhamento parasita  $J'_p(q)$ . O erro no valor de  $\langle I'_{\text{água}}(q, T) \rangle$  nas condições mencionadas acima é de 0,5%.

Na Fig. 3.3(b) estão mostradas as seções de choque de espalhamento por unidade de volume da água e de uma amostra contendo nanoagregados líquidos de Bi. As curvas foram obtidas a partir das intensidades  $I'_{\text{amostra}}(q)$  e  $I'_{\text{água}}(q)$  utilizando a Eq. (3.56). Um estudo da cinética de formação e crescimento de nanoagregados de Bi através de medidas da intensidade de SAXS em unidades absolutas aplicando o método acima está descrito no Cap. 7.

# Capítulo 4

## Instrumentação

Nesse capítulo descrevemos a instrumentação utilizada na realização dos experimentos de SAXS. Na Sec. 4.1 está descrita a linha de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas SP. Na Sec. 4.2 descrevemos um arranjo instrumental especialmente construído para permitir medidas simultâneas de WAXS e de SAXS durante o tratamento térmico da amostra.

Um esquema do arranjo instrumental necessário à realização de um experimento de SAXS está mostrado na Fig. 4.1. Ele consiste basicamente de um feixe de raios X monocromático incidindo na amostra e de um sistema de detecção para medir a intensidade espalhada. Um par de fendas de colimação define a seção reta do feixe que incide sobre a amostra. A fenda de guarda, que tem seus lábios posicionados próximo ao feixe sem no entanto tocá-lo, tem como finalidade absorver parte do espalhamento que se origina da interação do feixe primário com as fendas de colimação e janelas (intensidade parasita). O absorvedor (*beam-stopper*) posicionado imediatamente antes do detector tem como função bloquear a porção do feixe que atravessa a amostra sem ser espalhado. As medidas de intensidade são feitas em função do vetor de espalhamento, cujo módulo se relaciona com o ângulo de espalhamento  $2\theta$  e com o comprimento de onda  $\lambda$  da radiação utilizada através de:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta. \quad (4.1)$$

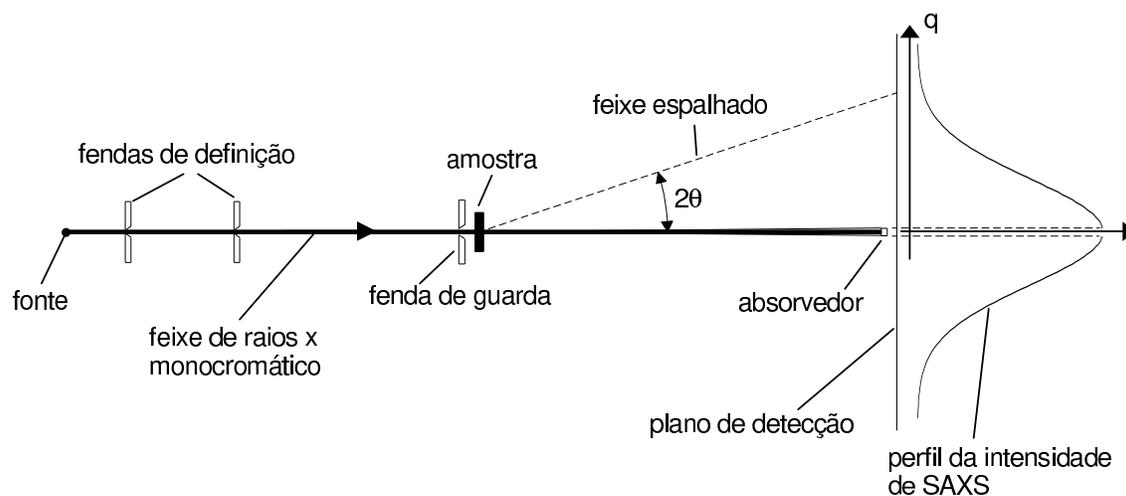


Figura 4.1: Arranjo experimental básico utilizado num experimento de SAXS.

## 4.1 Linha de SAXS do LNLS

A estação apresenta como principal elemento óptico um monocromador de cristal de Si (reflexão 111) cilíndricamente curvado para monocromatização e focalização horizontal do feixe [47, 48]. Um esquema da óptica utilizada juntamente com um desenho em escala da linha de luz estão dados na Fig. 4.2. Três módulos de fenda, dois monitores de intensidade do feixe, porta-amostras, filtros, caminhos de vácuo, um absorvedor de feixe direto e detetores para medidas de SAXS constituem os principais elementos da estação de trabalho. Uma breve descrição dos principais componentes da linha é dada a seguir.

### 4.1.1 Monocromador

O monocromador é formado por um monocristal de silício com formato triangular que pode ser curvado mecanicamente na forma cilíndrica, permitindo ao mesmo tempo focalizar e seleccionar o comprimento de onda do feixe a ser utilizado no experimento (feixe difratado). A monocromatização é feita utilizando os planos (111) que fazem um ângulo de  $10,7^\circ$  com a superfície do cristal (Fig. 4.3). Essa geometria torna possível concentrar o feixe difratado e assim aumentar o fluxo de fótons sobre a amostra. Os valores medidos para a largura a meia altura do feixe difratado na posição correspondente ao foco variam entre 0,6 e 0,9 mm, dependendo do comprimento de onda

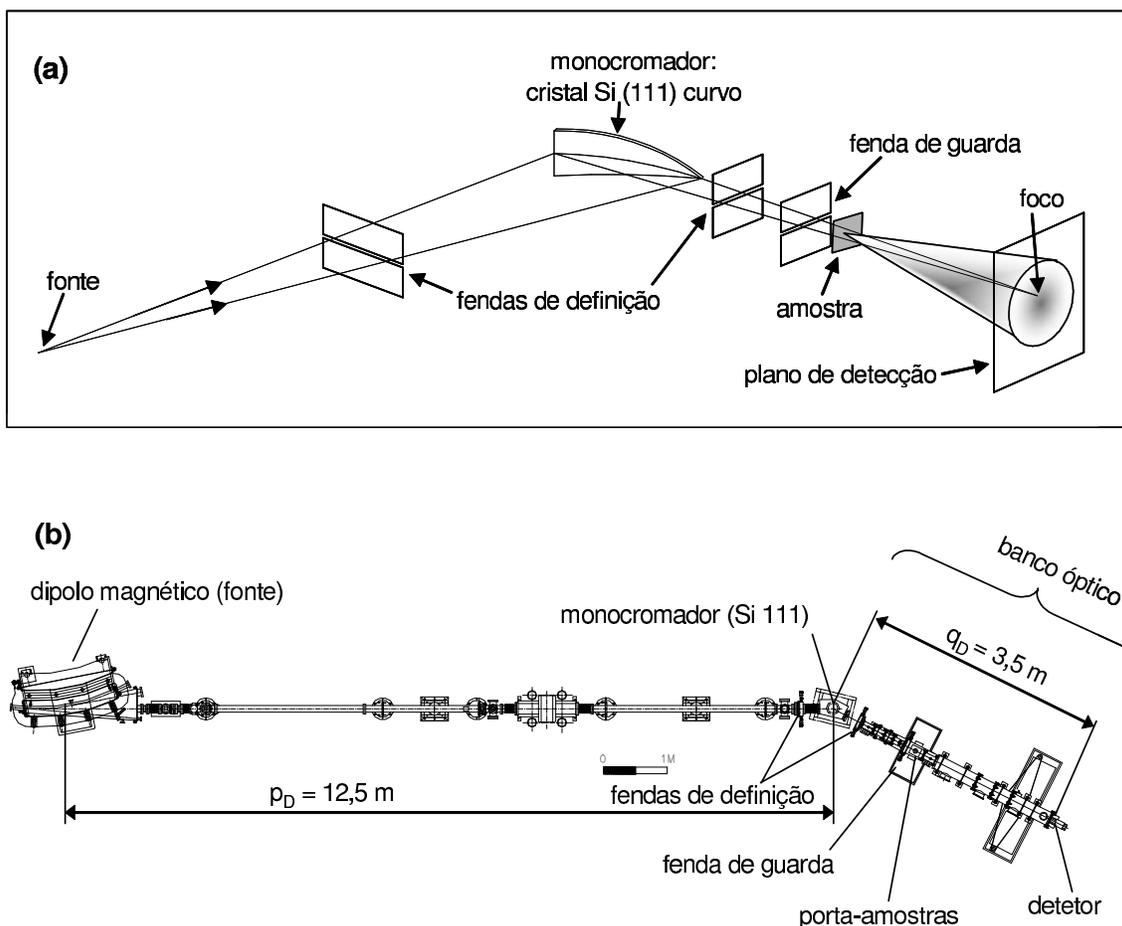


Figura 4.2: (a) Esquema da óptica utilizada para monocromatização, focalização e definição da seção reta do feixe de raios X. (b) Desenho da linha de SAXS do LNLS vista de cima. Os principais componentes estão indicados.

e da distância  $q_D$  (Fig. 4.2). O cristal monocromador possui 250 mm de comprimento horizontal, 50 mm de altura na base e 1,5 mm de espessura.

A monocromatização do feixe de raios X por monocristal é baseada na lei de Bragg:  $n_B \lambda = 2d \sin \theta$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda difratado,  $d$  é a distância entre os planos de difração,  $\theta$  é o ângulo entre o feixe difratado e os planos de difração e  $n_B$  é um número inteiro que representa a ordem da difração. Note-se que além da reflexão de ordem  $n = 1$ , comprimento de onda  $\lambda$ , a lei de Bragg prevê que sejam difratados também os fótons com comprimento de onda  $\lambda/2$ ,  $\lambda/3$ , etc. No caso do Si (111) o primeiro harmônico presente é o de ordem 3 já que a reflexão de ordem 2 é proibida. Como para os valores de energia correspondentes a  $\lambda/3$  o fluxo de fótons emitidos pela

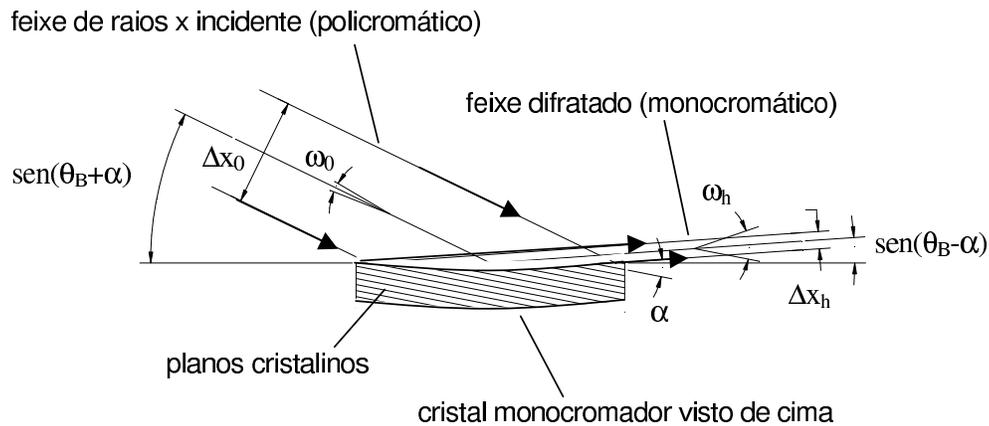


Figura 4.3: Esquema mostrando a configuração utilizada para reduzir o tamanho horizontal do feixe difratado.  $\theta_B$  é o ângulo de Bragg,  $\alpha$  é o ângulo entre os planos cristalinos e a superfície do cristal,  $\Delta x$  é o tamanho da seção reta e  $\omega$  é a aceitação angular do cristal. Os índices  $\theta$  e  $h$  se referem aos feixes incidente e difratado, respectivamente.

fonte de radiação síncrotron do LNLS é baixo, para efeitos práticos, a contribuição devida aos harmônicos pode ser desprezada. A resolução em energia determinada experimentalmente para fótons de 7,7 KeV foi igual a  $5 \times 10^{-3}$ .

O cristal pode ser posicionado em diferentes ângulos de modo a selecionar o comprimento de onda desejado. Ele pode ainda ser inclinado de modo a permitir pequenos movimento do feixe difratado na direção vertical. Os movimentos no cristal são produzidos pela ação de fios metálicos finos tracionados por transladores lineares acionados por motores de passo. O cristal monocromador fica localizado no interior de uma câmara mantida em alto vácuo ( $2 \times 10^{-8}$  mbar) por uma bomba iônica (120 litros/s).

O monocromador foi projetado para permitir selecionar comprimentos de onda dentro do intervalo ( $1,4 < \lambda < 1,8$ ) Å. A distância entre a fonte (magnetos dipolares do anel de armazenamento síncrotron) e o monocromador,  $p_D$ , é de 12,5 m e a distância  $q_D$  entre o monocromador e o ponto de focalização do feixe monocromático, onde fica o plano de detecção, pode ser variada entre 2,00 e 3,50 m dependendo da distância requerida entre a amostra e o detector. A distância entre o monocromador e a amostra é mantida fixa em 1,75 m.

### 4.1.2 Fendas, monitores de intensidade e filtros

A colimação do feixe de raios X é definida por três módulos de fendas, contendo cada um deles quatro lábios de tântalo que podem ser movidos de modo independente. Um desenho mostrando detalhes do módulo de fendas pode ser visto na Fig. 4.4. Os lábios superiores e inferiores são responsáveis pela definição do tamanho vertical do feixe e os laterais definem o seu tamanho horizontal. O primeiro e segundo módulos estão localizados antes e depois do monocromador, respectivamente, e definem o tamanho da seção reta do feixe. O terceiro módulo, localizado imediatamente antes da amostra, é utilizado para reduzir a intensidade do espalhamento parasita (fenda de guarda). O movimento dos lábios é controlado por transladores lineares acionados por motores de passo.

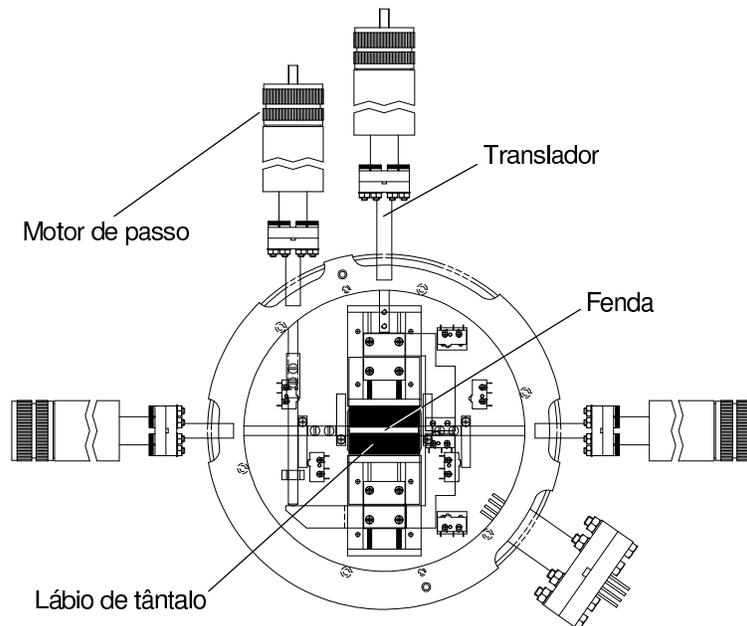


Figura 4.4: Módulo de fendas visto na direção de propagação do feixe de raios X.

O intervalo em  $q = (4\pi \sin \theta)/\lambda$ , acessível experimentalmente nas direções vertical e horizontal, depende: i) da abertura das fendas, ii) da distância entre a amostra e o detetor e iii) do comprimento de onda da radiação utilizada. Tipicamente os valores mínimo e máximo acessíveis para  $q$  são de  $5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  e  $1 \text{ \AA}^{-1}$ , respectivamente.

Detetores de cintilação localizados antes e depois da amostra monitoram as intensidades do feixe incidente e transmitido através da amostra, respectivamente. A intensidade do feixe transmitido é monitorada por um detetor de cintilação que mede o espalhamento produzido quando ele incide no absorvedor (*beam-sopper*). As contagens acumuladas nesses monitores, durante a medida da intensidade de SAXS, permitem determinar a atenuação do feixe pela amostra e normalizar as curvas de SAXS para valores equivalentes de número de fótons incidentes. Desse modo é possível levar em conta: (i) o decréscimo natural da intensidade emitida pela fonte síncrotron e (ii) tempos distintos de medida das curvas de SAXS.

Filtros constituídos de materiais com bordas de absorção dentro do intervalo entre 1,35 e 1,80 Å (Cu, Ni, Co e Fe) são utilizados para selecionar a energia desejada. A calibração em energia é obtida medindo-se a intensidade do feixe transmitido através do filtro em função da posição angular  $\theta$  do cristal do monocromador em unidades relativas. A energia igual a da borda de absorção do elemento escolhido é selecionada quando o sistema for ajustado para a posição angular onde a derivada na curva da intensidade transmitida tem valor máximo. Nessa operação o banco óptico deve se manter alinhado com o feixe difratado para cada posição onde a intensidade é medida (Fig. 4.5). Um dispositivo de colchão de ar é acionado automaticamente para reduzir o atrito do banco óptico com as mesas de sustentação durante o seu posicionamento. A inserção dos filtros em frente ao feixe é feita através de cilindros pneumáticos. Os filtros são utilizados também na etapa de alinhamento, quando é necessário atenuar o feixe.

O *beam-stopper* constitui-se de uma lâmina de aço inoxidável com 0,7 mm de espessura que atenua o feixe direto permitindo que seu perfil de intensidade possa ser medida pelo mesmo detetor utilizado na medida da intensidade de SAXS. Esse arranjo permite obter de forma precisa a posição de incidência do feixe primário no plano de detecção ao mesmo tempo em se mede a intensidade de SAXS. O conhecimento da posição de incidência é necessário para o cálculo dos ângulos associados a intensidade espalhada pela amostra.

Todos os motores e cilindros pneumáticos, necessários ao posicionamento de dispositivos e acionamento de válvulas, podem ser controlados remotamente a partir de um painel ou por microcomputador. Monitores de posição acoplados aos motores de passo permitem controlar os dispositivos de forma precisa bem como reproduzir configurações anteriormente utilizadas.

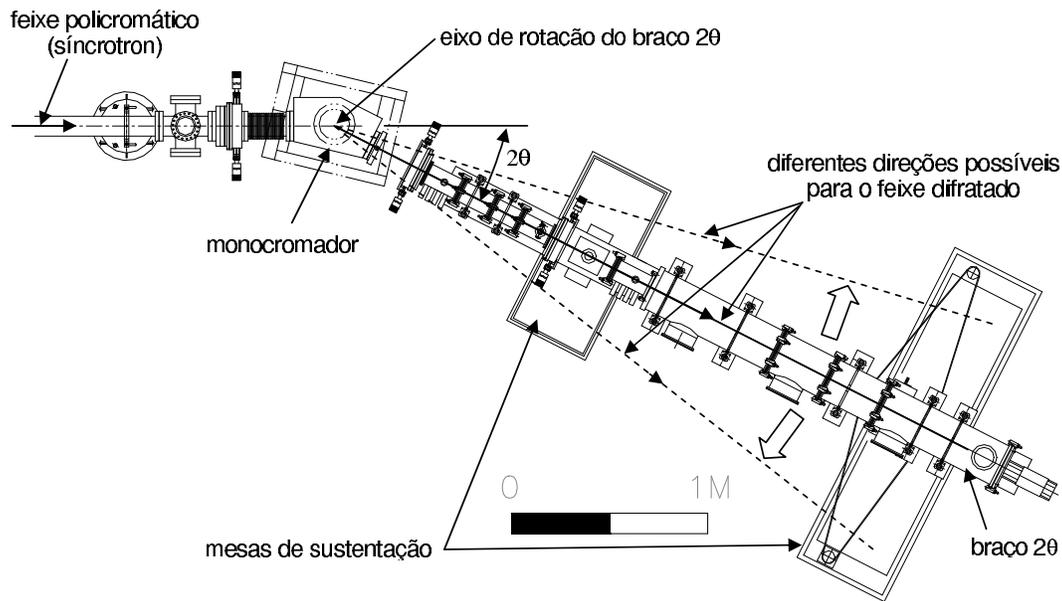


Figura 4.5: O ângulo  $2\theta$  do banco óptico pode ser mudado de modo que este se mantenha alinhado com a direção do feixe difratado (monocromático).

### 4.1.3 Detetores

Os detetores utilizados na medida da intensidade de SAXS ficam localizados na extremidade final da linha, na posição correspondente ao ponto de focalização do feixe monocromático. Eles podem ser movidos ao longo do banco óptico para se acomodarem a diferentes valores de distância amostra-detetor. Entre os detetores disponíveis na estação de SAXS do LNLS estão os detetores a gás sensíveis a posição unidimensionais e os detetores de placa de imagem.

Os detetores a gás sensíveis a posição utilizados (marca Biologic) se baseiam no *método da linha de retardo* para codificar as coordenadas dos fótons detectados. Os detetores têm janelas de Be com comprimento efetivo de 95 mm ao longo da direção sensível a posição e largura de 8 mm. Eles têm entre 250 e 350  $\mu\text{m}$  de resolução espacial e podem contar até cerca de 200 fótons por segundo por 100  $\mu\text{m}$  ao longo da direção sensível sem perda de linearidade na eficiência de detecção. Os valores de não-linearidade espacial integral e diferencial, são de 0,2 e 3%, respectivamente. A variação na eficiência relativa em diferentes posições ao longo do detetor (resposta em homogeneidade) é de  $\pm 8\%$  com reprodutibilidade dentro de  $\pm 1,5\%$ .

Os detetores de placa de imagem (PI) permitem medidas bidimensionais, importantes, por exemplo, para o estudo de sistemas anisotrópicos, onde a intensidade depende da direção ao longo da qual a intensidade está sendo medida e não somente do ângulo de espalhamento. A resolução espacial pode ser ajustada para valores entre 120 e 230  $\mu\text{m}$ . O fato da placa de imagem apresentar eficiência quântica menor do que a dos detetores a gás (cerca de 8 vezes menor) e permitir medidas de altas taxas de contagem sem perda de linearidade, a torna adequada para o estudo de materiais que apresentam alta intensidade de espalhamento.

## 4.2 Arranjo experimental para estudos *in situ* por WAXS e SAXS dos processos de formação e crescimento e de fusão de nanoagregados utilizando radiação síncrotron

Estudos experimentais e teóricos da agregação atômica durante o tratamento térmico de materiais inicialmente homogêneos são importantes porque nos permitem uma nova visão dos aspectos básicos de sistemas em estado de não-equilíbrio, dos processos de difusão atômica e porque fornecem informações úteis para o desenvolvimento de novos materiais. Como mencionamos no Cap. 1, as propriedades finais dos materiais nanoestruturados dependem fortemente da natureza, forma, tamanho médio e distribuição em tamanho do agregados. A caracterização precisa dos mecanismos de formação e crescimento desses nanocompósitos requer o uso de técnicas experimentais que permitam a análise estrutural *in situ*, desde o precursor até o material final. Outro tema de interesse para pesquisa básica é a caracterização das transições de fase que ocorrem em agregados atômicos nanométricos durante a variação da temperatura.

Descreveremos aqui um arranjo experimental projetado para estudos simultâneos por espalhamento de raios X a alto e baixo ângulo (WAXS e SAXS, respectivamente), *in situ*, durante o tratamento térmico de amostras a altas temperaturas. Uma representação esquematizada da montagem está mostrada na Fig. 4.6.

O arranjo experimental consiste de: i) uma câmara principal, onde fica localizada a amostra sólida mantida a temperatura controlada durante o experimento; ii) uma pré-câmara e iii) um conjunto de detetores de raios X para medida simultânea dos espectros de WAXS e de SAXS. O

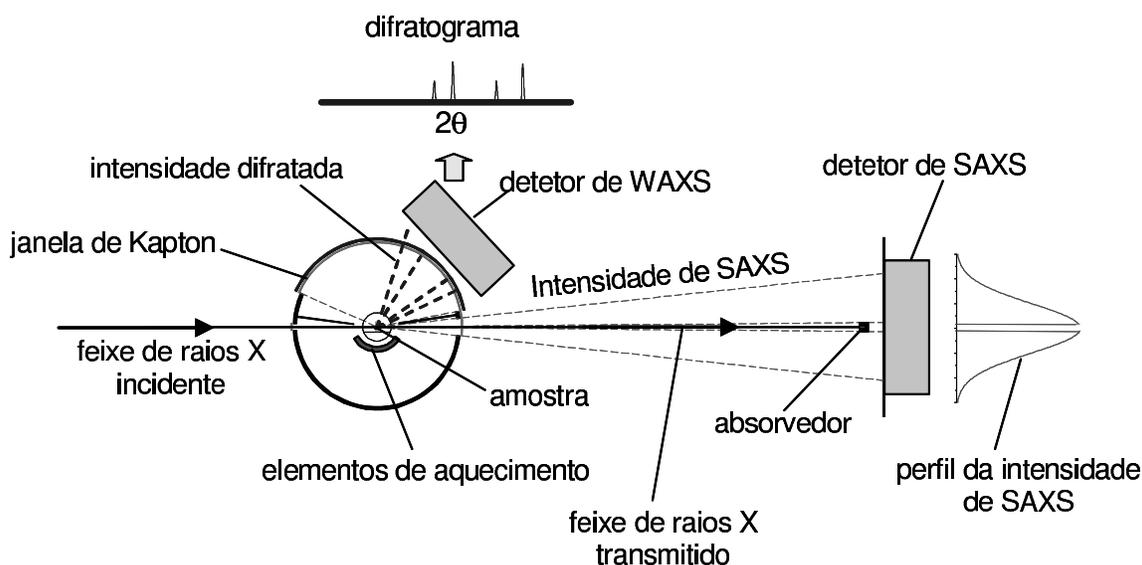


Figura 4.6: Esquema mostrando o arranjo experimental utilizado na medida simultânea das intensidades de WAXS e SAXS.

arranjo foi construído no Laboratório nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e instalado na estação experimental de SAXS [48]. Detalhes da câmara de alta temperatura para medidas de WAXS e SAXS estão mostrados na Fig. 4.7.

### 4.2.1 Câmara principal

A câmara principal tem forma cilíndrica, 165 mm de diâmetro e 135 mm de comprimento. A câmara é disposta de modo que seu eixo fique horizontal e perpendicular a direção do feixe de raios X incidente. A câmara opera sob vácuo ( $\approx 10^{-2}$  mbar) ou sob atmosfera inerte controlada. O corpo da câmara consiste em um cilindro de alumínio refrigerado a água e que possui as extremidades fechadas. Uma janela de Kapton na parte superior da câmara permite medir externamente a intensidade correspondente aos espectros de WAXS (intensidade difratada). O feixe de raios X primário entra e sai da câmara através de aberturas perpendiculares ao eixo da câmara. Essas aberturas estão alinhadas em relação ao feixe e são conectada diretamente às flanges dos caminhos de vácuo da linha de SAXS, sem a necessidade do uso de janelas.

A região central da câmara principal é aquecida por duas espiras de Kanthal dispostas simetricamente em torno do eixo. A temperatura no núcleo da câmara pode ser variada deste

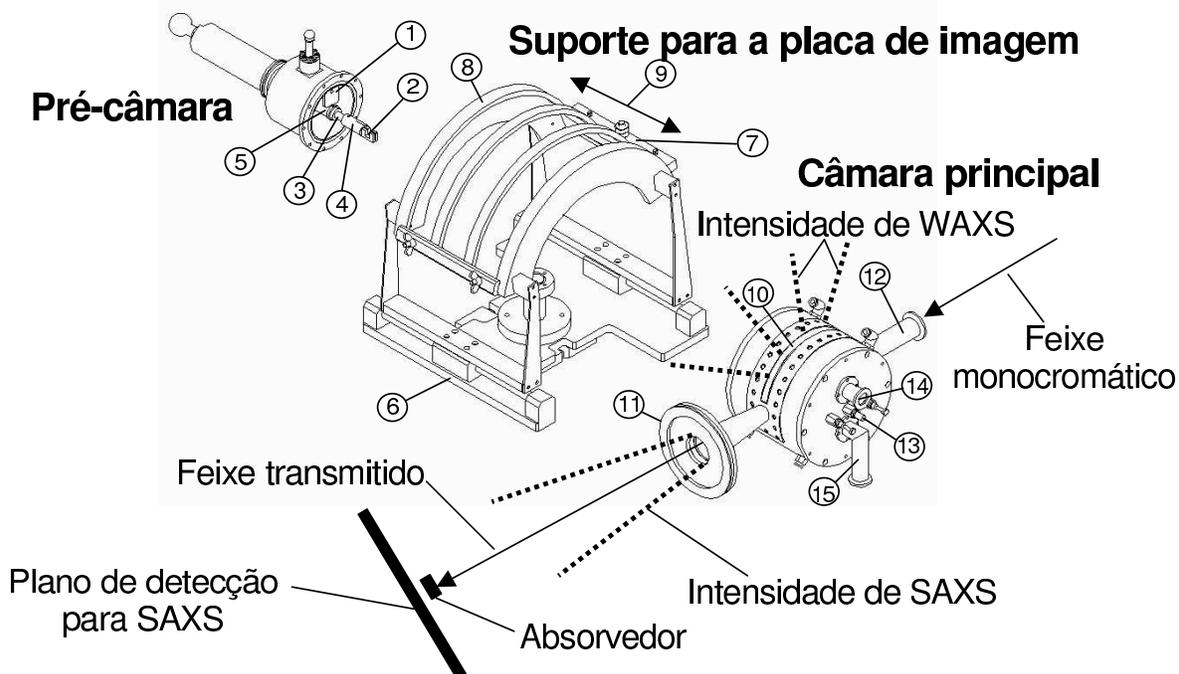


Figura 4.7: Detalhes do arranjo experimental utilizado para experimentos de SAXS/WAXS durante o tratamento térmico das amostras a alta temperatura. As partes principais foram desmembradas para facilitar a visualização. (1) Anteparo metálico espelhado, (2) amostra, (3) tubo de alumina, (4) porta-amostra, (5) cilindro deslizante para transladar a amostra desde a pré-câmara até o núcleo da câmara principal, (6) base, (7) dispositivo para acomodação do filme de placa de imagem, (8) suporte cilíndrico para a placa de imagem, (9) dispositivo de translação do suporte da placa de imagem, (10) janela de Kapton, (11) flange de saída, (12) flange de entrada, (13) passante para o termopar, (14) saída para a bomba de vácuo e (15) saída para ventilação da câmara.

a temperatura ambiente até 1000 °C. Duas cavidades cerâmicas de aluminosilicato, moldadas, fazem o isolamento térmico entre o núcleo central, a alta temperatura, e a parte externa da câmara, em alumínio, refrigerada a água. As cavidades de cerâmica atuam também como sustentação para os elementos de aquecimento. A temperatura na posição da amostra é controlada por um processador OMRON E5K que por sua vez é controlado remotamente por computador. O sistema pode ser programado de modo a permitir tratamentos térmicos a temperatura constante ou para processos que necessitam de uma variação linear da temperatura em função do tempo.

### 4.2.2 Pré-câmara

Com a finalidade de estudar transformações estruturais sob condições isotérmicas, a amostra deve ser aquecida rapidamente até a temperatura ajustada de modo a minimizar efeitos transientes. Tal processo, com a amostra sob vácuo, não é possível utilizando uma única câmara porque, geralmente, a taxa de aquecimento não é suficientemente alta.

Com a finalidade de reduzir o período transiente do aquecimento, adicionou-se uma pré-câmara diretamente conectada a câmara principal (Fig. 4.7). A amostra é colocada em um suporte em forma de “U” inicialmente localizado no interior da pré-câmara. O suporte da amostra está montado em um cilindro deslizante que permite transladar a amostra desde a pré-câmara até o núcleo da câmara principal. O translador é isolado termicamente do porta-amostras através de um tubo intermediário de alumina porosa.

O procedimento de operação começa do estado inicial, no qual a temperatura e a baixa pressão no núcleo da câmara principal estão estáveis. As câmaras são então ventiladas e a amostra é colocada no interior da pré-câmara que se mantém todo o tempo em temperaturas próximas a temperatura ambiente. Um anteparo espelhado é utilizado para reduzir o aquecimento da amostra devido a radiação térmica vinda do núcleo da câmara principal. O processo de ventilação reduz a temperatura na câmara principal e, alguns minutos depois de iniciado o bombeamento (10-15 min), a temperatura ajustada é obtida novamente e se mantém constante dentro de  $\pm 1$  °C. Depois de novamente estabilizada a temperatura, a amostra é inserida na câmara principal e, imediatamente, se inicia a aquisição simultânea dos espectros de WAXS e SAXS.

Na Fig. 4.8 estão dados os gráficos da temperatura no núcleo da câmara principal em função do tempo, para diferentes valores de temperatura ajustada. Esta posição corresponde à posição da amostra durante a coleta dos dados. Como podemos ver a direita da Fig. 4.8, uma perturbação devido a inserção da amostra no núcleo da câmara ainda ocorre. No entanto, nesse caso, a variação na temperatura é pequena e a maior parte dessa perturbação desaparece em poucos minutos.

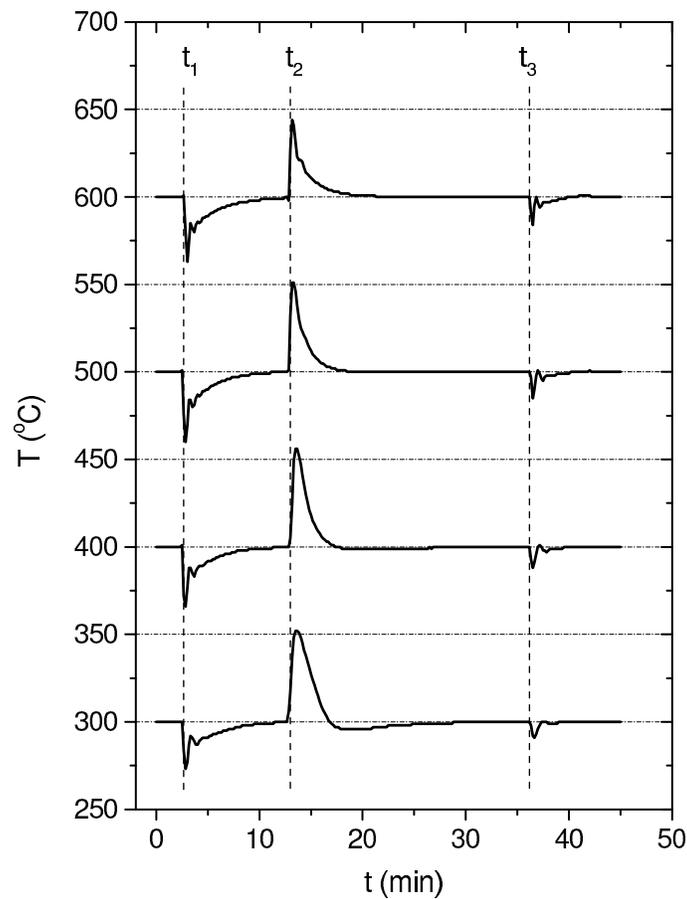


Figura 4.8: Temperatura no núcleo da câmara principal como função do tempo para diferentes valores de temperatura ajustados. As curvas começam depois da estabilização da temperatura e da pressão e antes da troca da amostra. As perturbações ocorrem em:  $t_1$ , quando a câmara é ventilada para a troca da amostra;  $t_2$  quando é feito vácuo, depois que a amostra já se encontra na pré-câmara e  $t_3$  quando a amostra é transladada da pré-câmara para o núcleo da câmara principal.

### 4.2.3 Detetores

Um filme de placa de imagem é esticado sobre um suporte cilíndrico concêntrico ao eixo da câmara principal (Fig. 4.7). O suporte possui aberturas pelas quais a intensidade de WAXS alcança o filme. Os espectros podem ser medidos dentro do intervalo angular que vai de  $15^\circ$  até  $160^\circ$ . A placa de imagem pode ser transladada ao longo do eixo câmara e perpendicularmente ao feixe de raios X permitindo coletar sucessivos padrões de WAXS durante a evolução estrutural da amostra estudada. O movimento translacional da placa de imagem é feito por meio de um motor de passo remotamente controlado por computador. Alternativamente os espectros de WAXS podem ser medidos por um detetor a gás sensível a posição. A vantagem desse último arranjo é que além da maior eficiência quântica dos detetores a gás em relação às placas de imagem ele permite a realização de experimentos com resolução temporal. Simultaneamente às medidas de WAXS, sucessivos espectros de SAXS podem ser medidos utilizando uma segunda placa de imagem ou um detetor a gás sensível a posição, localizados na extremidade final do caminho de vácuo da linha de luz. A distância entre a amostra e o detetor pode ser alterada mudando-se o comprimento do caminho de vácuo entre eles.

### 4.2.4 Aplicação

Esse arranjo foi inicialmente utilizado no estudo dos mecanismos envolvidos na formação e no crescimento de nanogotas líquidas de Bi na matriz de um vidro sódio-borato. Os resultados desse estudo estão descritos no Cap. 7. A câmara também foi utilizada para estudar o processo de transição da fase cristalina para fase líquida de nanocristais de Bi imersos na mesma matriz vítrea. A possibilidade da realização de medidas simultâneas de SAXS e de WAXS durante o aquecimento da amostra, permitiu correlacionar a temperatura de fusão com o raio do nanocristal. O procedimento utilizado e os resultados obtidos nesse estudo estão dados no Cap. 8. O arranjo experimental aqui descrito se encontra atualmente disponível para utilização na linha de SAXS do LNLS.

# Capítulo 5

## Nucleação e crescimento de nanocristais de $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ em vidro borosilicato

Neste capítulo descrevemos um estudo sobre a formação e o crescimento de nanocristais semicondutores de  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  na matriz de um vidro borosilicato, durante o tratamento isotérmico a 833 K. Amostras do vidro foram caracterizadas *in situ* pela técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS). Vidros contendo nanocristais de  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  com duas diferentes composições ( $x=0,3$  e  $x=0,7$ ) foram preparados. Os vidros dopados com átomos de Cd, Te e S foram submetidos a dois processos diferentes de tratamento térmico: (i) um único tratamento isotérmico a 833 K e (ii) um pré-tratamento de nucleação a 733 K seguido de um tratamento isotérmico a 833 K. Esse estudo teve como objetivo uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na formação e no crescimento dos nanocristais, bem como dos efeitos da composição e dos processos de tratamento térmico no tamanho médio e na distribuição em tamanho dos precipitados.

### 5.1 Introdução

O desenvolvimento e a caracterização de novos materiais constituídos de nanocristais semicondutores ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ) imersos em matrizes vítreas tem atraído a atenção de muitos pesquisadores [49, 50, 51, 52]. O interesse nesses materiais é devido às propriedades ópticas não lineares que eles apresentam e que são consequência do confinamento quântico dos elétrons nos

nanocristais. Para que materiais com propriedades ópticas altamente não-lineares possam ser obtidos, uma condição necessária é que a distribuição de tamanhos desses nanocristais seja sempre a mais estreita possível. Durante a última década, as propriedades físicas dos nanocristais de  $CdTe_{1-x}S_x$  em vidros borosilicatos têm sido extensivamente estudadas. Tal fato se deve às condições mais favoráveis para o confinamento quântico nesses nanocristais [15]. Em relação à caracterização estrutural desse composto, estudos *in situ* utilizando a técnica de SAXS já foram anteriormente realizados [53, 54].

No trabalho citado na Ref. [53] foi sugerido que um tratamento térmico consistindo de duas etapas (2S) (um pré-tratamento a uma temperatura onde ocorre alta taxa de nucleação dos nanocristais, seguido por um tratamento térmico a temperatura mais alta, onde a taxa de crescimento dos nanocristais fosse maior) poderia ser eficiente na redução da dispersão em tamanho dos nanocristais. O processo 2S foi aplicado na obtenção de nanocristais de  $CdTe_{0,9}S_{0,1}$  [54]. No entanto, os resultados de SAXS em [54] não tinham qualidade suficiente para uma determinação precisa da função distribuição de tamanhos e dessa forma concluir a respeito da eficiência do procedimento proposto.

Uma série de estudos tem demonstrado que a técnica de SAXS é adequada para o estudo de materiais nanoestruturados e das suas transformações estruturais, sob diferentes condições de tratamento térmico. A técnica permite a obtenção de parâmetros estruturais relevantes e estudar como esses parâmetros variam com o tempo. Os resultados são particularmente precisos quando: (i) o material estudado é um sistema simples de duas fases, constituído por um conjunto diluído de nanoprecipitados que possuem aproximadamente a mesma forma, (ii) o contraste de densidade eletrônica entre os precipitados e a matriz onde eles estão imersos for alta e (iii) as medidas são feitas *in situ* durante a formação e o crescimento dos nanoprecipitados.

## 5.2 Procedimento experimental

As amostras dos vidros borosilicatos contendo átomos de Cd, Te e S em solução foram preparadas pelo Grupo de Materiais Vítreos do IFGW/UNICAMP, Campinas, SP. Os vidros foram obtidos a partir da fusão dos materiais precursores em forno de radiofrequência seguido de resfriamento rápido do material fundido até a temperatura ambiente. Para a obtenção de um

vidro homogêneo, o material foi mantido a 1673 K durante uma hora. A composição em peso do vidro fundido era  $47,66SiO_2+16,55B_2O_3+15,00Na_2O+20,79ZnO$ . CdO, Te e S foram adicionado a uma razão de 2% do peso total.

Após a fusão dos reagentes, o vidro fundido contendo os átomos dopantes dispersos em seu interior foi vertido entre duas superfícies metálicas paralelas que podiam se chocar uma contra a outra a alta velocidade. Ao ser pressionada pelas superfícies metálicas que se encontram a temperatura ambiente, a camada laminar de vidro fundido entre as superfícies se solidifica rapidamente. Esse processo de resfriamento rápido de um material inicialmente fundido, conhecido como “*splat cooling*”, previne a cristalização do vidro e evita, ou reduz fortemente, a formação indesejada de agregados durante a fase de resfriamento. Uma representação esquematizada do processo utilizado na obtenção das amostras de vidro está dada na Fig. 5.1.

Como resultado obtivemos lâminas de vidro com cerca de 100  $\mu\text{m}$  de espessura, este valor sendo próximo ao valor de espessura que maximiza a intensidade de SAXS desse material ([30], pág. 55). Vidros com duas concentrações diferentes de dopantes foram preparados. Num dos vidros, contendo maior quantidade de enxofre, a estequiometria da liga semicondutora era  $CdTe_{0,3}S_{0,7}$ . No outro vidro, onde a concentração de enxofre era menor, a composição da liga era  $CdTe_{0,7}S_{0,3}$ . As lâminas de vidro obtidas tinham aspecto homogêneo e eram transparentes à luz visível.

As amostras vítreas com alta e baixa concentração de enxofre,  $x=0,7$  e  $x=0,3$ ; respectivamente, foram submetidas a dois processos distintos de tratamento térmico. Um esquema dos processos empregados está dado na Fig. 5.2. O processo 1S consistia em uma única etapa de tratamento isotérmico a 833 K. O outro processo, 2S, consistia em um tratamento térmico duplo, onde inicialmente a amostra era submetida a um pré-tratamento de nucleação a 733 K durante 100 horas e depois era tratada a 833 K. A 733 K é esperado que ocorra alta taxa de formação de núcleos e baixa taxa de crescimento dos precipitados. A temperatura de 833 K foi escolhida para que a difusão atômica fosse suficientemente rápida de modo a induzir um crescimento significativo dos nanocristais no período em que a cinética de crescimento era estudada (cerca de uma hora). Por outro lado, nessa temperatura (833 K) se espera que a taxa de nucleação seja baixa.

As medidas de SAXS foram realizadas na linha de SAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, SP (Cap. 4). A intensidade de SAXS foi medida em função do

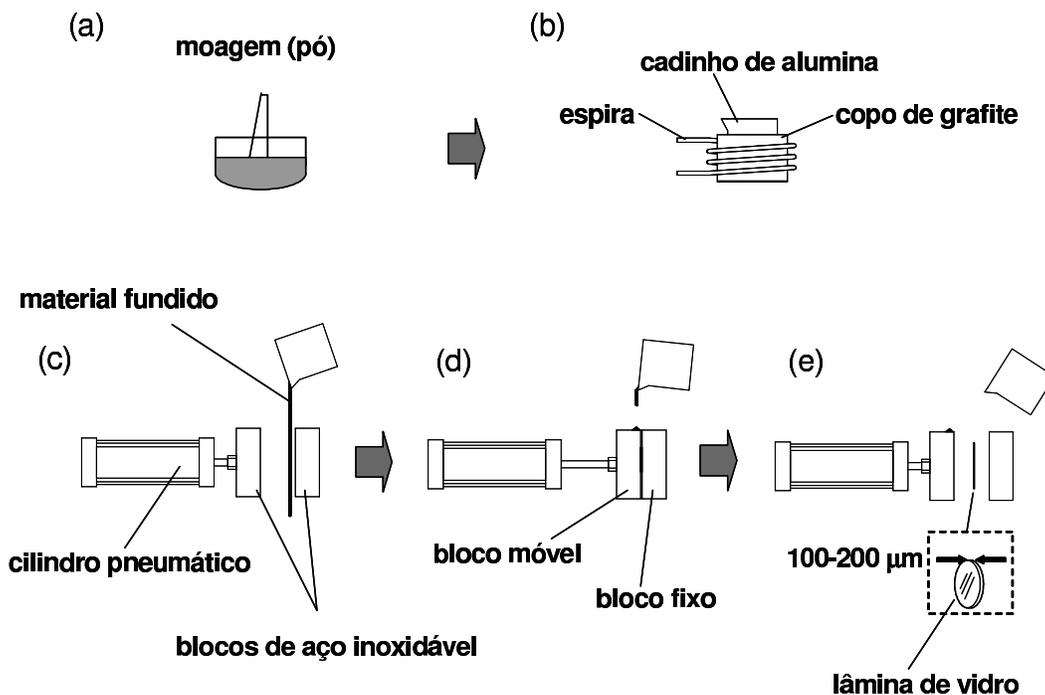


Figura 5.1: Representação esquematizada indicando as várias etapas do processo de obtenção das amostras do vidro: (a) os reagentes na forma de pó são triturados em almofariz de ágata; (b) fusão do material em forno de auto-indução; (c) o vidro fundido é vertido entre os blocos de aço inoxidável com superfícies polidas e paralelas; (d) o cilindro pneumático é acionado, comprimindo o material fundido entre as superfícies dos blocos metálicos; (e) o bloco móvel é recuado e a lâmina de vidro solidificada pode ser retirada.

módulo do vetor de espalhamento  $q$ . O comprimento de onda da radiação utilizado foi  $1,608 \text{ \AA}$ . As curvas de SAXS foram normalizadas pela intensidade do feixe primário de modo a levar em conta o decréscimo natural da intensidade emitida pela fonte de radiação síncrotron. A intensidade parasita, originada do espalhamento pelo ar e pelas fendas que definem o feixe, foi subtraída da intensidade total de SAXS. Devido à área pequena da seção reta do feixe primário no plano de detecção e à fenda estreita utilizada para a janela do detector, os efeitos experimentais que causam distorção nas curvas de espalhamento puderam ser desprezados ([30], pág. 119). No presente estudo as curvas de intensidade de espalhamento foram determinadas em unidades relativas.

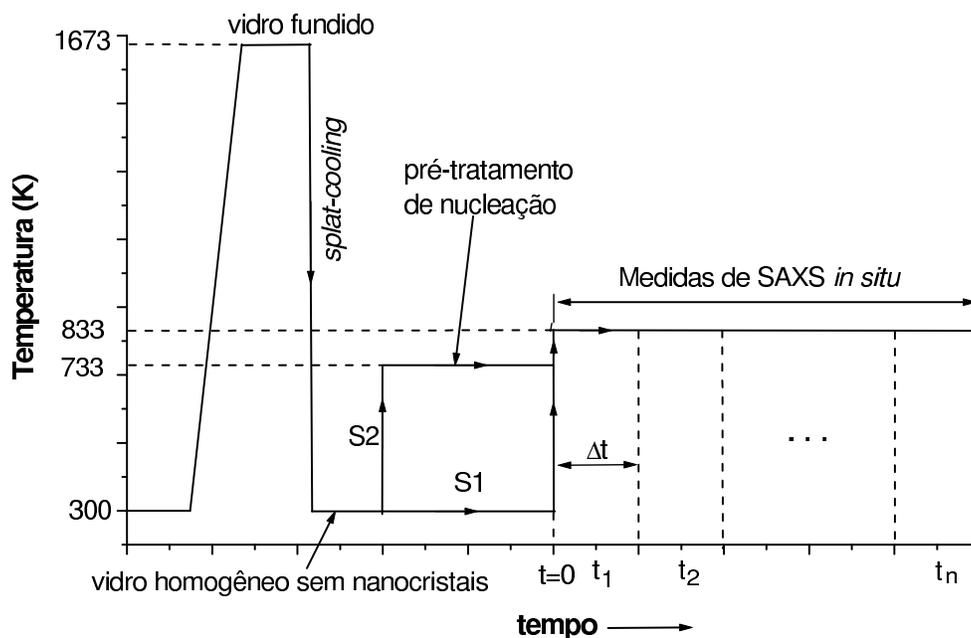


Figura 5.2: Representação esquemática dos processos de tratamento térmico utilizados para obtenção dos nanocristais semicondutores. No processo 1S, as amostras do vidro inicial (“*as quenched*”) recebem um único tratamento isotérmico a 833 K. No processo 2S, antes de serem submetidas ao tratamento a 833 K, as amostras recebem um pré-tratamento térmico a 733 K durante 100 horas. Em ambos os processos, as amostras têm sua intensidade de SAXS medida *in situ* durante a etapa de tratamento a 833 K.

### 5.3 Teoria de SAXS e modelo

Observações anteriores por microscopia eletrônica (TEM) indicaram que os nanocristais de  $CdTe_{0,9}S_{0,1}$ , na mesma matriz vítrea aqui utilizada, são esferoidais [15]. A maioria das investigações anteriores focalizaram os efeitos da distribuição de diâmetros dos nanocristais nas propriedades físicas desses materiais. Nesses estudos, os efeitos associados à distribuição de tamanhos foram considerados mais relevantes do que aqueles produzidos por eventuais desvios na forma dos nanocristais em relação à forma esférica. Imagens de TEM mostrando nanocristais de  $CdTe$  no interior de filmes finos de vidro indicaram que estes têm forma esférica [55]. Em nossa análise dos dados de SAXS, também assumimos que os nanocristais de  $CdTe_{0,7}S_{0,3}$  e  $CdTe_{0,3}S_{0,7}$  formados no interior da matriz do vidro borossilicato possuem forma esférica ao longo de todo o processo de tratamento térmico ao qual o vidro foi submetido. Ainda que considerada uma aproximação com

relação à forma real dos nanocristais (aproximadamente isodiamétrica), a mesma aproximação foi utilizada na maioria dos estudos anteriores em que foram investigadas as propriedades físicas de nanocristais semicondutores em vidros.

No presente estudo a intensidade de SAXS foi modelada assumindo um sistema de nanocristais esféricos homogêneos com densidade eletrônica constante  $\rho_p$  imersos em uma matriz vítrea também homogênea com densidade eletrônica  $\rho_m$ . Na Fig. 5.3 é dada uma representação do modelo que utilizamos, indicando como varia a densidade eletrônica em diferentes pontos do compósito vidro-nanocristais semicondutores. Em virtude da baixa concentração dos dopantes,

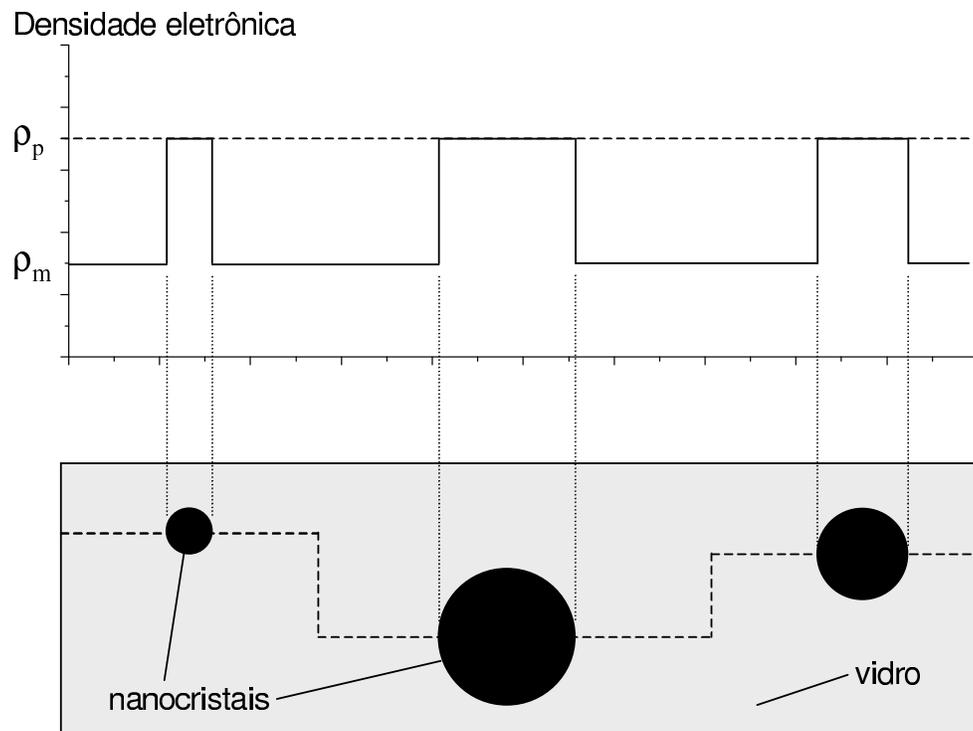


Figura 5.3: Representação esquematizada do modelo assumido para a densidade eletrônica do compósito vidro-nanocristais semicondutores de CdTeS.

assumimos também que a diferença de densidade eletrônica ( $\rho_p - \rho_m$ ) se mantém constante durante o crescimento dos nanocristais e que os nanocristais estão suficientemente afastados uns dos outros para que efeitos de interferência inter-partículas possam ser desprezados (sistema diluído).

Nessas condições, de acordo com a Eq. (3.31), a intensidade de SAXS é dada por:

$$I(q) = I_e(\rho_p - \rho_m)^2 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \int \left[ 3 \frac{\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 R^6 N(R) dR. \quad (5.1)$$

A função distribuição de raios dos nanocristais  $N(R)$  pode ser determinada experimentalmente a partir da intensidade de SAXS,  $I(q)$ , empregando diferentes procedimentos numéricos. Na análise dos dados correspondentes a esse estudo utilizamos o programa GNOM [56, 33, 57]. O programa permite calcular a curva de intensidade de SAXS que melhor se ajusta aos dados experimentais, fornecendo como resultado a função distribuição de volumes  $V(R) = (4\pi/3)R^3 N(R)$  das nanopartículas esféricas. Como em nossos estudos cinéticos as curvas experimentais da intensidade de SAXS foram medidas em escala relativa equivalente (mesma unidade), as funções  $N(R)$  e  $V(R)$  também serão dadas em unidades relativas equivalentes.

O raio médio de Guinier  $R_G$  (Seção 3.9.2), obtido do comportamento assintótico da intensidade para baixos valores de  $q$ ; e a intensidade integrada  $Q$ , relacionada com a fração de volume ocupada pelos precipitados (Seção 3.5), foram calculados diretamente da intensidade experimental de SAXS utilizando as Eqs. (3.45) e (3.17), respectivamente.

## 5.4 Resultados

As curvas de SAXS foram medidas *in situ*, durante o processo de crescimento dos nanocristais a 833 K. A primeira análise das curvas de espalhamento foi feita no intervalo correspondente a pequenos valores de  $q$ , no qual se aplica a lei de Guinier (Seção 3.9). A análise desse intervalo das curvas de SAXS permitiu a determinação do raio médio de Guinier  $R_G$  em função do tempo para as quatro amostras estudadas. A dependência com o tempo da intensidade de SAXS integrada  $Q$  (Eq. 3.17) também foi calculada. As figuras 5.4(a) e (b) mostram os gráficos de Guinier ( $I$  versus  $q^2$ ) correspondentes as amostras com alta concentração de enxofre submetidas aos processos de tratamento 1S e 2S, respectivamente. Ambas as curvas de SAXS exibem um comportamento linear dentro do intervalo  $0,001 \text{ \AA}^{-2} < q^2 < 0,025 \text{ \AA}^{-2}$ . Gráficos de Guinier com o mesmo comportamento linear foram obtidos também para os vidros com baixa concentração de enxofre e em ambos os processos de preparação (1S e 2S). Os valores determinados para o raio médio

de Guinier e para a integral  $Q$ , para 1S e 2S, correspondentes aos vidros com baixa e alta concentração de enxofre, estão dados nas Figs. 5.5(a) e 5.5(b), respectivamente.

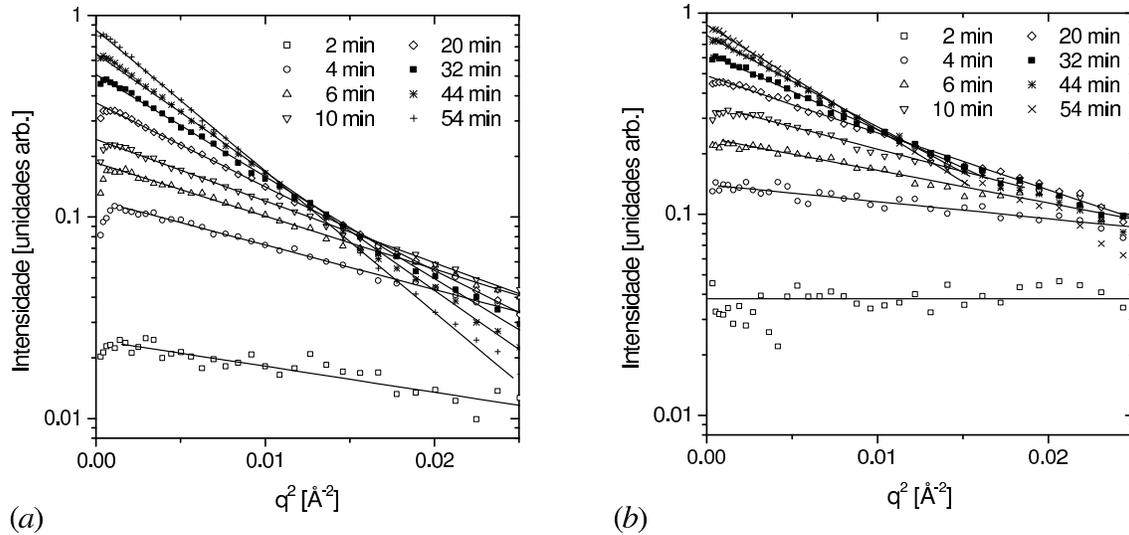


Figura 5.4: Gráficos de Guinier das intensidades de espalhamento de raios X correspondentes às amostras com alta concentração de enxofre ( $x=0,7$ ) para diferentes períodos de tratamento isotérmico a 833 K: (a) vidro sem pré-tratamento (tratamento 1S); (b) vidro pré-tratado a 733 K durante 100 horas (tratamento 2S).

Para as amostras com alta concentração de enxofre observamos a existência de um máximo na intensidade de SAXS nas proximidades de  $q = 0,03 \text{ \AA}^{-1}$ . A presença de um máximo na intensidade de SAXS, porém para valores de  $q$  ainda maiores ( $q = 0,06 \text{ \AA}^{-1}$ ), foi também observado na formação de nanocristais de PbTe em vidro silicato. Tal comportamento se deve ao decréscimo na concentração de dopantes na região do vidro vizinha aos nanocristais. Uma análise mais aprofundada sobre esse efeito será descrita no capítulo 6. Essa parte da curva experimental (proximidades de  $q = 0$ ) não foi considerada nos cálculos aqui apresentados.

Com a finalidade de obter informações detalhadas sobre a função distribuição de raios dos nanocristais,  $N(R)$ , o programa GNOM foi aplicado às curvas experimentais de SAXS [33, 57]. As funções modeladas  $I(q)$  que melhor se ajustam às curvas de SAXS das amostras com alta concentração de enxofre, e sujeitas aos processos de tratamento térmico 1S e 2S, estão mostradas nas Figs. 5.6(a) e 5.6(b), respectivamente. A mesma análise foi aplicada às amostras com baixa

concentração de enxofre. A partir da função distribuição de volumes  $V(R)$ , calculada pelo programa GNOM, foi possível determinar a função distribuição de raios  $N(R) = 3V(R)/(4\pi R^3)$ , e por conseguinte: a densidade numérica  $n$  (em unidades relativas); o raio médio  $\langle R \rangle$ ; e a dispersão relativa em tamanho dos nanocristais  $\sigma_R/\langle R \rangle$ . A dependência da função  $V(R)$  com o tempo de tratamento térmico, determinada a partir das curvas mostradas nas Figs. 5.6(a) e 5.6(b) estão dadas nos gráficos das Figs. 5.7(a) e 5.7(b), respectivamente. As funções  $n$ ,  $\langle R \rangle$  e  $\sigma_R/\langle R \rangle$  calculadas a partir de  $N(R) = 3V(R)/(4\pi R^3)$  (Eqs. 3.32, 3.33 e 3.34), estão dadas nas Figs. 5.8(a) e 5.8(b).

A densidade eletrônica do vidro borosilicato,  $\rho_m$ , foi calculada a partir da densidade mássica e composição do vidro. A densidade eletrônica dos nanocristais,  $\rho_p$ , foi calculada a partir da sua estrutura cristalográfica. Estudos anteriores mostraram que para concentrações de enxofre  $x > 0,25$  os cristais de  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  têm rede cristalina hexagonal e estrutura do tipo wurtzita [58]. Os mesmos estudos mostraram ainda que os parâmetros de rede  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{c}$  dependem da concentração de enxofre. Na investigação descrita no presente capítulo, consideramos que a densidade eletrônica dos nanocristais era a mesma dos cristais de  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  macroscópicos.

A intensidade de SAXS produzida por um vidro borosilicato com composição igual a estudada mas sem os dopantes (Cd, Te e S) e sujeito a tratamentos térmicos equivalentes era baixa e essencialmente independente de  $q$ . Esse resultado prova que o espalhamento de raios X observado nas amostras dopadas é devido a formação dos nanocristais semicondutores e não consequência de uma eventual separação de nanofases ocorrida na matriz vítrea.

## 5.5 Discussão

### 5.5.1 Análise de Guinier e integral da intensidade espalhada

Os gráficos de Guinier da Fig. 5.4(a), correspondentes às intensidades de SAXS das amostras com alta concentração de enxofre e sem pré-tratamento térmico, medidas para diferentes períodos durante o tratamento das amostras a 833 K, exibem uma dependência linear ao longo de um largo intervalo em  $q$ . O progressivo aumento na inclinação da parte linear para tempos de tratamento crescentes é atribuído à formação e ao crescimento dos nanocristais de  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  no interior

do vidro. Um comportamento similar foi observado para os nanocompósitos submetidos ao pré-tratamento térmico (Fig. 5.4b) e também para as amostras com baixa concentração de enxofre. A dependência do raio médio de Guinier  $R_G$  com o tempo, dada no gráfico da Fig. 5.5, indica um crescimento contínuo dos nanocristais em todas os vidros estudados.

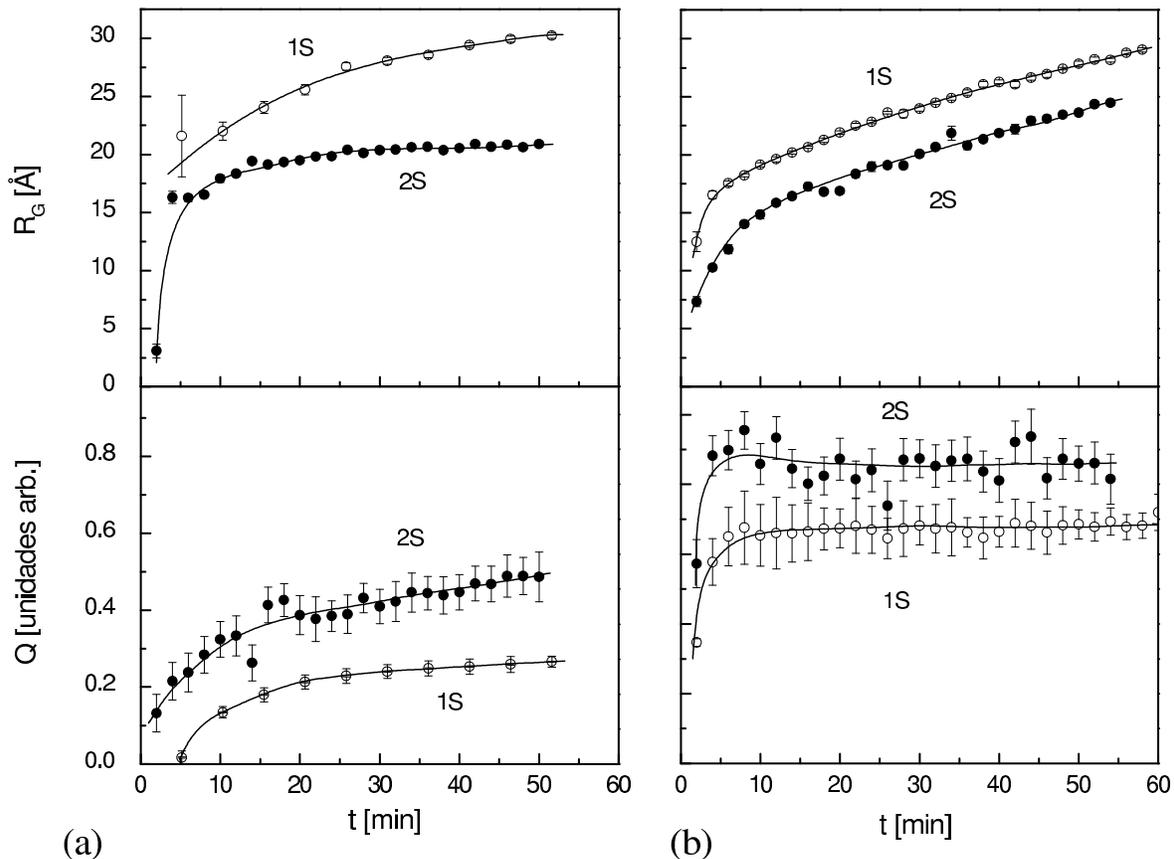


Figura 5.5: Raio médio de Guinier  $R_G(t)$  e integral da intensidade de espalhamento  $Q(t)$  como função do tempo de tratamento térmico a 833 K: (a) vidro com baixo conteúdo de enxofre ( $x=0,3$ ) para os processos de tratamento térmico 1S e 2S (sem e com pré-tratamento, respectivamente); (b) O mesmo para o vidro com alto conteúdo de enxofre ( $x=0,7$ ). As barras de erro em  $R_G(t)$  se referem ao desvio padrão associado às regressões lineares nos gráficos de Guinier. As barras de erro em  $Q(t)$  correspondem a propagação do erro estatístico associado à intensidade de espalhamento.

Dependências temporais claramente distintas nas integrais das intensidades de espalhamento no espaço recíproco  $Q(t)$  são observadas entre as amostras com baixa e alta concentração de enxofre:

(i) *Baixa concentração de enxofre*: A integral  $Q(t)$  cresce continuamente durante o tratamento térmico a 833 K (Fig. 5.5a), aproximando-se mas não alcançando o valor obtido para as amostras com maior concentração de enxofre (Fig. 5.5b).

(ii) *Alta concentração de enxofre*: A integral  $Q(t)$  cresce rapidamente nos primeiros minutos e então se torna constante (Fig. 5.5b).

Para o mecanismo de *coarsening*, onde os precipitados maiores crescem às custas da dissolução dos precipitados menores [21], os valores de  $\varphi(t)$  e de  $(\rho_p - \rho_m)$  são esperados serem aproximadamente constantes. Dessa forma, de acordo com a Eq. (3.21), a integral da intensidade de SAXS também é esperada ser constante durante o regime de *coarsening*. Dos resultados mostrados no gráfico da Fig. 5.5(b) podemos inferir que nas amostras com alta concentração de enxofre o estágio de puro *coarsening* é rapidamente alcançado. Isso indica que, essencialmente, todos os átomos de Cd, Te, e S tinham difundido e alcançado a fase cristalina durante o processo de nucleação a 733 K e/ou durante os primeiros minutos de tratamento isotérmico a 833 K.

O comportamento da função  $Q(t)$  mostrada nas Figs. 5.5(a) e (b) indica que, nas amostras pré-tratadas (2S), independentemente da concentração de enxofre (*alta* ou *baixa*), a fração de volume ocupada pelos nanocristais é sempre maior do que a presente nas amostras preparadas pelo processo 1S. Este é um resultado esperado devido a maior densidade de núcleos presentes na amostra pré-tratada. A alta densidade de núcleos faz com que a distância média, e por consequência o tempo envolvido na difusão dos átomos de Cd, Te e S em direção aos nanocristais, seja menor do que nos vidros que não foram submetidos ao pré-tratamento de nucleação.

Para os vidros com a mesma concentração de dopantes e tratados na mesma temperatura, seria esperado que ao final do processo de difusão, a fração de volume ocupada pelos nanocristais e a diferença de densidade eletrônica entre as fases (vidro e nanocristais) fosse a mesma, independente do processo (1S ou 2S) ao qual tivessem sido submetidos. Portanto, de acordo com a Eq. (3.20), o mesmo valor assintótico para  $Q(t)$  é esperado para tempos de tratamento  $t$  suficientemente longos. No entanto, nota-se na Fig. 5.5 que para os nanocompósitos submetidos ao processo 1S,

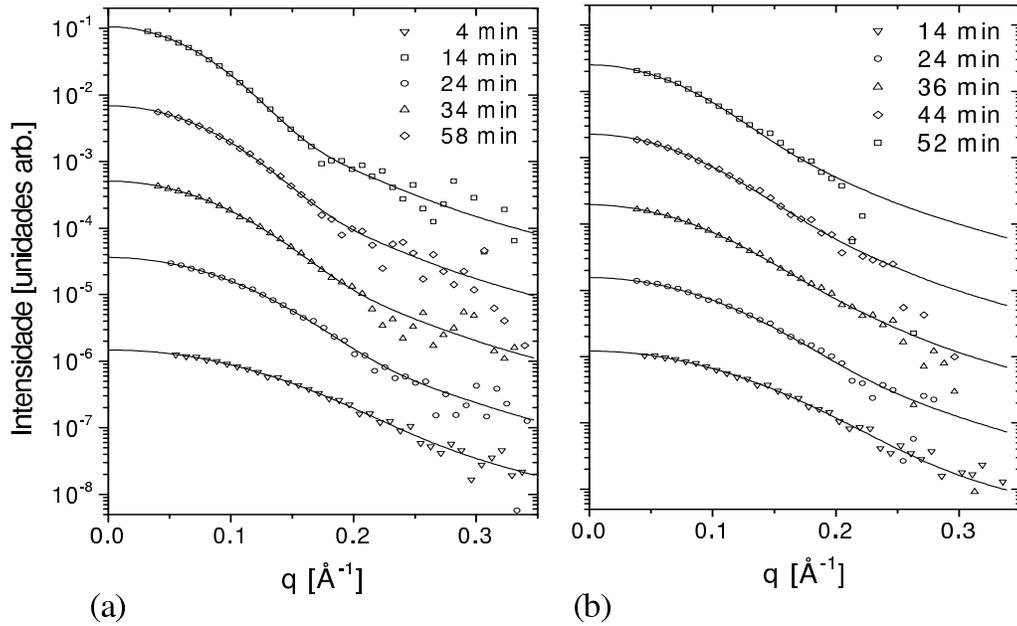


Figura 5.6: Intensidade de SAXS experimental (símbolos) e as curvas ajustadas utilizando o programa GNOM (linhas contínuas), correspondentes às amostras com alto conteúdo de enxofre ( $x=0,7$ ): (a) vidro sem pré-tratamento; (b) vidro pré-tratado. Para maior clareza as curvas foram deslocadas verticalmente.

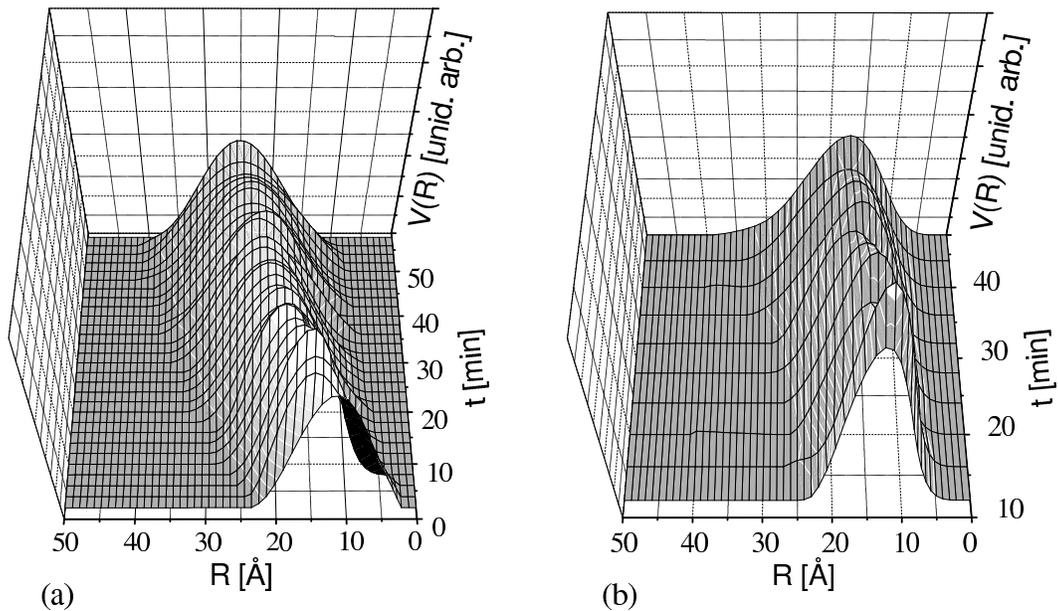


Figura 5.7: Função distribuição de volumes dos nanocristais nos vidros com maior concentração de enxofre para: (a) vidro sem pré-tratamento e (b) vidro com pré-tratamento

os valores de  $Q(t)$  são ainda um pouco menores do que os dos vidros submetidos ao pré-tratamento térmico (2S). Isso provavelmente está relacionado com o fato de que a distância média entre os nanocristais nos vidros tratados pelo processo 1S é maior. Nesse caso, seria necessário um tempo maior para que a concentração de equilíbrio fosse alcançada.

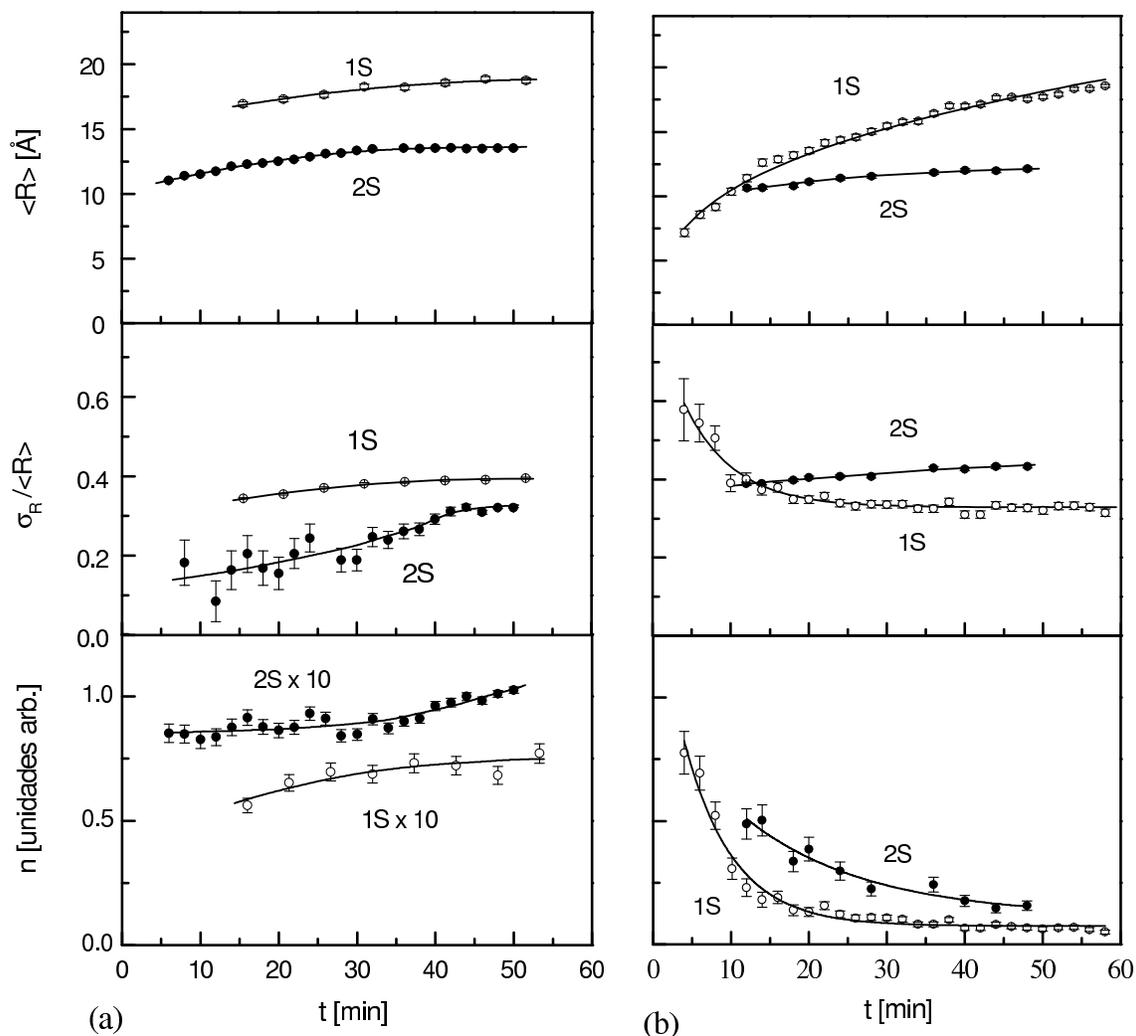


Figura 5.8: Raio médio  $\langle R \rangle$ , dispersão relativa dos raios  $\sigma_R / \langle R \rangle$  e densidade numérica de nanocristais  $n$ , calculados das funções  $N(R)$ : (a) vidro com baixo conteúdo de enxofre ( $x=0,3$ ) para os processos de tratamento térmico 1S e 2S; (b) o mesmo para o vidro com alto conteúdo de enxofre ( $x=0,7$ ). As barras de erro associadas a  $n$  e a  $\sigma_R / \langle R \rangle$  correspondem a propagação dos erros das funções  $V(R)$ .

### 5.5.2 Raio médio dos nanocristais

Como pode ser visto nas Figs. 5.6(a) e 5.6(b), a intensidade de SAXS calculada pelo programa GNOM [56] para os vidros com alta quantidade de enxofre se ajusta bem a intensidade medida experimentalmente. As funções distribuição de volume  $V(R)$  correspondentes aos vidros preparados pelos tratamentos térmicos 1S e 2S são ambas funções monomodais. O raio correspondente ao valor máximo da função  $V(R)$ , para a amostra submetida a um único tratamento (1S), aumenta de cerca de 10 Å para 25 Å (Fig. 5.7a). Uma variação menor na distribuição de volumes ocorre na amostra com pré-tratamento de nucleação (Fig. 5.7b). O mesmo procedimento de análise foi utilizado para os dados de SAXS correspondentes aos vidros com menor quantidade de enxofre.

Como pode ser visto nas Figs. 5.8(a) e (b), para vidros com baixa e alta concentração de enxofre, respectivamente, os raios médios dos nanocristais  $\langle R \rangle$  nas amostras submetidas ao pré-tratamento de nucleação (2S) são sempre menores do que os correspondentes às amostras sem pré-tratamento térmico (1S). O menor tamanho dos nanocristais formados nas amostras com tratamento 2S é conseqüência do alto número de núcleos formados durante o pré-tratamento térmico a 733 K. Durante o tratamento térmico seguinte a 833 K, o número comparativamente mais alto de núcleos cristalinos consome rapidamente todos os átomos de Cd, Te e S dispersos na matriz do vidro, impedindo um crescimento maior dos nanocristais.

Os resultados dados no gráfico da Fig. 5.9(a) indicam uma dependência linear entre  $\langle R \rangle^2$  e  $t$  para vidros com baixa quantidade de enxofre. Para os vidros com maior quantidade de enxofre o comportamento linear aparece entre  $\langle R \rangle^3$  e  $t$  (Fig. 5.9b). Num estudo anterior [59] foi sugerido que durante os primeiros estágios de crescimento dos nanocristais existe uma variação na razão enxofre/telúrio dentro dos nanocristais de  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ . Pequenos desvios dos resultados experimentais com relação a dependência linear entre  $\langle R \rangle^2$  e  $t$  podem estar associados a esse efeito.

Para o vidro sem pré-tratamento (1S) e com alta concentração de enxofre ( $x = 0,7$ ), o raio médio inicial  $\langle R(0) \rangle$ , obtido por extrapolação dos dados experimentais no gráfico da Fig. 5.9, é próximo de zero. Por outro lado, para os vidros com a mesma composição e submetidos à 2S, nanocristais com raio médio inicial  $\langle R(0) \rangle \approx 10$  Å já estão presentes logo no início do tratamento térmico. Essa observação confirma que, nesse vidro, a maioria dos núcleos são formados durante

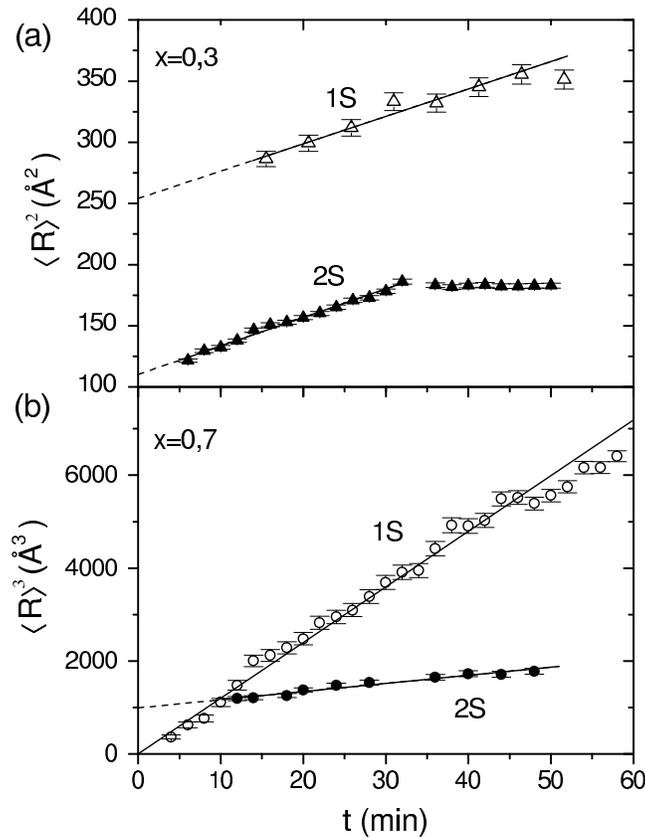


Figura 5.9: Raio médio  $\langle R \rangle$  correspondente aos tratamentos térmicos 1S e 2S. (a) Para as amostras com baixo conteúdo de enxofre ( $x=0,3$ ) observa-se uma dependência linear entre  $\langle R \rangle^2$  e o tempo de tratamento isotérmico  $t$ . (b) Para a amostra com alto conteúdo de enxofre ( $x=0,7$ ) a dependência linear ocorre entre  $\langle R \rangle^3$  e  $t$ .

o pré-tratamento realizado a mais baixa temperatura.

### 5.5.3 Dispersão em tamanho dos nanocristais

A dispersão relativa de raios,  $\sigma_R/\langle R \rangle(t)$ , determinada a partir da função distribuição de raios dos nanocristais  $N(R)$ , depende da concentração de enxofre e do processo de tratamento térmico:

(i) *Vidro com baixa concentração de enxofre*: Como podemos ver na Fig. 5.8, a dispersão relativa de raios  $\sigma_R/\langle R \rangle(t)$  dos nanocristais presentes na amostra pré-tratada (2S) é menor do que na amostra sem pré-tratamento (1S). O pré-tratamento se mostra particularmente eficiente na redução da dispersão de raios nos primeiros estágios de tratamento térmico. Um aumento

progressivo de  $\sigma_R/\langle R \rangle(t)$  ocorre durante o tratamento, esse aumento sendo mais expressivo nas amostras pré-tratadas (Fig. 5.8a). Isso provavelmente se deve a formação de novos nanocristais durante o tratamento térmico a 833 K.

(ii) *Vidro com alta concentração de enxofre*: O efeito de redução de  $\sigma_R/\langle R \rangle(t)$  observado nas amostras com baixa quantidade de enxofre não é observado nos vidros com alta quantidade de enxofre (Fig. 5.8b). Para a amostra sem pré-tratamento (1S),  $\sigma_R/\langle R \rangle(t)$  decresce durante todo o tratamento isotérmico (833 K). Esse efeito é mais pronunciado nos primeiros 20 minutos de tratamento. No caso da amostra pré-tratada (2S),  $\sigma_R/\langle R \rangle(t)$  exibe um crescimento pequeno e contínuo ao longo de todo o processo.

#### 5.5.4 Densidade numérica de nanocristais

Como mostra a Fig. 5.8, a densidade numérica de nanocristais,  $n$ , nas amostras pré-tratadas é sempre maior do que nas amostras sem pré-tratamento. Esse resultado confirma a eficiência do pré-tratamento na formação de um número relativamente alto de nanocristais. Contudo, durante os primeiros estágios de tratamento térmico, a densidade numérica de nanocristais na amostra com maior conteúdo de enxofre é maior do que na amostra com menor conteúdo de enxofre.

A Fig. 5.8(a) mostra que a densidade numérica de nanocristais  $n$  no vidro pré-tratado (2S) e com baixo conteúdo de enxofre é aproximadamente constante durante os primeiros 30 min. Após esse período ocorre um pequeno crescimento de  $n$ . Nas amostras sem pré-tratamento observamos um crescimento pequeno, mas contínuo, no número de nanocristais. Esse comportamento sugere que algum grau de nucleação também deve ocorrer a 833 K.

Por outro lado, nos vidros com alto conteúdo de enxofre, o inverso da densidade numérica de nanocristais  $1/n$  cresce linearmente com  $t$  (Fig. 5.8b). Esse comportamento ocorre tanto para o vidro *com* pré-tratamento quanto para o vidro *sem* pré-tratamento.

#### 5.5.5 Mecanismos de crescimento dos nanocristais

No que se refere ao crescimento dos nanocristais, os resultados de SAXS apresentados indicam dois mecanismos claramente diferentes entre os vidros com baixa e alta concentração de enxofre:

(i) *Baixa concentração de enxofre*: A tendência crescente de  $Q(t)$  (Fig. 5.5a), o pequeno

crescimento de  $n$  (Fig. 5.8a) e o fato de que  $\langle R \rangle^2$  cresce linearmente com  $t$  (Fig. 5.9(a)) são consistentes com o mecanismo clássico de *nucleação e crescimento* (Seção 2.2). De acordo com esse mecanismo a nucleação e o crescimento dos nanocristais envolve a progressiva incorporação dos elementos dopantes (Cd, Te e S) inicialmente em solução na matriz vítrea.

(ii) *Vidro com alta concentração de enxofre*: De acordo com os resultados anteriores, a invariância na integral  $Q(t)$  (Fig. 5.5b) e a dependência linear de  $1/n$  e de  $\langle R \rangle^3$  com o tempo de tratamento isotérmico  $t$  (Figs. 5.8b e 5.9b, respectivamente) indicam que o mecanismo predominante no crescimento dos nanocristais é o *coarsening* (Seção 2.3).

### 5.5.6 Conclusões

As principais conclusões obtidas do estudo por SAXS da cinética de formação e crescimento de nanocristais de  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  na matriz do vidro borossilicato, durante o tratamento isotérmico a 833 K, são:

(i) A concentração maior de enxofre ( $x=0,7$ ) promove a formação de um grande número de nanocristais de  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  e o rápido consumo dos átomos de Cd, Te e S inicialmente dispersos na matriz vítrea.

(ii) No vidro com maior quantidade de enxofre, os nanocristais maiores crescem às custas da dissolução dos nanocristais menores. A taxa de crescimento dos nanocristais apresenta uma relação linear entre  $\langle R \rangle^3$  e o tempo  $t$  de tratamento isotérmico. Esse resultado está de acordo com o previsto pelos modelos teóricos para o mecanismo clássico de *coarsening* [21].

(iii) Nos vidros com baixa concentração de enxofre ( $x=0,3$ ), os nanocristais crescem a partir da incorporação dos átomos de Cd, Te e S dispersos na matriz. A taxa de crescimento dos nanocristais apresenta uma dependência linear entre  $\langle R \rangle^2$  e o tempo  $t$  de tratamento térmico. Essas observações estão de acordo com o esperado pelas teorias clássicas de difusão para precipitados esféricos no interior de uma matriz vítrea homogênea [18].

(iv) O pré-tratamento a mais baixa temperatura (733 K) se mostrou eficiente para promover a formação de um grande número de núcleos cristalinos.

(v) O pré-tratamento a 733 K se mostrou eficiente na redução da dispersão relativa em tamanho somente nos vidros com baixo conteúdo de enxofre.

O estudo descrito nesse capítulo forneceu uma descrição detalhada dos efeitos do conteúdo de enxofre e dos processos de tratamento térmico na formação e crescimento de nanocristais de  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  em um vidro borosilicato. Os resultados aqui obtidos complementam estudos estruturais anteriores em materiais nanoestruturados similares.

# Capítulo 6

## Caracterização estrutural e mecanismos de crescimento de nanocristais de PbTe em vidro silicato

No estudo descrito neste capítulo caracterizamos a estrutura dos nanocristais de PbTe imersos na matriz de um vidro silicato e determinamos os mecanismos dos estágios iniciais de formação e crescimento. O estudo foi feito utilizando-se a técnica de SAXS. As medidas foram feitas *in situ* durante o tratamento do material a 793 K.

### 6.1 Introdução

Vidros silicatos contendo nanocristais semicondutores de PbTe exibem propriedades ópticas não lineares na região do infravermelho na mesma faixa em energia na qual operam os lasers semicondutores [60, 16]. Adicionalmente, a matriz vítrea é estruturalmente homogênea e apresenta baixo coeficiente de absorção de luz na região do visível e próximo ao infravermelho. Tais propriedades tornam esses materiais potencialmente úteis para aplicação em dispositivos na área de telecomunicação. Compósitos vidro-nanocristais de PbTe especialmente desenvolvidos para fins aplicados consistem de nanocristais isolados uns dos outros. Os nanocristais de PbTe crescidos em vidro têm forma aproximadamente esférica e, dependendo da história térmica da amostra, exibem uma distribuição em tamanho relativamente estreita [16].

Medidas do coeficiente de absorção óptico numa amostra de vidro silicato dopada com átomos de Pb e Te, tratada a 793 K durante 30 min, sugere a presença de nanocristais semicondutores de PbTe [61]. O *gap* de energia do par elétron-buraco nos nanocristais semicondutores, aproximadamente 3,5 eV, determinado a partir das medidas de absorção, é bem maior do que o valor  $E_g = 0,34$  eV correspondente ao cristal de PbTe macroscópico. Esse resultado é consequência de efeitos de confinamento quântico dos elétrons já que as dimensões dos nanocristais são extremamente pequenas. Um estudo teórico recente [62] indicou que esse *gap* ( 3,5 eV) corresponde ao *gap* de energia esperado para nanocristais esféricos de PbTe com raio igual a 14 ou 18 Å, dependendo do modelo de banda utilizado. As propriedades espectroscópicas observadas são consistentes com os resultados obtidos no estudo descrito neste capítulo.

Uma análise preliminar por TEM, realizada no LME/LNLS, indica que os nanocristais são aproximadamente esféricos e têm interface nanocristal-vidro bem definida. Uma micrografia de TEM mostrando os nanocristais de PbTe no interior do vidro está dada na Fig. 6.1. Os estudos mostram ainda que os nanocristais formados estão homogeneamente distribuídos na matriz do vidro e apresentam alguma polidispersidade em tamanho [61].

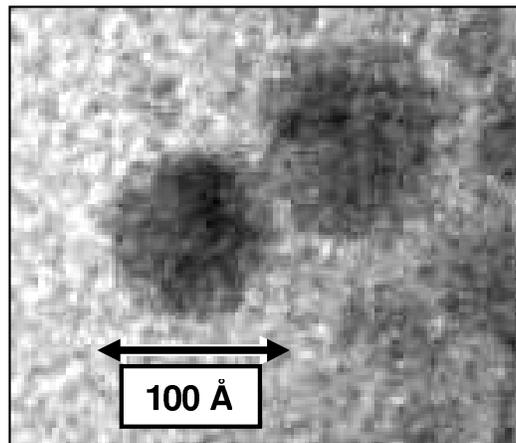


Figura 6.1: Imagem por TEM mostrando os nanocristais de PbTe no vidro silicato. A medida de TEM foi feita no LME/LNLS pelo Grupo de Materiais Vítreos do IFGW/UNICAMP [61].

## 6.2 Procedimento experimental

A composição em peso da amostra estudada era 59SiO<sub>2</sub>-15Na<sub>2</sub>O-15ZnO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2F-2PbO-2Te. As substâncias que constituíam a matéria prima foram misturadas e fundidas a 1573 K. Após ser mantido durante uma hora a essa temperatura, o material fundido era despejado entre dois blocos metálicos de superfícies paralelas e que se moviam rapidamente um contra o outro acionados por uma mola. Nesse processo se formam lâminas finas do vidro com cerca de 100  $\mu\text{m}$  de espessura. O vidro formado foi então submetido a um pré-tratamento térmico a 723 K durante 19 horas com a finalidade de promover a nucleação dos nanocristais semicondutores. Após o pré-tratamento o vidro foi estudado *in situ* durante o tratamento isotérmico das amostras a 793 K. Uma cela especialmente desenhada para acondicionamento da amostra a alta temperatura permitiu a difusão dos átomos de Pb e Te através da matriz do vidro, durante a aquisição de sucessivas curvas de intensidade de SAXS.

As medidas de SAXS foram realizadas na linha de SAXS do LNLS (Seção 4.1) e a intensidade foi determinada em função do módulo do vetor de espalhamento  $q$ , utilizando radiação de 1,608 Å. Um espectro era coletado a cada 2 min durante o tratamento térmico da amostra. O espalhamento parasita foi subtraído da intensidade total medida. As curvas de SAXS, correspondentes aos diferentes períodos de tratamento térmico, foram normalizadas de modo a compensar o decréscimo da intensidade do feixe de raios X incidente emitido pela fonte síncrotron.

## 6.3 Resultados

### 6.3.1 Intensidade de SAXS do compósito vidro-nanocristais de PbTe

As curvas de SAXS produzidas pelo vidro dopado com Pb e Te durante o tratamento térmico a 793 K estão no gráfico da Fig. 6.2 (símbolos). O espalhamento correspondente ao período inicial de tratamento térmico (2 min) é de baixa intensidade e aproximadamente independente de  $q$ . Esse resultado confirma novamente a eficiência do processo de *quenching* no que diz respeito a inibir a formação de grandes agregados durante o resfriamento da amostra e mostra que os núcleos formados durante o pré-tratamento são muito pequenos. As curvas de espalhamento

correspondentes a  $t = 4$  min exibem um pico incipiente localizado em  $q_{max} \cong 0.09 \text{ \AA}^{-1}$ . A medida que segue o tratamento térmico, esse pico, que aparece em  $q \neq 0$ , se torna progressivamente maior e se desloca em direção a valores menores de  $q$ . Para  $t = 30$  min temos  $q_{max} \cong 0.06 \text{ \AA}^{-1}$ . Esse resultado difere do obtido no Cap. 5 para nanocristais de  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  e difere de resultados anteriores onde também utilizou-se a técnica de SAXS para estudar nanocristais semicondutores em matrizes vítreas (Ex. PbTe - outra matriz a 923 K [16], CdSSe [63]). Nos estudos anteriores o máximo da intensidade estava localizado em  $q = 0$  ao longo de todo o período de tratamento térmico.

A intensidade de SAXS produzida pelo mesmo vidro, preparado nas mesmas condições, mas desta vez *não* contendo os dopantes Pb e Te, foi medida na mesma temperatura em que se estudou o vidro dopado. O espalhamento medido tinha baixa intensidade e se manteve invariante durante o tratamento térmico. Isso indica que a intensidade medida na amostra dopada é realmente devida a formação de nanocristais de PbTe e não decorrente da separação de fases da matriz vítrea.

Para um sistemas de nanopartículas *concentrado* (alta densidade de nanopartículas), um máximo na intensidade de SAXS é esperado como conseqüência de efeitos de interferência interpartículas [29]. No entanto, para um sistema *diluído* (baixa densidade numérica de nanopartículas), tal como o estudado aqui, efeitos de interferência podem ser seguramente desprezados. Além disso, visto que o máximo das curvas de SAXS se desloca progressivamente para pequenos valores de  $q$  desde o início do tratamento térmico e que as curvas de espalhamento não se cruzam, o processo de decomposição *spinodal* pode ser descartado [31, 23].

### 6.3.2 Modelo para a função densidade eletrônica

Alternativamente, o pico de SAXS em  $q \neq 0$  pode ser explicado pela existência de um conjunto *diluído* de nanocristais de PbTe, cada um deles envolto por uma casca onde a concentração dos átomos dopantes é menor do que a concentração média dos dopantes na matriz do vidro. Esse modelo foi aplicado no passado para explicar os anéis que apareciam na intensidade de espalhamento de ligas de Al-Ag [64] devido a existência de zonas de Guinier-Preston. Mais recentemente o modelo foi aplicado no estudo da liga  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{CuNb}_3$  [65].

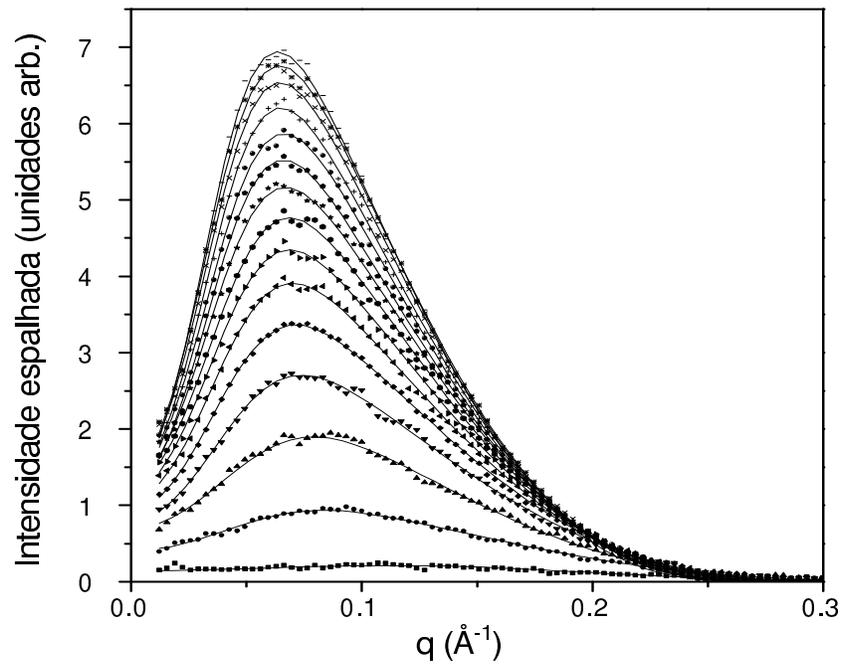


Figura 6.2: Intensidade de SAXS (símbolos) medida *in situ* para diferentes períodos de tratamento isotérmico a 793 K. Os tempos de tratamento associados às curvas vão de  $t = 2$  min (abaixo) até 30 min (topo). As linhas sólidas correspondem às funções definidas pela Eq. (6.9) que melhor se ajustam às curvas experimentais.

O crescimento de nanocristais de PbTe com a formação, na região da matriz vítrea vizinha ao nanocristal, de uma camada onde a concentração de átomos de Pb e Te é menor do que a concentração desses elementos no vidro longe dos nanocristais é esperada para os primeiros estágios de tratamento térmico. Isso ocorre porque nos estágios iniciais, o processo de agregação é controlado pelo mecanismo clássico de difusão dos átomos isolados inicialmente dispersos na matriz do vidro em direção aos nanocristais formados [18]. No presente estudo, a agregação progressiva dos átomos de Pb e Te para formar os nanocristais resulta na redução da supersaturação da matriz. Durante os primeiros estágios de agregação, somente os átomos de Pb e Te localizados próximos aos nanocristais em crescimento são incorporados por eles. De acordo com a teoria clássica que descreve o crescimento de uma partícula esférica imersa numa matriz supersaturada infinita, inicialmente homogênea e em condições isotérmicas, a dependência do raio do nanocristal com o tempo de tratamento térmico é dada pela Eq. (2.6).

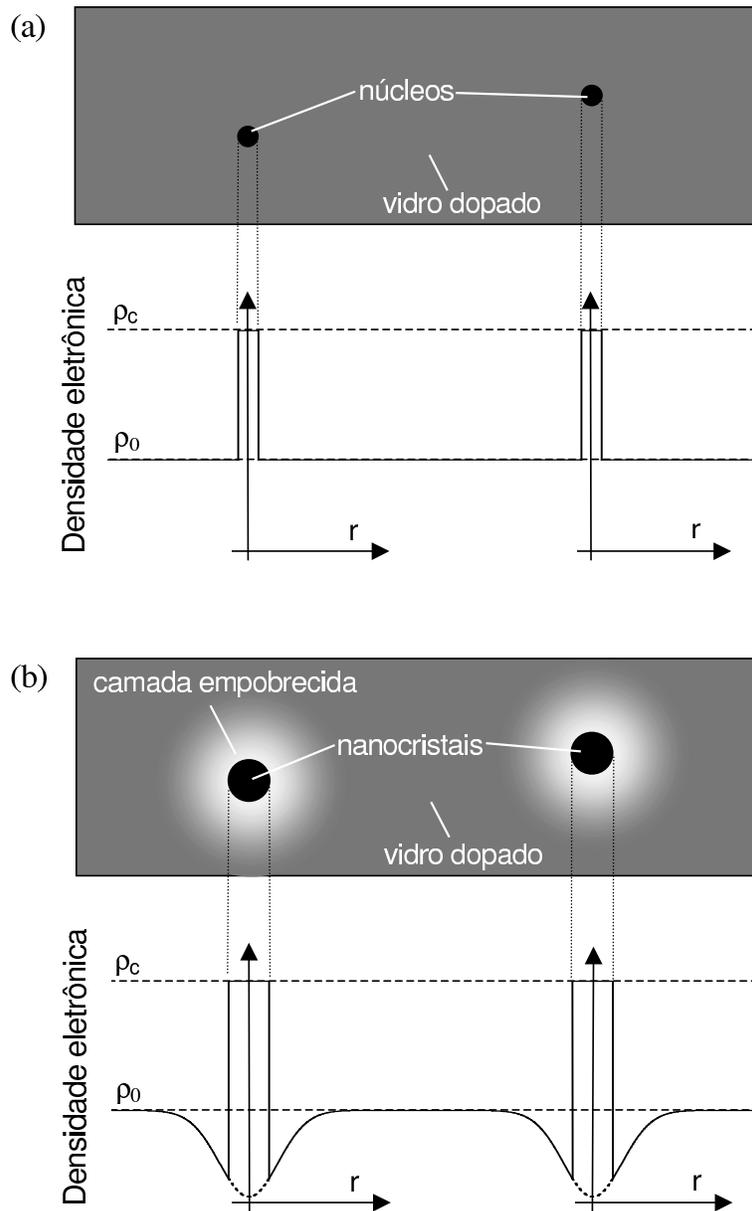


Figura 6.3: Esquema mostrando como varia o perfil de densidade eletrônica no interior e na vizinhança externa aos nanocristais de PbTe. (a) Vidro pré-tratado a 723 K formado por núcleos cristalinos de PbTe com densidade eletrônica  $\rho_c$  dispersos na matriz vítrea com densidade eletrônica  $\rho_0$ . (b) Após os primeiros minutos de tratamento a 793 K, se forma uma camada externa ao nanocristal onde a concentração dos átomos dopantes é menor que a concentração média desses elementos no vidro inicial.  $r$  representa a distância medida a partir do centro do nanocristal.

Baseado nos argumentos acima mencionados, modelamos a estrutura e o mecanismo de formação e crescimento dos nanocristais de PbTe assumindo a função densidade eletrônica mostrada na Fig. 6.3. Consideramos que o vidro inicial, pré-tratado, é composto de um conjunto *diluído* de núcleos cristalinos esféricos de PbTe com densidade eletrônica constante  $\rho_c$  imersos em um vidro homogêneo de densidade eletrônica  $\rho_0$  (Fig. 6.3a). Durante o tratamento térmico, os átomos de Pb e Te difundem da matriz vítrea até os nanocristais, formando em torno deles uma camada esféricamente simétrica, onde a concentração dos átomos dopantes é menor (Fig. 6.3b). Os átomos de Pb e de Te têm número atômico alto comparado com o número atômico dos demais elementos que constituem o vidro e assim contribuem significativamente para a densidade eletrônica da matriz do vidro. Devido a migração dos átomos de Pb e Te para os nanocristais, é esperado, portanto, que a densidade eletrônica na região do vidro vizinha aos nanocristais (camada externa empobrecida) seja menor do que a densidade eletrônica média da matriz  $\rho_0$ . Utilizamos uma função Gaussiana para descrever a densidade eletrônica da camada externa a diferentes distâncias,  $r$ , do centro do nanocristal (Fig. 6.3b). Como *primeira aproximação*, assumimos também que durante o crescimento todos os nanocristais e suas respectivas camadas externas têm o mesmo tamanho (*sistema monodisperso*).

A função apresentada na Fig. 6.3(b), corresponde a uma partícula esférica homogênea com densidade eletrônica  $\rho_c$ , envolta por uma camada externa com simetria esférica e perfil de densidade eletrônica Gaussiano. A função  $\rho(r)$  que representa o perfil de densidade eletrônica a diferentes distâncias  $r$  a partir do centro do nanocristal é dada por:

$$\rho_c \quad (0 < r \leq R) \quad (6.1)$$

$$\rho(r) = \rho_0 - b \exp\left[\frac{-3r^2}{2R_g^2}\right] \quad (r > R), \quad (6.2)$$

onde  $b$  é uma constante e  $R_g$ , como veremos a seguir, é o raio de giro (Seção 3.9) associado à camada externa. No Cap. 3 foi mostrado que a amplitude de espalhamento associada à partículas com simetria esférica pode ser determinada a partir do perfil de densidade eletrônica utilizando

a Eq. (3.23). Substituindo (6.1) e (6.2) em (3.23), teremos que a amplitude de espalhamento  $A_{esf}(q)$  de uma esfera homogênea de raio  $R$  e a amplitude de espalhamento  $A_G(q)$  da camada externa, serão dadas, respectivamente, por:

$$A_{esf}(q) = 4\pi A_e(q) \int_{r=0}^R (\rho_c - \rho_0) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (6.3)$$

e

$$A_G(q) = -4\pi b A_e(q) \int_{r=R}^{\infty} \exp\left[-\frac{3r^2}{2R_g^2}\right] \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr. \quad (6.4)$$

A amplitude de espalhamento correspondente a uma partícula com o perfil de densidade eletrônica representado pelas Eqs. (6.1) e (6.2) é dada pela soma das integrais (6.3) e (6.4).

Resolvendo a integral da Eq. (6.3) obtém-se como resultado [30]:

$$A_{esf}(q) = N_e^{esf} A_e(q) \left[ 3 \frac{\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right], \quad (6.5)$$

onde  $N_e^{esf} = (4/3)\pi R^3(\rho_c - \rho_0)$ .

Considerando que a extensão da camada externa, com perfil Gaussiano, é muito maior do que o tamanho do nanocristal, assumimos que a forma da função dada pela integral da Eq. (6.4) é aproximadamente a mesma que seria obtida se seu limete inferior de integração fosse substituído por  $r = 0$ , ou seja:

$$A_G(q) \approx -4\pi b A_e(q) \int_{r=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{3r^2}{2R_g^2}\right] \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr. \quad (6.6)$$

Calculando (6.6) resulta:

$$A_G(q) = -N_e^G A_e(q) \exp\left[-\frac{R_g^2 q^2}{6}\right], \quad (6.7)$$

onde  $N_e^G = (2\pi/3)^{3/2} b R_g^3$ .

$N_e^{esf}$  e  $N_e^G$  representam o número de elétrons que contribuem para o espalhamento (*elétrons excedentes*) na esfera e na região com perfil Gaussiano, respectivamente. Eles podem ser determinados a partir do perfil de densidade eletrônica calculando a integral  $\int(\rho(r) - \rho_0)dV$ .

A intensidade de espalhamento obtida a partir da Eq. (6.7) utilizando a Eq. (3.3) tem exatamente a forma da aproximação dada pela lei de Guinier para a amplitude de espalhamento da região correspondente a pequenos valores de  $q$  (Seção 3.43). Portanto nessa região do espaço recíproco, a forma da função  $A_G(q)$  dada pela Eq. (6.7) e a forma exata calculada utilizando a Eq. (6.4) são essencialmente as mesmas. A Fig. 6.4 mostra as amplitudes  $A_G(q)$  dadas pelas Eqs. (6.4) (exata) e (6.7) (aproximada). A função da Eq. (6.4) foi calculada para  $R = 17 \text{ \AA}$  e  $R_g = 65 \text{ \AA}$ . O bom acordo entre as curvas confirma a validade da aproximação.

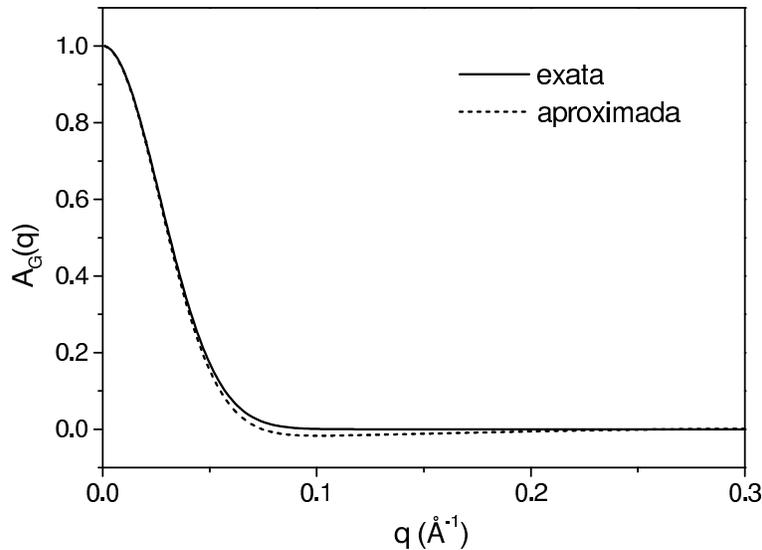


Figura 6.4: Amplitudes de espalhamento determinadas a partir das Eqs. (6.4) (exata) e (6.7) (aproximada). A função da Eq. (6.4) foi calculada para  $R = 17 \text{ \AA}$  e  $R_g = 65 \text{ \AA}$ .

Se  $N_0$  é o número de elétrons excedentes correspondentes aos átomos de Pb e Te presentes no núcleo antes de iniciado o tratamento térmico, e  $N_e^G(t)$  é o número de elétrons excedentes associados aos átomos de Pb e Te que migraram do vidro para o nanocristal após o período  $t$ ,

então de acordo com as Eqs. (6.5) e (6.7) a amplitude total de espalhamento será dada por:

$$A_s(q, t) = A_e(q)N_e^G(t) \left\{ [1 + a_1(t)] \frac{3[\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} - \exp \left[ -\frac{R_g^2(t)q^2}{6} \right] \right\}, \quad (6.8)$$

onde  $a_1(t) = N_0/N_e^G(t)$ .

Substituindo a amplitude de espalhamento acima na Eq. (3.3) teremos que a intensidade de espalhamento associada ao sistema diluído formado por  $n(t)$  partículas idênticas com perfil de densidade eletrônica dado pelas Eqs. (6.1) e (6.2) será dada pela função:

$$I_s(q, t) = n(t)I_e(q)[N_e^G(t)]^2 \left\{ [1 + a_1(t)] \frac{3[\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} - \exp \left[ -\frac{R_g^2(t)q^2}{6} \right] \right\}^2. \quad (6.9)$$

Exceto para  $t = 0$ , a Eq. (6.9) apresenta seu valor máximo em  $q \neq 0$ .

A Fig. 6.5 mostra as funções  $A_{esf}(q)$ ,  $A_G(q)$ ,  $A_s(q)$  e  $I_s(q)$  de uma partícula com o perfil de densidade eletrônica representado na Fig. 6.3(b).

Na Fig. 6.2 junto com a intensidade experimental de SAXS estão mostradas as funções definidas pela Eq. (6.9) que melhor se ajustam aos dados experimentais (linhas contínuas). Para a primeira curva, tomada durante os 2 primeiros minutos de tratamento, o máximo da intensidade de espalhamento não é bem definido. Ele começa a ficar evidente após  $t = 4$  min e torna-se progressivamente mais pronunciado para tempos maiores. Por outro lado, o valor de  $q$  correspondente ao máximo da curva decresce continuamente durante todo o tratamento térmico. Caso a amostra inicial fosse totalmente homogênea, ou seja não contivesse núcleos, teríamos  $a_1 = 0$  e portanto  $I(q = 0, t) = 0$  para todos os períodos de tratamento térmico. O valor não nulo encontrado para  $a_1$ , indica a presença de núcleos nanocristalinos mesmo antes de iniciado o tratamento a 793 K.

### 6.3.3 Intensidade de SAXS integrada

Como vimos no Cap. 3, para um sistema de duas fases, consistindo de partículas coloidais imersas numa matriz homogênea, a integral da intensidade de SAXS no espaço recíproco  $Q$  está

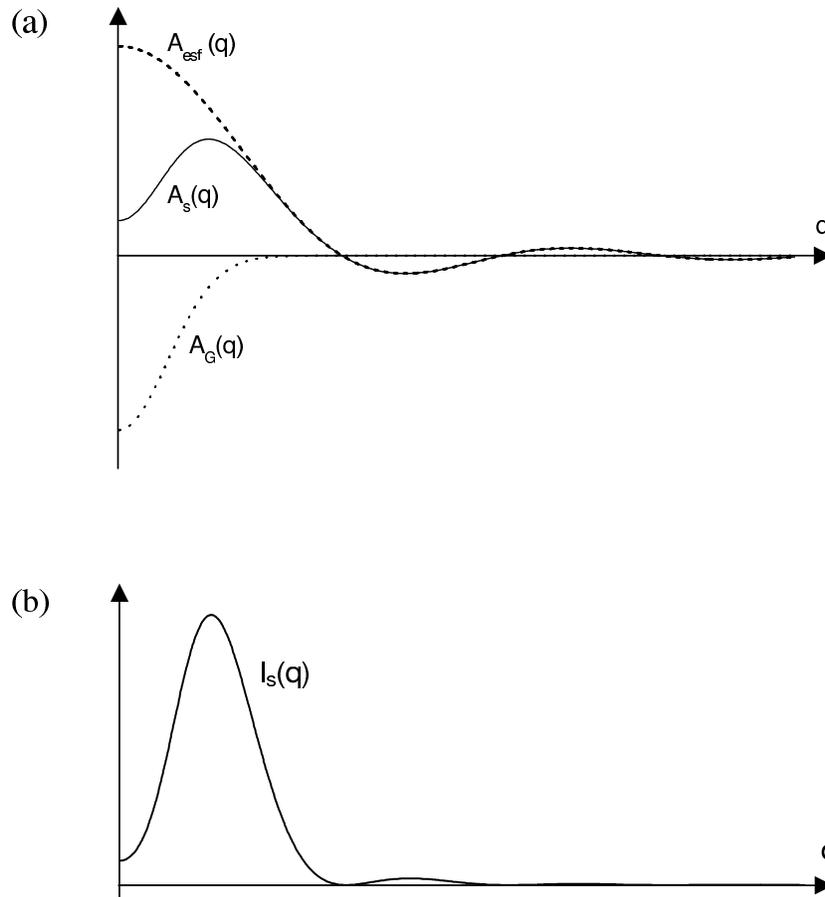


Figura 6.5: (a) Amplitudes de espalhamento associadas a: i) uma partícula esférica  $A_{esf}(q)$ , ii) uma partícula com perfil de densidade eletrônica Gaussiano  $A_G(q)$ , e iii) uma partícula com o perfil de densidade eletrônica representado na Fig. 6.3(b)  $A_s(q)$ , dada pela soma das amplitudes acima. (b) Intensidade de espalhamento  $I_s(q)$ . Devido a contribuição negativa de  $A_G(q)$  a baixos ângulos, o máximo de  $I_s(q)$  ocorre em  $q \neq 0$ .

relacionada com a fração volume ocupado pela fase dos precipitados (Eq. 3.20). Se o mecanismo pelo qual os precipitados crescem for o *coarsening*, é esperado que  $Q$  seja *aproximadamente invariante* frente ao tempo de tratamento térmico (Cap. 2). Na Fig. 6.6 estão mostrados os valores da integral  $Q$  correspondentes às curvas experimentais de SAXS em função do período de tratamento térmico. O contínuo aumento no valor de  $Q(t)$  ao longo de todo o processo descarta o puro *coarsening* dos nanocristais. Esse resultado dá suporte adicional aos resultados anteriores, que sugerem o crescimento dos nanocristais através do mecanismo clássico de difusão e incorporação dos átomos de Pb e Te dispersos no vidro, tendo como consequência a formação de uma camada em torno dos nanocristal onde a concentração desses elementos é menor.

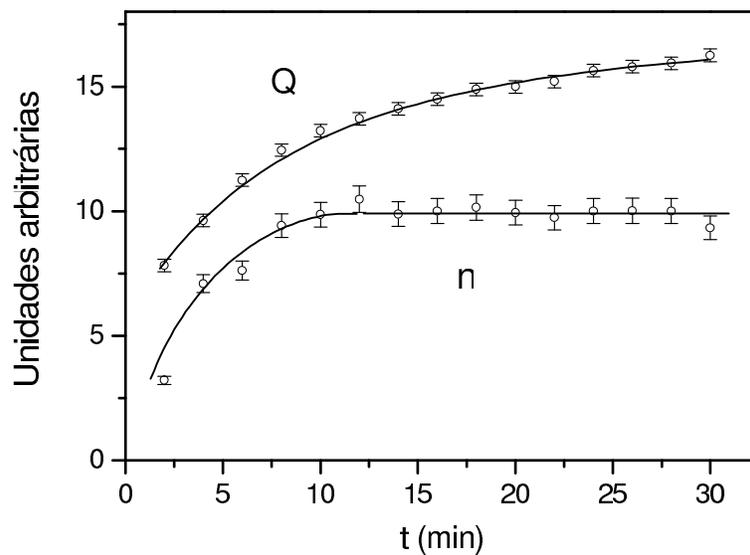


Figura 6.6: Integral da intensidade de SAXS no espaço recíproco  $Q$  e a densidade numérica de nanocristais  $n$  como função do tempo de tratamento térmico  $t$ .

### 6.3.4 Densidade numérica e raio dos nanocristais

Dos resultados do procedimento de ajuste utilizando a Eq. (6.9) foram determinados os valores dos parâmetros  $n$ ,  $R$ ,  $R_g$  e  $a_1$  em função do tempo de tratamento térmico. Notamos que a função  $n(t)$ , mostrada na Fig. 6.6, aumenta rapidamente no início do tratamento isotérmico e se torna

aproximadamente constante depois de  $t \approx 7$  min. Isso indica que todos os núcleos cristalinos são formados no pré-tratamento a 723 K e nos primeiros minutos de tratamento a 793 K.

É esperado que a dependência temporal do raio dos nanocristais  $R(t)$  que crescem sob condições isotérmicas pelo mecanismo clássico de difusão atômica, obedeça a Eq. (2.6). Como podemos ver na Fig. 6.7, exceto para os primeiros minutos de tratamento ( $t < 7$  min), essa dependência teórica no gráfico de  $R$  versus  $t$  é realmente observada (linha contínua). A Fig. 6.7 mostra uma dependência temporal similar para o parâmetro  $R_g$ , que caracteriza o tamanho da camada externa ao nanocristal onde a concentração de Pb e Te foi reduzida.

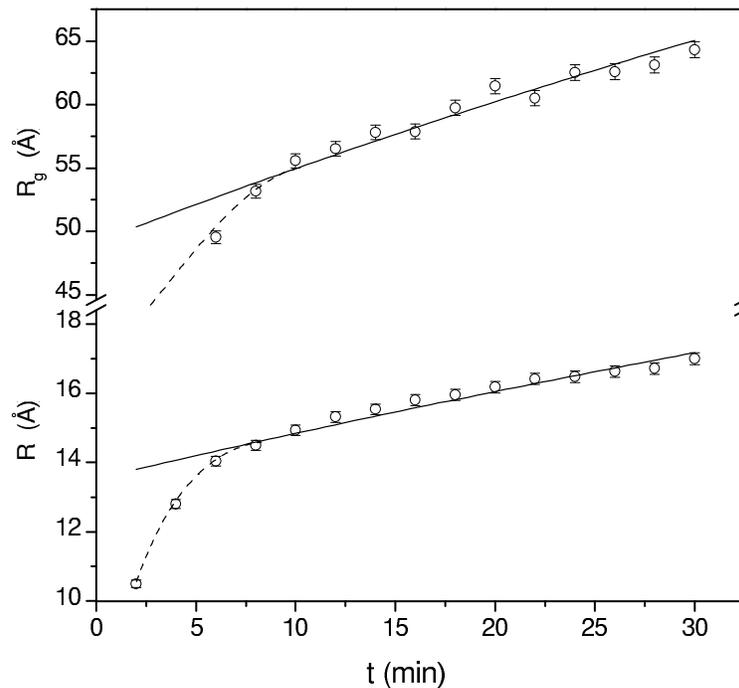


Figura 6.7: Variação temporal do raio  $R$  dos nanocristais e do raio de giro  $R_g$  associado a camada externa.

Os desvios de  $R$  e  $R_g$ , observados no início do tratamento térmico (Fig. 6.7), em relação aos valores esperados pela teoria de difusão atômica (Eq. 2.6), sugerem a presença de um processo transitório afetando a difusão dos átomos de Pb e de Te. Um efeito similar foi observado na separação de nanofases em um vidro borato [66]. A velocidade de crescimento mais elevada,

nos primeiros estágios de tratamento térmico, é atribuído a ao valor mais elevado do coeficiente de difusão atômica, ocasionado por tensões residuais internas no material. Essas tensões seriam formadas durante o processo de *quenching* das amostras. Os resultados mostrados na Fig. 6.7 sugerem que as mesmas tensões estão presentes no material aqui estudado. Depois do relaxamento das tensões  $R$  e  $R_g$  variam de acordo com a Eq. (2.6).

### 6.3.5 Análise da interface nanocristal-vidro e a dispersão em tamanho dos nanocristais

Apesar da excelente qualidade do ajuste da Eq. (6.9) às curvas experimentais (Fig. 6.8), a resolução limitada inerente a análise de SAXS fornece apenas um suporte qualitativo ao modelo estrutural proposto. Com o objetivo de obter um conhecimento mais detalhado a respeito de quão definida é a interface nanocristal-vidro, é necessária uma análise adicional das curvas de SAXS na região correspondente a altos valores de  $q$ . As curvas de SAXS mostradas na Fig. 6.2(a) se referem a um estudo *in situ* com resolução temporal. Elas foram obtidas durante sucessivas medidas, tomadas em curtos períodos de tempo (100 s). Como conseqüência a intensidade de SAXS para  $q \geq 0,2 \text{ \AA}^{-1}$  apresenta baixa qualidade estatística, tornando difícil qualquer análise precisa na parte da curva correspondente aos altos valores de  $q$ . Por essa razão outra amostra do mesmo vidro, submetido ao mesmo tratamento térmico, foi medida *ex situ* na temperatura ambiente durante um longo período de aquisição (1000 seg). A intensidade de SAXS dessa amostra está dada na Fig. 6.8 (símbolos). A linha pontilhada representa a função definida para sistemas monodispersos (Eq. 6.9) que melhor se ajusta a curva experimental. No entanto, um ajuste muito melhor foi obtido assumindo o mesmo modelo, nanocristais esféricos envoltos por uma camada externa, mas admitindo a existência de uma dispersão em tamanho para os nanocristais. Para levar em conta essa dispersão, assumimos uma distribuição de raios definida por uma função Gaussiana  $G(R)$ . De acordo com a Eq. (3.29), a intensidade de SAXS de um sistema *diluído* é dada pela soma das intensidades  $I(q, R)$ , produzidas individualmente por cada uma das partículas, e pode ser escrita simplesmente como:

$$I(q) = \int I(q, R)G(R)dR. \quad (6.10)$$

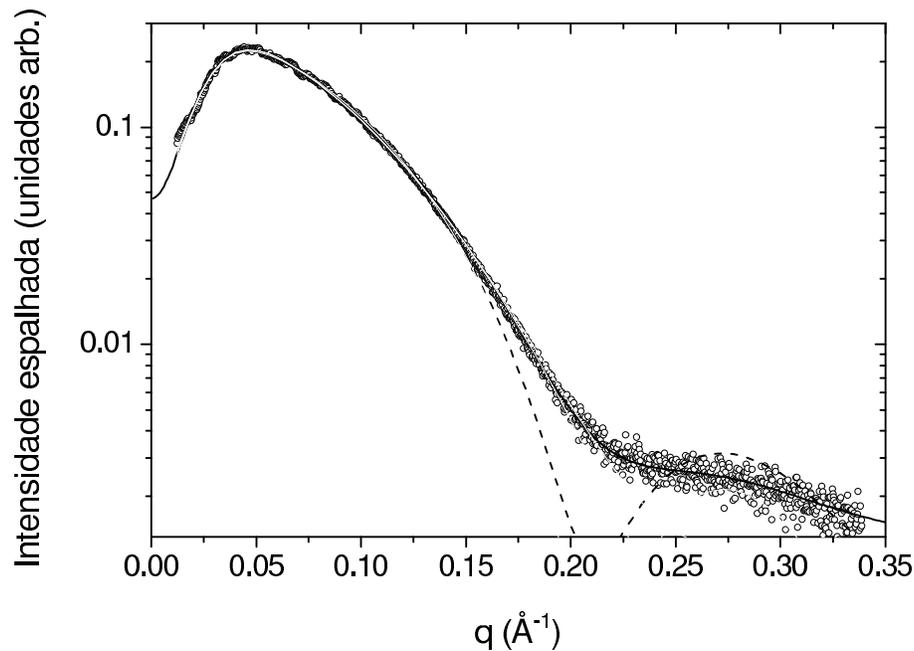


Figura 6.8: Intensidade de SAXS experimental (símbolos) correspondente a uma amostra tratada *ex situ* a 793 K. A linha tracejada representa a função dada pela Eq. (6.9) que melhor se ajusta aos dados experimentais. A linha contínua corresponde ao melhor ajuste admitindo a existência de uma distribuição de raios com perfil Gaussiano.

A curva contínua da Fig. 6.8 representa a intensidade de SAXS correspondente ao melhor ajuste assumindo uma função Gaussiana para descrever a distribuição de raios dos nanocristais. Os valores obtidos para o raio médio e para a dispersão relativa em tamanho foram  $\langle R \rangle = 22,0 \text{ \AA}$  e  $\sigma/\langle R \rangle = 0,18$ , respectivamente. O bom acordo entre a curva experimental e a curva contínua da Fig. 6.8 mostra que o modelo proposto na seção 6.3.2 associado à existência de uma polidispersidade em tamanho para os nanocristais, representada por uma função Gaussiana, é aceitável para descrever estruturalmente o sistema aqui estudado.

## 6.4 Conclusões

A principal conclusão deste estudo é que a estrutura do nanocompósito estudado pode ser descrita por um vidro contendo em seu interior nanocristais esféricos de PbTe envoltos por uma camada onde a concentração de átomos de Pb e Te é menor do que a concentração média desses

elementos na matriz. A função Gaussiana usada no modelo que descreve a função densidade eletrônica dessa camada é consistente com os dados experimentais de SAXS. Esse resultado, no entanto, não demonstra a unicidade da forma Gaussiana visto que outras funções similares, tendo raio de giro  $R_g$  equivalente, também podem fornecer um ajuste satisfatório às curvas experimentais.

A caracterização estrutural do nanocompósito vidro-nanocristais semicondutores de PbTe é relevante no sentido em que o conhecimento da existência de uma camada externa em torno dos nanocristais pode contribuir para a compreensão de detalhes associados às suas propriedades físicas.

Foi demonstrado que o crescimento dos núcleos de PbTe pré-existentes é controlado pelo mecanismo clássico de difusão individual dos átomos de Pb e de Te. Desvios observados nos primeiros instantes do tratamento térmico em relação ao comportamento esperado para esse mecanismo, sugerem a existência de um processo de relaxação das tensões internas inicialmente presentes no vidro.

Como comentário final, abordamos a clara diferença observada na forma das curvas de SAXS mostradas na Fig. 6.2, que para todos os períodos de tratamento térmico apresenta um máximo em  $q \neq 0$ , com as curvas de SAXS correspondentes à estudos anteriores de nanocristais de PbTe em vidro borossilicato [16] e outros nanocompósitos similares [63, 67] que exibem um máximo em  $q = 0$ . Esse comportamento distinto indica diferenças no mecanismo predominante que controla o processo de formação dos nanocristais. No caso do material que estudamos, tratado a temperatura mais baixa ( $T = 793$  K), é esperado que o crescimento do nanocristal seja controlado por um processo de difusão atômica comparativamente mais lento, conduzindo desse modo à formação de uma camada na região do vidro em torno do nanocristal onde a concentração dos dopantes é menor. Em contraste, no nanocompósito anteriormente estudado [16], onde os nanocristais de PbTe são obtidos mediante a um tratamento térmico a mais alta temperatura ( $T = 923$  K), a difusão atômica é mais rápida. Espera-se portanto um decréscimo homogêneo na concentração média dos átomos dopantes na matriz vítrea e o modelo de *duas densidades eletrônicas* pode ser aplicado. Em tais condições o máximo da intensidade espalhada deve aparecer em  $q = 0$ , fato que é observado experimentalmente.

# Capítulo 7

## Agregação isotérmica de átomos de Bi imersos em vidro sódio-borato:

### *Coarsening* de nanogotas de Bi e difusão atômica

O processo de nucleação e crescimento de nanogotas líquidas de Bi imersas na matriz de um vidro sódio-borato submetido a tratamento isotérmico em diferentes temperaturas (acima da temperatura de fusão do Bi) foi estudado pelas técnicas de espalhamento de raios X a baixo ângulo e microscopia eletrônica de transmissão.

#### 7.1 Introdução

Partículas metálicas de dimensões nanométricas têm atraído o interesse de vários cientistas devido a sua potencial aplicação como catalisadores e materiais trocadores de calor. Devido as suas propriedades ópticas singulares, uma atenção especial tem sido dada a materiais compósitos constituídos de nanoagregados metálicos imersos em matrizes vítreas. Uma revisão detalhada das propriedades e técnicas de caracterização de compósitos vidro-nanoagregados metálicos pode ser encontrada na Ref. [10].

O trabalho descrito nesse capítulo é um estudo da formação e crescimento de agregados líquidos de Bi no interior da matriz de um vidro sódio-borato. O vidro inicialmente homogêneo dopado com átomos de Bi foi estudado *in situ* pela técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulo durante seu tratamento isotérmico em temperaturas entre 800 e 850 K. Essas temperaturas são superiores a temperatura de transição vítrea do material  $T_g = 758$  K [12]. Em virtude da temperatura de tratamento ser bem superior também a temperatura de fusão do bismuto (544,4 K), os agregados estão em estado líquido desde o estágio inicial de formação até o estágio final de crescimento. A partir dos resultados experimentais de SAXS determinamos a dependência temporal da função distribuição de raios, e por conseqüência, do raio médio, da dispersão de raios e da densidade numérica de nanogotas. Esses resultados experimentais foram comparados com os preditos pelas teorias clássicas de crescimento de agregados esféricos em matrizes supersaturadas.

Os parâmetros estruturais obtidos das medidas de SAXS permitiram determinar também os coeficientes de difusão dos átomos de Bi através da matriz vítrea para diferentes valores de temperatura. A partir destes valores a energia de ativação para o processo de difusão pôde ser calculada. Medidas complementares de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*), na borda  $L_{III}$  do Bi, permitiram obter a forma e estimar a concentração de Bi no vidro, respectivamente.

Após o resfriamento até a temperatura ambiente, devido à cristalização das nanogotas, este sistema transforma-se num compósito vidro-nanocristais de Bi. A estrutura e a dependência da temperatura de fusão com o raio dos nanocristais de Bi foi estudada e será descrita no Capítulo 8.

## 7.2 Preparação das amostras

Para que se possa ter controle sobre o processo de formação e crescimento dos precipitados, as amostras devem ter composição homogênea e não conter inicialmente nenhum núcleo precursor de agregado.

O vidro dopado com Bi foi obtido a partir da fusão de  $Na_2CO_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$  e  $SnO$ . O  $SnO$  foi adicionado como agente redutor do  $Bi_2O_3$ . Os reagentes em forma de pó foram triturados separadamente em almofariz de ágata até que os grãos tivessem tamanho menor que  $0,1 \mu m$ . Em seguida o material foi pesado e misturado nas proporções correspondentes a estequiometria

dada acima. Como resultado obtém-se um pó acinzentado de aspecto homogêneo. Diversas porções com a mesma composição e contendo cada uma delas 7 g foram preparadas. A mistura em forma de pó foi fundida em cadinho de alumina a 1313 K durante 1h. A fusão foi realizada em um forno elétrico, modelo Titan-Quartz da marca EDG, provido com câmara de quartzo na qual podia ser feito vácuo. Para evitar a oxidação do SnO pelo ar, favorecida pelo aumento da temperatura, o material foi colocado na câmara do forno inicialmente a temperatura ambiente e em seguida submetido a vácuo ( $10^{-1}$  mbar). O aquecimento do forno até a temperatura de fusão se deu a uma taxa de  $200 \text{ K min}^{-1}$ . Após a fusão dos reagentes, o vidro  $28\text{Na}_2\text{O}-72\text{B}_2\text{O}_3$  fundido contendo átomos de Bi dispersos em seu interior foi resfriado rapidamente até a temperatura ambiente utilizando a técnica de “*splat cooling*” (Seção 5.2). O vidro final, no estado sólido, tinha forma laminar e espessura que variava entre 100 e 200  $\mu\text{m}$ . As lâminas eram homogêneas e bastante transparentes a luz visível.

### 7.3 Procedimento experimental

A intensidade de SAXS produzida pelas amostras de vidro foi medida *in situ* durante o tratamento isotérmico do material em uma cela de alta temperatura especialmente construída para o estudo desses materiais. Uma descrição detalhada da cela está dada no Capítulo 4. Depois do tratamento isotérmico, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e então estudadas por TEM.

Os experimentos de SAXS foram realizados na linha de espalhamento de raios X a baixo ângulo do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) [48], Campinas SP, utilizando radiação com comprimento de onda  $\lambda = 1,608 \text{ \AA}$ . A intensidade de SAXS foi determinada em unidades absolutas utilizando a água como padrão (ver Seção 3.10.1).

O estudo por TEM foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do LNLS, utilizando o microscópio JEM 3010 UHR operando a 300 kV. O vidro contendo nanocristais de Bi (nanogotas solidificadas) foi moído em almofariz de ágata até que um pó bem fino fosse obtido. O pó foi então diluído em álcool isopropílico a razão de 100 mg de vidro por ml de álcool. A mistura foi mantida em banho ultra-sônico durante 10 min e então gotejada sobre um filme de carbono com cerca de 30  $\text{\AA}$  de espessura, este último já depositado sobre a grade de cobre. Após

a secagem, os grãos mais finos aderidos ao filme foram observados no microscópio.

## 7.4 Determinação do coeficiente de difusão atômica a partir de experimentos de SAXS

Como vimos no Capítulo 2, os coeficientes angulares  $\kappa$ ,  $\beta$ ,  $\chi$  e  $\chi'$  (Eqs. 2.8 a 2.11) estão relacionadas com o coeficiente de difusão atômica do soluto  $D_d$  pelas Eqs. (2.12), (2.13), (2.14) e (2.15), respectivamente. No entanto, visto que na maioria dos casos, a densidade de energia de interface precipitado-matriz  $\sigma$  e a concentração de equilíbrio do soluto na matriz,  $c_e$ , não são conhecidos, as equações de (2.12) a (2.15) não podem ser utilizadas diretamente para determinar o coeficiente de difusão  $D_d$ .

Por outro lado, combinando as equações (2.12) e (2.14) teremos

$$\kappa^2 \chi = \left( \frac{4}{9} \nu D_d \right)^3 \quad \text{e assim} \quad D_d = \frac{9}{4\nu} (\kappa^2 \chi)^{1/3} .$$

Utilizando a Eq. (2.15) e assumindo que  $[(1/\nu) - c_e] \approx 1/\nu$  resulta finalmente que:

$$D_d = \frac{9(1 - \varphi_e)}{4} (\kappa^2 \chi')^{1/3} . \quad (7.1)$$

Se ao lado de  $c_i$ ,  $c_e$ ,  $\varphi_e$  e  $T$ , também  $D_d$ ,  $\sigma$  e  $\nu$  forem aproximadamente constantes durante todo o processo de *coarsening* (ver Seção 2.3), é esperado que os coeficientes angulares  $\kappa$ ,  $\beta$ ,  $\chi$  e  $\chi'$  (Eq. 2.8, 2.9, 2.10 e 2.11, respectivamente) também o sejam. Sob essas condições, a teoria LSW (Seção 2.3) prevê que o raio médio ao cubo  $\langle R \rangle^3(t)$  e o inverso da densidade numérica dos precipitados  $n^{-1}(t)$  são funções lineares do período de tratamento térmico  $t$  e que  $c(t)$  e  $\varphi(t)$  são funções lineares de  $(t-t_0)^{-1/3}$ . Onde,  $\langle R \rangle(t)$  é o raio médio dos precipitados,  $c(t)$  é a concentração de átomos de soluto na matriz,  $n(t)$  é a densidade numérica dos agregados,  $\varphi(t)$  é a fração do volume total que eles ocupam e  $t_0$  é o instante em que se inicia o processo de *coarsening*.

Visto que os parâmetros  $\varphi_e$ ,  $\kappa$  e  $\chi'$  são facilmente obtidos a partir dos resultados de SAXS em escala absoluta, a Eq. (7.1) pode ser aplicada na determinação de  $D_d$  sem o conhecimento explícito de  $\sigma$  e  $c_e$ .

## 7.5 Resultados e discussão

### 7.5.1 Microscopia eletrônica de transmissão

A micrografia da Fig. 7.1(a) mostra uma imagem obtida por TEM onde aparecem os nanocristais de Bi no interior da matriz do vidro sódio-borato. A imagem corresponde a uma amostra tratada durante 2 horas a 843 K e em seguida resfriada até a temperatura ambiente. A partir da imagem se constata que os nanocristais apresentam forma aproximadamente esférica. A figura 7.1(b) mostra o histograma do número de nanocristais em função do raio. O resultado indica que a função distribuição de raios é monomodal.

O raio médio  $\langle R \rangle$  e a dispersão relativa em tamanho  $\sigma_R/\langle R \rangle$  deram como resultado os valores de  $(25 \pm 2)$  Å e  $(0.21 \pm 0.01)$ , respectivamente. O histograma foi obtido da medida do diâmetro de 560 nanocristais localizados em diferentes grãos do compósito vidro-nanocristais de Bi. O limite de detecção (tamanho da menor partícula detectável) era de 18 Å (menor raio mensurável: 9 Å). O diâmetro de cada nanocristal foi obtido a partir do diâmetro do círculo que melhor se ajustava ao perímetro da sua imagem projetada.

Com o objetivo de comparar a função distribuição de raios obtida através das imagens de TEM com a obtida dos experimentos de SAXS, nós consideramos que a função distribuição de raios dos nanocristais de Bi na temperatura ambiente é essencialmente igual a distribuição de raios das nanogotas de Bi na amostra precursora antes do seu resfriamento. Esta é uma suposição razoável visto que o intervalo de temperatura onde se dá a transição líquido-cristal é bem abaixo da temperatura de “*softening*” da matriz vítrea [68].

### 7.5.2 Espalhamento de raios X a baixo ângulo

#### a) Formação e crescimento de nanogotas de Bi em vidro sódio-borato

O objetivo do presente trabalho era determinar os mecanismos envolvidos na formação e crescimento de um sistema diluído e isotrópico de nanoagregados esféricas de Bi na matriz de um vidro inicialmente homogêneo e supersaturado com Bi. Lembramos novamente que em virtude das temperaturas de tratamento ( $\sim 800$ -850 K) serem muito superiores a temperatura de fusão dos agregados [68], eles se encontram no estado líquido. Como consequência do efeito dominante da

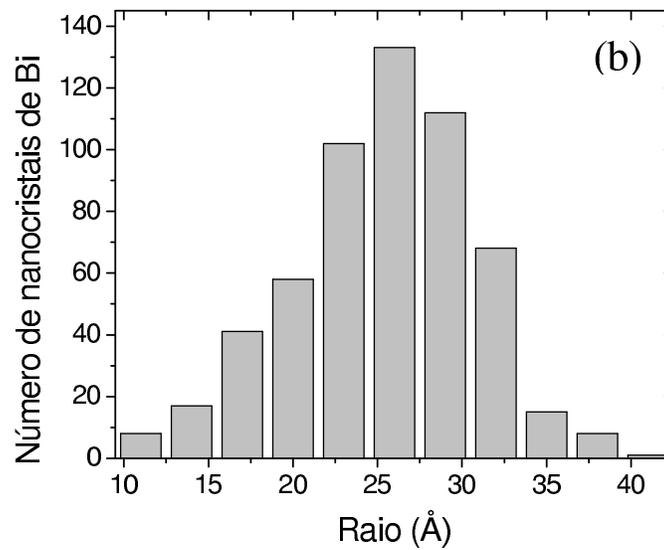
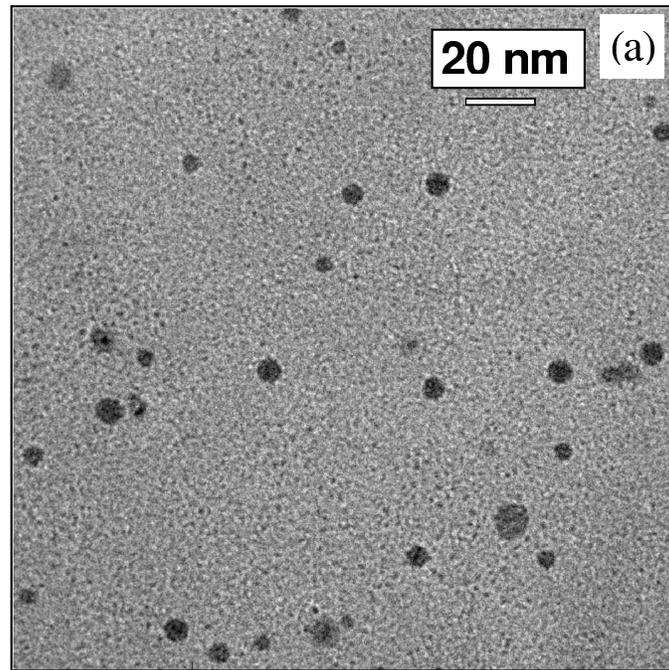


Figura 7.1: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão na configuração de campo claro mostrando os nanocristais de Bi no vidro sódio-borato. A imagem corresponde à amostra tratada isotermicamente a 843 K durante 2 horas. (b) Histograma representado a freqüência com que aparecem os nanocristais de diferentes valores de raio.

tensão superficial é esperado ainda que as nanogotas tenham forma esférica. Como será descrito a seguir, sob essas condições a intensidade de SAXS é uma função particularmente simples que depende do módulo do vetor de espalhamento  $q$ .

A intensidade de SAXS em unidades absolutas foi determinada em termos da seção de choque de espalhamento diferencial por unidade de volume  $d\Sigma/d\Omega$  (Seção 3.10). Para um sistema *diluído* constituído por gotas esféricas com densidade eletrônica  $\rho_p$  imersas em uma matriz homogênea com densidade eletrônica uniforme  $\langle\rho\rangle$ , a seção de choque de espalhamento, de acordo com as Eqs. (3.31) e (3.54), é dada por:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = r_e^2(\Delta\rho)^2 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \int_0^\infty N_V(R)P(q, R)R^6 dR, \quad (7.2)$$

onde  $\Delta\rho$  é a diferença entre as densidades eletrônicas das nanogotas de Bi e a matriz vítrea,  $\rho_p - \langle\rho\rangle$ , e  $N_V(R)dR = N(R)dR/V$  representa o número de nanogotas *por unidade de volume* com raio entre  $R$  e  $R + dR$ .  $r_e = 0.28179 \times 10^{-14}$  m é o raio clássico do elétron e  $P(q, R)$  é o fator de forma normalizado para uma esfera definido de acordo com a Eq. (3.28).

A contribuição adicional, e essencialmente independente de  $q$ , para a intensidade de espalhamento produzida pelas flutuações de densidade eletrônica da matriz foi determinada experimentalmente utilizando-se gráficos de Porod e em seguida subtraída da intensidade total de espalhamento ([30], pág. 472).

De acordo com nossos resultados de TEM anteriormente mencionados, as suposições acerca da natureza diluída e forma esférica dos agregados se aplicam ao sistema aqui estudado. A partir do valor do salto no coeficiente de absorção linear na borda  $L_{III}$  do Bi, determinado em experimentos de XANES [69], e da espessura da amostra; obtivemos que concentração de Bi no vidro é da ordem de  $10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>. A densidade eletrônica do vidro inicial  $\langle\rho\rangle$  foi determinada dos valores conhecidos da composição nominal e da densidade mássica do vidro. A densidade eletrônica das nanogotas  $\rho_p$  foi tomada como sendo a densidade eletrônica do Bi fundido. Devido ao decréscimo contínuo no número de átomos de Bi dissolvidos na matriz vítrea, é esperada uma variação na diferença entre a densidade eletrônica das nanogotas e a matriz vítrea ( $\Delta\rho = \rho_p - \langle\rho\rangle$ ). No entanto, em razão da baixa concentração de Bi, essa diferença é apenas levemente modificada durante todo o decorrer do processo de tratamento térmico e dessa forma é assumido que mantém seu valor constante.

As curvas experimentais de intensidade de SAXS para estágios avançados de tratamento térmico foram modeladas assumindo a distribuição de raios prevista pela teoria LSW, Eq. (2.7). Alternativamente, as curvas também foram ajustadas considerando uma função distribuição de raios do tipo log-normal:

$$N_V(R) = \frac{n}{\sqrt{2\pi}e^{w^2}wy_0} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{[\ln(R/y_0)]^2}{w^2}\right), \quad (7.3)$$

onde  $y_0$ ,  $w$  e  $n$  são parâmetros de ajuste, sendo que  $n$  representa a densidade numérica de nanogotas.

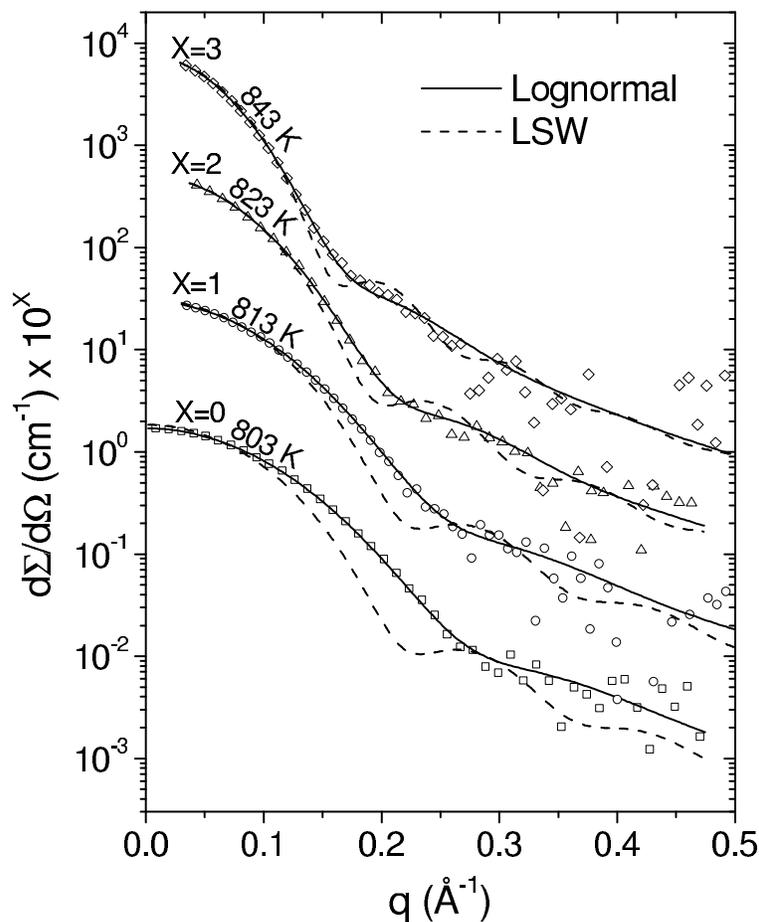


Figura 7.2: Seção de choque diferencial de espalhamento correspondente às amostras tratadas durante 100 min nas temperaturas indicadas. Também estão dadas as curvas modeladas assumindo as funções definidas pelas equações (2.7) e (7.3). Para maior clareza as curvas de  $x = 1$  a 3 estão multiplicadas por potências crescentes de 10.

As seções de choque de espalhamento diferencial das amostras tratadas isotérmicamente durante 100 min a 803 K, 813 K, 823 K e 843 K, e as curvas que melhor se ajustam a elas, considerando ambas as formas para a função distribuição de tamanho (Eq. 2.7 e 7.3), estão mostrados na Fig. 7.2. O melhor ajuste utilizando a Eq. (2.7) conduz a uma função que apresenta um claro desvio em relação aos dados experimentais. Por outro lado, um excelente acordo é obtido quando assumimos que a distribuição de raios  $N_V(R)$  é representada por uma função log-normal (Eq. 7.3). A exceção são as curvas correspondentes ao início do processo.

Para que pudéssemos comparar as funções distribuição de raios determinadas dos resultados de SAXS e TEM, particular atenção foi dada à amostra tratada a 843 K durante 2 horas. Na Fig. 7.3 a função distribuição de raios log-normal, determinada dos experimentos de SAXS, e a deduzida das imagens de TEM (Fig. 7.1b) estão mostradas junto à distribuição predita pelo modelo LSW (Eq. 2.7) para  $\langle R \rangle = 25 \text{ \AA}$ . Os resultados indicam que, apesar das distribuições de raios determinadas das análises de SAXS e TEM não serem idênticas, o raio médio determinado por ambas as técnicas conduz ao mesmo valor  $\langle R \rangle = 25 \text{ \AA}$ . As barras de erro nos valores dos raios médios obtidos por SAXS e TEM são  $\pm 0.1 \text{ \AA}$  e  $\pm 2 \text{ \AA}$ , respectivamente. As dispersões relativas em tamanho das funções  $N_V(R)$  determinadas dos resultados de SAXS e TEM são  $\sigma_R/\langle R \rangle = 0,190 \pm 0.005$  e  $\sigma_R/\langle R \rangle = 0,21 \pm 0.01$ , respectivamente. Isso indica que ambas as técnicas conduzem a valores de raio médio e de dispersão que estão bom acordo. As diferenças nos perfis das distribuições são devidas a limitada amostragem na análise por TEM e/ou a aproximação inerente ao uso da função log-normal na análise dos resultados de SAXS.

Como pode ser visto na Fig. 7.3, a forma da função distribuição de raios  $N_V(R)$  determinada dos resultados de SAXS não é idêntica a predita pelo modelo LSW. Na realidade, desvios na forma das funções distribuição de raios obtidas experimentalmente em relação a forma predita pela teoria LSW (Eq. 2.7) foram observados em vários estudos anteriores [25, 26]. Tais desvios podem ser entendidos, pelo menos parcialmente, devido a erros sistemáticos associados ao procedimento utilizado na determinação dos tamanhos. No presente trabalho, por exemplo, a diferença na forma (SAXS e LSW) pode estar relacionada à qualidade da aproximação que assumimos quando descrevemos a função distribuição de raios por uma função log-normal. Por outro lado, os parâmetros estruturais cuja dependência temporal é aqui utilizada para caracterizar o mecanismo

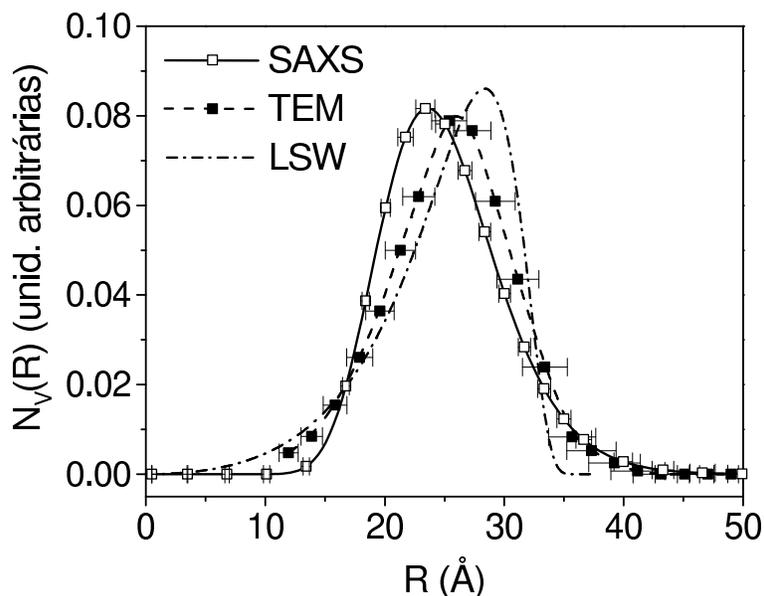


Figura 7.3: Funções distribuição de raios dos nanocristais  $N_V(R)$  correspondentes à amostra tratada a 843 K durante 2 horas. As funções foram obtidas: (i) da curva de SAXS experimental assumindo uma distribuição de raios log-normal e (ii) do histograma de TEM mostrado na Fig. 7.1(b). Ambas as funções distribuição de raios conduzem ao mesmo raio médio ( $\langle R \rangle = 25 \text{ \AA}$ ). A terceira curva é a função distribuição de raios prevista pelo modelo LSW (Eq. 2.7) para o mesmo raio médio. As áreas sob as curvas estão normalizadas para a unidade.

de crescimento das nanogotas (ou seja  $\langle R \rangle$ ,  $n$  e  $\varphi$ ) dependem de integrais envolvendo a função  $N_V(R)$  e não da sua forma detalhada. Como veremos na próxima seção, apesar das mencionadas discrepâncias no perfil da função  $N_V(R)$ , a dependência temporal de  $\langle R \rangle$ ,  $n$  e  $\varphi$ , determinada experimentalmente, concorda muito bem com a que prevê o modelo LSW.

A seção de choque diferencial de espalhamento obtida experimentalmente para diferentes períodos de tratamento térmico a 843 K e as curvas correspondendo ao melhor ajuste de acordo com as equações (7.2) e (7.3) estão mostradas na Fig. 7.4(a). No início do tratamento térmico somente um espalhamento bastante fraco e independente de  $q$  é observado. A exceção é a região correspondente aos valores de  $q$  próximos a zero. A intensidade observada nessa região da curva de espalhamento (ângulos pequenos) é atribuída a presença de um pequeno número de grandes agregados já existentes no vidro antes do início do processo de tratamento térmico. Os dados relativos a essa região não foram considerados no procedimento de ajuste descrito acima.

As funções log-normal obtidas das curvas de intensidade de SAXS para diferentes períodos de tratamento térmico estão dadas na Fig. 7.4(b). Os resultados evidenciam um estágio inicial com altas taxas de nucleação e crescimento das nanogotas de Bi, indicado pelo rápido aumento da área sob a curva  $N_V(R, t)$  e pelo deslocamento do máximo da distribuição em direção a valores maiores de  $R$ . O período de nucleação e crescimento é de cerca de 10 min para  $T = 843$  K e aumenta a medida em que a temperatura de tratamento é reduzida. Depois desse período transiente ocorre uma contínua redução no número de nanogotas enquanto o máximo da distribuição se desloca em direção a valores de  $R$  maiores, indicando desta forma que o raio médio das nanogotas aumenta durante todo o período em que se dá o tratamento térmico. O procedimento de ajuste, aplicado a todo o conjunto das curvas de espalhamento, permite determinar a dependência temporal do: raio médio  $\langle R \rangle(t)$ , densidade numérica  $n(t)$  e dispersão relativa em tamanho  $[\sigma_R/\langle R \rangle](t)$  das nanogotas.

A Fig. 7.5(a) mostra a dependência de  $\langle R \rangle^3$  com o tempo de tratamento térmico. Um rápido crescimento das nanogotas é observado após o período de indução. Em seguida, segue-se um estágio onde as nanogotas crescem a uma taxa menor e que perdura até o final do período de tratamento térmico estudado ( $\sim 2$  h). A dependência linear observada para a função  $\langle R \rangle^3(t)$  concorda com o comportamento previsto pela teoria LSW para o processo de *coarsening* (Eq. 2.8). Como era esperado, devido ao significativo aumento do coeficiente de difusão com a temperatura  $T$ , a taxa de crescimento de  $\langle R \rangle^3(t)$  - coeficiente angular  $\kappa$  (Eq. 2.8) - é uma função que cresce com a temperatura.

A função  $n^{-1}(t)$  está dada no gráfico da Fig. 7.5(b). O aumento rápido na densidade numérica de nanogotas no início do tratamento térmico indica um estágio inicial de nucleação. Em seguida, uma redução contínua no número de nanogotas pode ser observado. A dependência linear de  $n^{-1}(t)$  com o tempo tratamento térmico, observada após o estágio inicial de nucleação e crescimento, também concorda com as previsões da teoria LSW (Eq. 2.9).

A razão  $\sigma_R/\langle R \rangle$  para as diferentes temperaturas de tratamento estudadas estão mostradas na Fig. 7.5(c). Valores altos para esta razão são observados no início do tratamento. Este é um resultado esperado e que se deve a contínua nucleação de agregados nesse estágio. Como conseqüência do decréscimo na concentração de Bi na matriz vítrea, a taxa de nucleação diminui

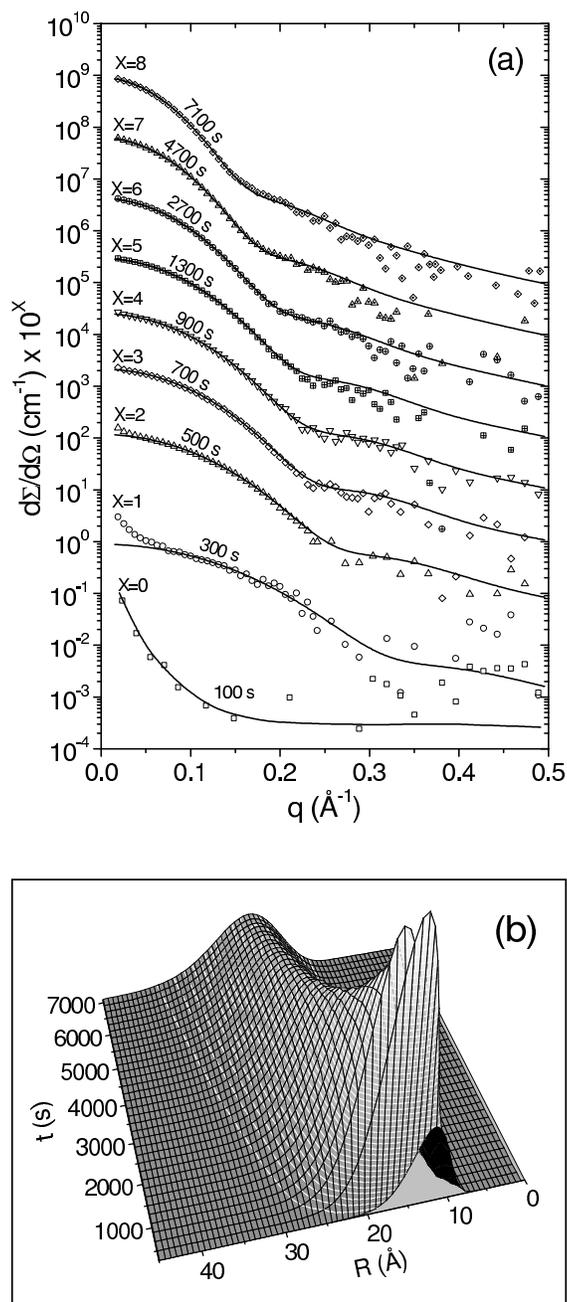


Figura 7.4: (a) Seção de choque diferencial de espalhamento correspondente à amostra tratada a 843 K durante os períodos de tempo indicados. As linhas contínuas (exceto para 100 s) são as funções ajustadas assumindo uma distribuição de raios log-normal. Para maior clareza as curvas de  $x = 1$  a 8 estão multiplicadas por potências crescentes de 10. (b) Funções distribuição de raios determinadas das curvas em (a).

e  $\sigma_R/\langle R \rangle$  se reduz a um valor mínimo. Depois desse período, quando se inicia o processo de *coarsening*,  $\sigma_R/\langle R \rangle$  cresce lentamente e em estágios avançados se torna aproximadamente constante. A invariância de  $\sigma_R/\langle R \rangle$  em relação ao tempo de tratamento térmico indica que nesse estágio a largura da função distribuição de raios é independente do tempo sob uma transformação de escala que leva em conta o raio médio. Durante estágios avançados de tratamento térmico  $\sigma_R/\langle R \rangle$  é igual a 0,20, em bom acordo com o valor 0,21 determinado pelas imagens de TEM e que corresponde também ao valor que se obtém quando se calcula  $\sigma_R/\langle R \rangle$  da função distribuição de raios (Eq. 2.7) predita pela teoria LSW.

**b) Determinação experimental do coeficiente de difusão e da energia de ativação para a difusão do Bi na amostra vítrea a partir dos resultados de SAXS**

Na seção 3.5 vimos que a fração de volume ocupada pelo soluto  $\varphi$  pode ser determinada a partir da intensidade de SAXS integrada em todo o espaço recíproco  $Q$ . Para sistemas em que a nova fase é constituída de partículas esféricas não correlacionadas, a intensidade de SAXS será função somente do módulo do vetor de espalhamento  $q$  e a integral  $Q$  será dada pela Eq. (3.17).

Substituindo (3.54) em (3.17) teremos:

$$Q = \frac{I_e V}{r_e^2} Q_A, \quad (7.4)$$

onde

$$Q_A = 4\pi \int_0^\infty \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) q^2 dq, \quad (7.5)$$

é a integral da seção de choque de espalhamento no espaço recíproco.

De (7.4) em (3.20) resulta que a fração de volume ocupada pelas nanogotas,  $\varphi(t)$ , é dada por:

$$\varphi(t) = \frac{1}{2} - \left( \frac{1}{4} - \frac{Q_A(t)}{8\pi^3 r_e^2 \Delta\rho^2} \right)^{1/2}. \quad (7.6)$$

Como em nosso caso a concentração de Bi é baixa (fração do volume total  $\sim 10^{-4}$ ), podemos assumir com segurança que  $\Delta\rho$  é aproximadamente constante durante todo o processo de formação e crescimento das nanogotas.

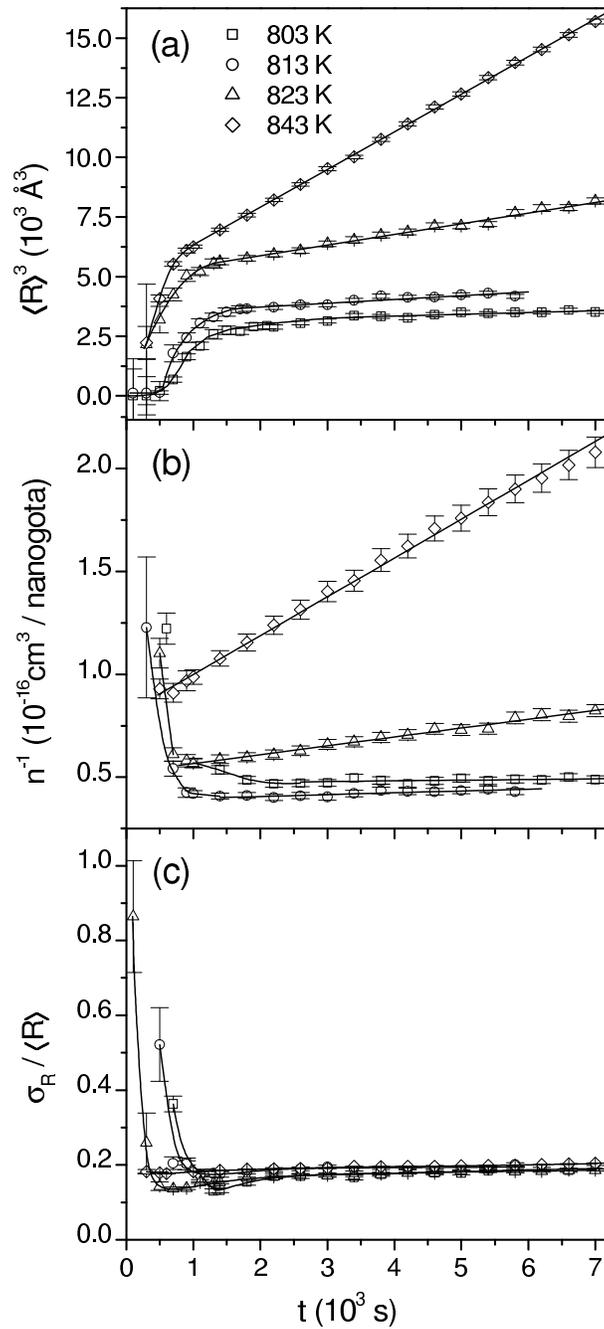


Figura 7.5: (a) Raio médio ao cubo  $\langle R \rangle^3$ , (b) inverso da densidade numérica  $n^{-1}$  (c) e dispersão relativa  $\sigma_R / \langle R \rangle$  das nanogotas como função do tempo de tratamento térmico nos valores de temperatura indicados.

A fração de volume  $\varphi(t)$  também pode ser calculada a partir da função  $N_V(R, t)$  obtida pelo procedimento de ajuste:

$$\varphi(t) = \frac{4\pi}{3} \int N_V(R, t) R^3 dR . \quad (7.7)$$

No entanto, o uso da Eq. (7.6) é preferível porque este é um cálculo feito diretamente dos dados experimentais de SAXS, o que conduz a valores mais precisos do que os obtidos aplicando a Eq. (7.7).

Nossos resultados experimentais de SAXS foram aplicados na determinação da integral  $Q_A$  e, usando a Eq. (7.6), a dependência temporal da fração de volume,  $\varphi(t)$ , foi calculada. O crescimento rápido de  $\varphi(t)$  durante o período inicial de tratamento térmico indica que, durante esse estágio, as nanogotas crescem essencialmente devido a incorporação dos átomos de Bi inicialmente dissolvidos no vidro. Após esse período  $\varphi$  aumenta a uma taxa muito menor e passa a ser uma função linear de  $(t - t_0)^{-1/3}$ . As funções  $\varphi$  versus  $(t - t_0)^{-1/3}$  correspondentes às diferentes temperaturas de tratamento térmico são dadas no gráfico da Fig. 7.6.

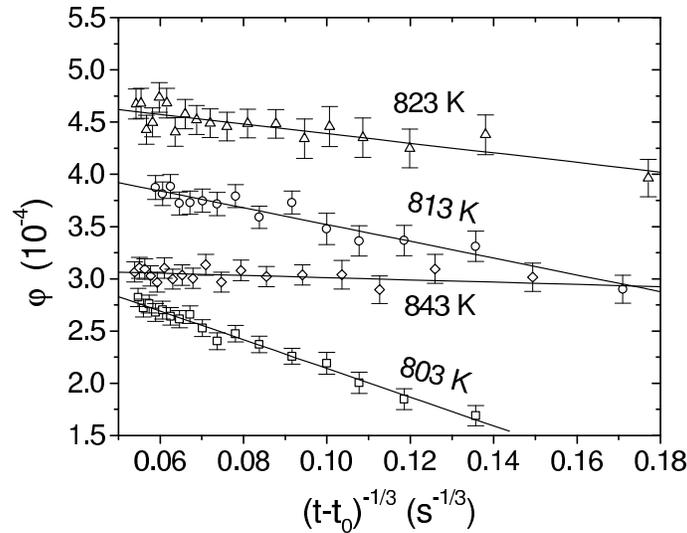


Figura 7.6: Fração de volume  $\varphi$  das nanogotas de Bi em função de  $(t - t_0)^{-1/3}$  para as temperaturas de tratamento indicadas.

Podemos ver nas Figs. 7.5(a), 7.5(b) e 7.6 que as funções experimentais  $\langle R \rangle^3(t)$  e  $n(t)^{-1}$  exibem uma dependência linear com o tempo de tratamento térmico e que  $\varphi$  é uma função linear

de  $(t - t_0)^{-1/3}$ , em acordo com as predições da teoria LSW. Da inclinação da parte linear das curvas dadas no gráfico das Figs. 7.5(a) e 7.6 determinamos os coeficientes angulares  $\kappa$  and  $\chi'$  (Eqs. 2.8 e 2.11, respectivamente) para diferentes temperaturas  $T$ . Aplicando a Eq. (7.1) a esses valores foi possível então determinar a dependência com a temperatura do coeficiente de difusão do Bi através do vidro sódio-borato. Os resultados estão mostrados no gráfico da Fig. 7.7.

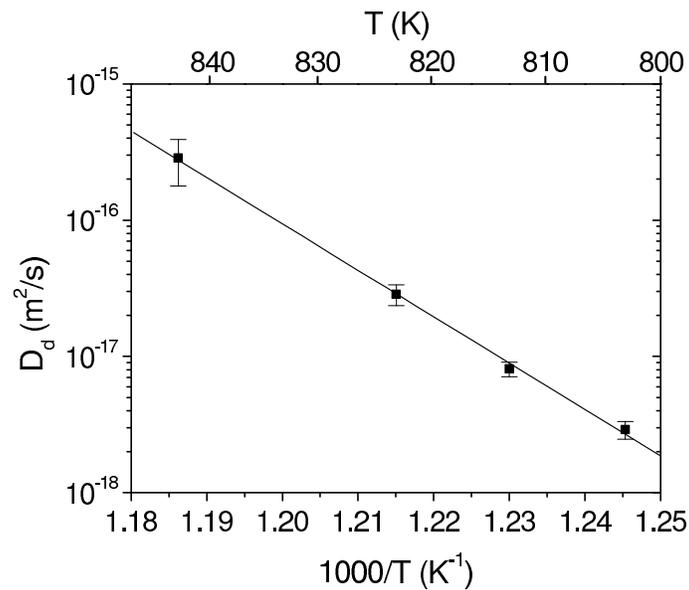


Figura 7.7: Gráfico de Arrhenius para o coeficiente de difusão dos átomos de Bi através da matriz do vidro sódio-borato para diferentes temperaturas de tratamento térmico

A dependência linear observada entre  $\log D_d$  e  $(1/T)$  indica que o coeficiente de difusão obedece a lei de Arrhenius:

$$D_d(T) \propto e^{-E/\mathcal{R}T}, \quad (7.8)$$

onde  $E$  é a energia de ativação para o processo de difusão e  $\mathcal{R}$  é a constante universal dos gases. A energia de ativação para a difusão do Bi no vidro sódio-borato, obtido da inclinação da linha reta no gráfico  $\log D_d$  versus  $(1/T)$  (Fig. 7.7), foi de  $(64 \pm 3) \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ .

## 7.6 Conclusões

No que diz respeito a formação e ao crescimento de nanogotas de Bi no vidro sódio-borato estudado, os resultados experimentais de SAXS e TEM evidenciaram a presença de três estágios distintos no processo de agregação: i) um estágio inicial de incubação, com curta duração; ii) um segundo estágio de rápido crescimento dos agregados de Bi, que se dá a partir da difusão atômica e agregação de átomos de Bi dispersos na matriz; e iii) um estágio final um tanto mais lento no qual a maioria dos átomos isolados de Bi já se agregaram mas durante o qual as nanogotas ainda crescem por *coarsening*.

O estágio de *nucleação e crescimento* é caracterizado por um período de indução onde se dá a formação dos núcleos de Bi e o crescimento dos mesmos promovido pela difusão atômica dos átomos de Bi dissolvidos na matriz vítrea. Isso conduz a um material nanocompósito constituído de uma matriz vítrea onde a concentração final de Bi é menor do que a sua concentração inicial e na qual estão imersas nanogotas esféricas de Bi homogeneamente distribuídas.

Nos estágios avançados de tratamento térmico, a variação temporal do: raio médio, densidade numérica de nanogotas e fração de volume da nova fase é corretamente descritas pelas equações da teoria LSW para o *coarsening*. A razão entre a dispersão de raios e o raio médio das nanogotas é aproximadamente constante durante todo o *coarsening* como prevê a teoria LSW. Tal comportamento indica uma lei de escala dinâmica ou auto-similaridade dinâmica da função distribuição de raios. Por outro lado, demonstrou-se que a distribuição de raios é melhor descrita por uma função log-normal do que pela função predita pela teoria LSW.

Os coeficientes de difusão do Bi no vidro sódio-borato durante o processo de *coarsening* foram quantitativamente calculados a partir da dependência temporal do raio médio e da fração de volume determinados experimentalmente das curvas de seção de choque de espalhamento de raios X. Estes valores, determinados para diferentes temperaturas de tratamento térmico, indicaram que a difusão do Bi no vidro estudado obedece a lei de Arrhenius e permitiram ainda a obtenção da energia de ativação para o processo.

# Capítulo 8

## Estrutura e fusão de nanocristais de Bi no vidro $B_2O_3-Na_2O$

O trabalho descrito nesse capítulo é um estudo experimental sobre a estrutura e fusão de nanocristais de Bi no vidro  $72B_2O_3-28Na_2O$ . O compósito vidro nanocristais de Bi foi estudado através de medidas simultâneas de espalhamento de raios X a altos ângulos (WAXS) e espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) em diferentes temperaturas. O uso combinado dessas duas técnicas permitiu que determinássemos a temperatura de fusão como função do raio dos nanocristais de Bi utilizando uma única amostra.

### 8.1 Introdução

A estrutura e as propriedades dos materiais nanoestruturados pode diferir consideravelmente da dos materiais comuns, sólidos de tamanho macroscópico. A existência de estruturas não cristalográficas e efeitos de contração nos parâmetros de rede foram observados em vários tipos de nanocristais [70, 71, 72, 73]. Outro efeito bem conhecido é o acentuado decréscimo na temperatura de fusão a medida em que o tamanho dos nanocristais diminui. Este efeito foi primeiramente investigado por Takagi [74].

Várias técnicas experimentais têm sido empregadas até este momento para estudar a dependência da temperatura de fusão com o tamanho dos nanocristais. Na maioria dos artigos

publicados são apresentados resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão (TEM - *Transmission Electron Microscopy*). Nos experimentos de TEM a fusão é indicada pela mudanças na forma dos nanocristais, de poliédrica para esférica. Por outro lado, medidas de microscopia eletrônica utilizando a configuração de campo escuro (*dark-field*) e difração de elétrons permitiram observar ainda que, para certos casos, existe correlação entre a estrutura cristalina e o tamanho dos nanocristais. Técnicas ópticas, calorimetria de varredura diferencial e difração de raios X também são utilizadas no estudo da fusão de nanocristais. Uma descrição detalhada da transição sólido-líquido em materiais nanoestruturados foi publicada por Kofman *et al.* [75].

A dependência da temperatura de fusão com o raio dos nanocristais de Bi determinada neste trabalho foi comparada com resultados obtidos anteriormente por outros autores [76, 77, 12] e com os valores previstos por um modelo teórico [78].

## 8.2 Procedimento experimental

O vidro sódio-borato  $B_2O_3-Na_2O$  contendo átomos de Bi dispersos na matriz foi preparado utilizando o mesmo procedimento descrito no capítulo anterior (Seção 7.2). A amostra foi tratada isotermicamente a 853 K durante 45 minutos para promover a formação e o crescimento de nanogotas líquidas de Bi (a temperatura de fusão de cristais de Bi macroscópicos se dá a 544.4 K). Após o tratamento térmico a amostra foi resfriada lentamente até a temperatura ambiente para permitir a cristalização das nanopartículas. O compósito vidro-nanocristais de Bi resultante foi então estudado a diferentes temperaturas, entre 304 e 503 K, através do uso combinado das técnicas de WAXS e SAXS. As medidas foram feitas na linha de SAXS do LNLS, Campinas, utilizando a cela de alta temperatura descrita no Cap. 4. Foram utilizados raios X com comprimento de onda igual a 1,608 Å. As intensidades de WAXS e SAXS foram medidas por detectores a gás sensíveis a posição de incidência dos fótons. Uma amostra de alumina foi utilizada para a determinação precisa dos ângulos de espalhamento e de efeitos instrumentais que resultam no alargamento dos picos de WAXS. Os experimentos de WAXS e SAXS foram realizados simultaneamente de modo que ambas as técnicas estivessem analisando o mesmo volume da amostra.

### 8.3 Transição nanocristal-nanogota líquida de Bi

Um modelo teórico [78], utilizando princípios termodinâmicos, relaciona a temperatura de fusão  $T_m$  com o raio  $R$  de pequenos cristais esféricos através função:

$$T_m = T_b \left[ 1 - \frac{3(\sigma_c/\rho_c - \sigma_l/\rho_l)}{RL_m} \right], \quad (8.1)$$

onde  $T_b$  é a temperatura de fusão correspondente a cristais macroscópicos,  $L_m$  é o calor latente de fusão por unidade de massa,  $\sigma_c$  e  $\sigma_l$  são as energias livres de superfície por unidade de área da partícula cristalina e líquida, respectivamente, e  $\rho_c$  e  $\rho_l$  são as densidades da fase cristalina e líquida, respectivamente.

A equação (8.1) prevê que  $T_m$  é uma função decrescente de  $1/R$ . No limite em que  $(1/R)$  se aproxima de zero  $T_m$  tende a  $T_b$ . Para valores de  $1/R$  muito grandes, com  $R$  se aproximando das dimensões atômicas, as fases líquida e cristalina já não são bem definidas e assim a equação (8.1) não é mais válida.

A equação (8.1) ainda pode ser aplicada para o caso de partículas imersas numa matriz vítrea desde que  $\sigma_c$  e  $\sigma_l$  sejam substituídas pela energia da interface vidro-nanocristal,  $\sigma_{gc}$ , e pela energia da interface entre o vidro e as nanogotas líquidas,  $\sigma_{gl}$ . Um termo adicional  $K_E$  é utilizado para levar em conta a diferença na densidade de energia de tensionamento decorrente das mudanças no volume ocorridas durante a fusão [79]. Conseqüentemente, para nanocristais imersos numa matriz vítrea homogênea a Eq. (8.1) se transforma em

$$T_m = T_b \left[ 1 - \frac{3(\sigma_{gc}/\rho_c - \sigma_{gl}/\rho_l)}{RL_m} - K_E \right]. \quad (8.2)$$

## 8.4 Resultados e discussão

### 8.4.1 Medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo

A determinação da estrutura de baixa resolução do sistema composto vidro-nanoagregados metálicas de Bi foi feita utilizando-se a técnica de SAXS. Observações anteriormente feitas por TEM (Ref. [12]) indicam que o material estudado é composto de uma matriz vítrea homogênea na

qual estão imersos nanocristais de Bi com diferentes tamanhos e que possuem forma aproximadamente esférica. A técnica de SAXS foi empregada para determinar: a distribuição de volumes em função do raio, o raio médio e o volume total ocupado pelos nanocristais.

Como veremos na próxima seção, os resultados de WAXS indicam que nanocristais e nanogotas de Bi coexistem dentro de um largo intervalo de temperatura. Por outro lado, a técnica de SAXS é sensível a todos os nanoagregados de Bi independente do estado físico dos mesmos (cristalino ou líquido).

A intensidade de SAXS produzida por um sistema de duas densidades eletrônicas formado por um conjunto diluído de nanoagregados esférico homogêneos imersos no interior de uma matriz, também homogênea, é dada pela Eq. (3.31).

A função distribuição de volumes dos agregados  $V(R) = 4\pi R^3 N(R)/3$  foi determinada utilizando o programa GNOM [56] aplicado ao perfil da intensidade experimental de SAXS mostrado na Fig. 8.1(a). A função  $V(R)$  está definida de modo que  $V(R)dR$  representa o volume ocupado pelos nanoagregados com raio entre  $R$  e  $R + dR$ . A curva correspondente ao melhor ajuste aos dados experimentais e a função  $V(R)$  determinada pelo programa GNOM estão dados nas figuras 8.1(a) e 8.1(b), respectivamente. O bom acordo entre os espectros experimental e calculado confirma a validade do modelo para o material estudado.

Os resultados experimentais demonstraram que, sob as condições mencionadas acima,  $V(R)$  é uma função monomodal do raio dos nanocristais. O raio varia de 15 a 40 Å e o máximo da distribuição ocorre para  $R = 20$  Å. Os valores obtidos para o raio médio  $\langle R \rangle$  e para a dispersão relativa em tamanho  $\sigma_R/\langle R \rangle$  foram:  $\langle R \rangle = 24,1 \pm 0,2$  Å e  $\sigma_R/\langle R \rangle = 0,236 \pm 0,004$ , respectivamente.

Como veremos na Seção 8.4.2, os resultados de WAXS indicam que: abaixo de 365 K todos os agregados de Bi são cristalinos; acima de 464 K todos estão no estado líquido; e dentro da faixa entre 365 e 464 K nanocristais e nanogotas coexistem. Por outro lado, os experimentos de SAXS mostraram que todas as curvas de intensidade espalhada medidas entre 304 e 503 K são essencialmente equivalentes. Conclui-se portanto que, em primeira aproximação, a distribuição de raios dos agregados (cristais e gotas líquidas) não depende da temperatura ou do estado físico.

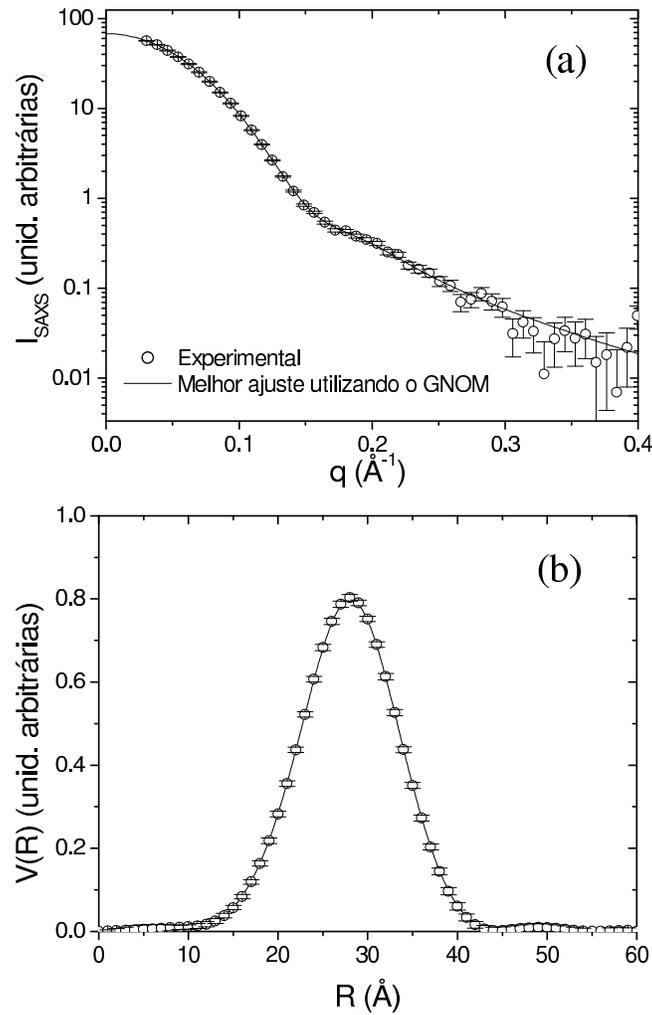


Figura 8.1: (a) Intensidade de SAXS dos nanocristais de Bi imersos no vidro sódio-borato medida na temperatura ambiente. Os círculos abertos representam os dados experimentais e a linha sólida é o melhor ajuste utilizando o programa GNOM. (b) Função distribuição de volumes dos nanocristais obtida pelo GNOM.

### 8.4.2 Medidas de espalhamento de raios X a alto ângulo

Com a finalidade de estudar a estrutura dos nanocristais de Bi em diferentes temperaturas, foram realizadas medidas de WAXS durante o aquecimento do compósito vidro-nanoagregados metálicos de Bi desde a temperatura ambiente até 503 K. A Fig. 8.2(a) mostra os espectros de WAXS correspondentes a 304 e 503 K. Os espectros relativos às medidas tomadas entre 304 e 464 K exibem os picos de Bragg largos e de baixa amplitude associados aos nanocristais de Bi sobrepostos aos halos de espalhamento produzidos pela matriz vítrea.

A análise dos diferentes padrões de difração indica que os nanocristais de Bi têm estrutura romboédrica, assim como ocorre no material de tamanho macroscópico, e que os picos decrescem continuamente em intensidade para valores crescentes de temperatura.

A progressiva fusão dos nanocristais de Bi para temperaturas crescentes fornece uma contribuição adicional para o halo associado a parte não cristalina do material (Bi líquido e vidro sódio-borato). Assim a intensidade total de WAXS pode ser escrita como

$$I_{WAXS}(T, \theta) = I_c(T, \theta) + I_g(\theta) + I_l(T, \theta), \quad (8.3)$$

onde  $I_c(T, \theta)$  é a intensidade de WAXS produzida pelos nanocristais de Bi,  $I_g(\theta)$  é a intensidade devida a matriz vítrea e  $I_l(T, \theta)$  é a contribuição para a intensidade vinda das nanogotas de Bi fundidas. A intensidade  $I_g(\theta)$  é assumida ser independente da temperatura  $T$  ao longo de todo o intervalo  $304 \text{ K} < T < 503 \text{ K}$ .

A contribuição da matriz vítrea foi removida subtraindo a intensidade de WAXS [ $I_g(\theta) + I_l(T_F, \theta)$ ] medida a alta temperatura ( $T_F=503 \text{ K}$ ). Nessa temperatura todos os nanocristais de Bi estão fundidos e dessa forma nenhum pico de Bragg devido a estrutura cristalina está presente. A intensidade resultante é dada por:

$$J(T, \theta) = I_c(T, \theta) + I_l(T, \theta) - I_l(T_F, \theta). \quad (8.4)$$

Para determinar o raio médio e os parâmetros de rede associados aos nanocristais, os picos de difração das funções  $J(T, \theta)$  foram ajustados por funções Gaussianas. Os parâmetros de ajuste do modelo foram: os parâmetros de rede  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{c}$  da cela unitária hexagonal (associada à rede romboédrica), a área integrada dos picos de difração, e a largura integral do pico de Bragg (012)

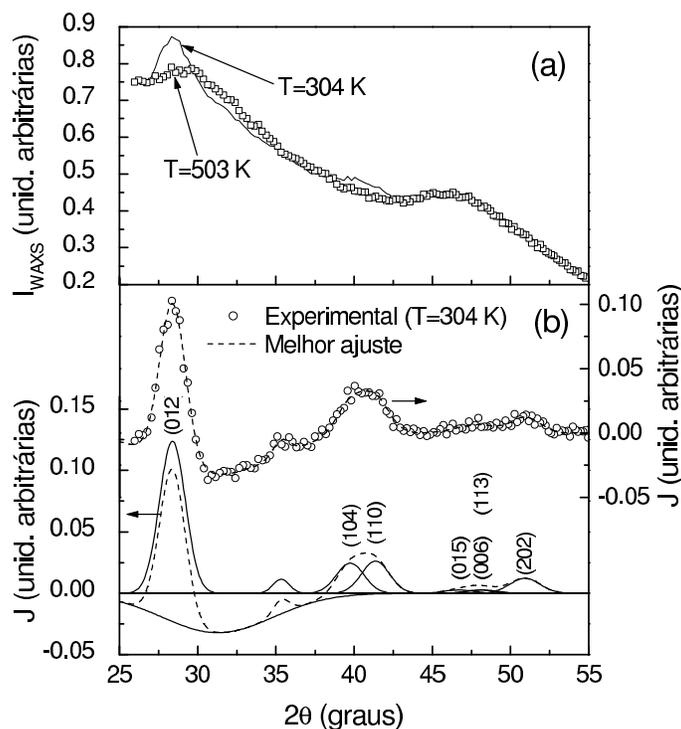


Figura 8.2: (a) Espectros de WAXS medidos a 304 e 503 K, correspondentes aos nanoagregados cristalinos e em estado líquido, respectivamente. No espectro correspondente a  $T=503\text{ K}$ , a contribuição adicional devida aos agregados de Bi fundidos é claramente visível. (b) Diferença entre as intensidades de WAXS medidas a 304 e 503 K:  $[I_{WAXS}(T = 304\text{ K}, \theta) - I_{WAXS}(T = 503\text{ K}, \theta)]$ . As linhas sólidas correspondem às funções Gaussianas que melhor se ajustam aos dados experimentais. Somente um pico de baixa intensidade em  $2\theta \approx 35^\circ$  não foi identificado.

[64]. A largura integral  $\Delta(2\theta)_{012}$  pôde ser precisamente determinada devido ao valor relativamente alto da intensidade correspondente a essa reflexão e por não estar significativamente afetada pela sobreposição de outras reflexões (Fig. 8.2). Para ajustar o perfil teórico às reflexões experimentais (104), (110), e (202), foi assumido que os nanocristais eram esféricos. Sob essa suposição, as larguras integrais  $\Delta(2\theta)$  desses picos não são parâmetros independentes e estão relacionados a  $\Delta(2\theta)_{012}$  pela equação de Scherrer (Eq. 8.5), como será descrito posteriormente. A qualidade aceitável dos ajustes das curvas teóricas aos dados experimentais (Fig. 8.2) *a posteriori* justifica a suposição mencionada.

Como para  $T < T_F$  temos que  $I_l(T, \theta) < I_l(T_F, \theta)$ , uma contribuição negativa é esperada devido à crescente intensidade espalhada pelas partículas de Bi fundidas. Uma função Gaussiana foi utilizada para representar essa diferença.

A função experimental  $J(T, \theta)$  medida para  $T=304$  K e a função modelada que melhor se ajusta a ela estão mostradas na Fig. 8.2(b). Como podemos ver, existe um bom acordo entre os dados experimentais e a função modelada. O mesmo procedimento foi utilizado em todos os espectros de WAXS. Do valor dos coeficientes obtidos a partir das curvas modeladas determinamos a dependência com a temperatura da: fração de volume, raio médio e parâmetros de rede dos nanocristais de Bi.

Ressaltamos ainda que juntamente com os picos de difração associados aos nanocristais de Bi com estrutura romboédrica, observamos em  $2\theta \approx 35^\circ$  um pico de baixa intensidade que não pôde ser indexado segundo essa estrutura. Assim como ocorre para os demais picos, a intensidade dessa reflexão diminui a medida em que a temperatura aumenta até desaparecer completamente. Esse fato sugere que ao lado de nanocristais romboédricos uma fração minoritária de nanocristais de Bi com estrutura cristalográfica diferente pode estar presente na amostra.

O perfil de intensidade de WAXS dos picos de Bragg correspondentes aos nanocristais de Bi,  $I_c(T, \theta)$ , foi obtido subtraindo-se a contribuição devida à matriz vítrea e aos agregados de Bi fundidos. Os resultados estão dados na Fig. 8.3. A área dos picos de Bragg decresce continuamente entre 365 e 464 K. Acima de 464 K os picos desaparecem, indicando a completa fusão de todos os nanocristais.

Os valores dos parâmetros de rede  $\mathbf{a}_n$  e  $\mathbf{c}_n$  determinados das curvas experimentais de WAXS aplicando o modelo acima descrito são sensivelmente menores que os do Bi macroscópico ( $\mathbf{a}=4.547$  Å,  $\mathbf{c}=11.8616$  Å- JCPDS PDF No. 44-1246). A contração do parâmetro  $\mathbf{c}$ ,  $(\mathbf{c}-\mathbf{c}_n)/\mathbf{c} \times 100 = (0,8 \pm 0,2)$  %, é maior do que a do parâmetro  $\mathbf{a}$ ,  $(\mathbf{a}-\mathbf{a}_n)/\mathbf{a} \times 100 = (0,4 \pm 0,1)$  %. Essa anisotropia foi também observada por Yu *et al.* [80] para nanocristais de Bi produzidos por uma técnica eletrohidrodinâmica. A contração dos parâmetros de rede é uma consequência esperada do efeito de tensão superficial que se torna relevante em cristais de tamanho muito pequeno.

O tamanho médio dos nanocristais foi determinado da largura integral das reflexões de Bragg  $\Delta(2\theta)$  usando a equação de Scherrer [64]:

$$\langle M \rangle_{hkl} = \frac{\lambda}{\Delta(2\theta)_{hkl} \cos \theta_{hkl}}, \quad (8.5)$$

onde  $hkl$  são os índices de Miller associados à reflexão e  $\theta_{hkl}$  é o ângulo de Bragg correspondente. Assumindo um perfil Gaussiano para o pico de difração teremos  $\Delta(2\theta) = \sqrt{2\pi}\sigma_p$ , onde  $\sigma_p$  é o

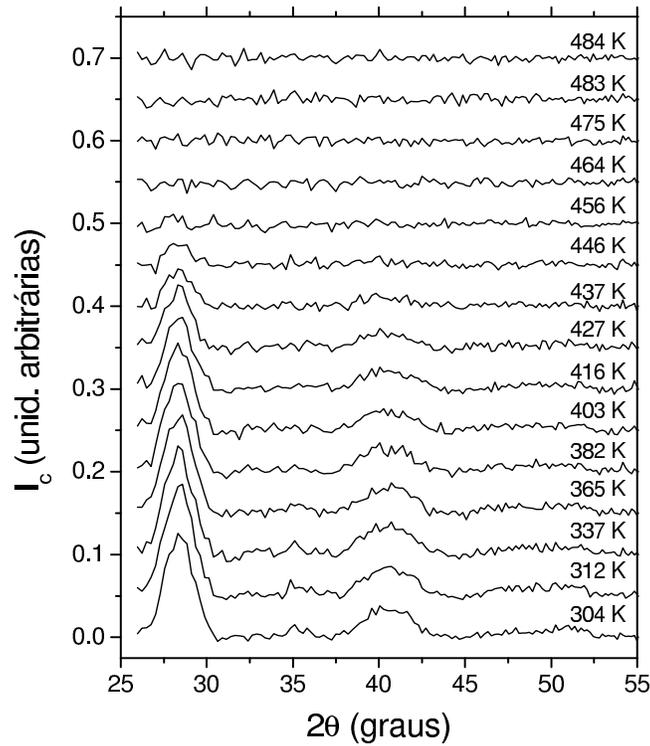


Figura 8.3: Curvas de WAXS dos nanocristais de Bi depois da subtração da contribuição devida à matriz vítrea e aos agregados de Bi fundidos. Para maior clareza as curvas estão verticalmente espaçadas.

desvio padrão.

De acordo com a definição  $\langle M \rangle$  representa o comprimento médio das cordas localizadas no interior dos nanocristais e que são perpendiculares aos planos que contribuem para a reflexão.

Os valores de  $\langle M \rangle_{012}$  para diferentes temperaturas estão dados na Fig. 8.4. Pode ser observado que  $\langle M \rangle_{012}$  cresce continuamente a medida em que a temperatura aumenta. Esse comportamento é esperado devido ao fato de que os nanocristais menores fundem a temperaturas mais baixas do que os maiores, deslocando o valor do tamanho médio dos agregados cristalinos para valores mais altos. Nas temperaturas mais baixas ( $< 365$  K) não é observada nenhuma variação no tamanho médio e  $\langle M \rangle_{012}$  tem valor igual a  $45,9 \pm 0,8$  Å.

Em sistemas compósitos por um grande número de nanocristais aleatoriamente orientados e com forma e distribuição de tamanhos conhecida,  $\langle M \rangle$  pode ser calculado diretamente a partir da sua definição geométrica [64]:

$$\langle M \rangle = \frac{\int M d\nu_M}{V}, \quad (8.6)$$

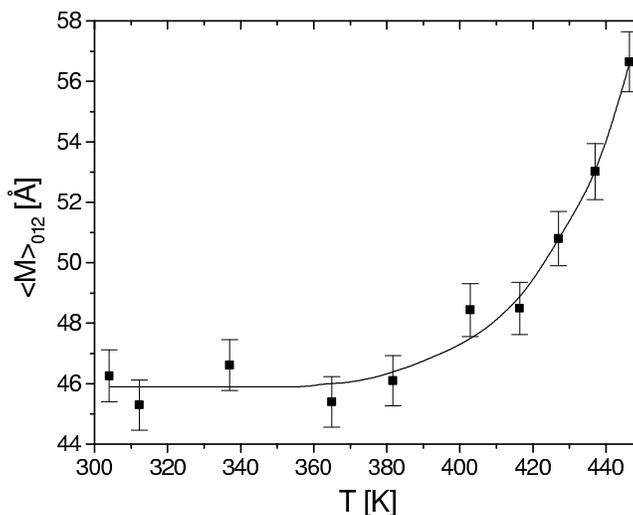


Figura 8.4: Dependência com a temperatura do tamanho médio das cordas perpendiculares aos planos de reflexão (012) dos nanocristais de Bi. Acima de 370 K, observa-se um progressivo aumento em  $\langle M \rangle_{012}$  a medida em que a temperatura  $T$  sobe.

onde  $d\nu_M/V$  é a fração de volume da fase cristalina para a qual o comprimento das cordas normais ao plano de reflexão estão entre  $M$  e  $M + dM$ . Para nanocristais esféricos com uma distribuição de volume dada por  $V(R)$  é fácil mostrar que:

$$\langle M \rangle_{sph} = \frac{3}{2} \frac{\int_0^\infty V(R) R dR}{\int_0^\infty V(R) dR}. \quad (8.7)$$

Usando a função  $V(R)$  calculada a partir da intensidade de SAXS dos nanocristais de Bi em  $T=304$  K (Sec. 8.4.1), a Eq. (8.7) dá como resultado  $\langle M \rangle = 41,9 \pm 0,4$  Å. Este valor é ligeiramente menor do que o obtido a partir da largura dos picos de Bragg nas medidas de WAXS ( $\langle M \rangle = 45,9 \pm 0,8$  Å). Como será demonstrado na próxima seção essa diferença está associada a limitações envolvendo a validade da fórmula de Scherrer para cristais nanométricos.

A integral dos picos de Bragg é proporcional ao volume dos nanocristais [81] e, portanto, proporcional ao quociente  $V_c(T)/V_{tot}$ , onde  $V_c(T)$  é o volume ocupado pelos nanocristais e  $V_{tot}$  é o volume total ocupado pelos nanoagregados (nanocristais + gotas líquidas). Assumindo que

a 304 K todos os nanoagregados de Bi estão no estado cristalino, a fração de volume  $V_c(T)/V_{tot}$  pode ser facilmente determinada a partir da integral do pico de Bragg mais intenso,  $I_{012}$ , após correção do efeito produzido pela dependência do fator de Debye-Waller com a temperatura. A fração do volume total dos agregados de Bi em estado cristalino pode então ser escrita como sendo [64]:

$$\frac{V_c(T)}{V_{tot}} = \frac{I_{012}(T)/e^{-2W(T)}}{I_{012}(304 \text{ K})/e^{-2W(304 \text{ K})}}, \quad (8.8)$$

onde

$$W = \frac{1.14 \times 10^4 \sin^2 \theta_{012} T}{M_a \Theta \lambda^2} \left[ \frac{1}{4} \frac{\Theta}{T} + \varphi_w \left( \frac{\Theta}{T} \right) \right].$$

$M_a$  sendo a massa atômica do Bi,  $\Theta$  é a temperatura de Debye dos cristais de Bi,  $\varphi_w$  é uma função tabelada [64], e  $\lambda$  é o comprimento de onda expresso em angstroms. A fração  $V_c(T)/V_{tot}$  começa a decrescer lentamente acima de 365 K e se anula em cerca de 464 K, indicando a fusão de todos os nanocristais. O longo intervalo de temperatura em que se dá a transição da fase cristalina para a fase líquida ( $\sim 100$  K) é uma consequência esperada da forte dependência da temperatura de fusão com o raio dos nanocristais.

### 8.4.3 Cálculo do perfil dos picos de difração de nanocristais de Bi utilizando a equação de Debye

Estudos anteriores [82, 83, 84] mostraram que em se tratando de nanocristais, a determinação do tamanho a partir da largura dos picos de difração utilizando a fórmula de Scherrer ( $\langle M \rangle_{hkl} = \lambda / (\Delta(2\theta)_{hkl} \cos \theta_{hkl})$ , Eq. 8.5) pode conduzir a valores com significativo desvio em relação aos valores reais. Além disso, a determinação dos parâmetros de rede a partir dos centróides dos picos de difração poderia não resultar correta quando os cristais são muito pequenos. Por outro lado, uma descrição precisa do perfil de difração pode ser obtida a partir da equação de Debye.

No caso particular de um sistema formado por partículas idênticas, aleatoriamente orientadas e constituídas por um único tipo de átomo, a equação de Debye é dada por [64]:

$$I_{Debye}(q) = N_p I_p f^2(q) \left[ N + \sum_{m \neq n} \frac{\sin(qr_{mn})}{qr_{mn}} \right], \quad (8.9)$$

onde  $I_{Debye}(q)$  é a intensidade espalhada por unidade de ângulo sólido em função de  $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$  ( $\theta$  sendo igual a metade do ângulo de espalhamento e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação),  $N_p$  é o número de nanocristais,  $I_p$  é a intensidade do feixe incidente,  $N$  é o número de átomos que formam o nanocristal e  $r_{mn}$  é a distância entre os átomos identificados com os índices  $m$  e  $n$ .  $f(q)$  é o fator de espalhamento atômico e representa o espalhamento produzido por um único átomo. Os valores de  $f(q)$  se encontram tabelados para a maioria dos elementos [85].

As curvas experimentais de difração foram medidas utilizando-se a geometria de Debye-Scherrer. Nessas condições a intensidade  $I_{Debye}(q)$  é modulada por fatores que dependem do ângulo de espalhamento. Levando esses fatores em conta a intensidade é dada por:

$$I_{DS}(q, \theta) = K_0 P_{Pol}(\theta) \left( \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2W} A_{at}(\theta) f^2(q) \left[ N + \sum_{m \neq n} \frac{\sin(qr_{mn})}{qr_{mn}} \right], \quad (8.10)$$

onde  $(1/\sin^2 \theta \cos \theta)$  é a dependência angular do fator de Lorentz para a geometria de Debye-Scherrer,  $A_{at}(\theta)$  é o fator de atenuação da amostra e  $e^{-2W}$  é o fator de Debye-Waller definido como na seção anterior.  $P_{Pol}(\theta) = (k_{\perp} + k_{\parallel} \cos^2 2\theta)$  é o fator de polarização associado à intensidade do feixe incidente.  $k_{\perp}$  e  $k_{\parallel}$  representam as contribuições devidas às componentes do campo elétrico perpendicular e paralelo, respectivamente, ao plano definido pela direção dos feixes incidente e difratado.

A intensidade  $I_{DS}(2\theta)$  (Eq. 8.10) calculada para um sistema formado por nanocristais esféricos de Bi com raio igual 24,1 Å e a intensidade experimental  $I_c(T = 304 \text{ K})$  devida ao sistema polidisperso de nanocristais esféricos com o mesmo raio médio ( $\langle R \rangle = 24,1 \text{ Å}$ ) estão mostradas na Fig. 8.5. No cálculo de  $I_{DS}(2\theta)$  considerou-se que os átomos de Bi estavam arranjados na mesma estrutura do Bi macroscópico (Sec. 8.4.2). Ambas as curvas foram obtidas para  $\lambda =$

1,608 Å. Os fatores angulares que precedem a equação de Debye em (8.10) foram calculados tendo em conta as condições experimentais utilizadas (fonte síncrotron, óptica da linha de luz e geometria). As intensidades foram normalizadas para que os picos da reflexão (012), experimental e modelado, tivessem a mesma amplitude. Considerando o erro estatístico presente na intensidade experimental, os resultados mostram um razoável acordo entre as curvas.

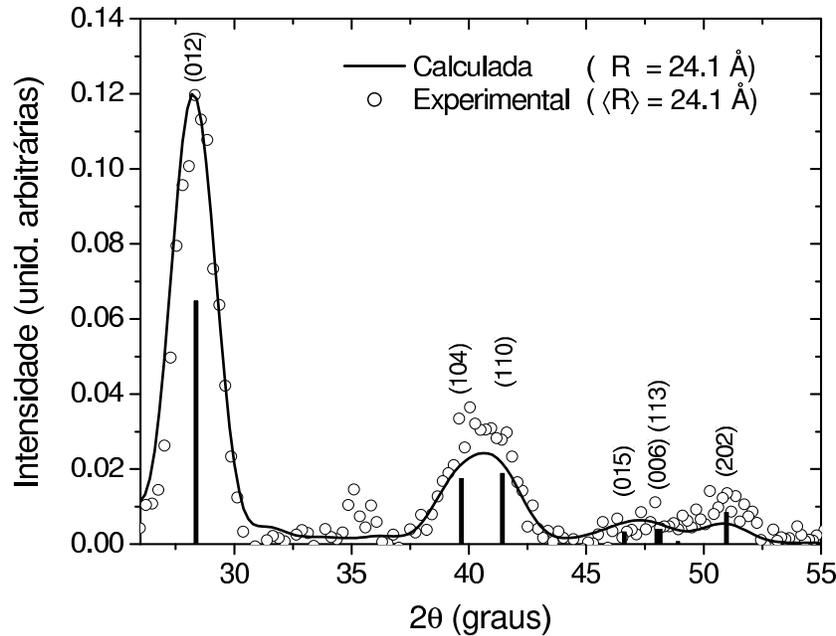


Figura 8.5: Linha contínua: curva de difração referente a nanocristais de Bi com raio igual a 24.1 Å, calculada utilizando a Eq. (8.10). Símbolos: curva experimental  $I_c(T = 304 \text{ K})$  devida ao sistema polidisperso de nanocristais esféricos com o mesmo raio médio. As linhas verticais correspondem às posições das reflexões de cristais de Bi macroscópicos (JCPDS PDF No. 44-1246). Os parâmetros de rede da curva calculada correspondem aos do cristal de Bi macroscópico.

O valor de  $\langle M \rangle_{012}$  determinado a partir da largura da reflexão (012) (curva calculada, Fig. 8.5) foi igual a 41,1 Å. Esse valor é cerca de 12 % maior do que o valor  $\langle M \rangle_{012} = 36,15 \text{ Å}$  obtido para uma partícula esférica com o mesmo raio (24,1 Å) utilizando a Eq. (8.6). O resultado acima explica o desvio observado entre os valores de  $\langle M \rangle$  (Sec. 8.4.2) calculados através da função distribuição de volumes (curva de SAXS) e o obtido da largura integral da reflexão (012) (curva de WAXS) utilizando a equação de Scherrer. Concluímos portanto que em se tratando de cristais com dimensões nanométricas, a Eq. (8.5) fornece apenas uma boa estimativa para a dimensões

dos nanocristais, conduzindo a valores que no presente caso são maiores do que os valores reais. A obtenção de valores precisos para o tamanho a partir do espectro de difração dos nanocristais requer a aplicação da equação de Debye em procedimentos tais como o descrito em [86].

Por outro lado, os valores dos parâmetros  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{c}$  determinados a partir da curva calculada pela equação de Debye,  $I_{DS}(2\theta)$ , utilizando o mesmo procedimento aplicado aos padrões de difração experimentais (Seção 8.4.2), concordam com os valores dos parâmetros de rede  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{c}$  utilizados no cálculo dessa mesma curva (equação de Debye) dentro de  $(0.10 \pm 0.01)\%$ . Desses modo embora os picos de difração dos nanocristais possam estar ligeiramente deslocados em relação as posições esperadas para o cristal macroscópico com os mesmos parâmetros de rede, os valores obtidos para esses parâmetros utilizando o procedimento de ajuste descrito anteriormente (Seção 8.4.2) não são afetados significativamente. No entanto, as contrações observada experimentalmente, determinadas a partir de  $\mathbf{a}_n$  e  $\mathbf{c}_n$  e dos parâmetros de rede  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{c}$  do cristal de Bi macroscópico (Seção 8.4.2), foram iguais a 0,4 % e 0,8 %, respectivamente, ou seja, bem maiores do que a variação mencionada (0,10 %). Esse resultado permite afirmar que a redução nos valores de  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{c}$  em comparação aos valores do Bi macroscópico, observada na seção anterior, corresponde a uma contração real dos parâmetros de rede e confirma resultados de um estudo anterior [80].

As intensidades  $I_{DS}(2\theta)$  e a intensidade integrada da reflexão (012) em função do volume do nanocristal estão dados nas Figs. 8.6(a) e 8.6(b), respectivamente. A proporcionalidade entre a área sob o pico da reflexão (012) e o volume do nanocristal, determinados das intensidades  $I_{DS}(2\theta)$  calculadas para diferentes valores de raio entre 10 e 25 Å, confirma que para os nanocristais de Bi com as dimensões aqui estudadas é válida a suposição anterior de que a intensidade difratada é proporcional ao volume da fase cristalina.

#### 8.4.4 Dependência da temperatura de fusão com o raio dos nanocristais

O conhecimento da: (i) distribuição de volumes  $V(R)$ , obtida por SAXS, e da (ii) dependência da fração de volume dos agregados que estão no estado cristalino com a temperatura,  $V_c(T)/V_{tot}$ , calculada dos resultados de WAXS, tornou possível determinar a temperatura de fusão dos nanocristais como função do raio,  $T_m(R)$ , utilizando uma única amostra.

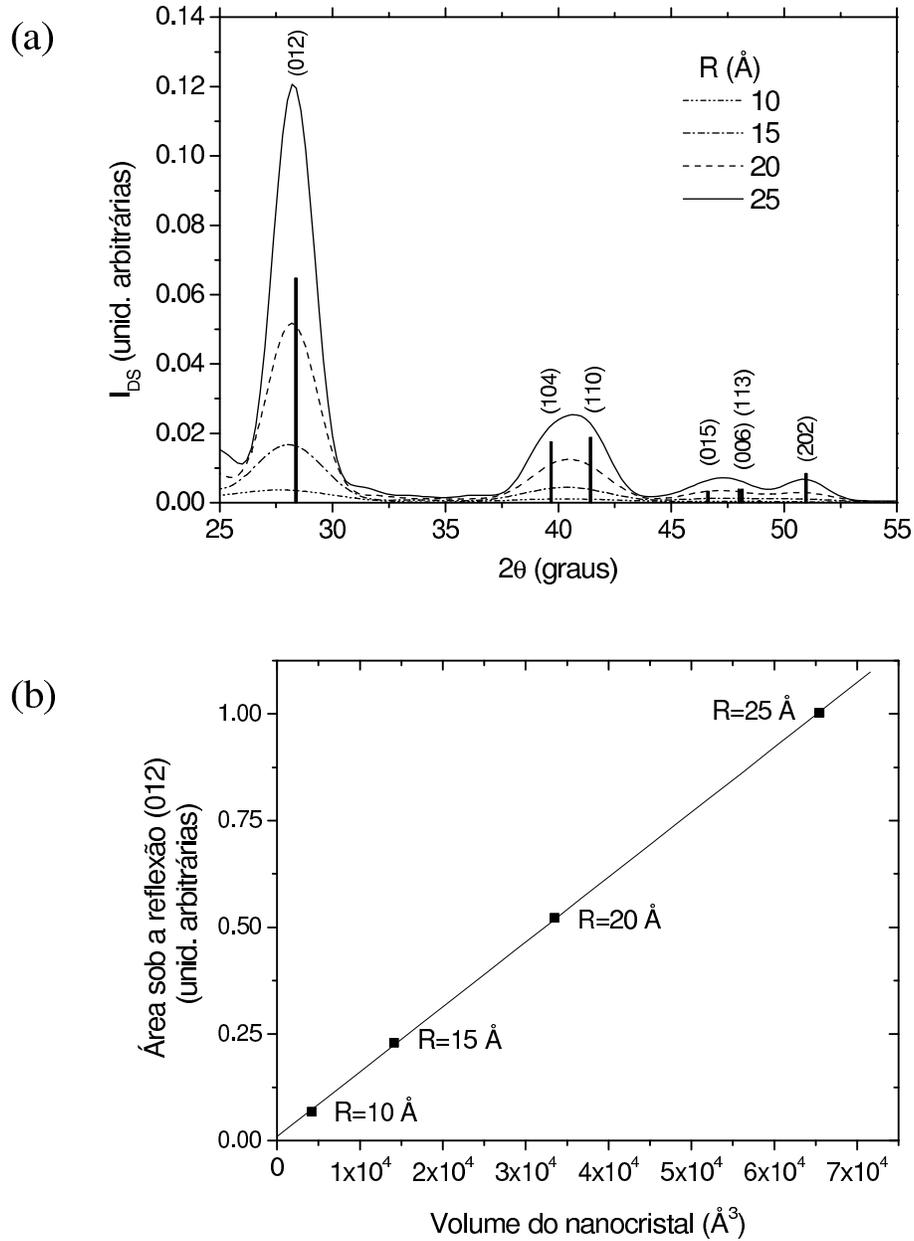


Figura 8.6: (a) Curvas de difração de nanocristais de Bi para diferentes valores de raio calculadas utilizando a Eq. (8.10). As linhas verticais têm o mesmo significado dado na Fig. 8.5. (b) Área sob o pico da reflexão (012) em função do volume do nanocristal, determinada a partir das curvas em (a).

Observações anteriores mostraram que a fusão dos nanocristais se inicia na superfície e então se propaga rapidamente através de todo o seu volume [87, 88, 89, 90]. Aqui, assumimos implicitamente que os tempos envolvidos nesse processo são muito menores do que os tempos de duração das nossas medidas.

A fração de agregados com raio  $R' > R$ ,  $V_R(R)/V_{tot}$  pode ser calculada da função distribuição de volumes  $V(R)$  obtida por SAXS (Sec. 8.4.1) através da equação:

$$\frac{V_R(R)}{V_{tot}} = \frac{\int_R^\infty V(R') dR'}{\int_0^\infty V(R') dR'} . \quad (8.11)$$

Assumindo que os nanoagregados de Bi com  $R' > R$  estão cristalinos e aqueles com  $R' < R$  estão em estado líquido, teremos que os agregados com raio  $R' = R$  fundem a  $T = T_m$  e portanto

$$\frac{V_c(T_m)}{V_{tot}} = \frac{V_R(R)}{V_{tot}} . \quad (8.12)$$

Assim, das Eqs. (8.8) e (8.11) teremos:

$$\frac{I_{012}(T)/e^{-2W(T)}}{I_{012}(304 \text{ K})/e^{-2W(304 \text{ K})}} = \frac{\int_R^\infty V(R') dR'}{\int_0^\infty V(R') dR'} . \quad (8.13)$$

A função experimental correspondente aos dois lados da Eq. (8.13) estão no gráfico da Fig. 8.7. A solução numérica da Eq. (8.13) permite determinar a função  $T_m(R)$  relacionando a temperatura de fusão  $T_m$  com o raio  $R$  do nanocristal.

O gráfico dos valores determinados para a temperatura de fusão  $T_m$  como função do inverso do raio dos nanocristais  $1/R$  está mostrado na Fig. 8.8. A dependência linear entre  $T_m$  e  $1/R$  confirma o comportamento previsto teoricamente pela Eq. (8.2). Na figura 8.8 são mostrados também dados referentes a investigações anteriores onde determinou-se a temperatura de fusão

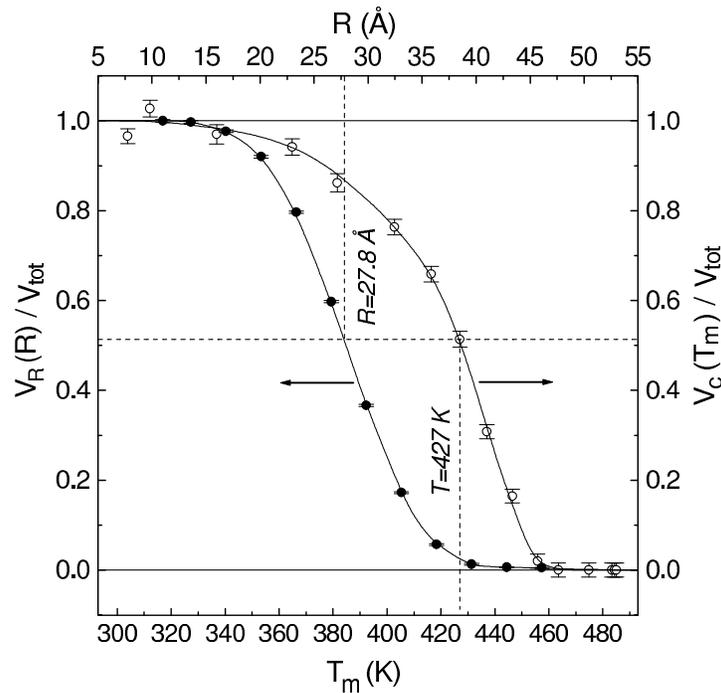


Figura 8.7: Fração de volume dos agregados de Bi em estado cristalino determinada por SAXS  $[V_R(R)/V_{tot}]$  e por WAXS  $[V_c(T)/V_{tot}]$ . A partir dessas curvas a função  $T_m(R)$  foi determinada. O procedimento utilizado na obtenção da temperatura de fusão dos nanocristais de Bi com  $R = 27.8 \text{ \AA}$  está indicado.

de nanocristais de Bi em substratos sólidos [76, 77] e imersos no mesmo vidro aqui estudado [12]. Essas investigações foram realizadas fazendo uso de técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e de análise térmica. Em todas as medidas de trabalhos anteriores as temperaturas de fusão obtidas correspondem à temperatura de fusão média, já que as diversas amostras tinham nanocristais de Bi com uma larga distribuição em tamanhos.

Extrapolando a temperatura de fusão  $T_m$  para valores  $1/R \rightarrow 0$  resulta que em  $1/R = 0$ ,  $T_m$  coincide (dentro do erro experimental) com a temperatura de fusão de cristais de Bi macroscópicos  $T_b$ . Desse modo podemos considerar o termo energia de tensão  $K_E$  desprezível para o sistema aqui estudado. A diferença na energia de interface cristal-vidro e líquido-vidro, determinada a partir do coeficiente angular da reta ajustada aos dados experimentais,  $T_m \times 1/R$ , deu como resultado  $(\sigma_{gc} - \sigma_{gl}) = 115 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ . Este valor é muito menor do que o obtido em estudos anteriores para o mesmo sistema ( $255 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ ) [12] mas está em bom acordo com os valores tabelados.

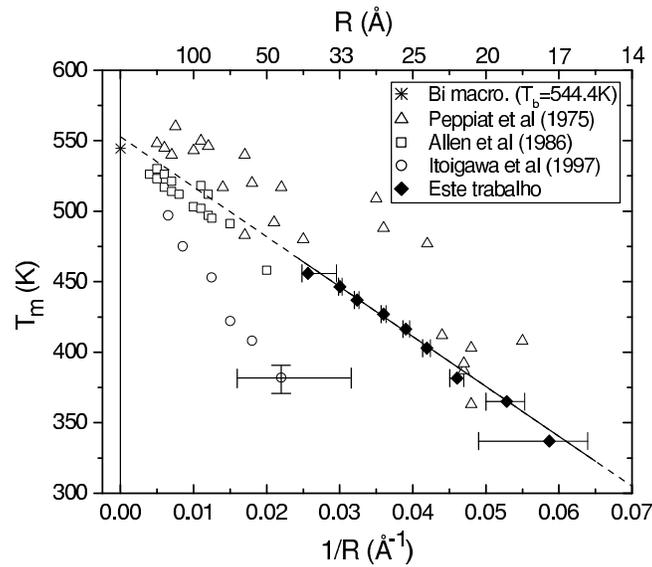


Figura 8.8: Temperatura de fusão  $T_m$  como função do inverso do raio do nanocristal  $1/R$ . A linha reta foi determinada a partir de regressão linear ponderada pelo inverso do erro ao quadrado. Os resultados estão em bom acordo com a dependência linear predita teoricamente por Couchman-Jesser (Ref. [78]).

A dispersão dos valores experimentais de  $T_m$  em relação ao comportamento linear previsto pela teoria é muito menor do que a observada em investigações anteriores onde outras técnicas foram utilizadas.

## 8.5 Conclusões

Os resultados apresentados demonstraram que o uso simultâneo das técnicas de WAXS e SAXS, juntamente com a radiação síncrotron e detetor sensível a posição, permite a obtenção de informações precisas sobre a estrutura e sobre a transição cristal-líquido de nanocristais imersos em matrizes vítreas. Esse procedimento tornou possível determinar a temperatura de fusão em função do raio do nanocristal com precisão melhor do que a anteriormente citada na literatura.

A rede cristalina dos nanocristais de Bi imersos na matriz do vidro sódio-borato é romboédrica como ocorre nos cristais de Bi macroscópicos.

Os parâmetros de rede  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{c}$  da cela unitária hexagonal (associada à rede romboédrica) são ligeiramente menores dos que os valores tabelados para os cristais de Bi macroscópicos, indicando uma pequena contração dos parâmetros de rede nos nanocristais.

Simulações da intensidade difratada por nanocristais de Bi com diferentes valores de raio, utilizando a equação de Debye, mostraram que a largura dos picos de Bragg é menor do que a prevista pela equação de Scherrer para um nanocristal com o mesmo raio.

A temperatura de fusão dos nanocristais de Bi imersos no vidro sódio-borato é uma função linear e decrescente do inverso do raio como predito por argumentos termodinâmicos simples (Eq. 8.2). A diferença entre as energias de interface cristal-vidro e líquido-vidro determinada a partir da Eq. (8.2) foi de  $115 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ . Esse valor é menor do que o publicado na literatura para o mesmo sistema [12]. Nós atribuímos essa discrepância aos erros sistemáticos presentes nas determinações anteriores de  $T_m$  devidos a grande dispersão em tamanho dos nanocristais presentes nas várias amostras analisadas. Tais erros sistemáticos estão ausentes no presente trabalho.

# Capítulo 9

## Conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros

### 9.1 Conclusões gerais

A parte principal da tese foram os estudos de formação e crescimento de nanocristais semicondutores de CdTeS e PbTe e de nanogotas líquidas de Bi no interior de matrizes vítreas, através de medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) realizadas *in situ* durante o tratamento isotérmico do material a diferentes temperaturas. Por meio desses estudos determinamos as condições de tratamento térmico e de composição (CdTeS) que conduzem a nanoagregados com um dado tamanho médio e a uma dada dispersão em tamanho. Demonstramos a partir dos estudos de nanoagregados de Bi em vidro sódio-borato que, quando o regime de *coarsening* é alcançado, a obtenção de nanocristais monodispersos em tamanho não é mais possível, uma vez que nessa condição qualquer pequena dispersão é naturalmente amplificada e o sistema tende a adotar uma distribuição em tamanho descrita pelas funções LSW [24] ou log-normal (Cap. 7), com dispersão relativa de cerca de 20 %. Por outro, lado mostrou-se que a obtenção de dispersões pequenas na etapa inicial do tratamento térmico, onde os nanocristais crescem a partir da incorporação dos átomos dopantes dispersos na matriz vítrea, requer baixas taxas de nucleação.

Os resultados de SAXS referentes ao estudo do compósito formado por nanocristais de PbTe imersos num vidro silicato indicaram a existência, em torno dos nanocristais, de uma zona de difusão esfericamente simétrica onde a concentração dos átomos dopantes (Pb e Te) é menor do que a sua concentração média na matriz. Embora prevista pelos modelos teóricos que descrevem o

crescimento de precipitados pelo mecanismo clássico de difusão desses átomos inicialmente isolados na matriz ([18], pág. 482), essa camada empobrecida não foi observada em estudos anteriores sobre o processo de crescimento de nanocristais de PbTe em outro vidro borosilicato [16] e nem em outros compósitos similares, tais como o compósito vidro-nanocristais de CdTeS (Cap. 5). O comportamento distinto aqui observado é atribuído ao fato de que nos nanocompósitos previamente estudados, onde os nanocristais são obtidos mediante tratamentos térmicos a mais altas temperaturas, a difusão atômica é mais rápida, resultando num decréscimo mais homogêneo da concentração dos átomos dopantes dissolvidos na matriz vítrea.

Outra parte importante da tese foi o estudo sistemático da transição da fase cristalina para a fase líquida de nanocristais de Bi no vidro sódio-borato, que conduziu a resultados bem mais precisos que os encontrados na literatura para a dependência entre a temperatura de fusão e o raio dos nanocristais. Por outro lado, mostra-se claramente um efeito de redução dos parâmetros de rede dos nanocristais de Bi induzidos pela tensão superficial que é um fator relevante em tamanhos nanométricos.

No referente ao desenvolvimento de instrumentação conclui-se que: (i) a linha de SAXS mostrou-se eficiente e vem funcionando satisfatoriamente desde 1997 e (ii) a cela de alta temperatura para medidas simultâneas de espalhamento de Raios X a baixo e alto ângulo (SAXS e WAXS) mostrou bom desempenho, permitindo estudos isotérmicos *in situ* com redução sensível de efeitos transientes nas primeiras etapas do processo.

Além do que foi dito sobre os processos de nucleação e crescimento de nanoagregados e sobre a transição cristal-líquido em nanocristais, ressaltaremos também conclusões sobre os dois métodos experimentais que foram desenvolvidos nesse trabalho de tese:

(i) O procedimento desenvolvido para determinar o coeficiente de difusão dos átomos do soluto dispersos na matriz (Cap. 7) mostrou-se útil e eficiente. Esta foi a primeira determinação quantitativa de coeficientes de difusão baseada exclusivamente em dados experimentais de SAXS.

(ii) O método desenvolvido para determinar a dependência da temperatura de fusão com o raio do nanocristal utilizando-se uma única amostra (Cap. 8), mostrou-se viável e mais preciso que os procedimentos clássicos que utilizam várias amostras diferentes. Em estudos descritos na literatura, a temperatura de fusão é, em geral, determinada em função do tamanho médio dos

nanocristais presentes em amostras com largas dispersões em tamanho. Tais métodos se deparam com os efeitos introduzidos pela dispersão, que podem conduzir a valores incorretos, ou pouco precisos, para a relação temperatura de fusão *versus* tamanho do nanocristal. Esses efeitos estão ausentes no procedimento desenvolvido na tese.

Em resumo, esta tese representa um estudo abrangente dos mecanismos envolvidos na formação e no crescimento de nanoagregados semicondutores e metálicos em matrizes vítreas e uma caracterização detalhada da estrutura, com precisão maior do que as publicadas na literatura, havendo-se para chegar a esses objetivos, desenvolvido parte significativa da instrumentação e dos procedimentos de análise necessários.

## 9.2 Contribuições originais

Abaixo encontram-se listadas as contribuições originais da tese que resultaram em publicações em revistas especializadas.

a) The small-angle X-ray scattering beamline of the brazilian synchrotron light laboratory.

J. Appl. Cryst., 30 (1997) 880-883.

G. Kellermann<sup>a</sup>, F. Vicentin<sup>a</sup>, E. Tamura<sup>a</sup>, M. Rocha<sup>a</sup>, H. Tolentino<sup>a</sup>, A. Barbosa<sup>b</sup>, A. F. Craievich<sup>a,c</sup> and I. Torriani<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)/CNPq

<sup>b</sup>Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), Rio de Janeiro RJ

<sup>c</sup>Instituto de Física/USP, São Paulo SP

<sup>d</sup>Instituto de Física "Gleb Wataghin"/UNICAMP, Campinas SP

b) Nucleation and growth of CdTe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> nanocrystals embedded in a borosilicate glass. Effects of sulfur content and two-step thermal annealing.

J. Non-Cryst. Solids, 293-295 (2001) 517-526.

G. Kellermann<sup>a</sup>, A. F. Craievich<sup>b</sup>, L. C. Barbosa<sup>c</sup> and O. L. Alves<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

<sup>b</sup>Instituto de Física/USP, São Paulo SP

<sup>c</sup>*Instituto de Física “Gleb Wataghin”/UNICAMP, Campinas SP*

<sup>d</sup>*LQES, Instituto de Química/UNICAMP, Campinas SP*

c) Structure and melting of Bi nanocrystals embedded in a B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O glass.

Phys. Rev. B, 65 (2002) 134204.

G. Kellermann<sup>a</sup> and A. F. Craievich<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) and*

*Instituto de Física “Gleb Wataghin”/UNICAMP, Campinas SP, Brazil*

<sup>b</sup>*Instituto de Física/USP, São Paulo SP, Brazil*

d) Setup for in situ SAXS and WAXS studies of the formation and growth of Bi nanodroplets and the melting of Bi nanocrystals using synchrotron radiation.

Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 199 (2003) 112.

G. Kellermann<sup>a,c</sup>, A. F. Craievich<sup>b</sup>, R. Neuenschwander<sup>a</sup> and T. S. Plivelic<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)*

<sup>b</sup>*Instituto de Física, USP, São Paulo SP*

<sup>c</sup>*Instituto de Física “Gleb Wataghin”/UNICAMP, Campinas SP*

e) Structure characterization and mechanism of growth of PbTe nanocrystals embedded in a silicate glass.

Phys. Rev. Lett., 89 (2002) 235503.

A. F. Craievich<sup>a</sup>, G. Kellermann<sup>b</sup>, L. C. Barbosa<sup>c</sup> and O. L. Alves<sup>d</sup>

<sup>a</sup>*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)*

<sup>b</sup>*Instituto de Física, USP, São Paulo SP*

<sup>c</sup>*Instituto de Física “Gleb Wataghin”/UNICAMP, Campinas SP*

<sup>d</sup>*LQES, Instituto de Química/UNICAMP, Campinas SP*

f) Isothermal aggregation of Bi atoms embedded in a soda-borate glass. Coarsening of liquid droplets and atomic diffusion.

Phys. Rev. B, (2003), 67 (2003) 085405.

G. Kellermann<sup>1,2</sup> and A. F. Craievich<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)*

<sup>2</sup>*Instituto de Física “Gleb Wataghin”/UNICAMP, Campinas SP*

<sup>3</sup>*Instituto de Física/USP, São Paulo SP*

### 9.3 Comentários finais sobre os resultados obtidos e sugestões para trabalhos futuros

No que se refere ao compósito vidro-nanocristais de PbTe aqui estudado, um tema interessante para ser explorado em trabalhos futuros é a correlação entre a existência de uma camada empobrecida em torno dos nanocristais e as propriedades ópticas desse material. Nenhum estudo nesse sentido foi reportado até o presente.

As curvas de difração dos nanocristais de Bi em vidro sódio-borato apresentam picos de baixa intensidade que não podem ser associados a estrutura do Bi romboédrico, sugerindo a existência de uma fração minoritária de nanopartículas com estrutura cristalina diferente. Evidências da presença de nanocristais de Bi com estrutura diferente da romboédrica foram observadas também em estudos preliminares que realizamos utilizando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. A comprovação da existência de nanocristais de Bi com estruturas cristalográficas distintas e a verificação de uma possível correlação entre a estrutura e o tamanho do nanocristal constitui alvo de investigações futuras.

O uso do procedimento sugerido na tese para determinar a relação entre a temperatura de fusão e o tamanho do nanocristal não se restringe aos compósitos vidro-nanocristais, podendo ser aplicado também, por exemplo, no estudo da fusão de nanocristais imersos em matrizes poliméricas ou metálicas. Por outro lado, alguns aspectos devem ser levados em conta ao considerarmos a aplicação desse procedimento à outros sistemas. Entre eles estão as limitações associadas à técnica de SAXS, necessária à determinação da função distribuição de tamanhos, que requer amostras onde os nanocristais estejam isolados e a sua densidade numérica não seja muito alta. Conseqüentemente, a utilização de feixes de raios X com alta intensidade é imprescin-

dível já que a intensidade difratada pela pequena fração de volume de nanocristais é baixa. São necessários também arranjos experimentais onde a matriz permaneça auto-sustentável durante o processo de fusão dos nanocristais. Nos casos onde a temperatura de fusão da matriz é menor do que a temperatura de fusão dos nanocristais, por exemplo, uma possibilidade é o uso de celas especialmente adaptadas para acondicionar o material fundido durante o estudo *in situ* pelas técnicas de WAXS e SAXS.

Como vimos no Cap. 8, os tamanhos dos nanocristais de Bi para os quais a temperatura de fusão pôde ser determinada se limitou ao intervalo em tamanho dos nanocristais presentes na amostra. Além disso, devido ao procedimento intrinsecamente ligado ao método utilizado, os erros são relativamente maiores para os tamanhos que se encontram nas extremidades da curva de distribuição de volumes. Como sugestão para trabalhos futuros está a aplicação do procedimento desenvolvido na tese em amostras contendo nanocristais com diversos valores de raio médio e cujas curvas de distribuição de tamanhos se interseccionem. Dessa forma seria possível obter resultados precisos para a dependência da temperatura de fusão com o raio para uma larga faixa de tamanhos. A obtenção de dados experimentais precisos é uma dificuldade atualmente encontrada para decidir sobre a validade dos diferentes modelos teóricos existentes para explicar o processo de fusão em nanocristais.

O mesmo procedimento utilizado para estudar a fusão pode ser aplicado ainda para estudar o processo inverso, a cristalização das nanopartículas fundidas, de modo a determinar a relação entre o tamanho do nanocristal e parâmetros tais como a temperatura e o período envolvidos na cristalização das nanogotas.

# Bibliografia

- [1] G. C. Hadjipanayis and R. W. Siegel. *Nanophase materials: synthesis, properties, applications*. Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [2] H. Gleiter. *Nanostructured materials: state of art and perspectives*. Proceedings of the second international conference on nanostructured materials. Edited by H. E. Schaefer, R. Wüshman, H. Gleiter and T. Tsakalakos in *Nanostructured materials*, **6**, Nos. 1-4, pages 3-14., 1995.
- [3] L. Brus. *IEEE J. Quantum Electron*, QE-22:1909, 1986.
- [4] S. Schmitt-Rink, D. A. B. Miller, and D. S. Chemla. *Phys. Rev. B*, 35:8113, 1987.
- [5] M. L. Steigerwald and L. Brus. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 19:471, 1989.
- [6] P. Mazzoldi and G. C. Righini. *Insulating Materials for Optoelectronics*. World Scientific, Singapore, 1995.
- [7] R. F. Haglund Jr. *Handbook of optical properties II: optics of small particles, interfaces, and surfaces*. R. E. Hummel and P. Wissmann, eds., CRC Press, New York, 1997.
- [8] F. Hache, D. Richard, and C. Girard. *Phys. Rev. B*, 38:7990, 1988.
- [9] J. W. Haus, N. Kalyaniwalla, R. Inguva, M. Bloemer, and C. M. Bowden. *J. Opt. Soc. Am. B*, 6:797, 1989.
- [10] F. Gonella and P. Mazzoldi. *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, volume 4. Academic, New York, 2000.

- [11] K. Ushida, S. Kaneko, S. Omi, C. Hata, H. Tanji, Y. Asahara, T. Tokiazaki, and A. Nakamura. *J. Opt. Soc. Am. B*, 11:1236, 1994.
- [12] H. Itoigawa, T. Kamiyama, and Y. Nakamura. *J. Non-Cryst. Solids*, 210:95, 1997.
- [13] N. F. Borelli, D. W. Hall, H. J. Holland, and D. W. Smith. *J. Appl. Phys.*, 61:5399–5409, 1987.
- [14] Li-Chi Liu and Subhash H. Risbud. *J. Appl. Phys.*, 68:28, 1990.
- [15] J. A. Medeiros Neto, L. C. Barbosa, C. L. Cesar, O. L. Alves, and F. Galembeck. *Appl. Phys. Lett.*, 59:2715, 1991.
- [16] A. F. Craievich, O. L. Alves, and L. C. Barbosa. *J. Appl. Cryst.*, 30:623–627, 1997.
- [17] J. Zarzycki. *J. Appl. Cryst.*, 7:200–207, 1974.
- [18] J. W. Christian. *The theory of transformations in metals and alloys*. Pergamon Press, New York, 1975.
- [19] M. Volmer and A. Weber. *Z. Phys. Chem.*, 119:227, 1926.
- [20] R. Becker and W. Döring. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 24:719–52, 1935.
- [21] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov. *J. Phys. Chem. Solids*, 19:35–50, 1961.
- [22] J. Bartels, U. Lembke, R. Pascova, J. Schmelzer, and I. Gutzow. *J. Non-Cryst. Solids*, 136:181–197, 1991.
- [23] J. Zarzycki. *Glasses and the vitreous state*. Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- [24] C. Wagner. *Z. Elektrochem*, 4:581–591, 1961.
- [25] J. Schmelzer, I. Gutzow, and R. Pascova. *Journal of Crystal Growth*, 104:505–520, 1990.
- [26] A. J. Ardell. *Proceedings of the International Conference on Mechanism of Phase Transformation in Crystalline Solids, London, 1969*, volume 14 of 33. The Institute of Metals, London, 1969.

- [27] P. W. Voorhees. *Journal of Statistical Physics*, 38:231–252, 1985.
- [28] A. J. Ardell. *Phase transformations '87. Institute of Metals, London*, page 485, 1988.
- [29] A. Guinier and G. Fournet. *Small-angle scattering of X-rays*. Wiley, New York, 1955.
- [30] O. Glatter and O. Kratky. *Small angle X-ray scattering*. Academic, London, 1982.
- [31] D. I. Svergun and L. A. Feigin. *Structure analysis by small-angle X-ray scattering*. Plenum Press, New York and London, 1987.
- [32] D. Orthaber, A. Bergmann, and O. Glatter. *J. Appl. Cryst.*, 33:218–225, 2000.
- [33] D. I. Svergun, A. V. Semenyuk, and L. A. Feigin. *Acta Crystallogr. A*, 44:244, 1988.
- [34] O. Glatter. *J. Appl. Cryst.*, 13:7–11, 1980.
- [35] I. S. Fedorova and P. W. Schmidt. *J. Appl. Cryst.*, 11:405–411, 1978.
- [36] G. Walter, R. Kranold, Th. Gerber, J. Baldrian, and M. Steinhart. *J. Appl. Cryst.*, 18:205–213, 1985.
- [37] G. Porod. *Kolloid-Z.*, 124:83, 1951.
- [38] A. Guinier. *Ann. Phys.*, 12:61, 1939.
- [39] J. B. Marion and M. A. Heald. *Classical electromagnetic radiation*. Academic Press, London, 1980.
- [40] O. Kratky and H. Wawra. *Monatsh. Chem.*, 94:981–987, 1963.
- [41] H. Stabinger and O. Kratky. *Makromol. Chem.*, 179:1655–1659, 1978.
- [42] R. W. Hendricks. *J. Appl. Cryst.*, 5:315–324, 1972.
- [43] L. B. Shaffer and R. W. Hendricks. *J. Appl. Cryst.*, 7:159–163, 1974.
- [44] T. P. Russel, J. S. Lin, S. Spooner, and G. D. Wignall. *J. Appl. Cryst.*, 21:629–638, 1988.
- [45] T. Zemb and P. Charpin. *J. Phys. (Paris)*, 46:249–256, 1985.

- [46] N. Dingenouts, J. Bolse, D. Pötschke, and M. Ballauff. *Adv. Polym. Sci.*, 144:24, 1999.
- [47] A. Bernardes, H. Tolentino, A. R. D. Rodrigues, A. F. Craievich, and I. C. L. Torriani. *Rev. Sci. Instrum.*, 63:1065, 1992.
- [48] G. Kellermann, F. Vicentin, E. Tamura, M. Rocha, H. Tolentino, A. Barbosa, A. F. Craievich, and I. L. Torriani. *J. Appl. Cryst.*, 30:880, 1997.
- [49] B. G. Potter, J. H. Simmons, P. Kumar, and C. J. Stanton. *J. Appl. Phys.*, 75 (12):8039, 1994.
- [50] N. R. Kulish, V. P. Kunets, and M. P. Lisitsa. *Optical Engineering*, 34 (4):1054, 1995.
- [51] Y. Masumoto and K. Sonobe. *Phys. Rev. B*, 56 (15):9734, 1997.
- [52] C. H. B. Cruz, C. L. Cesar, L. C. Barbosa, A. M. DePaula, and S. Tsuda. *Applied Surface Science*, 110:30, 1997.
- [53] A. F. Craievich, O. L. Alves, and L. C. Barbosa. *J. Phys.*, 3:373, 1993.
- [54] A. F. Craievich, O. L. Alves, and L. C. Barbosa. *Rev. Sci. Instrum.*, 66:1338, 1995.
- [55] B. G. Potter Jr. and J. H. Simmons. *Phys. Rev. B*, 43:2234, 1991.
- [56] A. V. Semenyuk and D. I. Svergun. *J. Appl. Cryst.*, 24:537, 1991.
- [57] D. I. Svergun. *J. Appl. Cryst.*, 25:495, 1992.
- [58] K. Ohata, J. Saraie, and T. Tanaka. *J. Appl. Phys.*, 12:1198–1204, 1973.
- [59] Yunong Liu, V. C. S. Reynoso, R. F. C. Royas, C. H. Brito Cruza, C. L. Cesar, and O. L. Alves. *J. Mater. Sci Lett.*, 15:980, 1996.
- [60] V. C. S. Reynoso, A. M. de Paula, A. M. Cuevas, J. A. Medeiros Neto, O.L. Alves, C. L. Cesar, and L. C. Barbosa. *Electr. Lett.*, 31:1013, 1995.
- [61] A. F. Craievich, G. Kellermann, L. C. Barbosa, and O. L. Alves. *Phys. Rev. Lett.*, 89:No. 235503, 2002.

- [62] G. E. Tudury, M. V. Marquezini, L. G. Ferreira, L. C. Barbosa, and C. L. Cesar. *Phys. Rev. B*, 62:7357–7364, 2000.
- [63] A. Ramos, D. Tchoubar, and C. H. Pons. *J. de Phys. IV*, C3-8:377, 1993.
- [64] A. Guinier. *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. W. H. Freeman, San Francisco, 1963.
- [65] A. Heinemann, H. Hermann, A. Wiedenmann, N. Matterna, and K. Wetziga. *J. Appl. Cryst.*, 33:1386–1392, 2000.
- [66] A. F. Craievich. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 28:609–612, 1975.
- [67] G. Kellermann, A. F. Craievich, L. C. Barbosa, and O. L. Alves. *J. Non-Cryst. Solids*, 293-295:517–526, 2001.
- [68] G. Kellermann and A. F. Craievich. *Phys. Rev. B*, 65:134204, 2002.
- [69] G. Kellermann, A. F. Craievich, and A. Ramos. *Activity report/ Brazilian Synchrotron Light Laboratory*, pages 299–300, 2002.
- [70] C. Solliard. *Surf. Sci.*, 106:58, 1981.
- [71] J. Woltersdorf, A. S. Nepijko, and E. Pippel. *Surf. Sci.*, 106:64, 1981.
- [72] G. Apai, J. F. Hamilton, J. Stohr, and A. Thompson. *Phys. Rev. Lett.*, 43:165, 1979.
- [73] Z. M. Stadnik, P. Griesbach, G. Dehe, P. Gütlich, T. Kohara, and G. Stroink. *Phys. Rev. B*, 35:6588, 1987.
- [74] M. Takagi. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 9:359, 1954.
- [75] R. Kofman, P. Cheyssac, and R. Garrigos. *Phase Transitions (Gordon and Breach, London)*, 24-26:283–342, 1990.
- [76] J. Peppiatt. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 345:401, 1975.
- [77] G. L. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile, and W. A. Jesser. *Thin Solid films*, 144:297, 1986.

- [78] P. R. Couchman and W. A. Jesser. *Nature*, 269:481, 1977.
- [79] G. L. Allen, W. W. Gile, and W. A. Jesser. *Acta metall.*, 28:1695, 1980.
- [80] X. F. Yu, X. Liu, K. Zhang, and Z. Q. Hu. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:937, 1999.
- [81] R. Jenkins and R. L. Snyder. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [82] C. W. B. Grigson and E. Barton. *Brit. J. Appl. Phys.*, 18:178, 1967.
- [83] C. L. Briant and J. J. Burton. *Surf. Sci.*, 51:345, 1975.
- [84] J. W. Lee and G. D. Stein. *J. Phys. Chem.*, 591:2450, 1987.
- [85] A. J. C. Wilson. *International Tables for Crystallography, vol. C*. Dordrecht The Netherlands: Kluwer Academic., 1992.
- [86] B. D. Hall. *J. Appl. Phys.*, 87 (4):1666–1675, 2000.
- [87] J. T. McKinney, E. R. Jones, and M. B. Webb. *Phys. Rev.*, 160:523, 1967.
- [88] J. J. Lander. *Progress in Solid State Chemistry*. Pergamon, New York, 1965.
- [89] R. M. Goodman and G. A. Somorjai. *J. Chem. Phys.*, 52:6325, 1970.
- [90] J. Klastrup-Kristensen and R. M. J. Cotterill. *Physics of Non-Equilibrium Systems: Fluctuations, Instabilities and Phase Transitions*. Leiden, Nordhoff, 1975.