



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Alfenas. Unifal-MG.
Av. Jovino Fernandes Sales, 2600 Bairro Santa Clara — Alfenas/MG
CEP 37130 – 000. Fone: (35) 3299 – 1000. Fax: (35) 3299–1063



VINÍCIUS JUSTINO PIMENTA

**Otimização do processo de preparação e
caracterização de cerâmicas do sistema Cu_2O
e $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$**

Alfenas/MG

2021

VINÍCIUS JUSTINO PIMENTA

**Otimização do processo de preparação e
caracterização de cerâmicas do sistema Cu_2O
e $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho.

Alfenas/MG

2021

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas

Pimenta, Vinícius Justino.

P644o Otimização do processo de preparação e caracterização de cerâmicas do sistema Cu₂O e Cu₂O:Co₃O₄ / Vinícius Justino Pimenta – Alfenas/MG, 2021.

72 f. il. –

Orientador: Hugo Bonette de Carvalho.

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alfenas, 2021.

Bibliografia.

1. Óxidos metálicos. 2. Multifuncionalidade. 3. Sinterização em fase líquida. 4. Propriedades estruturais. I. Carvalho, Hugo Bonette de.
II. Título.

CDD-530

VINÍCIUS JUSTINO PIMENTA

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DO SISTEMA Cu_2O E $\text{Cu}_2\text{O}:\text{CO}_3\text{O}_4$

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 25 de outubro de 2021

Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Alexandre Mesquita
Instituição: Universidade Estadual Paulista

Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy
Instituição: Universidade Federal de São Carlos



Documento assinado eletronicamente por **Hugo Bonette de Carvalho, Professor do Magistério Superior**, em 26/10/2021, as 12:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcio Peron Franco de Godoy, Usuário Externo**, em 26/10/2021, as 14:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Mesquita, Usuário Externo**, em 26/10/2021, as 15:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informado o código verificador 0617882 e o código CRC 6BAD758B.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por ter colocado pessoas que me ajudaram muito nessa caminhada até aqui, minha família, meus amigos e muitas outras pessoas, que ajudaram no desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço ao meu professor Dr. Hugo Bonette de Carvalho, pelos ensinamentos, pelo incentivo e motivação. Por me ensinar a fazer ciência e por me ensinar física desde os anos de graduação até agora, fica aqui meus sinceros agradecimentos.

Agradeço aos meus colegas de laboratório Isabella Silva de Souza e Rafael Tomaz da Silva por me ajudarem no desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço também ao Dr. Antônio Carlos Doriguetto do Instituto de Química - IQ da UNIFAL-MG pela coordenação das medidas de difração de raios X. Agradeço também ao no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raio X por dispersão de energia. E por fim, agradeço ao Laboratório de Propriedades Ópticas e Elétricas - LPOE e ao Laboratório de Novos Matérias e Dispositivos - LNMD, ambos da UNIFAL-MG.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço aos meus pais José e Inêz, e todos os meus irmãos pelo apoio, motivação e ensinamentos, durante toda a minha caminhada.

Gostaria de agradecer aqueles que me ajudaram de forma direta ou indireta na realização desse trabalho.

*“Em algum lugar, algo incrível está esperando para ser descoberto.
Para criaturas pequenas como nós, a vastidão só é suportável por meio do amor.
Se você quiser fazer uma torta de maçã do nada, primeiro tem que inventar o universo.
A ciência é muito mais que um corpo de conhecimentos. É uma maneira de pensar.
Vivemos numa sociedade dependente da ciência e da tecnologia, mas que não sabe quase nada disso.
A ciência não é só compatível com a espiritualidade; é uma profunda fonte de espiritualidade.
Somos feitos de poeira de estrelas. Nós somos uma maneira de o cosmos se autoconhecer.
Somos como borboletas que esvoaçam por um dia e julgam ser por todo o sempre.
Cada um de nós é, sob uma perspectiva cósmica, precioso. Se um humano discorda de você, deixe-o viver.
Em cem bilhões de galáxias, você não vai achar outro.
A imaginação muitas vezes nos leva a mundos que nunca sequer existiram. Mas sem ela, não vamos a lugar nenhum.”*

Carl Sagan, 1977

RESUMO

Nesta dissertação de mestrado apresentamos os estudos relacionados a preparação e caracterização química e estrutural das amostras do sistema Cu_2O e $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$, considerando-se a potencial dopagem do Cu_2O com Co na estequiometria de $(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{O}$, nas concentrações nominais de $x_N = 0,00; 0,01; 0,03; 0,05$ e $0,07$. O preparo das amostras se deu por meio da sinterização convencional, reação em estado sólido para a amostra Cu_2O e sinterização em fase líquida para as amostras $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$. A caracterização química foi realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura e medidas de espectroscopia de raios X por dispersão de energia, as análises estruturais foram realizadas por meio das técnicas de difração de raios X e refinamento Rietveld, espectroscopia de espalhamento Raman e fotoluminescência. Determinamos os parâmetros de sinterização das amostras na condição de obtermos fase única de Cu_2O . Verificamos que Co_3O_4 funciona como ótimo aditivo conferindo à sinterização a condição de sinterização em fase líquida. A sinterização em fase líquida leva a um aumento da densidade volumétrica de massa das amostras com a eliminação de poros e aumento do tamanho mediano de grãos. Observamos que de forma não usual após o resfriamento a fase líquida rica em Co apresenta características vítreas mesmo nos bolsões entre os grãos de Cu_2O . Resultados de fotoluminescência nos permitiram concluir que não houve incorporação do Co à matriz do Cu_2O e que a densidade de defeitos pontuais do tipo vacâncias aumenta consideravelmente com a sinterização em fase líquida. O aumento da densidade volumétrica de massa, do tamanho mediano de grão e o aumento da densidade de defeitos pontuais com a sinterização em fase líquida nos permitem inferir um aumento da mobilidade e da densidade de portadores de carga, otimizando assim as propriedades de transporte elétrico do Cu_2O e potencialmente aumentando a eficiência de conversão energética de dispositivos fotovoltaicos a base deste material.

PALAVRAS-CHAVE: Óxidos metálicos; Multifuncionalidade; Sinterização em fase líquida; Propriedades estruturais.

ABSTRACT

In this master's thesis, we present the studies related to the preparation and chemical and structural characterization of samples of the Cu_2O and $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$ system, considering the potential doping of Cu_2O with Co in the stoichiometry of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{O}$, at the nominal concentrations of $x_{\text{N}} = 0.00; 0.01; 0.03; 0.05$ and 0.07 . Sample preparation was performed via conventional solid-state sintering for the Cu_2O sample, and liquid phase sintering for the $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$ samples. The chemical characterization was carried out by scanning electron microscopy and measurements of energy dispersion X-ray spectroscopy, the structural analyses were performed using of X-ray diffraction and Rietveld refinement techniques, Raman scattering spectroscopy, and photoluminescence. We determined the sintering parameters leading to Cu_2O single-phase samples. We verified that Co_3O_4 works as an additive that turns the sintering into the condition of liquid-phase sintering. The liquid-phase sintering leads to an increase of the volumetric mass density of the samples due to the elimination of the pores and the increase of the median grain diameter. We observed that unusually after cooling the Co-rich liquid-phase remains not crystalline, with a glassy structure even in the filled pores between the Cu_2O grains. The photoluminescence results lead us to conclude that the Co was not incorporated into the Cu_2O matrix, and that the liquid-phase sintering process leads to the formation of a higher density of structural vacancy defects. The increase of the volumetric mass density, of the median grain diameter, and the density of the point defects under the liquid-phase sintering allow us to infer a increase of the carrier mobility and density, optimizing the electrical transport properties of the Cu_2O , potentially increasing the energetic conversion efficiency of photovoltaic cells based on this material.

KEY-WORDS: Metal oxides; Multifunctionality; Liquid-phase sintering; Structural properties.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Estrutura cúbica do Cu_2O . Esferas vermelhas correspondem aos átomos de Cu e as esferas verdes aos átomos de O.18
- Figura 2** - Representação esquemática dos modos vibracionais ortogonais da estrutura do Cu_2O : (a') F_{2u} , (b) E_g , (c) $F_{1u}(1)$, (d) A_{2g} , (e) F_{2g} e (f) $F_{1u}(2)$19
- Figura 3** - Representação esquemática do processo fotocatalítico que ocorre em uma nanopartícula mediante a irradiação de um fóton com energia $h\nu$. Caso a energia do fóton seja maior que a energia de gap, teremos o processo (i) onde ocorre a formação de par elétron-buraco (e^-/h^+), (ii) representa a recombinação do par elétron-buraco, (iii) é o onde temos a difusão dos portadores de carga até a superfície da partícula, que eles poderão promover uma oxidação ou uma reação de redução de poluentes.....21
- Figura 4** - Representação esquemática da dinâmica do processo de inativação de um micro-organismo unicelular patogênico (bactéria, fungo, etc.). (a) Nanopartículas de Cu_2O aderem eletrostaticamente à membrana celular. (b) Rompimento da membrana sob ação da nanopartícula. (c) Nanopartículas interiorizadas à célula que, uma vez iluminadas, geram as EROs responsáveis pela inativação do micro-organismo.....23
- Figura 5** - Modelo esquemático de um semicondutor binário: (a) não magnético; (b) magnético e (c) magnético diluído.....24
- Figura 6** - Solução em estado sólido substitucional, com os átomos de Ni substituindo os átomos de Cu.28
- Figura 7** - Solução sólida intersticial do átomo de C na estrutura do α -Fe. Como o átomo de carbono possui um tamanho menor, ele pode inserir de forma intersticial entre os átomos adjacentes de Fe.....29
- Figura 8** - Estágios de sinterização convencional: (a) e (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final.....31
- Figura 9** - Imagem representativa de uma liga 98W-1Ni-1Fe (porcentagens em massa, wt.%) sinterizada em 1460 °C em diferentes tempos: (a) 0 minutos, (b) 10 min., (c) 30 min., (d) 1 hora e (e) 5 h. (f) Magnificação de um poro preenchido completamente para a amostra sinterizada em 5 h. As partes escuras correspondem a poros, enquanto que as partes circulares em vermelho apresentam as regiões intragranulares preenchidas com a fase líquida.32
- Figura 10** - Esquema ilustrativo microestrutural durante a sinterização em fase líquida. (a) Mistura da matriz a ser sinterizada e aditivo. (b) Fusão do aditivo e rearranjo dos grãos. (c) Dissolução e reprecipitação (coarsening). (d) Formação de esqueleto e remoção de poros (densificação).....33

- Figura 11** - (a) Evolução da densificação a partir da sobreposição dos processos que ocorrem durante a sinterização em fase líquida. (b) Mapa dos processos de densificação em função do volume da fase líquida.....34
- Figura 12** - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X. A estrutura cristalina é uma rede de difração tridimensional. A lei de Bragg descreve a condição de difração.....35
- Figura 13** - Diagrama dos níveis vibracionais de energia para o espalhamento (a) Stokes e (b) anti-Stokes.....41
- Figura 14** - (a) O elétron que estava na banda de valência absorve a energia do fóton incidente e é promovido para o meio da banda de condução. (b) O elétron relaxa para o fundo da banda de condução e o buraco relaxa para o topo da banda de valência, ambos emitindo fônons. (c) Recombinação do par elétron-buraco emitindo fóton com energia $\sim E_{gap}$44
- Figura 15** - Níveis de defeitos presente no material sobreposto às bandas de energia; (a) nível de defeito raso próximo à banda de condução; (b) nível de defeito profundo; (c) nível de defeito raso próximo à banda de valência.....44
- Figura 16** - Representação da difração da luz por uma abertura circular. O disco central no anteparo representa cerca de 85% da intensidade, ele é conhecido como disco de *Airy* e é delimitado pela linha pontilhada preta.....45
- Figura 17** - As linhas contínuas representam as intensidades difratadas por cada objeto, em vermelho a intensidade resultante observada. Caso os objetos estivessem a uma distância menor, não iria se formar a depressão central na curva vermelha, logo, não seria possível diferenciá-los. Isso demonstra o critério de Rayleigh.....47
- Figura 18** - Principais componentes do MEV.48
- Figura 19** - Sinais provenientes da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra no processo de varredura. Abaixo da superfície da amostra, apresentam-se os volumes de interação de cada radiação...49
- Figura 20** - Diagrama de fase do Cu-O em função da pressão parcial de oxigênio $p(O_2)$ versus temperatura.53
- Figura 21** - Difractogramas para as amostras sinterizadas Cu_2O e $Cu_2O:Co_3O_4$ para determinação dos parâmetros de síntese: (a) Cu_2O sinterizada em ar (atmosfera ambiente) a 950 °C; (b) em 950 °C em fluxo de Argônio de 0,5 l/min.; (c) em 950 °C / Argônio 1,0 l/min.; (d) em 950 °C / Argônio 1,5 l/min.; (e) em 950 °C / Argônio 2,5 l/min.; (f) $Cu_2O:Co_3O_4$ sinterizada em 950 °C em fluxo de Argônio de 2,5 l/min. e (g) $Cu_2O:Co_3O_4$ em 1050 °C / Argônio 2,5 l/min. Os difractogramas estão apresentados em escala vertical logarítmica. Os números 1, 2, 3 e 4 em (a), (e), (f) e (g), respectivamente indicam a posição no diagrama de fases Cu-O (Figura 20). No topo apresentamos os padrões utilizados para a identificação dos picos de difração.54
- Figura 22** - Rota de preparo juntamente com a rampa de sinterização para as amostras dopadas, onde T_A é a temperatura ambiente.....56

- Figura 23** - Imagens representativas das superfícies polidas das amostras obtidas por microscopia eletrônica com detector de elétrons retroespalhados (BSD): (a) $x_N = 0,00$, (b) $x_N = 0,01$, (c) $x_N = 0,03$, (d) $x_N = 0,05$ e (e) $x_N = 0,07$. Os círculos vermelhos pontilhados em (c), (d) e (e) evidenciam regiões de composição química diferenciada.57
- Figura 24** - (a) Micrografia representativa da amostra Cu_2O ($x_N = 0,00$). Histogramas da distribuição dos tamanhos dos grãos obtidos para as amostras (b) $x_N = 0,00$; (c) $x_N = 0,01$; (d) $x_N = 0,03$; (e) $x_N = 0,05$ e (f) $x_N = 0,07$. A distribuição foi ajustada pela função log-normal.....58
- Figura 25** - Espectros representativos de EDS obtidos do mapeamento das áreas apresentadas nas inserções (à esquerda em cima) para as amostras (a) $x_N = 0,00$; (b) 0,01; (b) 0,03; (c) 0,03; (d) 0,05 e (e) 0,07. Nas inserções apresentamos também os mapas relativos aos elementos Cu, Co e O. Em (f) e (g) destacamos os mapeamentos do Co e do O para as amostras $x_N = 0,03$ e 0,07, respectivamente.....60
- Figura 26** - (a) Micrografia representativa obtida com detector de elétrons retroespalhados para a amostra $x_N = 0,03$. Identificação e mapeamento dos elementos presentes na região em (a): (b) oxigênio, (c) cobalto (d) cobre e (f) ferro.....61
- Figura 27** - (a) Micrografia representativa obtida com detector de elétrons retroespalhados para a amostra $x_N = 0,05$. (b) Área selecionada para realização de mapeamento seletivo para os elementos: (c) oxigênio, (d) cobre, (e) cobalto e (f) ferro.....61
- Figura 28** - (a) Micrografia óptica da superfície da amostra $x_N = 0,07$. (b) Ampliação da região demarcada em (a) com a indicação onde foram obtidos os espectros Raman apresentados em (c), na matriz de Cu_2O , e em (d), na fase de Co.....63
- Figura 29** - Espectros Raman característicos obtidos para amostras de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$. Indicamos ainda a posição dos modos vibracionais associados ao CuO64
- Figura 30** - Difratomogramas das amostras: (a) $x_N = 0,00$; (b) 0,01; (c) 0,03; (d) 0,05 e (e) 0,07. No painel à esquerda apresentamos o difratograma em escala logarítmica para evidenciar a ausência de fases secundárias. Os picos de difração estão identificados de acordo com a ficha cristalográfica PDF: 005-0667 [107]. No painel à direita apresentamos o mesmo difratograma com o cálculo teórico do refinamento estrutural Rietveld. Os símbolos correspondem aos dados experimentais, a linha verde é o valor teórico calculado e a linha em preto, a diferença entre a curva experimental e teórica.65
- Figura 31** - Gráficos das análises de Williamson-Hall para as amostras: (a) $x_N = 0,00$; (b) 0,01; (c) 0,03; (d) 0,05 e (e) 0,07. β é a largura a meia altura, θ é o ângulo de difração. Estes parâmetros foram obtidos a partir dos ajustes dos picos de difração com funções lorentzianas. λ é o comprimento de onda da linha $K\text{-}\alpha_1$ do cobre ($\lambda = 0,154059$ nm). Nas inserções é apresentado os parâmetros do ajuste linear obtido para cada amostra.66

Figura 32 - (a) Espectros de fotoluminescência (PL) para a região da matriz de Cu_2O para as amostras $x_{\text{N}} = 0,00$ e $0,07$. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente (300 K) com excitação de 2,33 eV (532 nm). (b) Espectro de PL para a amostra $x_{\text{N}} = 0,00$ com o ajuste gaussiano evidenciando as réplicas de fônons. (c) Espectros obtidos na região de baixas energias (menores que 1,9 eV) associados à emissão dos defeitos pontuais: V_{Cu} e V_{O} . Em (c) os espectros estão normalizados pela emissão excitônica em ~ 2 eV.....68

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Valores de massas dos precursores Cu_2O e Co_3O_4 , para a preparação de 1 g de amostra do sistema $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$52
- Tabela 2** - Densidade volumétrica (ρ) e densidade relativa (ρ_R) correspondente ao percentual de ρ com relação à densidade teórica (6,092 g/cm³). Os valores foram obtidos pelo método hidrostático (Arquimedes). Parâmetros da distribuição estatística de tamanho de grão: diâmetro mediado (d), desvio padrão geométrico (σ_g) e número de contagens (N). x_E corresponde à concentração efetiva de Co.59
- Tabela 3** - Valores percentuais (at.%) médios obtidos via mapeamento EDS da composição química da matriz de Cu_2O e da fase de Co.....62
- Tabela 4** - Parâmetros de refinamento Rietveld para as amostras de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$. x_N é a concentração nominal de Co nas amostras, a é o parâmetro de rede. χ^2 e R_{wp} são os parâmetros de qualidade de refinamento.....67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	-	Banda de Valência
BV	-	Banda de Condução
Co	-	Cobalto
Cu₂O	-	Oxido Cuproso
DRX	-	Difração de Raios X
EDS	-	Energy Dispersive Spectroscopy
E_g	-	<i>Gap</i> de Energia
LNMD	-	Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos
LPOE	-	Laboratório de Propriedades Ópticas e Elétricas
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mn	-	Manganês
MT	-	Metal de Transição
OMD	-	Óxido Magnético Diluído
RTFM	-	Room Temperature Ferromagnetism
SMD	-	Semicondutor Magnético Diluído
V_O	-	Vacância de Oxigênio
V_{Cu}	-	Vacância de Cobre

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Propriedades do Sistema Cu₂O	18
2.1.1	Aplicações do Cu ₂ O	20
3	OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	27
4	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1	Solução em estado sólido [81]	28
4.2	Sinterização	30
4.2.1	Sinterização em estado sólido [83]	30
4.2.2	Sinterização em fase líquida [85]	31
4.3	Técnicas de Caracterização	34
4.3.1	Difração de Raios X (DRX) e refinamento Rietveld	34
4.3.2	Espectroscopia de Espalhamento Raman [89]	40
4.3.3	Fotoluminescência (PL)	43
4.3.4	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	45
5	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	50
5.1	Preparação das amostras	50
5.1.1	Cálculo das Massas	50
5.2	Caracterizações	52
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
6.1	Determinação dos parâmetros de sinterização	53
6.2	Amostras Cu₂O e Cu₂O:Co₃O₄: Caracterização química e estrutural	56
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	69
	REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

Os óxidos metálicos (OM) correspondem a uma família de materiais que podem ser considerados verdadeiramente como multifuncionais. Os OM são utilizados em diferentes áreas de interesse tecnológico tais como a eletrônica, a optoeletrônica [1, 2], em dispositivos termoelétricos para reciclagem de energia [3], em sistemas fotocatalíticos [4-6], em biomedicina no combate a micróbios [7, 8] e em sistemas de entrega seletiva de fármacos [9], em dispositivos fotovoltaicos [10] e de sensoriamento [11] e muitas outras. Nesse contexto, a funcionalização dos OM se dá, dentre outras maneiras, via engenharia de defeitos, pela inclusão de impurezas (dopantes) à estrutura do OM ou seu processamento de maneira a introduzir e estabilizar defeitos pontuais e estendidos [12-14].

Vários elementos da família dos OM têm sido exaustivamente estudados ao longo das últimas décadas, dentre estes destacamos em particular o ZnO [15-17] e o TiO₂ [18, 19]. Porém, o Cu₂O merece destaque, suas propriedades ópticas, elétricas, térmicas e magnéticas fazem do Cu₂O um material muito interessante para diversas aplicações em diferentes áreas tecnológicas [20]. As propriedades físicas e químicas do Cu₂O são fortemente dependentes das técnicas e das condições de preparação [20]. O Cu₂O foi um dos primeiros semicondutores conhecidos. O desenvolvimento de retificadores a base de cobre-Cu₂O se deu no início dos anos 1920, décadas antes dispositivos a base de silício dominarem o mercado de semicondutores. Os retificadores eram facilmente fabricados através da oxidação de cobre puro em altas temperaturas dentro de fornos, estes apresentavam vantagens sobre os retificadores de contato, uma vez que permitiam interfaces uniformes em áreas grandes livres de contaminantes [21]. Entretanto, no início dos anos 50, foi descoberta a dopagem do silício e do germânio e esses elementos tornaram-se o padrão para desenvolvimento de dispositivos semicondutores e o interesse no Cu₂O diminuiu.

O Cu₂O é também extensivamente estudado desde os anos 1970 devido às suas excelentes propriedades de conversão fotoelétrica. O Cu₂O possui um bom coeficiente de absorção para a luz acima de sua energia de *gap*, uma boa mobilidade para os portadores majoritários (buracos) e um comprimento de difusão dos portadores minoritários (elétrons) de vários micrômetros, ele possui estrutura cúbica com parâmetro de rede próximo ao do silício, o que facilitaria sua integração aos sistemas semicondutores convencionais [20]. O Cu₂O possui uma energia de *gap* direta de cerca de 2,1 eV, um valor relativamente baixo para os OM que coincide com a faixa visível do espectro solar (amarelo/laranja), porém a eficiência de conversão máxima obtida até agora para dispositivos fotovoltaicos a base do Cu₂O é de apenas

8% [22], o que demonstra a necessidade ainda do empreendimento de uma margem grande de esforços até que se consiga atingir o valor máximo teórico de 20% [23]. Entretanto, o Cu_2O é considerado comercialmente viável para a implementação de células solares de baixo custo por se tratar de um material não tóxico e abundante na natureza¹. Devido também a sua energia de *gap* relativamente baixa o Cu_2O é considerado para aplicações em células fotoeletroquímicas de decomposição de água (*solar water splitting*) para geração de hidrogênio [25]. A energia de ligação de éxcitons para o Cu_2O é de cerca de 150 meV, o que torna o Cu_2O um candidato a se obter condensados de Bose-Einstein à temperatura ambiente mediante excitação com lasers pulsados de alta intensidade e alta densidade óptica [26-28]. O Cu_2O ainda é utilizado na formação de ligas materiais supercondutoras [29]. Podemos destacar ainda o interesse em se aplicar o Cu_2O em diferentes outras áreas tecnológicas como em baterias [30], em detectores [31], em sistemas fotocatalíticos [32], como agente antimicrobiano [33] e etc. As propriedades ferromagnéticas do Cu_2O também são de muito interesse, resultados experimentais indicam que defeitos estruturais podem promover a presença de fase ferromagnética [34].

Nesse contexto, o presente trabalho de pesquisas tem por objetivo determinar e otimizar os parâmetros de preparação amostras cerâmicas de Cu_2O , bem como estudar a influência da adição de Co_3O_4 ao sistema, ou seja, a realização de amostras de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$. Na seção seguinte encontra-se uma revisão bibliográfica sobre os principais temas que serão tratados nesta dissertação. Na seção 3 apresentamos nossos objetivos gerais e específicos. Já na seção 4 apresentaremos os fundamentos de preparação dos materiais e das técnicas de caracterização utilizados. Na seção 5 detalharemos os procedimentos experimentais. Os principais resultados obtidos estão apresentados na seção 6. Na seção 7 encontram-se nossas conclusões, considerações finais, e perspectivas.

¹ Cristais naturais de Cu_2O podem ser encontrados em todo o mundo, a maioria dos cristais de alta qualidade com baixa densidade de defeitos estruturais e inclusões são originários do Zaire na África [22].

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, apresentamos uma descrição das principais características do Cu_2O e suas aplicações em fotocatalise, como agente microbiano e na área de materiais para aplicação em spintrônica.

2.1 Propriedades do Sistema Cu_2O

O Cu_2O foi um dos primeiros semicondutores estudados. Em 1925 L. O. Grondahl apresentou pedido de patente nos Estados Unidos de um dispositivo de transporte de corrente (retificador) baseado em um contato de Cu_2O , marcando o início da eletrônica atual baseada em semicondutores, décadas antes de dispositivos a base de silício ou germânio dominarem o mercado de semicondutores. Os retificadores eram facilmente fabricados através da oxidação de cobre puro em altas temperaturas, estes apresentavam vantagens sobre os retificadores de contato, visto que permitiam interfaces uniformes em áreas grandes e livres de contaminantes [20]. Atualmente o Cu_2O é muito utilizado em células solares de baixo custo, como é um semicondutor do tipo-*p* ele é utilizado em heterojunções com semicondutores do tipo-*n* como, por exemplo, o ZnO [35]. O limite de eficiência teórica de conversão fotoelétrica, prevista pelo *Shockley-Queisser limit* (SQL) é de $\sim 20\%$, mas sua eficiência em células solares atualmente está em torno de $\sim 8\%$, o que mostra que ainda existe muito trabalho no sentido de melhorar sua eficiência [22, 35]. O Cu_2O possui interessantes propriedades, ele é um semicondutor de *gap* direto de $\sim 2,1$ eV, sua energia de ligação de éxcitons é de 150 meV, com alto coeficiente de absorção para luz visível (0,41 %) [20, 29, 35, 36]. Sua estrutura é cúbica com parâmetro de rede $a \cong 4,26$ Å, onde os íons de oxigênio ocupam os sítios de uma estrutura cúbica de corpo centrado (*bcc*) cercados por um tetraedro de íons de cobre (grupo espacial $Pn\bar{3}m$). Nesse arranjo os íons de cobre possuem coordenação dupla ($N = 2$), resultando na rara ocorrência de uma ligação linear O-Cu-O (o comprimento da ligação Cu-O é da ordem de 1,84 Å). A Figura 1 apresenta a estrutura cristalina do Cu_2O .

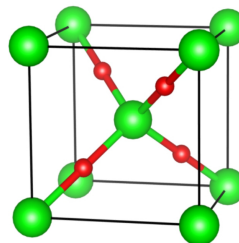


Figura 1 – Estrutura cúbica do Cu_2O . Esferas vermelhas correspondem aos átomos de Cu e as esferas verdes aos átomos de O.

Fonte: Do autor.

O Cu_2O é também um dos poucos óxidos semicondutores binários com características do tipo- p . Os estados do topo da banda de valência do Cu_2O são predominantemente de caráter $\text{Cu } 3d$ com os $\text{O } 2p$ mais aprofundados na banda [37]. A origem de sua condutividade tipo- p é tipicamente atribuída à formação de vacâncias de cobre (V_{Cu}) em sua estrutura cristalina mediante a redução de íons de cobre ($\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^0 + h^+$) [20]. Em um trabalho mais recente Scanlon e Watson demonstraram que os níveis de transição do complexo formado por vacâncias de oxigênio (V_{O}), $V_{\text{O}}-V_{\text{Cu}}$, estão fora do gap do Cu_2O , não contribuindo para a condutividade do tipo- n , de forma que a condutividade do tipo- p domina sempre em todas as condições [38].

O Cu_2O possui 6 átomos em sua célula unitária, o que corresponde a 18 modos vibracionais (fônons), um modo longitudinal acústico (LA), 2 transversais acústicos (TA), 5 longitudinais ópticos (LO) e 10 transversais ópticos (TO). De acordo com a teoria de grupos estes 18 modos vibracionais possuem, no ponto Γ da zona de Brillouin, as seguintes simetrias ${}^3F_{2u} + {}^2E_g + 3 {}^3F_{1u} + {}^3F_{2g} + {}^1A_{2g}$ [39]. Na Figura 2 temos a representação pictórica dos modos vibracionais do Cu_2O .

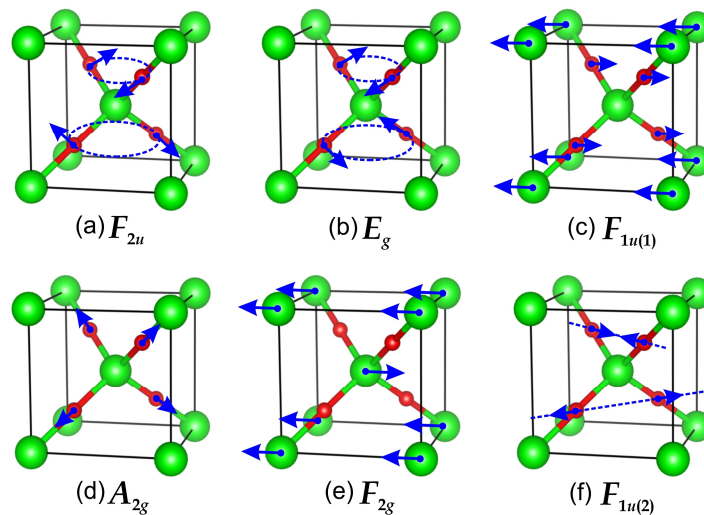


Figura 2 – Representação esquemática dos modos vibracionais ortogonais da estrutura do Cu_2O : (a) F_{2u} , (b) E_g , (c) $F_{1u(1)}$, (d) A_{2g} , (e) F_{2g} e (f) $F_{1u(2)}$.

Fonte: Do autor.

O modo F_{2u} com energia de 10,8 meV (87 cm^{-1}) corresponde a uma rotação do tetraedro de Cu pelo seu centro, Figura 2(a); o modo E_g com energia de 23,6 meV (109 cm^{-1}) é o mesmo que o modo F_{2u} , porém os átomos de Cu superiores rodam em um sentido e os de baixo rodam no sentido contrário, Figura 2(b). Com energias de 18,8 meV (152 cm^{-1}) para o modo TO e 19,1 meV (154 cm^{-1}) para o modo LO, no modo $F_{1u(1)}$ os átomos de O se movimentam em um sentido,

enquanto que os átomos de Cu se movimentam no sentido contrário (batimento), Figura 2(c). Já o modo A_{2g} com energia de 43,4 meV (350 cm^{-1}) corresponde à vibração dos átomos de Cu ao longo das ligações Cu-O, Figura 2(d). O modo F_{2g} corresponde ao batimento das duas subredes do O com energia de 63,9 meV (515 cm^{-1}), Figura 2(e). Com energias de 78,5 meV (633 cm^{-1}) para o modo TO e 82,1 meV (662 cm^{-1}) para o modo LO, no modo $F_{1u(2)}$ enquanto os átomos de cima do tetraedro de Cu se movem na direção diagonal no sentido do átomo central de O, os átomos de Cu da parte de baixo do tetraedro se movem no sentido contrário, Figura 2(f).

2.1.1 Aplicações do Cu_2O

Nesta seção abordaremos as aplicações nas áreas de fotocatalise, de atividade antimicrobiana e na spintrônica (óxidos magnéticos diluídos), dados que estas áreas são as de maior interesse do nosso grupo de pesquisas.

Fotocatalise. Atualmente uma das grandes preocupações da humanidade é a manutenção da água limpa para o uso humano [40] há tempo que a contaminação da água passou a ser um dos grandes problemas a serem resolvidos nos nossos principais rios, lagos e mares temos a presença de poluentes biológicos, orgânicos e inorgânicos que estão aumentando gradativamente e com isso acaba impossibilitando o uso deste recurso natural, devido a sua qualidade e a capacidade de utilização [41]. Uma das possíveis soluções para tornar a água reutilizável é através de dispositivos que fazem o uso do processo de fotocatalise. A fotocatalise heterogênea, é uma tecnologia verde, ou seja, não representa nenhum risco ao meio ambiente, ela se torna uma possível solução para o tratamento e descontaminação, pois são dispositivos que conseguem trabalhar a pressão atmosférica e temperatura ambiente. O processo fotocatalítico é baseado na irradiação de fótons provida de um fonte de luz (luz solar) e um catalisador (semicondutor), quando o fóton da luz incidente possui energia suficientemente alta para permitir que os elétrons (e^-) da banda de valência (BV) sejam transferidos para a banda de condução (BC), criando-se na banda de valência um buraco (h^+) [42, 43]. O e^- e o h^+ fotogerados podem difundir para a superfície da nanopartícula e reagir com moléculas (principalmente O_2 e H_2O) adsorvidas ou em contato com a superfície da nanopartícula em processos de redução (e^-) e oxidação (h^+) (Figura 3). Estes processos são denominados de fotocatalise. Estas reações de redução e oxidação produzem espécies reativas

de oxigênio (EROs)² que, sendo agentes fortemente oxidantes podem oxidar a maioria dos poluentes orgânicos e inorgânicos [44-46].

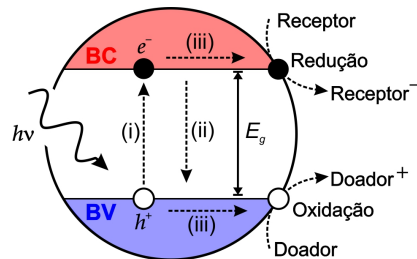


Figura 3 - Representação esquemática do processo fotocatalítico que ocorre em uma nanopartícula mediante a irradiação de um fóton com energia $h\nu$. Caso a energia do fóton seja maior que a energia de *gap*, teremos o processo (i) onde ocorre a formação de par elétron-buraco (e^-/h^+), (ii) representa a recombinação do par elétron-buraco, (iii) é o onde temos a difusão dos portadores de carga até a superfície da partícula, que eles poderão promover uma oxidação ou uma reação de redução de poluentes.

Fonte: Adaptado de [47].

A eficiência fotocatalítica dos materiais é limitada principalmente por dois fatores, a absorção óptica (Figura 3: processo (i)) e os processos de recombinação (Figura 3: processo (ii)).

Assim bons materiais para aplicação em fotocatalise devem absorver luz na região espectral da luz visível, bem como, possuir uma baixa taxa de recombinação do par e^-/h^+ . O Cu_2O possui ainda energia de *gap* de 2,1 eV, que permite absorver luz na região espectral da luz visível [48], outra vantagem do Cu_2O para a fotocatalise é a sua alta atividade química, o Cu^{1+} pode ser reduzido para Cu^0 ou oxidado para Cu^{2+} , o que facilita as reações de redox³, que

² As espécies reativas são átomos, moléculas, ou íons que em sua grande maioria possuem alta reatividade e constituem três classes de compostos: espécies reativas de oxigênio (EROs), espécies reativas de enxofre (EREs) e espécies reativas de nitrogênio (ERNs). As espécies reativas podem ainda ser didaticamente divididas em dois grupos: os radicais livres (principalmente o ânion superóxido $\text{O}_2^{\cdot-}$ e os íons hidroxila OH^{\cdot} e hidroxoperoxila HO_2^{\cdot}) e os compostos não radicalares (principalmente o peróxido de hidrogênio H_2O_2). Os radicais livres são átomos ou moléculas que possuem pelo menos um elétron desemparelhado em seus orbitais externos, podendo agir como aceitadores ou doadores de elétrons, criando alterações no ambiente molecular ao seu redor. Os compostos não radicalares não possuem elétrons livres sendo, portanto, menos instáveis que os radicais livres, mas também podem reagir com moléculas na sua redondeza [61, 62].

³ É um tipo de reação química em que muda os estados de oxidação dos átomos. Elas são caracterizadas pelas trocas de elétrons entre as espécies químicas, temos o agente redutor que passa por uma oxidação (perdendo elétrons), e também temos o agente oxidante que sofre uma redução (ganha elétrons).

geraram espécies reativas de oxigênio (EROs)⁴ [32]. Porém, esta mesma característica faz do Cu_2O um material muito difícil de se trabalhar, pois o torna muito propenso a redução/oxidação em comparação com outros óxidos cúpricos como, CuO e Cu_4O_3 [49, 50]. Em se tratando de defeitos pontuais da estrutura do Cu_2O , é entendido que vacâncias de oxigênio (V_{O}) desempenham um papel importante na eficiência fotocatalítica do Cu_2O . Uma vez na superfície do material as V_{O} atuam como centros de adsorção de moléculas contendo oxigênio o que facilita a sua ativação [51]. As V_{O} atuam também para minimizar os processos de recombinação do par elétron/buraco fotogerados, aumentando a eficiência quântica do material [48, 52]. Entretanto, independentemente das condições de síntese, as vacâncias de cobre (V_{Cu}) são considerados os estados de defeito mais estáveis no Cu_2O , enquanto a síntese deficiente em oxigênio, com vacâncias de oxigênio (V_{O}), permanece um desafio.

Atividade antimicrobiana. Outra aplicação importante e promissora de sistemas óxidos semicondutores fotocatalíticos é no combate à micro-organismos (bactérias e fungos). Mesmo com os recentes avanços em tratamentos e diagnósticos, infecções microbianas são atualmente um grande problema mundial, matando cerca de três milhões de pessoas por ano em países subdesenvolvidos [53]. Este problema está relacionado ao desenvolvimento por parte destes patógenos de grande resistência aos atuais antibióticos. Isso se deu principalmente devido ao uso indevido e indiscriminado de antibióticos, o que levou a alterações do genoma microbiano por simples seleção natural [54, 55]. Portanto, faz-se cada vez mais necessário o desenvolvimento de novas drogas antimicrobianas. Nesse contexto, o estudo de ação antimicrobiana de materiais nanoestruturados, em especial os óxidos semicondutores de Zn, Ag, Ti e Cu, por possuírem ação antimicrobiana já muito conhecida e estudada, têm ganhado proporções consideráveis nos últimos anos [7]. Os mecanismos associados a toxicidade destes materiais são diversos. Por exemplo, uma vez aderidos eletrostaticamente à membrana celular microbiana as nanopartículas podem alterar a sua estrutura e permeabilidade, chegando até a induzir a ruptura da parede celular e conseqüentemente inativar o micro-organismo. A liberação de íons metálicos no interior da célula também é um fator considerável de toxicidade. O excesso de íons metálicos pode alterar de forma irremediável as funções metabólicas e danificar o material genético levando também à disruptura do meio intracelular e à conseqüente morte do patógeno. Entretanto, de modo geral, a toxicidade destes materiais em escala nanométrica é dada pela indução de estresse oxidativo pela formação fotocatalítica de

⁴ O Cu_2O possui potencial de eletrodo $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (0,160 eV) mais negativo que o $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (0,695 eV).

EROs. Uma vez internalizadas as nanopartículas fotocatalíticas elevam os níveis EROs no interior da célula resultando em disfunções dos retículos mitocondrial e endoplasmático e em danos irreversíveis a biomoléculas (DNA, proteínas e lipídios) que subsequentemente causam os efeitos tóxicos. A Figura 4 apresenta alguns exemplos dos processos relativos à ação antimicrobiana de nanopartículas.

O Cu_2O , em atividades antimicrobianas é estudado como um material para as próximas gerações de agentes microbianos, principalmente pelo seu baixo custo. Além disso, o Cu_2O apresenta ser eficiente em diversas bactérias [56]. Os cristais octaédricos e cúbicos do Cu_2O podem inibir os crescimentos de bactérias e as atividades bactericidas do Cu_2O se tornam mais eficientes, com o aumento de suas concentrações [57]. Também existem outros processos possíveis que causam a toxicidade de NPs em microrganismos são eles, a atração eletrostática entre o NPs catiônico e a membrana celular microbiana aniônica instiga a adesão dos NPs à parede celular ou membrana celular, o que leva ao encolhimento do citosol e descolamento da membrana, e eventualmente à ruptura da parede celular. A adesão do NPs em alguns casos é seguida por sua penetração através da membrana celular, onde se liga a biomoléculas (DNA, proteínas e lipídios) e causa danos a elas, dificultando vias cruciais e resultando em morte celular microbiana.

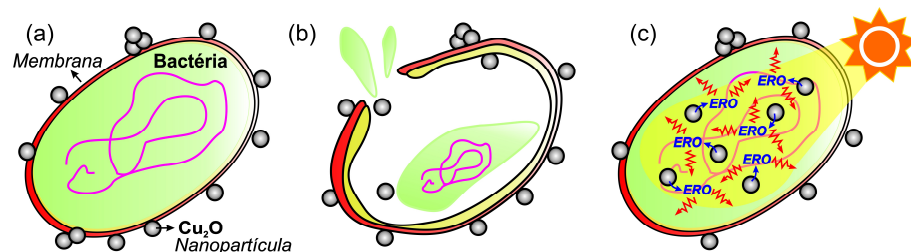


Figura 4 - Representação esquemática da dinâmica do processo de inativação de um micro-organismo unicelular patogênico (bactéria, fungo, etc.). (a) Nanopartículas de Cu_2O aderem eletrostaticamente à membrana celular. (b) Rompimento da membrana sob ação da nanopartícula. (c) Nanopartículas interiorizadas à célula que, uma vez iluminadas, geram as EROs responsáveis pela inativação do micro-organismo.

Fonte: Do autor.

Spintrônica. Em dispositivos semicondutores, uma das vantagens levada em consideração é a carga do elétron, já em materiais magnéticos, é o spin do elétron que é considerado. A fim de desenvolver novos materiais eletrônicos, é interessante combinar as duas características: a carga e o spin do elétron. Assim, o spin do elétron, que pode carregar informação, pode ser usado como um grau de liberdade adicional em novos dispositivos eletrônicos. Uma nova

variedade de materiais semicondutores, chamados de Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMDs) combina estas duas propriedades interessantes: semicondutoras e magnetismo [58]. Os SMDs têm atraído um grande interesse nos últimos anos devido à possibilidade de apresentarem ferromagnetismo à temperatura ambiente, ou seja, temperatura de Curie (T_C) acima da temperatura ambiente, já que os semicondutores magnéticos existentes apesar de apresentarem ferromagnetismo, possuem T_C bem abaixo da temperatura ambiente [59]. Aqui os íons magnéticos estão diluídos na matriz semicondutora substituindo, aleatoriamente, os íons não magnéticos (Figura 5).

SMDs a base de óxidos (SMDs com o ânion O^{2-} são denominados de Óxidos Magnéticos Diluídos - OMD) apresentam propriedades ferromagnéticas robustas à temperatura ambiente. Óxidos semicondutores têm características que despertam grande interesse do ponto de vista tecnológico e econômico. Estes materiais possuem energia de *gap* relativamente grandes (entre 3 e 4 eV), portanto são transparentes e potencialmente podem ser aplicados a sistemas de alta frequência, podem ainda ser crescidos em substratos plásticos, são ecologicamente seguros e possuem baixo custo de fabricação [60, 61]. Dentre os principais OMDs podemos destacar: o TiO_2 [62], o ZnO [63], o SnO_2 [64], os quais apresentam interessantes propriedades ópticas e elétricas, o CeO_2 [65] por possuir uma estrutura cúbica de face centrada com parâmetro de rede próximo ao do Si, o que possibilitaria seu uso nos sistemas eletrônicos atuais, e o Cu_2O [66], por possuir um *gap* direto e por ser um dos poucos óxidos com características semicondutoras do tipo-*p*.

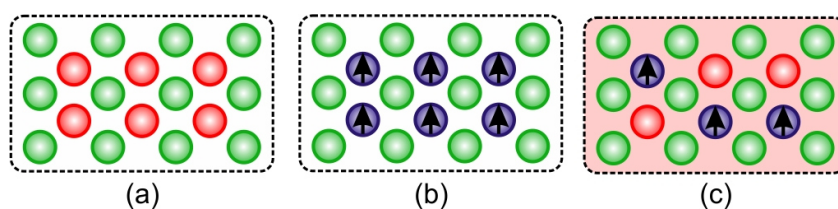


Figura 5 - Modelo esquemático de um semicondutor binário: (a) não magnético; (b) magnético e (c) magnético diluído.

Fonte: Adaptado da Ref.[59].

Entretanto, apesar da abundância de resultados quanto à origem e o controle do ferromagnetismo dos SMDs e OMDs, existe ainda muita contradição sobre o tema, o que têm gerado bastante debate. Propriedades ferromagnéticas à temperatura ambiente (RTFM - *Room Temperature Ferromagnetism*) foram observadas em diversas pesquisas com o Cu_2O dopado com MT. Na literatura não encontramos muitos relatos experimentais acerca das propriedades magnéticas do Cu_2O dopado com MT. Entretanto, os resultados observados são em geral

contraditórios, similarmente ao que se encontra para outros óxidos magnéticos diluídos (OMDs), como o ZnO dopado com Co em escala volumétrica [67-69], filmes finos [70, 71] ou em escala nanométrica [72] e também dopado com Mn [73, 74]. Wei *et al.* observaram comportamento ferromagnético a temperatura ambiente para o Cu₂O dopado com 1,7 at.% de Mn em escala volumétrica (*bulk*) [75]. Eles observaram uma magnetização de saturação de 0,4 μ_B /Mn a temperatura de 10 K, caindo para 0,05 μ_B /Mn a temperatura ambiente. Estes valores foram calculados para a concentração nominal de 1,7 at.%, mas os seus resultados de EDS indicaram uma concentração efetiva de apenas 0,3 - 0,5 at.%, o que, corrigindo, eleva a magnetização de saturação observada (2,5 μ_B /Mn a 10 K). O mesmo grupo também reportou a observação de ferromagnetismo a temperatura ambiente em filmes de Cu₂O também dopado com Mn e preparados via eletrodeposição com momentos de saturação de 0,6 μ_B /Mn [76]. Interessantemente, os filmes dopados apresentaram baixa resistividade em comparação com os filmes não dopados. Pan *et al.* também reportaram as propriedades magnéticas de filmes de Cu₂O dopado com 6 at.% de Mn depositados via *magnetron sputtering* [77]. Os filmes apresentaram comportamento paramagnético acima de 5 K e um pequeno ferromagnetismo abaixo dessa temperatura com uma magnetização de saturação correspondente a 5,3 μ_B /Mn. Por sua vez, Kale *et al.* preparam filmes de Cu₂O via PLD (*Pulsed Laser Deposition*) dopados com 5 at.% de Co e 5 at.% de Al, V e Zn [66]. Ferromagnetismo somente foi observado nos filmes de Cu₂O com Co e co-dopado com Al, entretanto o momento magnético correspondente foi de apenas 0,44 μ_B /Co a temperatura ambiente. A dopagem com Zn ou V, apesar de não resultar em ferromagnetismo, levaram a uma variação na resistividade dos filmes, enquanto a dopagem com Zn levou a uma redução, a dopagem com V correspondeu a um aumento da resistividade. Dado que não foi observado correlação entre o ferromagnetismo e a resistividade, os autores sugeriram que o ferromagnetismo observado nestes sistemas esteja correlacionado a defeitos estruturais introduzidos pelo Al (que em particular possui estados *s* e *p* de valência). Em contraste, Antony *et al.* observaram ferromagnetismo em nanoclusters de Cu₂O dopados com 5 at.% de Co [78].

Do ponto de vista teórico, cálculos por primeiros princípios, DFT (*Density Functional Theory*), realizados por Sieber *et al.*, mostraram que as propriedades ferromagnéticas do Cu₂O dopado com Co ou Mn são dependentes da presença de defeitos, vacâncias de oxigênio (*V_O*) e cobre (*V_{Cu}*) [79]. Eles encontraram que em amostras dopadas com Mn sem defeitos os íons de Mn se acoplam antiferromagneticamente, já na presença de defeitos o acoplamento ferromagnético poderia se estabelecer. Já no caso da dopagem com Co, as constantes de troca calculadas foram todas positivas mesmo na ausência de defeitos. Calcularam que vacâncias de

cobre (V_{Cu}) aumentariam a temperatura de Curie (T_C), enquanto vacâncias de oxigênio introduziam fortes oscilações na interação magnética. Raebiger *et al.* propuseram um novo modelo para o ferromagnetismo usualmente observado nos óxidos magnéticos e em especial para o caso do Cu_2O dopado com Co [80]. Neste modelo, o acoplamento ferromagnético entre os íons de Co (impurezas dopantes) se daria quando estes ocupam estados do Cu_2O (matriz oxida) inicialmente vazios fortemente não degenerados em *spin*, o que levaria ainda a uma formação compacta de aglomerados de Co ao longo da estrutura do Cu_2O .

3 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

Como colocado anteriormente, o Cu_2O é de difícil preparação e a incorporação de dopantes e a introdução de defeitos pontuais em sua estrutura é capaz de otimizar sua funcionalidade em diferentes áreas de interesse tecnológico. Nesse contexto, este trabalho tem por objetivo geral determinar e otimizar os parâmetros de preparação de cerâmicas de Cu_2O , bem como avaliar a possibilidade de dopagem da matriz com Co. De forma específica objetivamos estudar a preparação do Cu_2O via técnica de sinterização convencional em atmosferas controladas a partir da mistura, moagem e prensagem de pós precursores dos óxidos de alta pureza de Cu_2O e Co_3O_4 .

O cobre pode assumir facilmente os estados de oxidação 0, +1 e +2, o que o torna muito reativo, de forma que obter a fase de Cu_2O é uma tarefa difícil. Portanto, conseguir preparar e obter a fase Cu_2O sem a presença de fases secundárias é muito desejável. Por sua vez, caso o Co seja incorporado à estrutura do Cu_2O com estado de oxidação +2, ele será potencialmente um dopante do tipo doador, contribuindo para o aumento da densidade de portadores e, conseqüentemente, para o aumento da condutividade elétrica, melhorando assim a sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos. O Co^{2+} possui ainda momento magnético e, sendo incorporando na matriz do Cu_2O , pode conferir a ela propriedades ferromagnéticas que permitiriam sua aplicação em dispositivos spintrônicos.

A preparação via sinterização é interessante devido ao processo se dar em temperaturas relativamente altas, o que disponibiliza energia considerável para incorporação de potenciais dopantes. Também é significativo que, devido à alta reatividade do cobre, existem muito poucos relatos experimentais da preparação do Cu_2O via sinterização. Considerando ainda que a temperatura de fusão do Cu_2O é de $1235\text{ }^\circ\text{C}$, sua sinterização deve ocorrer em temperaturas em torno de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (80% da temperatura de fusão). Lembrando que a temperatura de fusão do Co_3O_4 é $895\text{ }^\circ\text{C}$, a sinterização do sistema $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$ pode se dar em fase líquida, conseguindo um material com densidade relativamente alta, com grãos maiores e com menor interface entre os grãos. Nesta condição esperamos obter um material com uma maior mobilidade de portadores e, conseqüentemente, uma melhora da condutividade. Admitindo um processo de interdifusão de cátions, no aqui o Cu e Co, a condição de sinterização em fase líquida pode facilitar a incorporação do Co a estrutura do Cu_2O .

Os materiais serão estruturalmente caracterizados via difração de raios X e refinamento estrutural Rietveld, espectroscopia de espalhamento Raman, espectroscopia de fotoluminescência, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Solução em estado sólido [81]

Primeiramente, vale ressaltar que nenhum tipo de material está livre de contaminações ou impurezas. Até mesmo as substâncias comerciais mais puras, possuem um certo grau mensurável de impurezas. Portanto, todos os materiais sólidos que estão disponíveis para uma pesquisa científica ou aplicação prática são na verdade soluções sólidas. Este conceito pode parecer estranho à primeira vista, mas é essencialmente idêntico para o caso de uma solução líquida de, digamos, água e açúcar. Neste caso, a solubilidade ocorre como consequência de uma mistura em nível atômico do açúcar (soluto) com a água (solvente). Para um sistema em estado sólido, por exemplo, átomos de cobre e níquel (Figura 6) que compartilham uma estrutura cúbica de face centrada (*fcc*), a solução ocorre quando o níquel que atua como soluto, substitui alguns átomos de cobre que atuam como solvente. Logo, podemos dizer que o níquel se dissolveu no cobre e teremos então uma solução sólida. Este é um exemplo do que chamamos de uma solução sólida substitucional, pois, como o nome sugere, o níquel substitui o cobre em alguns sítios atômicos.

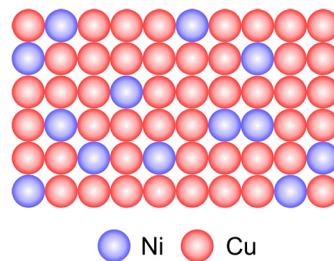


Figura 6 - Solução em estado sólido substitucional, com os átomos de Ni substituindo os átomos de Cu.

Fonte: Adaptado da referência [81].

Seguindo a mesma regra que nem todos os líquidos podem se misturar, como, por exemplo, água e óleo, em uma solução metálica, a mistura completa irá depender ou não de alguns fatores. Estes fatores foram estudados de forma empírica pelo metalúrgico britânico William Hume-Rothery (1899-1968) e as suas observações, transformadas em regras, dizem que para obtermos soluções sólidas de dois metais, esses materiais devem possuir:

1. Menos de cerca de 15% de diferença nos raios atômicos;
2. Mesma estrutura cristalina;

3. Eletronegatividades semelhantes;
4. Mesma valência.

O exemplo anterior do níquel e cobre, constitui uma solução sólida substitucional, mas também aleatória, pois não existe uma regularidade na ocupação dos sítios atômicos. Existe o caso de uma solução ordenada. Um exemplo típico é a liga AuCu_3 , que em altas temperaturas (acima de $390\text{ }^\circ\text{C}$) o movimento térmico mantém uma estrutura aleatória *cfc*, mas que abaixo de $390\text{ }^\circ\text{C}$, os átomos de Cu ocupam posições nos centros das faces e os átomos de Au se localizam preferencialmente nos vértices do cubo. Temos também uma solução sólida intersticial, que ocorre quando o tamanho dos átomos difere muito (violando a primeira regra de Hume-Rothery) e uma substituição completa dos átomos em seus sítios não é energeticamente favorável. Com isso, um dos átomos pode se dissolver em algum interstício, um espaço entre átomos vizinhos (Figura 7). Um exemplo é o $\alpha\text{-Fe}$ que possui carbono dissolvido de forma intersticial na estrutura cristalina. Devido ao tamanho pequeno do átomo de C, menos de 0,1% de C é solúvel no $\alpha\text{-Fe}$.

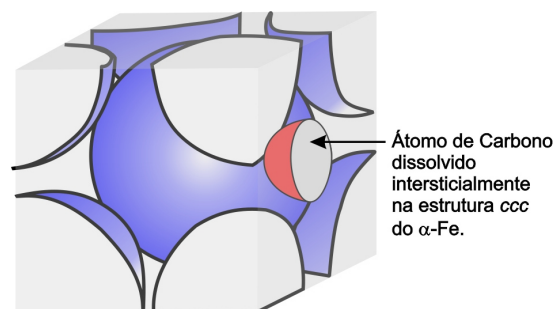


Figura 7 - Solução sólida intersticial do átomo de C na estrutura do $\alpha\text{-Fe}$. Como o átomo de carbono possui um tamanho menor, ele pode inserir de forma intersticial entre os átomos adjacentes de Fe.

Fonte: Adaptado da referência [81].

Uma solução sólida não se resume a metais puros. As regras de Hume-Rothery também se aplicam aos compostos. Por exemplo, podemos formar uma solução sólida aleatória de NiO no MgO, neste caso os átomos de oxigênio não serão afetados. A substituição irá ocorrer entre os cátions (Mg^{2+} e Ni^{2+}). Porém, em geral, o estado de oxidação dos cátions afeta o processo de substituição na estrutura cristalina. No caso do composto Al_2O_3 , os cátions Al^{3+} não iriam substituir de forma indiscriminada os cátions Mg^{2+} , isso ocorre devido aos estados de oxidação diferentes. Uma condição de estabilidade é que a carga líquida do material deve ser nula após o processo de ocupação nos sítios atômicos. Caso o cátion Al^{3+} entrasse de forma indiscriminada no lugar do Mg^{2+} , teríamos uma estrutura altamente instável com uma carga

líquida não nula. A natureza resolve esse problema induzindo vacâncias no sítio do Mg, para cada duas ocupações do Al teremos uma vacância de Mg, e com isso o material final é estável.

4.2 Sinterização

As cerâmicas são relativamente frágeis e de ponto de fusão elevado. Logo, os métodos de fabricação e conformação em metalurgia não se aplicam aos materiais cerâmicos. A quase totalidade dos materiais cerâmicos é fabricada por sinterização. A sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de grãos de um determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica por meio de eventos de transpor de matéria, que ocorre em escala atômica. Sua força motora é o decréscimo da área superficial livre do conjunto de grãos, tendo como consequência a eliminação do espaço vazio existente entre eles, resultando em um corpo denso [82].

A sinterização ocorre quando grãos micrométricos ou submicrométricos do pó estão em estreito contato entre si e em uma temperatura correspondente a 80% da temperatura de fusão dos materiais. A fase final da sinterização caracteriza-se pelo crescimento de grãos e surgimento de poros fechados e isolados no contorno do grão, sendo mais fácil visualizar a estrutura final, não como grãos isolados, mas sim como grãos contendo poros nos seus contornos.

4.2.1 Sinterização em estado sólido [83]

O processo de sinterização no estado sólido pode ser dividido em três estágios, eles estão relacionados com as modificações na sua estrutura:

- a) *Estágio Inicial*: neste estágio temos o crescimento do pescoço no ponto de contato entre as partículas solidas, e por sua vez, temos a formação do contorno de grão entre as partículas. O aumento da densidade nesse processo é pequeno (Figura 8 (a) e Figura 8 (b)).
- b) *Estágio Intermediário*: nesse estágio, o espaço vazio ao redor dos grãos é reduzido por uma “rede” contínua. Durante esta fase, a densidade aumenta de 65 a 90% da densidade teórica do material, logo, esse estágio é caracterizado pela ocorrência maior de densificação (Figura 8 (c)).
- c) *Estágio Final*: nesta fase, a geometria dos poros varia em função da sua posição, os poros situados no interior do grão tentem a ter uma forma mais esférica, enquanto que os

poros que estão em contato com os grãos tendem a ter um formato de tetraedros arredondados. Nesta fase a característica fundamental é o aumento da mobilidade dos poros e grãos [84] (Figura 8 (d)).

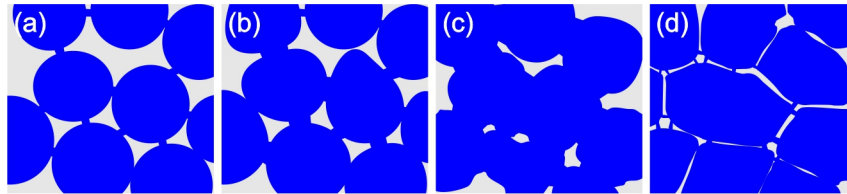


Figura 8 - Estágios de sinterização convencional: (a) e (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final.

Fonte: Adaptado da referência [84].

4.2.2 Sinterização em fase líquida [85]

A sinterização em fase líquida normalmente começa com uma mistura de partículas, das quais uma permanece sólida enquanto a outra forma um líquido durante o processo de aquecimento. A fase que funde usualmente é denominada de aditivo. A vantagem da sinterização em fase líquida se deve à difusão em fases líquidas ser, geralmente, centenas a milhares de vezes mais rápida do que a difusão em estado sólido. De forma que a maioria dos materiais sinterizada por essa técnica atinge densidade total, sendo a favorita para sinterizar materiais de difícil fabricação via rota convencional em estrado sólido. Como as taxas de difusão aumentam a partir da temperatura de fusão, a utilização de aditivos com baixa temperatura de fusão proporciona uma melhora dramática na sinterização. Sendo ainda o sólido solúvel no líquido, o movimento dos elementos dissolvidos no líquido será relativamente rápido, esta rápida difusão leva, portanto, a uma rápida densificação, a um rápido crescimento do grão e remodelação do grão. À medida que a sinterização progride a densificação resulta em poros isolados e com o líquido preenchendo grande parte do espaço entre os grãos. Em geral a quantidade de aditivo utilizada varia entre 5 a 15 % em volume. A Figura 9 apresenta imagens representativas da sinterização em 1460 °C de uma liga de W-Ni-Fe, cujas temperaturas de fusão são 3422, 1455 e 1538 °C, respectivamente.

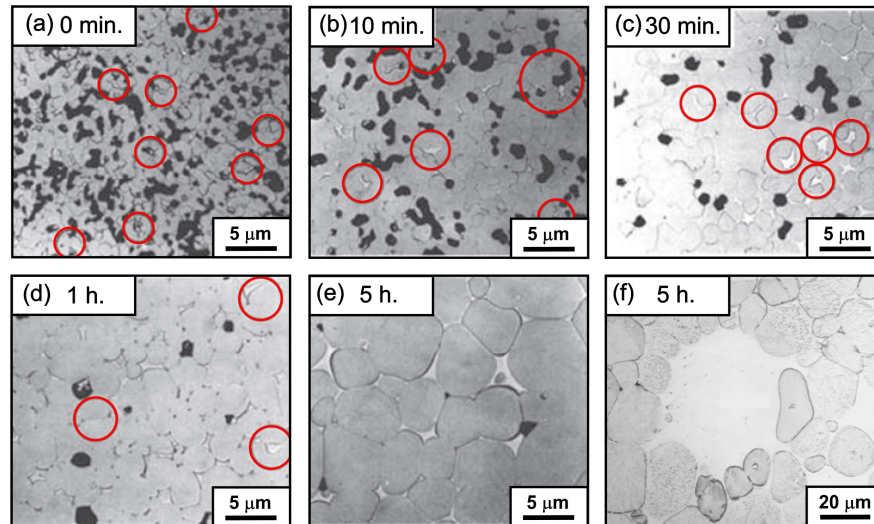


Figura 9 - Imagem representativa de uma liga 98W-1Ni-1Fe (porcentagens em massa, wt.%) sinterizada em 1460 °C em diferentes tempos: (a) 0 minutos, (b) 10 min., (c) 30 min., (d) 1 hora e (e) 5 h. (f) Magnificação de um poro preenchido completamente para a amostra sinterizada em 5 h. As partes escuras correspondem a poros, enquanto que as partes circuladas em vermelho apresentam as regiões intragranulares preenchidas com a fase líquida.

Fonte: Adaptado da Ref. [85].

À medida que a sinterização avança observamos simultaneamente os processos de crescimento de grãos e a densificação (diminuição dos poros). Havendo fase líquida suficiente os poros que não são eliminados acabam por ficarem completamente preenchidos formando bolsões (Figura 9(f)). Uma desvantagem da sinterização em fase líquida é que a fase líquida usada para promover a sinterização comumente permanece após o resfriamento como um filme vítreo na região intragranular e como uma fase cristalina secundária nos bolsões [86]. A presença desse filme vítreo degrada as propriedades mecânicas do material em altas temperaturas.

A seqüência das etapas da sinterização em fase líquida é descrita na Figura 10. Começando com os pós misturados e devidamente compactados (Figura 10(a)), nos estágios iniciais de aquecimento os grãos em contato sinterizam via reação em estado sólido. Porém, a partir da temperatura de fusão do aditivo, a fase líquida se espalha e penetra a região entre os grãos sólidos, dissolvendo quaisquer ligações de sinterização formadas durante o aquecimento inicial. A estrutura passa ainda por um rearranjo devido à lubrificação entre os grãos e atração capilar do líquido (Figura 10(b)). O rearranjo do grão induz maior densidade de empacotamento, liberando líquido para preencher os poros restantes. Os grãos menores imersos na fase líquida acabam por se dissolverem e reprecipitam sobre os grãos maiores, levando a um rápido crescimento de grão e eliminação de poros (processo de densificação)

(Figura 10(d)). A partir deste estágio forma-se um “esqueleto” sólido que passa novamente à sinterização em estado sólido.

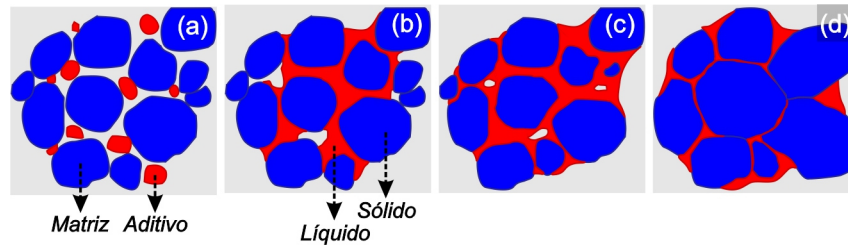


Figura 10 - Esquema ilustrativo microestrutural durante a sinterização em fase líquida. (a) Mistura da matriz a ser sinterizada e aditivo. (b) Fusão do aditivo e rearranjo dos grãos. (c) Dissolução e reprecipitação (*coarsening*). (d) Formação de esqueleto e remoção de poros (densificação).

Fonte: Adaptado da Ref. [85].

A Figura 11(a) apresenta a curva característica de densificação durante a sinterização em fase líquida. A evolução da densidade durante o processo de sinterização em fase líquida é função da sobreposição dos estágios descritos anteriormente. No estágio inicial de aquecimento a densificação se dá via processos de sinterização em estado sólido (seção anterior). Com a fusão do aditivo ocorre uma rápida densificação. À medida que a fase líquida se espalha os processos de dissolução da fase sólida e reprecipitação se tornam ativos. Uma vez que os grãos sólidos se conectam formando um “esqueleto”, a densificação continua via sinterização em estado sólido, enquanto a fase líquida permanece nos poros entre os grãos sólidos. Eventualmente, dependendo do volume da fase líquida, o esqueleto sólido se densifica a ponto de todos os poros ficarem preenchidos com o líquido. Porém, a sequência destes eventos depende do volume relativo de fase líquida (Figura 11(b)). Se não há líquido algum, então somente a sinterização em estado sólido se dá. Com um volume relativamente grande de fase líquida o sistema rapidamente densifica a partir da fusão do aditivo e o subsequente preenchimento dos espaços entre os grãos sólidos. Entre estes dois extremos ocorrem as etapas descritas anteriormente.

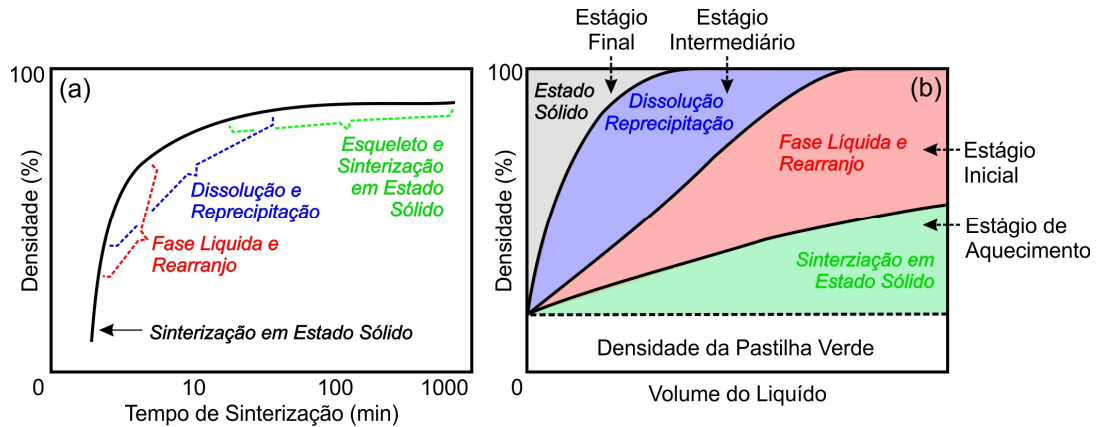


Figura 11 - (a) Evolução da densificação a partir da sobreposição dos processos que ocorrem durante a sinterização em fase líquida. (b) Mapa dos processos de densificação em função do volume da fase líquida.

Fonte: Adaptado da Ref. [85].

4.3 Técnicas de Caracterização

Nesta subsecção serão discutidos os fundamentos físicos das técnicas de caracterização que foram utilizadas neste trabalho.

4.3.1 Difração de Raios X (DRX) e refinamento Rietveld

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a difração de raios X é a mais indicada para determinação de fases presentes em materiais cristalinos. Pois, na maior parte dos sólidos, os átomos se ordenam em planos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (0,5 a 2,5 Å). Ao incidir um feixe de raios X em um determinado material, a radiação interage com os átomos e o fenômeno da difração ocorre, uma vez que os átomos do cristal funcionam como centros espalhadores. Para que tenhamos interferência construtiva em um detector colocado ao longo da direção de espalhamento (Figura 12), a diferença de caminho óptico entre os feixes de raios X adjacentes deve ser um múltiplo inteiro de comprimentos n de onda da radiação. Assim

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (1)$$

Onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda do raio X, d é a distância interplanar para um determinado conjunto de planos cristalinos⁵ e θ é o ângulo de difração. A equação (1) é conhecida como Lei de Bragg.

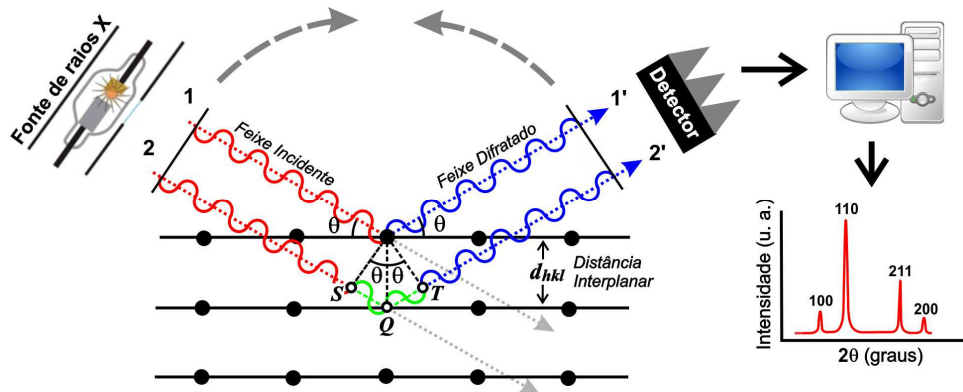


Figura 12 - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X. A estrutura cristalina é uma rede de difração tridimensional. A lei de Bragg descreve a condição de difração.

Fonte: Do autor.

Cada material apresenta um padrão característico de difração que permite sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos. Um banco de difratogramas é constantemente mantido atualizado pelo *International Center for Diffraction Data* (ICDD), com sede nos Estados Unidos, e a identificação das amostras é feita por comparação com esses padrões disponibilizados. Atualmente, há informações referentes a mais de 70.000 compostos cristalinos.

Uma ferramenta poderosa associada à técnica de difração de raios X é o método de refinamento Rietveld. Através desta técnica podemos extrair diversas informações contidas no padrão de difração de um material, como posições atômicas, parâmetros de rede, fatores de temperatura, taxas de ocupação. Na sequência apresentamos uma revisão mais aprofundada sobre o refinamento Rietveld.

Como estudante de doutorado na Universidade da Austrália Ocidental entre os anos de 1961 e 1964, Hugo M. Rietveld se tornou familiarizado com técnicas de difração de raios X e

⁵ Em cristalografia, os planos são descritos em termos de três parâmetros denominados de índices de Miller. Demonstra-se que para uma dada família de planos separados por uma distância d , existem vetores da rede recíproca que são perpendiculares a esses planos, de modo que, o menor deles possui um comprimento $2\pi/d$. As componentes desse vetor com relação a uma determinada base (b_1, b_2, b_3) são os índices de Miller (hkl) de uma família de planos na rede direta. Como a rede recíproca é uma rede de Bravais, os índices de Miller são números inteiros. Uma interpretação física simples das quantidades (hkl), consiste nas componentes do vetor de onda \mathbf{K} de uma onda plana com a mesma periodicidade da rede.

de nêutrons por meio de experimentos conduzidos no primeiro reator nuclear da Austrália, o HIFAR (*High Flux Australian Reactor*). A ênfase do seu trabalho era em difração de monocristais porque o método de difração de pó era considerado inferior, particularmente para o refinamento de estruturas. Foi durante esse período que os computadores começaram a ser utilizados no campo das pesquisas científicas, tornando possível o cálculo de complexos fatores de estruturas e densidades eletrônicas. Após finalizar seu doutorado, Rietveld se juntou a um grupo onde construíram um difratômetro de nêutrons com ênfase em técnicas de difração de pó, pois era muito difícil conseguir monocristais dos materiais interessados por eles. A primeira estrutura determinada era simples e altamente simétrica, os picos foram bem resolvidos e as intensidades integradas facilmente obtidas. No entanto, para compostos complexos e de baixa simetria, a sobreposição dos picos era muito grande, tornando praticamente impossível separá-los. Para contornar esse problema, a resolução do difratômetro foi aumentada utilizando-se um comprimento de onda de $2,6 \text{ \AA}$, o que se mostrou muito eficiente, mas não a tal ponto de resolver picos muito sobrepostos. A solução foi refinar a estrutura considerando não apenas as intensidades individuais de cada pico, mas também grupos de picos sobrepostos. Isso funcionou bem, mas mesmo assim, parecia que toda a informação contida no perfil desses picos sobrepostos estava perdida. Esse era o principal problema do método das intensidades integradas. Rietveld percebeu aqui que seria possível construir um difratograma considerando as intensidades individuais de cada passo, ao invés das intensidades integradas a partir de técnicas computacionais. Assim, passou a refinar parâmetros relacionados com a forma do pico juntamente com a estrutura cristalina. A primeira apresentação do método foi feita no 7º Congresso da União Internacional de Cristalografia em Moscow em 1966 [87], porém não teve resposta da comunidade científica. Somente com a publicação do seu trabalho seminal em 1969 [88] que obteve repercussão. Até então, o método era usado apenas para refinar estruturas a partir de dados de difração de nêutrons com comprimento de onda fixo. Foi sugerido por Rietveld em seu artigo de 1969, que o método poderia ser aplicado também para difração de raios X, mas foi apenas em 1977 que se tornou amplamente aceito sua aplicação para tratar dados de difração de raios X assim como de nêutrons.

O método de Rietveld consiste no ajuste de uma curva teórica ao padrão de difração, minimizando a diferença entre os pontos experimentais e calculados pelo método dos mínimos quadrados. É importante ressaltar que o método de Rietveld não é um método de

determinação de estruturas e sim de refinamento, portanto, um modelo inicial razoável é necessário. A quantidade a ser minimizada (S_y) é a seguinte função

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2. \quad (2)$$

Aqui $w_i = 1/y_i$, y_i é a intensidade observada no i -ésimo passo, y_{ci} é a intensidade calculada no i -ésimo passo, e a soma é realizada sobre todos os pontos.

Tipicamente, muitas reflexões de Bragg contribuem para a intensidade observada no i -ésimo passo, de modo que, o padrão de difração de um determinado material pode ser pensado como uma coleção de picos individuais, cada um contendo uma altura, posição, largura, intensidade caindo lentamente com a distância e possuindo uma área integrada proporcional ao quadrado do módulo do fator de estrutura ($|F_K|^2$ definido mais adiante). As intensidades são determinadas, teoricamente, à partir dos valores calculados do $|F_K|^2$ obtidos do modelo estrutural, da seguinte forma

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi}. \quad (3)$$

Onde s é o fator de escala, K representa os índices de Miller, L_K contém os fatores de Lorentz (surge do fato do feixe não ser monocromático e nem paralelo) de polarização (surge do fato do feixe não ser polarizado) e de multiplicidade que deve ser introduzido para corrigir a sobreposição de feixes difratados oriundos de famílias de planos (hkl) distintos, porém com a mesma distância interplanar d , ϕ é a função de perfil que é usada para modelar a forma do pico, P_K é a função para corrigir orientação preferencial, A é o fator de absorção, F_K é o fator de estrutura e y_{bi} é a intensidade do *background* no i -ésimo passo, que pode ser obtida de uma função específica cujos parâmetros são refináveis.

O termo mais importante no cálculo das intensidades é o fator de estrutura, que é definido da seguinte maneira

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-M_j). \quad (4)$$

Onde h, k, l são os índices de Miller, x_j, y_j, z_j são as coordenadas do j -ésimo átomo da célula unitária, N_j é a taxa de ocupação do j -ésimo átomo, f_j é o fator de forma atômico ou fator de

espalhamento, que corresponde a intensidade do raio X difratado por um único átomo do cristal e, por fim, M_j é dado por

$$M_j = 8\pi u_j^2 \sin^2\theta / \lambda^2 ; \quad (5)$$

em que temos u_j^2 é o valor quadrático médio do deslocamento térmico (fator de temperatura) do j -ésimo átomo da célula unitária. Esse parâmetro é introduzido para contabilizar uma atenuação do raio X difratado devido à temperatura;

Analisando as equações (3) e (4) podemos entender a relação existente entre refinamentos estruturais obtidos de dados de difração de raios X e de nêutrons. A única diferença significativa está no fator f_j inserido na equação (4). Raios X são espalhados quase que exclusivamente pelos elétrons entorno do núcleo atômico, ou seja, em uma região da ordem de alguns angstroms de diâmetro, já os nêutrons, são espalhados pelos núcleos atômicos devido às forças nucleares de curto alcance. Portanto, a região de espalhamento dos raios X é da ordem de 10^4 vezes maior que a região na qual os nêutrons são espalhados. Em ambos os casos, o fator de espalhamento possui a forma da transformada de Fourier da distribuição de carga da região espalhadora⁶, o resultado é que o fator de espalhamento para os raios X varia bruscamente dentro da faixa $\sin\theta/\lambda$, onde observações típicas são realizadas, com comprimento de onda entre 0,5 – 2,5 Å. No entanto, a transformada de Fourier considerando a região muito mais compacta para o espalhamento dos nêutrons não varia tanto assim dentro da faixa de observação, logo, o fator de espalhamento (atômico nesse caso) para os nêutrons, é efetivamente constante.

A função de perfil ϕ , usada para modelar a forma dos picos, leva em consideração efeitos instrumentais e características da amostra. Diversas funções estão presentes nos programas de refinamento, a seguir, iremos descrever a função pseudo-Voigt que tem sido amplamente utilizada com sucesso. Essa função consiste em uma combinação linear de uma função lorentziana com uma função gaussiana, sendo definida da seguinte forma

$$\phi_{pV} = \eta L + (1 - \eta)G . \quad (6)$$

⁶ Explicitamente é dado por $f_j(\vec{K}) = -\frac{1}{e} \int e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \rho_j(\vec{r}) d\vec{r}$. Portanto depende não só do comprimento de onda, mas também dos detalhes da distribuição de carga do íon que ocupa uma determinada posição na rede cristalina.

Onde η (termo de mistura) é um parâmetro refinável. L e G são as funções lorentzianas e gaussianas, respectivamente. Estas são dadas por

$$L = \frac{C_1^{1/2}}{\pi H_K} \left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]^{-1}, \quad (7)$$

$$G = \frac{C_0^{1/2}}{H_K \pi^{1/2}} \exp[-C_0 (2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2]. \quad (8)$$

Aqui $C_1 = 4$ e $C_0 = 4 \ln 2$ são constantes de normalização. O termo H_K corresponde a largura à meia altura (FWHM) do K -ésimo pico de Bragg, sendo dada pela equação de Caglioti

$$H_K^2 = U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W. \quad (9)$$

U , V , e W são parâmetros refináveis. Existe também uma modificação muito interessante da função pseudo-Voigt, cuja principal diferença está no cálculo da largura à meia altura. A função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada possui uma expressão análoga à equação (9) para cada componente lorentziana (H_{KL}) e gaussiana (H_{KG}), permitindo relacionar o alargamento dos picos com características físicas da amostra (tamanho do cristalito e deformações na rede).

É necessário ainda termos critérios para avaliarmos se o refinamento está procedendo de forma satisfatória, por isso, os usuários do método Rietveld desenvolveram alguns parâmetros que podem ser usados para determinar a qualidade do ajuste. De um ponto de vista estritamente matemático, o mais relevante de todos é o parâmetro R_{wp} (os índices vêm do inglês *weight pondered*). R_{wp} é dado por

$$R_{wp} (\%) = 100 \left[\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}. \quad (10)$$

Observemos que R_{wp} possui no numerador o termo S_y . Outro fator muito utilizado é o chamado “*Goodness of Fit*”,

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{N - P}. \quad (11)$$

Onde N é o número de pontos usados no refinamento e P corresponde ao número de parâmetros refinados. Quanto mais próximo da unidade (refinamento perfeito) melhor a qualidade do ajuste, portanto, esse fator deve diminuir à medida que o refinamento progride. Entretanto, tanto R_{wp} quanto χ^2 apesar de fornecem informações a respeito do perfil do difratograma ajustado, nenhum deles está relacionado com a qualidade do modelo estrutural. Para isso, é necessário calcular o parâmetro R_B . Este parâmetro é função das intensidades integradas e está diretamente associado com a estrutura cristalina. R_B é definido por

$$R_B(\%) = 100 \frac{\sum_i |I_i - I_{ci}|}{\sum_i I_i}. \quad (12)$$

Aqui I_i e I_{ci} são as intensidades integradas observadas e calculadas do i -ésimo pico, respectivamente. É também imperativo o uso de critérios gráficos para a análise da qualidade do ajuste, permitindo identificar imediatamente erros grosseiros (como um modelo estrutural errado) que não seriam verificados apenas com tabelas numéricas. Finalmente, cabe ao experimentador tomar certos cuidados durante a obtenção dos dados de difração, tais como: realizar a medida em um amplo intervalo 2θ , passo angular pequeno com um alto tempo de contagem, e se certificar que a amostra está bem pulverizada no porta amostra para evitar efeitos de orientação preferencial.

4.3.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman [89]

O efeito Raman foi descoberto em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, o que lhe rendeu o prêmio Nobel de 1930. Na época havia uma grande limitação tecnológica, de forma que para demonstrar o fenômeno Raman utilizou o sol como fonte excitação, como coletor um telescópio e seus olhos como detector. O efeito Raman consiste no espalhamento inelástico da luz quando uma onda eletromagnética interage com excitações mecânicas do material.

O exemplo mais conhecido é o espalhamento por fônons, as excitações elementares associadas aos modos normais de vibração do sistema, por exemplo, um sólido cristalino. O que difere o espalhamento inelástico (espalhamento Raman) do elástico (espalhamento Rayleigh) é o fato de que, no primeiro, a luz espalhada pelo material tem fótons com uma energia diferente da luz incidente, enquanto que no segundo caso, os fótons espalhados têm

uma energia igual à da luz incidente. Assim, a luz incidente pode interagir com o cristal e, em alguns casos, trocar energia com as vibrações do cristal. Essa diferença entre as energias dos fótons incidentes e espalhados é igual à diferença entre os níveis de energias vibracionais do cristal. O espalhamento inelástico pode ser classificado de duas maneiras: processo Stokes, no qual a energia dos fótons espalhados é menor que a energia do fóton incidente (Figura 13(a)) e o processo anti-Stokes, no qual os fótons espalhados ganham energia no processo (Figura 13(b)). Em ambos os casos a intensidade espalhada é pequena, cerca de 10^{-5} da intensidade da luz incidente.

De acordo com a teoria clássica, o efeito Raman pode ser compreendido como a consequência da indução de um momento de dipolo elétrico oscilante mediante iluminação. Essa oscilação (para pequenas amplitudes) possui duas componentes: uma associada ao espalhamento Rayleigh e outra ao espalhamento Raman. Com efeito, considere uma onda eletromagnética monocromática incidindo sobre uma molécula, por exemplo, o campo elétrico⁷ oscila no tempo da seguinte maneira,

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (13)$$

onde E_0 é a amplitude vibracional e ν_0 é a frequência do laser.

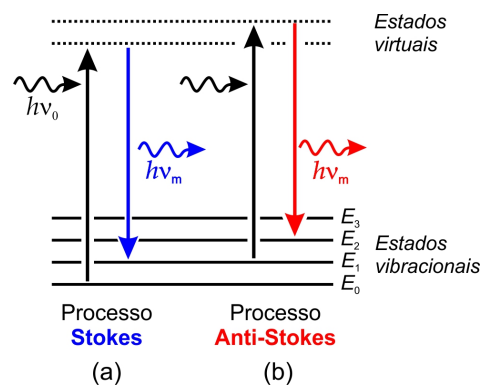


Figura 13 – Diagrama dos níveis vibracionais de energia para o espalhamento (a) Stokes e (b) anti-Stokes.

Fonte: Do autor.

⁷ Na descrição das ondas eletromagnéticas, focamos no campo elétrico pelo fato dele ser muito mais intenso que o campo magnético. De fato, para o caso de uma onda eletromagnética plana se propagando no vácuo, demonstra-se através das equações de Maxwell que vale a seguinte relação, $\vec{B} = (\hat{u} \times \vec{E}) / c$. Onde \hat{u} é o versor que define a direção de propagação. Portanto, a amplitude do campo elétrico é maior que a amplitude do campo magnético por um fator c .

Se uma luz incide sobre uma molécula diatômica, teremos um momento de dipolo P induzido

$$P = \alpha E = \alpha \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (14)$$

Sendo, que α é uma constante de proporcionalidade e é chamada de polarizabilidade. Se a molécula está vibrando com uma frequência ν_m , o deslocamento nuclear q é descrito

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t), \quad (15)$$

sendo q_0 é a amplitude vibracional. Para pequenas oscilações, α é uma função linear de q . Com isso, podemos escrever

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (16)$$

Aqui, α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e $(\partial \alpha / \partial q)_0$ é a taxa de mudar α com respeito a carga em q , com respeito a posição de equilíbrio.

Combinando as equações (14) com a (15) e (16), obtemos

$$\begin{aligned} P &= \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_m t) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 [\cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} + \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}]. \end{aligned} \quad (17)$$

O primeiro termo representa um dipolo que irradia com frequência ν_0 , ou seja, espalhamento Rayleigh, ao passo que o segundo termo contendo duas componentes (entre chaves), representa o espalhamento Raman, Stokes ($\nu_0 - \nu_m$) e anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_m$). Analisando a equação 12, vemos imediatamente uma condição para que um modo vibracional seja ativo por espalhamento Raman, a taxa de variação da polarizabilidade com respeito ao deslocamento deve ser diferente de zero.

4.3.3 Fotoluminescência (PL)

A PL é o fenômeno que se refere à luz emitida por um material após ter sido excitado por uma fonte luminosa. Usualmente utilizamos fontes de luz monocromáticas tais como lasers, pois permitem que o objeto seja excitado com uma energia conhecida e o processo físico seja melhor descrito. Para entendermos de que forma o material é excitado consideramos em um primeiro momento um átomo isolado, no qual uma luz (fótons) incide sobre este, de modo a ser possível observar o comportamento do elétron através de níveis discretos de energia. Uma vez que incidimos uma luz com uma energia exatamente igual a diferença entre um nível mais energético e o nível fundamental (onde o elétron se encontra), o elétron absorve a energia da luz incidente e é promovido para o nível mais energético. Uma vez que o elétron foi excitado para um nível mais energético a tendência é que ele relaxe para o nível fundamental de energia emitindo assim um fóton, o que descreve o fenômeno de PL. Neste momento podemos classificar a PL em duas classes distintas, a fluorescência, em que o elétron permanece um tempo relativamente pequeno no nível mais energético 10^{-7} - 10^{-9} s e a fosforescência, em que o elétron permanece um tempo relativamente grande no nível mais energético 10 - 10^4 s.

A PL aqui descrita, foi relatada quando tratamos um átomo isolado; se tratarmos um material semicondutor ou isolante, veremos três processos básicos da PL, agora, em bandas de energia e não em níveis discretos de energia. São eles:

- a) *Excitação*: Os elétrons que se encontram no meio da banda de valência absorvem a energia da luz incidente que é maior que a energia de *gap* do material, sendo promovidos para o meio da banda de condução (Figura 14(a)). A energia de *gap* para o Cu_2O é de $\sim 2,1$ eV (luz amarela-laranja);
- b) *Relaxação*: Uma vez que os elétrons foram excitados para a banda de condução, eles relaxam para o fundo da mesma. Como na banda de valência criaram-se buracos (falta de elétrons), estes também relaxam, só que para o topo da banda de valência. No processo de relaxação elétron e buraco emitem fônons (Figura 14(b));
- c) *Recombinação*: O elétron tem carga negativa e o buraco tem carga positiva, através da interação coulombiana eles se recombinam e é emitido assim um fóton com energia igual ou aproximada do *gap* do material (Figura 14(c)).

A energia do fóton emitida é igual ou aproximadamente a energia de *gap*, que por sua vez é característica do material estudado, depende da natureza dos elementos químicos que compõe o material e da própria rede cristalina. Assim, se passamos a conhecer a energia

emitida obteremos informação não só a respeito da natureza do material, mas também teremos informação a respeito de muitas de suas propriedades físicas e químicas.

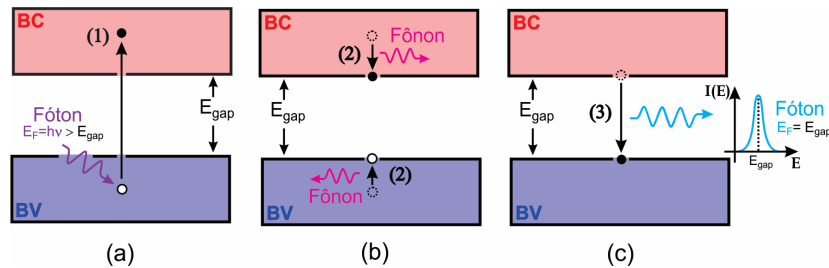


Figura 14 - (a) O elétron que estava na banda de valência absorve a energia do fóton incidente e é promovido para o meio da banda de condução. (b) O elétron relaxa para o fundo da banda de condução e o buraco relaxa para o topo da banda de valência, ambos emitindo fônons. (c) Recombinação do par elétron-buraco emitindo fóton com energia $\sim E_{gap}$.

Fonte: Do autor.

Entretanto, em casos reais, temos sempre, sobreposto às bandas, níveis discretos de energia associados a defeitos estruturais pontuais presentes no material (Figura 15). Os defeitos introduzem no diagrama de energia níveis discretos. Os elétrons agora podem fazer a transição para estes níveis de defeitos, e a PL apresentará então bandas de emissão com energias menores que a energia de *gap* associadas diretamente aos defeitos pontuais. Cada defeito específico em um material tem um conjunto distinto de níveis de energia, assim, se identificamos as energias desses níveis através da PL, obtemos informações a respeito da natureza dos defeitos. E ainda, sabendo que a intensidade da PL está associada ao número de estados podemos então ter informação a respeito da densidade de defeitos presentes na amostra.

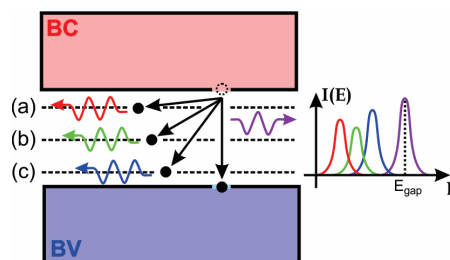


Figura 15 - Níveis de defeitos presente no material sobreposto às bandas de energia; (a) nível de defeito raso próximo à banda de condução; (b) nível de defeito profundo; (c) nível de defeito raso próximo à banda de valência.

Fonte: Do autor.

4.3.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura teve seu início em 1935 com o trabalho de M. Knoll onde se fez uma descrição da operação de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) [90]. Já em 1938 Ardenne construiu o primeiro MEV utilizando bobinas de varredura e adaptando-as em um microscópio eletrônico de transmissão [91]. Porém, foi apenas em 1942, nos laboratórios da RCA, que foi construído o primeiro MEV de fato, ele contava com um detector de elétrons secundários para obter as imagens, mas a resolução que ele conseguia fornecer era de apenas 1 μm , esse problema se tornou uma limitação, já que na época já haviam microscópios óticos que forneciam imagens com resoluções de 0,5 μm [92]. Desde então grandes avanços foram realizados para melhorar cada vez mais a resolução dos MEV, atualmente temos imagens com resoluções na casa de dezenas de nanômetros.

O MEV é uma ferramenta muito útil para a caracterização de matérias por poder captar e medir diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra. Com essas interações é possível obter informações da natureza da amostra analisada, que podem incluir composição química, topografia, potencial eletrostático e outras propriedades da amostra [93]. O funcionamento dos microscópios óticos (MO) se limita pela difração da luz. Em um MO a luz passa através de diversas lentes, diafragmas, etc., que tem como objetivo garantir que a luz seja corrigida e a imagem projetada seja a melhor possível. Considerando que esses microscópios utilizam uma abertura circular para a passagem de luz a figura formada será circular e simétrica ao redor do eixo da abertura, assim a figura formada será círculos concêntricos, com anéis claros e escuros, como podemos ver na Figura 16. Esse padrão de difração é conhecido como figura de difração de Airy.

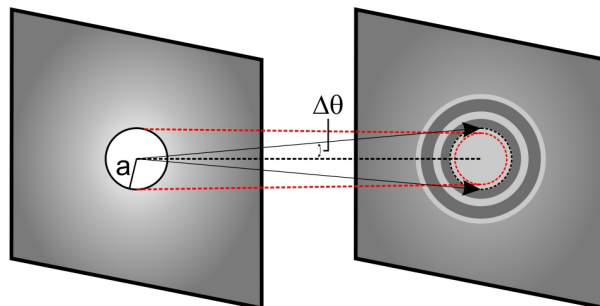


Figura 16 - Representação da difração da luz por uma abertura circular. O disco central no anteparo representa cerca de 85% da intensidade, ele é conhecido como disco de *Airy* e é delimitado pela linha pontilhada preta.

Fonte: Adaptado da referência [94].

Quando aplicamos o princípio de Huygens-Fresnell⁸ à abertura, podemos obter o valor do raio angular do máximo central, que é dado pela fórmula de Airy,

$$\text{sen}\theta \cong \Delta\theta = 0,61 \frac{\lambda}{a}. \quad (18)$$

Onde a é o raio de abertura e λ é o comprimento de onda. Com essa expressão é possível determinar a resolução de um instrumento ótico e, como consequência, a sua limitação. Se analisarmos dois pontos muito próximos os discos de Airy irão se sobrepor e veremos apenas uma mancha luminosa. Para separar as imagens de dois pontos devemos empregar o critério de Rayleigh: para que a separação de dois pontos seja possível, basta que o máximo central de um deles coincida com o primeiro mínimo do outro. Caso essa situação seja satisfeita, a equação 13 irá fornecer a menor distância angular entre os dois pontos. A Figura 17, representa a condição em que dois pontos estão no limite do poder separador.

De fato, a resolução de um MO está ligada diretamente ao comprimento de onda, logo teremos uma limitação nítida quando comparamos ele com um microscópio eletrônico, que explora a natureza ondulatória dos elétrons que podem chegar a ser em média dez mil vezes menor que o comprimento de onda da luz. Quando então abordamos a natureza ondulatória dos elétrons as resoluções obtidas serão expressivamente superiores à de um MO.

⁸ Esse é um princípio que realiza uma modificação do princípio original de Huygens, então Fresnel analiticamente descreve

$$v(P) = \frac{1}{i\lambda} \iint_{\Delta} \cos\theta' v_0(P') \frac{e^{ikr}}{r} d\sigma,$$

onde $v(P)$ é a função de onda resultante no ponto de observação P , θ' é o ângulo entre a normal à frente de onda e o segmento que une o ponto de observação e um ponto da frente de onda, e $v_0(P')$ é a onda incidente na abertura. A integral é realizada sobre toda a parte não obstruída da frente da onda incidente. Por meio da aplicação desta equação, podemos obter expressões explícitas para a distribuição difratada por diversas geometrias de aberturas.

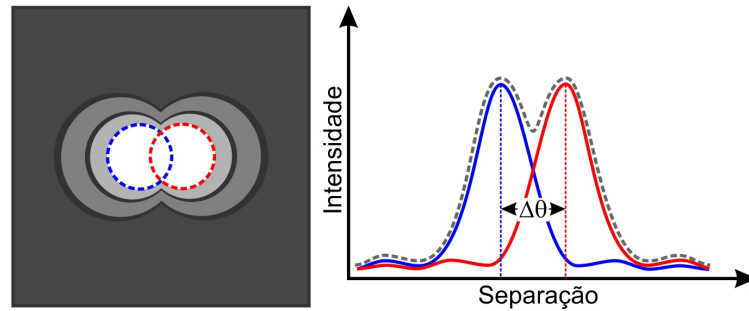


Figura 17 - As linhas contínuas representam as intensidades difratadas por cada objeto, em vermelho a intensidade resultante observada. Caso os objetos estivessem a uma distância menor, não iria se formar a depressão central na curva vermelha, logo, não seria possível diferenciá-los. Isso demonstra o critério de Rayleigh.

Fonte: Adaptada da referência [94].

Em um MEV o feixe de elétrons é gerado no vácuo a partir do aquecimento de um filamento de tungstênio (efeito termoiônico, descoberto por Edison em 1883) mediante uma diferença de potencial entre o anodo e catodo. O feixe é então conduzido pelo canhão (onde os feixes são produzidos com energia e quantidades suficientes para serem detectados) passando por diversas lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado e com um diâmetro pequeno numa determinada região da amostra. O feixe é defletido nas direções x e y , por um par de bobinas eletromagnéticas situadas numa depressão dentro da objetiva. A Figura 18 apresenta um esquema com os principais componentes de um MEV.

Se o elétron penetra no átomo de maneira a alcançar o núcleo, a velocidade do elétron será afetada pelo potencial coulombiano. Essa interação é conhecida como espalhamento Rutherford e o quanto o elétron desvio da trajetória inicial, pode ser calculada com certa precisão. Conforme o elétron se aproxima do núcleo, irá atuar sobre ele a força de Coulomb, que é diretamente proporcional a carga do núcleo, e , portanto, ao número atômico Z . Por fim, a interação entre o elétron e o núcleo, será do tipo elástica. Mas devemos ressaltar que não teremos apenas as interações de elétron-núcleo, teremos também as interações do feixe de elétrons com os elétrons das camadas mais externas do átomo, onde teremos colisões inelásticas e transferências de energia, e como resultado teremos ou não, elétrons sendo liberados. Como resultado final das interações elásticas e inelásticas, o elétron pode se tornar um elétron retroespalhados, quando esses elétrons retroespalhados são produzidos em regiões mais profundas da amostra, eles geram os elétrons secundários. Podemos ter a produção de elétrons secundários fora da amostra, onde irão gerar os elétrons retroespalhados.

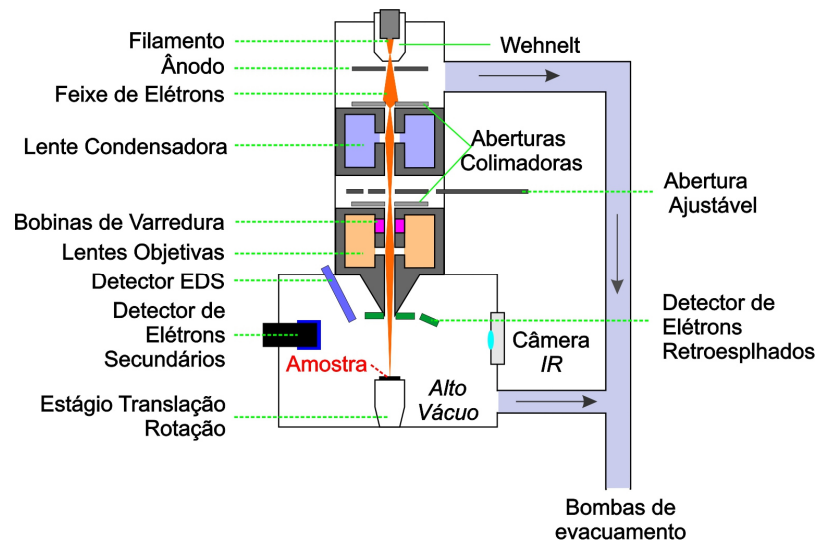


Figura 18 - Principais componentes do MEV.
Fonte: Do autor.

As colisões dos elétrons do feixe com a amostra resultam em emissões de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X, elétrons auger, dentre outras radiações (Figura 19). Estes sinais são analisados por diferentes detectores, formando uma imagem de alta definição [[95]] contendo informações de topografia, de composição, e cristalográficas. Na prática, um MEV pode fornecer magnificações de até 300.000 vezes [[96]], o que o transforma em um importante aparelho a ser utilizado em diversas áreas [[97]]. Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários (SE – *Secondary Electrons*) e os elétrons retroespalhados (BSE – *Backscattered Electrons*). Durante o processo de varredura, os elétrons secundários fornecem imagens nítidas das camadas mais superficiais da amostra, ao passo que, os elétrons retroespalhados fornecem informações de camadas mais internas da amostra e com sinal mais intenso. Outra funcionalidade do MEV é sua capacidade de realizar um mapeamento químico da amostra por meio dos raios X característicos que são emitidos também como consequência da interação entre o feixe de elétrons e a superfície do material. Portanto, podemos obter informações qualitativas e quantitativas da composição química na região de incidência. As medidas dos sinais de raio X emitidos pela amostra, constituem a Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS – *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*).

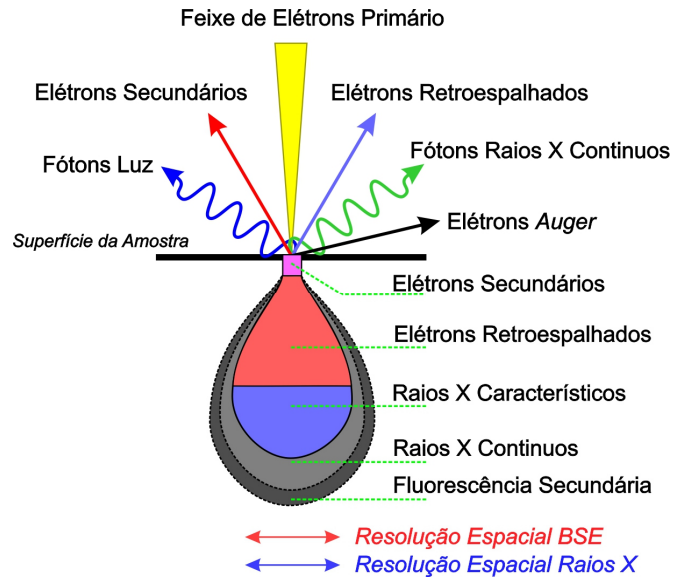


Figura 19 - Sinais provenientes da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra no processo de varredura. Abaixo da superfície da amostra, apresentam-se os volumes de interação de cada radiação.

Fonte: Do autor.

5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção detalhamos os procedimentos experimentais, como as amostras foram preparadas, como foram calculadas as massas e como foram feitas as caracterizações.

5.1 Preparação das amostras

Neste trabalho os precursores utilizados foram pós de Cu_2O (Sigma Aldrich, 97%) e Co_3O_4 (Sigma Aldrich, 99%). Primeiramente massas dos precursores foram pesados em proporções estequiométricas nas concentrações de 0, 1, 3, 5 e 7 at. % de Co com relação ao número de sítios catiônicos do Cu_2O de forma a obtermos idealmente (considerando uma dopagem substitucional) o composto ternário $(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{O}$, ou seja, nas concentrações nominais (x_N) de Co de $x_N = 0,00; 0,01; 0,03; 0,05$ e $0,07$. Na seção seguinte apresentamos os cálculos teóricos para as massas utilizadas. Os pós foram misturados manualmente em um almofariz de ágata e misturadas mecanicamente com álcool isopropílico em um moinho de esferas modelo Retsch - PM100 com jarro de aço inox e esferas de carbeto de tungstênio por 4 horas a 200 RPM. Logo após o término da mistura no moinho de esferas a amostra foi seca por um período de 4 horas a 60°C . Em seguida adicionamos uma gota (~ 120 mg) de solução aquosa de álcool polivinílico (PVA) com o objetivo de otimizar a compactação das pastilhas no processo de prensagem. As amostras foram então prensadas a frio uniaxialmente a 200 MPa em uma prensa da Carver, obtendo assim pastilhas verdes com 13 mm de diâmetro.

5.1.1 Cálculo das Massas

A pergunta que queremos responder aqui é: Para uma concentração x at. % de Co na matriz do Cu_2O , quanto de massa dos precursores se faz necessária?

A massa total da mistura é

$$M_{\text{Cu}_2\text{O}} + M_{\text{Co}_3\text{O}_4} = M_{\text{tot}}. \quad (19)$$

Onde $M_{\text{Cu}_2\text{O}}$ e $M_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ são as massas dos pós que serão pesados na balança de precisão. Entretanto, a massa de uma determinada quantidade dos precursores é dada pelo número de unidades presentes na amostra multiplicado pela massa molar da amostra e dividido pelo constante de Avogadro (N_A), ou seja

$$M_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{N_{\text{Cu}_2\text{O}}}{N_A} m_{\text{Cu}_2\text{O}} e \quad (20)$$

$$M_{\text{Co}_3\text{O}_4} = \frac{N_{\text{Co}_3\text{O}_4}}{N_A} m_{\text{Co}_3\text{O}_4}, \quad (21)$$

aqui $N_{\text{Cu}_2\text{O}}$ e $N_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ são o número de unidades fundamentais de Cu_2O e Co_3O_4 , e $m_{\text{Cu}_2\text{O}}$ e $m_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ são massas molares, respectivamente. O número total de cátions (N) na amostra é dado por

$$N_{\text{Cu}} = 2N_{\text{Cu}_2\text{O}} = N(1-x) \text{ ou}, \quad (22)$$

$$N = \frac{2N_{\text{Cu}_2\text{O}}}{(1-x)}. \quad (23)$$

O número de unidades de Co_3O_4 é

$$N_{\text{Co}} = 3N_{\text{Co}_3\text{O}_4} \text{ e} \quad (24)$$

$$N_{\text{Co}} = Nx. \quad (25)$$

Substituindo (19) em (20), temos

$$N_{\text{Co}_3\text{O}_4} = \frac{1}{3}Nx. \quad (26)$$

Agora substituindo (18) em (21) temos

$$N_{\text{Co}_3\text{O}_4} = \frac{2x}{3} \frac{N_{\text{Cu}_2\text{O}}}{(1-x)}. \quad (27)$$

Substituindo (22) em (16) obtemos

$$M_{\text{Co}_3\text{O}_4} = \frac{N_{\text{Cu}_2\text{O}}}{N_A} \frac{2x}{(1-x)} m_{\text{Co}_3\text{O}_4}. \quad (28)$$

Para calcular a massa total (M_{tot}) vamos substituir (23) e (15) em (14), com isso temos

$$M_{\text{tot}} = \frac{N_{\text{Cu}_2\text{O}}}{N_A} m_{\text{Cu}_2\text{O}} + \frac{N_{\text{Cu}_2\text{O}}}{N_A} \frac{2x}{(1-x)} m_{\text{Co}_3\text{O}_4}. \quad (29)$$

Resolvendo a razão $N_{\text{Cu}_2\text{O}}/N_A$ fica

$$\frac{N_{\text{Cu}_2\text{O}}}{N_A} = M_{\text{tot}} \left(m_{\text{Cu}_2\text{O}} + \frac{2x}{3(1-x)} m_{\text{Co}_3\text{O}_4} \right)^{-1} \quad (30)$$

Assim os valores teóricos das massas dos precursores são dados pelas equações (14) e (23), com a razão $N_{\text{Cu}_2\text{O}} / N_{\text{A}}$ dada por (25). A Tabela 1 apresenta as massas de Cu_2O e Co_3O_4 para a preparação de 1 g de material $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$ para cada uma das concentrações propostas, junto com a porcentagem em massa (wt.%) para do Co_3O_4 .

Tabela 1 - Valores de massas dos precursores Cu_2O e Co_3O_4 , para a preparação de 1 g de amostra do sistema $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$.

x_{N}	$M_{\text{Cu}_2\text{O}}$ (g)	$M_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ (g)	$M_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ (wt.%)
0,00	1	-	-
0,01	0,9888	0,0112	1,12
0,03	0,9665	0,0335	3,35
0,05	0,9442	0,0558	5,58
0,07	0,9221	0,0779	7,79

Fonte: Do autor.

5.2 Caracterizações

Para às caracterizações estruturais, realizamos medidas de difração de raios X em pó no Laboratório de Cristalografia da UNIFAL-MG, coordenado pelo Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku Ultima IV, geometria θ - 2θ , com radiação $\text{Cu-}k\alpha$ ($\lambda = 1,5415 \text{ \AA}$). As medidas foram realizadas a temperatura ambiente na faixa de $2\theta = 25^\circ$ - 115° com passo de $0,02^\circ/\text{ponto}$ e tempo de contagem de 7 s/ponto . O refinamento Rietveld foi realizado utilizando o *software* GSAS (*Generalized Structure Analysis System*) na interface EXPGUI [98]. As medidas de espalhamento RAMAN e luminescência (PL) foram realizadas no laboratório de Propriedades Ópticas e Elétricas – LPOE da UNIFAL-MG. Utilizamos um sistema modular, composto por um microscópio Olympus B-X41 e um monocromador da Horiba iHR550 na geometria de detecção de fótons retroespalhados. Como fonte de excitação, utilizamos um laser em estado sólido ($\lambda = 535 \text{ nm}$) da BW&TEK. As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) em um microscópio Quanta FEG 3D FEI equipado com detector para análises químicas por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, apresentamos os resultados obtidos e nossas considerações.

6.1 Determinação dos parâmetros de sinterização

Os testes para determinação dos parâmetros de sinterização foram conduzidos tomando-se por base o diagrama de fase do sistema Cu-O apresentado na Figura 20 [99]. Os difratogramas das amostras sinterizadas nas condições de teste são apresentados na Figura 21. Inicialmente amostras de Cu_2O foram sinterizadas em atmosfera ambiente em $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h, ponto 1 no diagrama de fase (Figura 20). Nessa condição obtivemos amostras finais de CuO (Figura 21(a)), indicando a ocorrência do processo de oxidação do Cu ($\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$). Na sequência amostras de Cu_2O foram sinterizadas em atmosfera de fluxo contínuo de argônio de $0,5\text{ l/min}$. (Figura 21(b)), $1,0\text{ l/min}$. (Figura 21(c)), $1,5\text{ l/min}$. (Figura 21(d)) e $2,5\text{ l/min}$. (Figura 21(e)). Com o aumento do fluxo de argônio reduzimos a pressão parcial de oxigênio do sistema ($p(\text{O}_2)$) atingindo o ponto 2 do diagrama de fase (Figura 20). Aqui conseguimos obter a fase Cu_2O (Figura 21(e)).

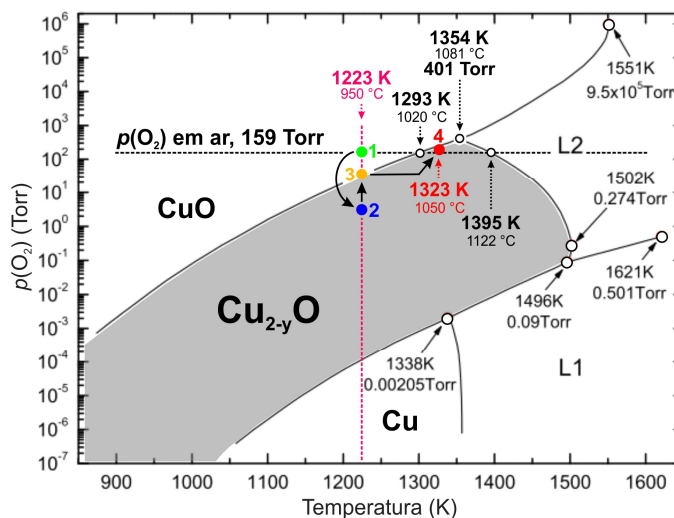


Figura 20 – Diagrama de fase do Cu-O em função da pressão parcial de oxigênio $p(\text{O}_2)$ versus temperatura.

Fonte: Adaptado da Ref. [99].

Na sequência testamos o sistema $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$ ($x_N = 0,07$) em $950\text{ }^\circ\text{C}$ e em fluxo de $2,5\text{ l/min}$. de argônio. Como pode ser visto na Figura 21(f) voltamos a ter a presença da fase CuO , este resultado indica a decomposição do Co_3O_4 em CoO com a liberação de oxigênio gasoso ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{ CoO} + 1/2\text{ O}_2$). Resultados experimentais de nosso grupo em outros sistemas indicam que este processo de decomposição/redução do Co_3O_4 é sempre observado em tratamentos térmicos em atmosfera de argônio. É importante colocar que a formação de CoO é indesejável, já que a temperatura de fusão do CoO é de aproximadamente $1930\text{ }^\circ\text{C}$ a sua

incorporação à matriz de Cu_2O se torna energeticamente improvável. No diagrama de fases esta condição corresponde a um deslocamento para uma condição muito próxima (intermediária) a fronteira das fases Cu_2O e CuO (ponto 3 na Figura 20).

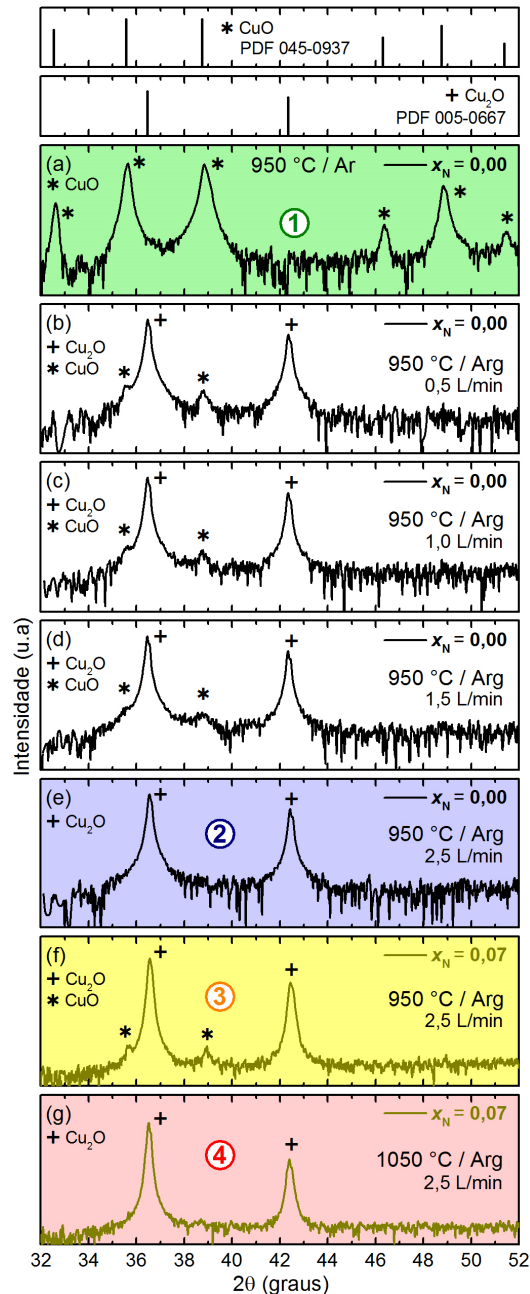


Figura 21 - Difratomogramas para as amostras sinterizadas Cu_2O e $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$ para determinação dos parâmetros de síntese: (a) Cu_2O sinterizada em ar (atmosfera ambiente) a 950 °C; (b) em 950 °C em fluxo de Argônio de 0,5 l/min.; (c) em 950 °C / Argônio 1,0 l/min.; (d) em 950 °C / Argônio 1,5 l/min.; (e) em 950 °C / Argônio 2,5 l/min.; (f) $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$ sinterizada em 950 °C em fluxo de Argônio de 2,5 l/min. e (g) $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$ em 1050 °C / Argônio 2,5 l/min.. Os difratogramas estão apresentados em escala vertical logarítmica. Os números 1, 2, 3 e 4 em (a), (e), (f) e (g), respectivamente indicam a posição no diagrama de fases Cu-O (Figura 20). No topo apresentamos os padrões utilizados para a identificação dos picos de difração.

Fonte: Do autor.

Observamos ainda aqui que, com relação às amostras anteriores de Cu_2O , os picos de difração possuem largura a meia altura menores e mais intensos (maior relação sinal/ruído). Estas observações indicam uma maior cristalinidade da amostra nas condições de sinterização com a adição do Co_3O_4 ao sistema, o que pode ser entendida devido a mudança do processo de sinterização para a condição de sinterização em fase líquida (seção 4.2.2) [83], uma vez que o Co_3O_4 funde a $895\text{ }^\circ\text{C}$. Como veremos mais adiante, a influência da adição do Co_3O_4 também é percebida na variação da densidade volumétrica (ρ) e do tamanho de grãos (d) das amostras preparadas nas diferentes concentrações nominais de Co.

Nesse ponto podemos seguramente afirmar que o diagrama de fases corresponde fielmente às condições experimentais, de forma que, pela análise do diagrama de fase, a solução para obtermos um sistema de fase única de Cu_2O seria aumentarmos a temperatura de sinterização. Entretanto, como colocado anteriormente, esta condição favorece a formação indesejável de CoO . Assim, alteramos o processo de sinterização da seguinte forma: realizamos o aquecimento e a sinterização em temperatura na faixa entre 1020 e $1120\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera ambiente, de forma a evitarmos a decomposição/redução do Co_3O_4 em CoO , ao final do tempo de sinterização, fechamos o sistema, realizamos vácuo e adicionamos o argônio com fluxo de $2,5\text{ l/min}$. A sinterização ocorre, portanto, no ponto 4 do diagrama de fases (Figura 20). Uma vantagem deste processo é também a economia de gás argônio. A Figura 21(g) apresenta o resultado obtido para a sinterização na temperatura de $1050\text{ }^\circ\text{C}$. Como podemos observar, obtemos a fase Cu_2O como esperado. Dentro do limite de detecção da técnica, podemos afirmar que não há a presença de fases secundárias. A partir dos resultados aqui obtidos definimos o processamento das amostras de acordo as etapas descritas na seção 5.1 e com a rampa de aquecimento, sinterização e resfriamento como apresentado na Figura 22.

Importante ressaltar que não podemos considerar a incorporação do Co à estrutura do Cu_2O , uma vez que notamos indícios da decomposição do Co_3O_4 em CoO . O CoO possui estrutura cristalina cúbica (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) com parâmetro de rede $a \cong 4,26\text{ \AA}$ praticamente igual ao do Cu_2O , ou seja, os picos de difração do CoO podem estar sobrepostos ao do Cu_2O na Figura 21(f) e na Figura 21(g). Técnicas mais específicas devem ser utilizadas neste caso em particular.

6.2 Amostras Cu₂O e Cu₂O:Co₃O₄: Caracterização química e estrutural

Na seção anterior definimos os parâmetros para a sinterização de amostras Cu₂O:Co₃O₄ ($x_N = 0,00; 0,01; 0,03; 0,05$ e $0,07$). Aqui iremos apresentar os resultados das caracterizações química e estrutural do conjunto de amostras especificado na seção 5.1. A Figura 23 apresenta imagens representativas da superfície polida das amostras obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector de elétrons retroespalhados de forma a conseguirmos um contraste entre as diferentes fases presentes nas amostras.

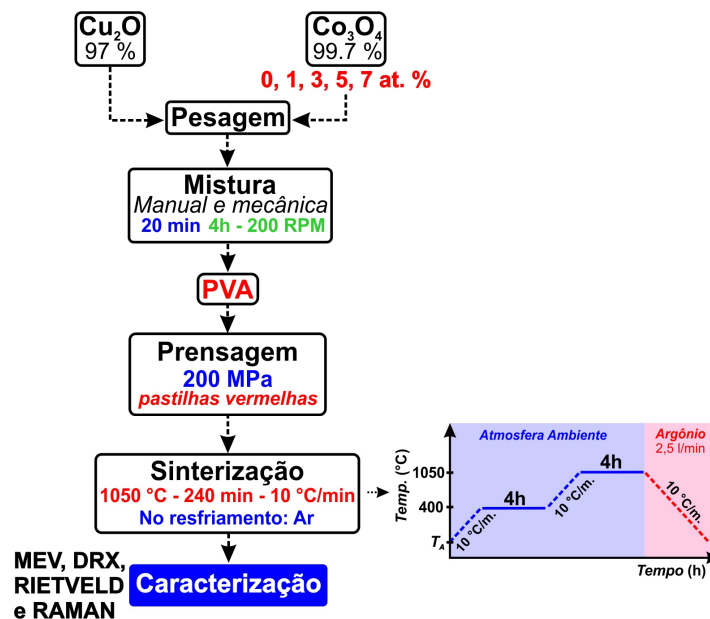


Figura 22 – Rota de preparo juntamente com a rampa de sinterização para as amostras dopadas, onde T_A é a temperatura ambiente.

Fonte: Do autor.

Observamos primeiramente que à medida que x_N aumenta o número de poros diminui (regiões escuras), indicando um aumento da densidade volumétrica (ρ). Os valores obtidos via método hidrostático (Princípio de Arquimedes)⁹ de ρ para cada uma das amostras é apresentado na Tabela 2. Como observado qualitativamente na Figura 23, ρ aumenta substancialmente com a adição de Co₃O₄ ao Cu₂O, atingindo um valor de 80% da densidade

⁹ A densidade ρ das amostras é calculada pela relação:

$$\rho = \frac{m_s}{m_s - m_m} \rho_{H_2O}$$

Onde m_s é a massa da amostra em ar (seca), m_m é a massa medida com a amostra imersa em água deionizada (molhada) e ρ_{H_2O} é a densidade da água ($\rho_{H_2O} = 997.76 \text{ kg/m}^3$).

teórica para $x_N = 0,07$. Este resultado comprova a mudança no processo de sinterização para a condição de fase líquida (seção 4.2.2) com a adição do Co_3O_4 [83], indicando que este é um excelente aditivo ao processo de sinterização do Cu_2O . Na Figura 23(c), (d) e (e) observamos ainda regiões com contraste acentuado (em cinza escuro) que evidenciam a presença de uma fase secundária.

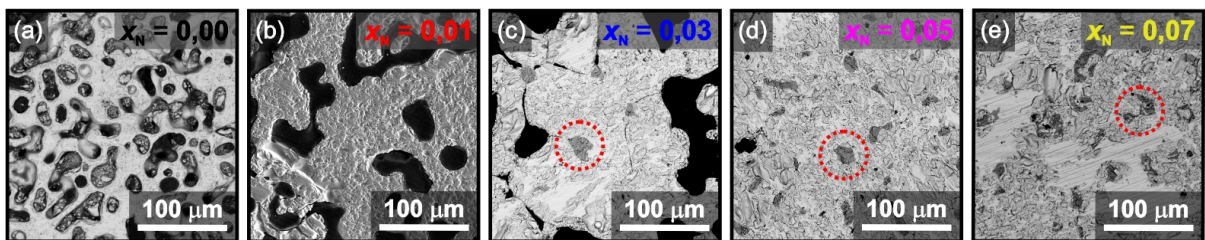


Figura 23 - Imagens representativas das superfícies polidas das amostras obtidas por microscopia eletrônica com detector de elétrons retroespalhados (BSD): (a) $x_N = 0,00$, (b) $x_N = 0,01$, (c) $x_N = 0,03$, (d) $x_N = 0,05$ e (e) $x_N = 0,07$. Os círculos vermelhos pontilhados em (c), (d) e (e) evidenciam regiões de composição química diferenciada.

Fonte: Do autor.

Um parâmetro importante no processamento de cerâmicas a partir da sinterização é o tamanho de grão. A partir de imagens obtidas via microscopia óptica o diâmetro mediano dos grãos em cada amostra foi determinado a partir de uma análise estatística em que os tamanhos dos grãos são medidos manualmente em diferentes imagens com o auxílio do *software* Image Pro 4. Os histogramas obtidos foram então ajustados por uma função log-normal que nos dá o diâmetro mediano de grão (d_G) e o desvio padrão geométrico (σ_g) das distribuições. A Figura 24 apresenta como ilustração uma micrografia da amostra Cu_2O ($x_N = 0,00$) e as distribuições obtidas para o conjunto de amostras. Os dados estatísticos são apresentados também na Tabela 2. Observamos aqui que d_G inicialmente aumenta com a adição de Co_3O_4 ao Cu_2O (amostras $x_N = 0,01$ e $0,03$), porém para concentrações maiores de Co d_G diminui consideravelmente, atingindo valores ainda menores que para a amostra Cu_2O ($x_N = 0,00$).

O crescimento de grãos durante a sinterização é governado por processos de difusão. Como apresentado anteriormente (seção 4.2.2), na sinterização em fase líquida a difusão através do líquido é ordens de grandeza maior que a difusão em estado sólido. Entretanto para que a sinterização em fase líquida leve a um aumento da taxa de crescimento de grão, a matriz sólida (Cu_2O) deve ser solúvel na fase líquida (Co_3O_4) e não vice-versa. O rápido crescimento de grão observado é um indicativo deste comportamento. Como veremos mais adiante, a análise química das fases observadas na Figura 23 revela a presença de Cu nos grãos da fase secundária, comprovando assim a hipótese de solubilidade do Cu nesta fase, e a ausência de Co na matriz de Cu_2O . Porém, a adição de um grande volume de fase líquida pode agir em

detrimento do crescimento de grão. Na fase final de sinterização, após a formação do esqueleto rígido (seção 4.2.2), o crescimento de grão se dá através dos mesmos processos que na sinterização em estado sólido. O que corresponde principalmente a um movimento de borda de grão (seção 4.2.1). Com um grande volume de fase líquida, esta acaba por preencher completamente os poros formando bolsões (Figura 9(f)). Na impossibilidade da eliminação destes bolsões, diferentemente de um poro, os bolsões limitam a mobilidade das bordas de grãos inibindo, assim, o crescimento dos grãos, como vemos para as amostras de $x_N = 0,05$ e $0,07$. Este efeito é conhecido como efeito Zener [100].

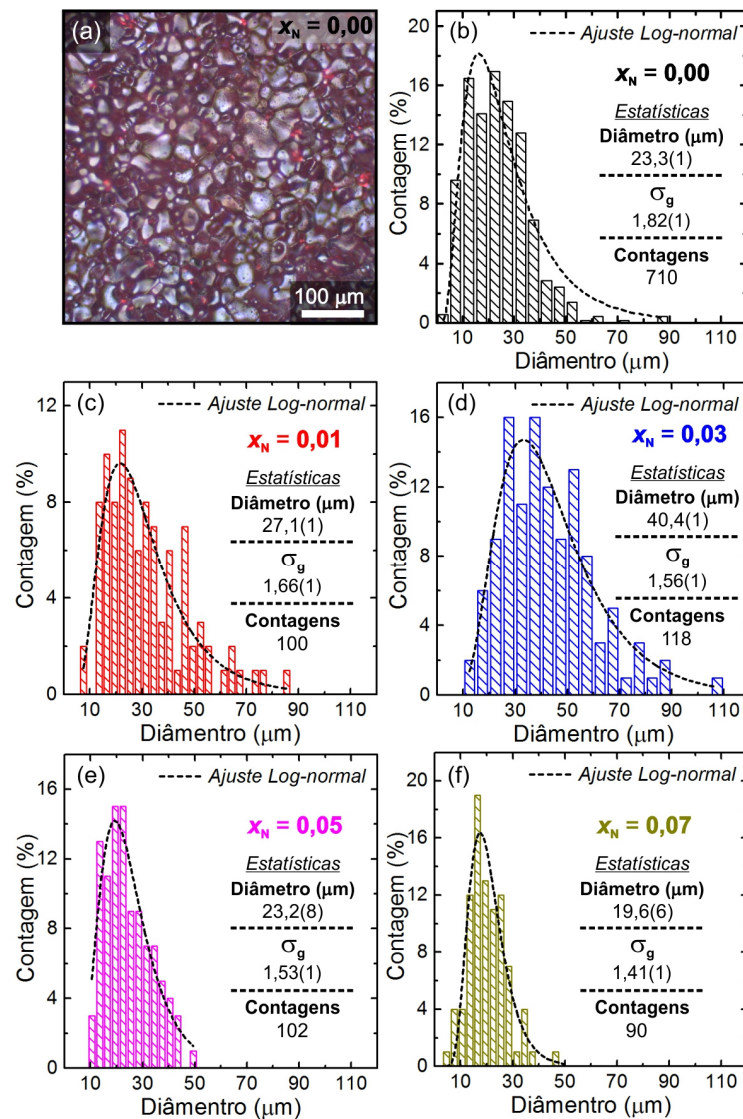


Figura 24 – (a) Micrografia representativa da amostra Cu_2O ($x_N = 0,00$). Histogramas da distribuição dos tamanhos dos grãos obtidos para as amostras (b) $x_N = 0,00$; (c) $x_N = 0,01$; (d) $x_N = 0,03$; (e) $x_N = 0,05$ e (f) $x_N = 0,07$. A distribuição foi ajustada pela função log-normal..

Fonte: Do autor.

A análise da composição química das amostras foi realizada via mapeamento EDS em diferentes áreas sobre as superfícies polidas das amostras. A Figura 25 apresenta espectros de EDS representativo obtido sobre a imagem colocada como inserção em cada figura. Os valores médios para a concentração efetiva (x_E) de Co é também apresentada na Tabela 2. Observamos que x_E encontra-se em boa concordância com os valores nominais (x_N). Observamos claramente nos mapeamentos para as amostras $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$ que os grãos de fase secundária identificadas na Figura 23 correspondem a regiões ricas em Co e que na matriz de Cu_2O , a princípio, não há Co, ou seja, não há dopagem da matriz de Cu_2O . Chamamos a atenção ainda ao mapeamento do oxigênio, observamos que nos grãos ricos em Co há uma concentração relativamente maior de O do que na matriz de Cu_2O . Podemos observar ainda, de modo mais destacado para a amostra $x_N = 0,07$ (Figura 25(e)), que nos grãos de fase secundária há a presença de Cu, indicando que a matriz de Cu_2O dissolve na fase líquida de Co. Condição essa, como apresentado na seção 4.2.2, necessária para a sinterização em fase líquida. Em resumo, estes resultados nos permitem inferir que não há a incorporação do Co à matriz do Cu_2O e que a fase secundária observada se trata de algum óxido de Co a ser identificado.

Tabela 2 - Densidade volumétrica (ρ) e densidade relativa (ρ_R) correspondente ao percentual de ρ com relação à densidade teórica ($6,092 \text{ g/cm}^3$). Os valores foram obtidos pelo método hidrostático (Arquimedes). Parâmetros da distribuição estatística de tamanho de grão: diâmetro mediado (d_G), desvio padrão geométrico (σ_g) e número de contagens (N). x_E corresponde à concentração efetiva de Co.

x_N	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_R \text{ (%)}$	$d_G \text{ (}\mu\text{m)}$	σ_g	N	x_E
0,00	3,313(3)	54,37	23,3(1)	1,82(1)	710	-
0,01	3,601(1)	59,09	27,1(1)	1,66(1)	100	0,009(1)
0,03	4,638(1)	76,13	40,4(1)	1,56(1)	118	0,028(5)
0,05	4,777(2)	78,44	23,2(8)	1,53(1)	102	0,055(3)
0,07	4,888(1)	80,28	19,6(1)	1,41(1)	90	0,070(1)

Fonte: Do autor.

Chamamos atenção ainda para a característica distinta da distribuição espacial da fase secundária entre as amostras de baixa concentração e alta concentração de Co. Para a amostra $x_N = 0,03$ (Figura 25(f)) a fase líquida com Co se distribui entre os grãos da matriz de Cu_2O e em alguns poros pequenos devido às forças capilares, é possível ainda observar os poros relativamente grandes (áreas pretas na Figura 25(f)). Já para a amostra $x_N = 0,07$ (Figura 25(g)), em função da maior proporção de Co_3O_4 , a fase secundária de Co acaba por preencher todos os poros formando os bolsões, como apresentado na Figura 9(f). Os tamanhos menores dos bolsões em comparação com os poros vistos nas imagens obtidas para as menores

concentrações de Co indicam uma compressão dos mesmos em função do aumento de densidade do material.

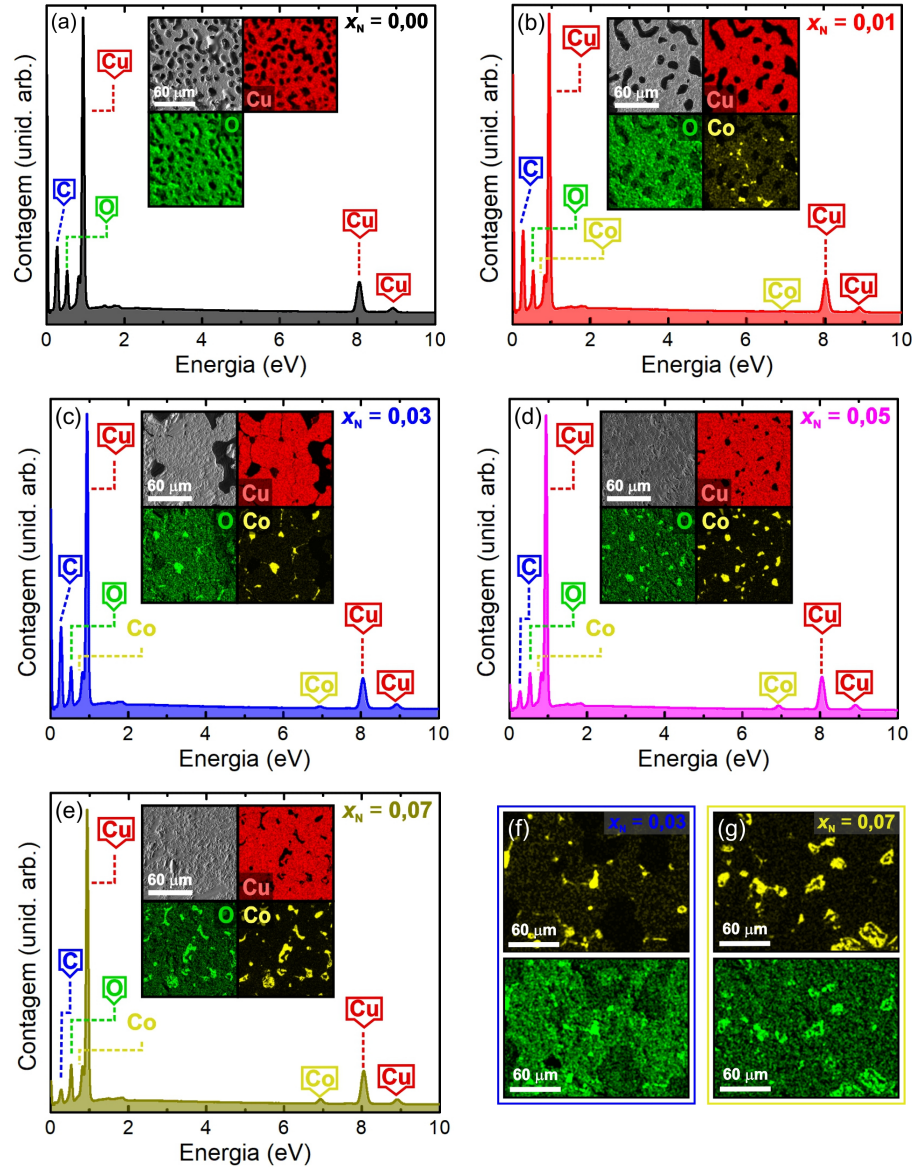


Figura 25 - Espectros representativos de EDS obtidos do mapeamento das áreas apresentadas nas inserções (à esquerda em cima) para as amostras (a) $x_N = 0,00$; (b) 0,01; (c) 0,03; (d) 0,05 e (e) 0,07. Nas inserções apresentamos também os mapas relativos aos elementos Cu, Co e O. Em (f) e (g) destacamos os mapeamentos do Co e do O para as amostras $x_N = 0,03$ e 0,07, respectivamente.

Fonte: Do autor.

Com o objetivo de identificarmos a natureza da fase secundária com Co, realizamos análises químicas via EDS especificamente sobre as áreas da matriz fase de Cu_2O (região sem a fase de Co) (Figura 26) e na fase rica em Co (Figura 27). Estas áreas foram identificadas via imageamento utilizando um detector de elétrons retroespalhados e, na sequência, demarcamos a região de interesse para análise via EDS. A título de ilustração a Figura 27

apresenta uma área analisada com a fase rica em Co da amostra $x_N = 0,05$. Este procedimento foi conduzido em todas as amostras e em diferentes regiões de cada amostra em particular. Os resultados foram semelhantes para todas as amostras, tanto na matriz de Cu_2O quanto para a fase com Co. Os valores médios obtidos nestas análises são apresentados na Tabela 3.

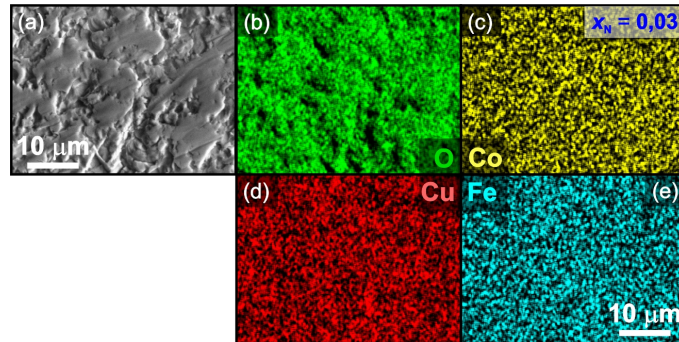


Figura 26 - (a) Micrografia representativa obtida com detector de elétrons retroespalhados para a amostra $x_N = 0,03$. Identificação e mapeamento dos elementos presentes na região em (a): (b) oxigênio, (c) cobalto (d) cobre e (f) ferro.

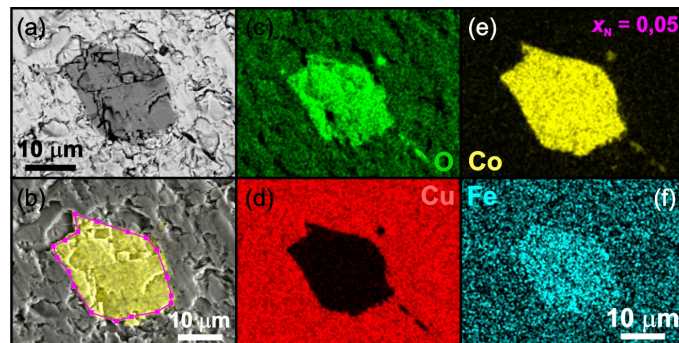


Figura 27 - (a) Micrografia representativa obtida com detector de elétrons retroespalhados para a amostra $x_N = 0,05$. (b) Área selecionada para realização de mapeamento seletivo para os elementos: (c) oxigênio, (d) cobre, (e) cobalto e (f) ferro.

Fonte: Do autor.

Primeiramente chamamos a atenção na Tabela 3 para a identificação de uma pequena proporção de Co na matriz de Cu_2O , apenas 0,26 at.%, valor este dentro da margem de erro da medidas semiquantitativa oferecida pelo EDS. Entretanto este resultado é um indicativo de que possivelmente uma fração correspondente de Co tenha sido incorporado à matriz. Ainda com os dados apresentados na Tabela 3 para a matriz, observamos que a estequiometria corresponde, dentro da faixa de erro, a do Cu_2O como esperaríamos. Com relação aos resultados para a fase de Co (Tabela 3), destacamos inicialmente a detecção de uma fração de Fe, muito provavelmente devida a uma contaminação durante a mistura dos pós precursores,

que é feita em um moinho planetário com jarro de aço inox (seção 5.1). Como já apontado anteriormente (Figura 25), detectamos na fase de Co a presença de proporção considerável de Cu, indicando em definitivo que a matriz de Cu_2O dissolve na fase líquida durante a sinterização. O que novamente nos permite afirmar que o Co_3O_4 é um bom aditivo para a sinterização do Cu_2O . Considerando a proporção de 1:1 entre o Co e o O, somos levados a inferir que a fase em questão pode tratar-se do CoO , como já havíamos colocado ao final da seção anterior.

Tabela 3 - Valores percentuais (at.%) médios obtidos via mapeamento EDS da composição química da matriz de Cu_2O e da fase de Co.

<i>Região</i>	<i>Cobre</i>	<i>Oxigênio</i>	<i>Cobalto</i>	<i>Ferro</i>
<i>Matriz</i>	73(1)	27(1)	0,26(3)	-
<i>Fase Co</i>	7,9(7)	45(2)	45(3)	1,7(2)

Fonte: Do autor.

Para ajudar na identificação da fase secundária de Co realizamos também medidas de espalhamento Raman com objetiva de 100 \times , o que permite uma alta resolução espacial. A Figura 28(a) apresenta uma micrografia óptica representativa de uma região da amostra $x_N = 0,07$ onde observamos a matriz, as fases ricas em Co (áreas mais brilhantes) e alguns poros (áreas escuras). Na Figura 28(b) temos uma imagem ampliada da região em destaque em (a) indicando as áreas em que obtivemos os espectros apresentados na Figura 28(c), matriz de Cu_2O , e (d), fase de Co. No espectro apresentado na Figura 28(c) identificamos modos vibracionais em 95, 105, 147, 217, 306, 415, 512, 622, e 649 cm^{-1} , correspondentes aos modos vibracionais do Cu_2O (seção 2.1), F_{2u} , E_g , $F_{1u(1)}$, $2E_g$, $2F_{1u(1)}$, $4E_g$, F_{2g} , $F_{1u(2)}$ [TO] e $F_{1u(2)}$ [LO], respectivamente [101, 102]. Não observamos nenhum modo vibracional associado ao CuO , os modos vibracionais principais do CuO se encontram em 319, 382 e 639 cm^{-1} [103]. Já a Figura 28(d) apresenta o espectro obtido para a fase com Co, junto apresentamos espectros de referência obtidos para o CoO e o Co_3O_4 (Figura 28(e)). Observamos aqui claramente que os espectros da fase rica em Co e dos óxidos CoO e Co_3O_4 são muito distintos, de forma que não podemos associar a fase de Co a nenhum destes óxidos de cobalto. Por sua vez, não foi possível também associar o espectro a nenhum composto dos elementos Co-Cu-Fe-O. Entretanto, uma característica interessante do espectro obtido para a fase de Co é também a ausência de modos vibracionais em frequências mais elevadas, indicando uma rede relaxada, com ligações relativamente fracas entre seus constituintes, o que nos leva a inferir a natureza vítrea desta

fase. Os resultados de DRX apresentados a seguir também indicam essa característica, uma vez descartado a possibilidade da fase de Co corresponder ao CoO.

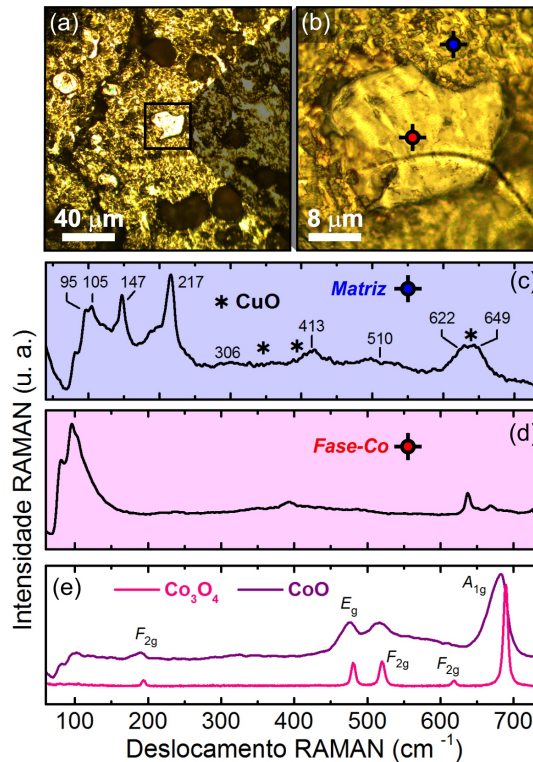


Figura 28 - (a) Micrografia óptica da superfície da amostra $x_N = 0,07$. (b) Ampliação da região demarcada em (a) com a indicação onde foram obtidos os espectros Raman apresentados em (c), na matriz de Cu_2O , e em (d), na fase de Co.

Fonte: do Autor.

Com o objetivo de realizar uma avaliação geral as amostras foram maceradas e analisadas via espectroscopia de espalhamento Raman (Figura 29) e DRX (Figura 30(a)) e refinadas estruturalmente via método Rietveld (Figura 30(b)).

A Figura 29 apresenta os espectros Raman para o conjunto de amostras estudadas de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$. Os espectros foram obtidos com objetiva de 10 \times , analisando assim uma área relativamente grande. Cada espectro corresponde a uma média entre espectros obtidos em diferentes áreas, de forma a obtermos dados estatisticamente representativos de cada amostra. Observamos aqui qualitativamente que os espectros são muito similares. Considerando as amostras preparadas com Co_3O_4 em comparação com a amostra de Cu_2O ($x_N = 0,00$) não identificamos nenhuma influência do aditivo sobre a matriz. Destacamos ainda, mais uma vez, que não identificamos nenhum modo vibracional relacionado às fases CuO e CoO , indicando que a fase presente de Co realmente não corresponde ao CoO .

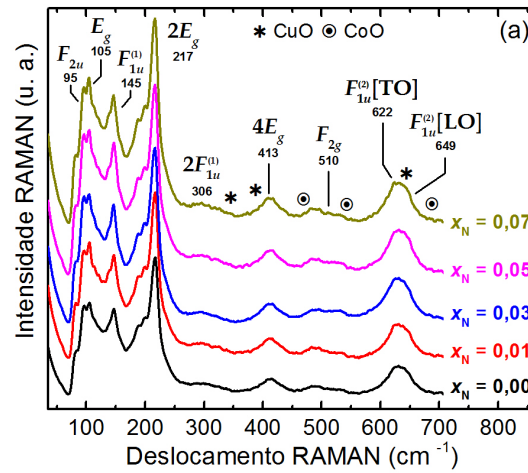


Figura 29 - Espectros Raman característicos obtidos para amostras de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$. Indicamos ainda a posição dos modos vibracionais associados ao CuO

Fonte: Do autor.

Na Figura 31(a) apresentamos os difratogramas obtidos para os pós das amostras de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$. Aqui, em concordância com os dados Raman, não observamos a presença de nenhum pico de difração relacionado a nenhuma fase espúria, mesmo para a amostra mais rica em Co ($x_N = 0,07$), indicando que a fase em questão de fato tem característica vítrea (não possui ordenamento cristalográfico de longo alcance). Analisamos os difratogramas através do método de Williamson-Hall [104, 105] para picos de difração em ângulos onde conseguimos separar com maior fidelidade as contribuições das radiações $K\text{-}\alpha_1$ e $K\text{-}\alpha_2$ do cobre. Os picos de difração (220), (311), (331) e (420) foram ajustados com funções lorentzianas a partir das quais obtemos a largura a meia altura (β) e o ângulo de difração (θ). De acordo com o modelo de Williamson-Hall o alargamento dos picos e difração ocorrem devido a uma distribuição não homogênea de tamanho de cristalito (d_c) e devido a presença de *microstrain* (ϵ) presente nos grãos devido defeitos pontuais, contornos de grãos, junções triplas, falhas de empilhamento, etc. [106, 107]. O alargamento (β) é dado por

$$\beta = \beta_d + \beta_{strain} = \frac{0,9\lambda}{d_c} \frac{1}{\cos\theta} + 4\epsilon \tan\theta, \quad (31)$$

onde λ é o comprimento de onda do raio X. O primeiro termo da equação (31) corresponde a equação de Scherrer [108], enquanto que o segundo termo relaciona o *microstrain* e o alargamento do pico de difração. Rearranjando os termos da equação (31) obtemos

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{0,9}{d_c} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin \theta. \quad (32)$$

Na equação (32) conseguimos colocar o parâmetro $\beta \cos \theta / \lambda$ explicitamente como função linear de $\sin \theta$. A Figura 31 apresenta os gráficos de $\beta \cos \theta / \lambda \times \sin \theta$ obtidos para nosso conjunto de amostras. Com um ajuste linear determinamos d_c e ε a partir da equação (32), os resultados obtidos para estes parâmetros estão apresentados na Tabela 4. Observamos que d_c diminui com a adição e o aumento da concentração de Co_3O_4 , da mesma maneira ε diminui, passando de um valor positivo (*strain* distensivo) para um valor negativo (*strain* compressivo).

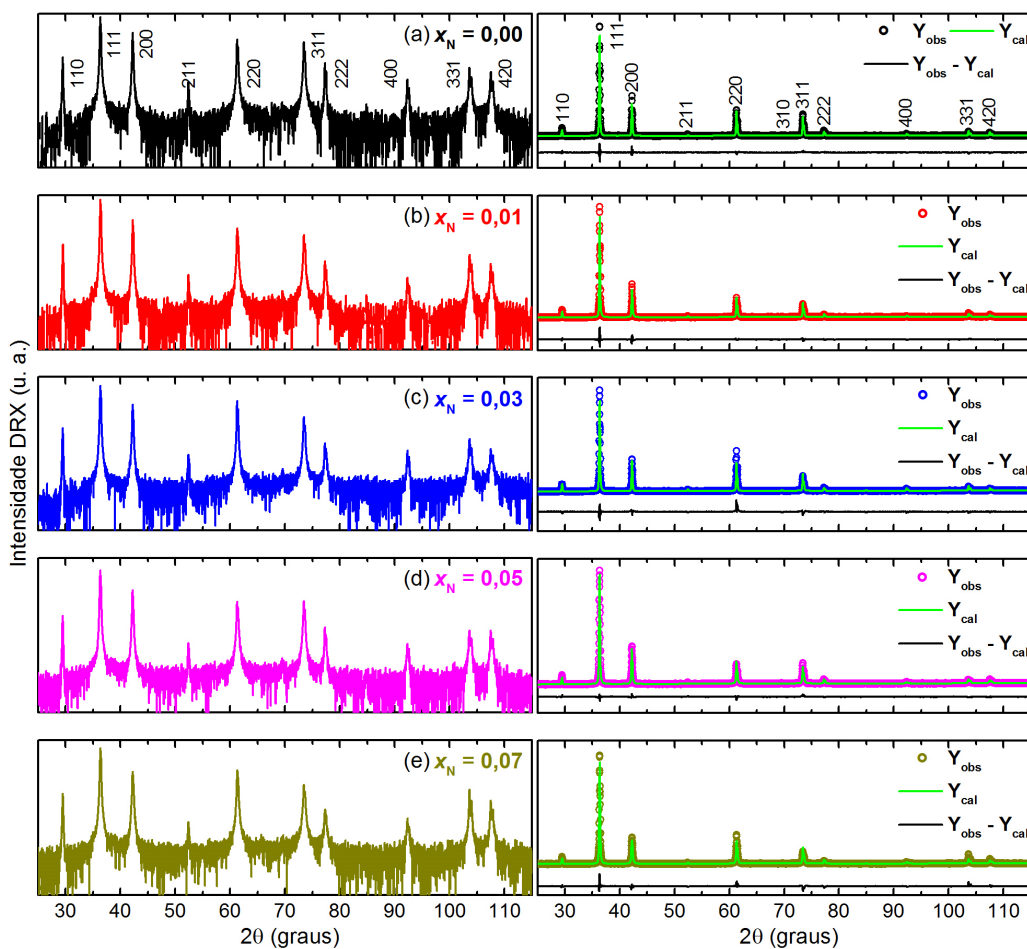


Figura 30 – Difratogramas das amostras: (a) $x_N = 0,00$; (b) 0,01; (c) 0,03; (d) 0,05 e (e) 0,07. No painel à esquerda apresentamos o difratograma em escala logarítmica para evidenciar a ausência de fases secundárias. Os picos de difração estão identificados de acordo com a ficha cristalográfica PDF: 005-0667 [107]. No painel à direita apresentamos o mesmo difratograma com o cálculo teórico do refinamento estrutural Rietveld. Os símbolos correspondem aos dados experimentais, a linha verde é o valor teórico calculado e a linha em preto, a diferença entre a curva experimental e teórica.

Fonte: Do autor.

Interpretamos a diminuição do tamanho de cristalito pelo aumento da quantidade fase líquida (Co_3O_4), o que favorece a dissolução da matriz de Cu_2O durante o processo de

sinterização, levando assim a um menor tamanho de cristalito. Por sua vez, a variação do ε de um valor positivo para negativo é entendida pelo aumento da densidade das amostras com o aumento dos tamanhos de grãos e o consequente preenchimento dos poros (espaços vazios) pelos grãos e pela fase líquida (bolsões), o que leva a um aumento das forças de contato entre os grãos das amostras de forma compressiva. Entretanto, considerando a detecção via EDS de uma pequena concentração de Co na matriz de Cu_2O (Tabela 3), devemos considerar a possibilidade de que o comportamento do ε esteja relacionada à incorporação do Co à estrutura do Cu_2O . O raio cristalino do Cu^{1+} com coordenação 2 ($N = 2$) na estrutura do Cu_2O é de $r_{\text{Cu}} = 0,60 \text{ \AA}$ [109]. No caso da incorporação do Co^{2+} à estrutura do Cu_2O , dopagem substitucional, o raio cristalino do Co seria de $r_{\text{Co}} = 0,57 \text{ \AA}$ [109]. Portanto, a incorporação do Co à matriz de Cu_2O promoveria uma diminuição do parâmetro de rede com a adição de Co o que corresponde a um *microstrain* negativo como observado.

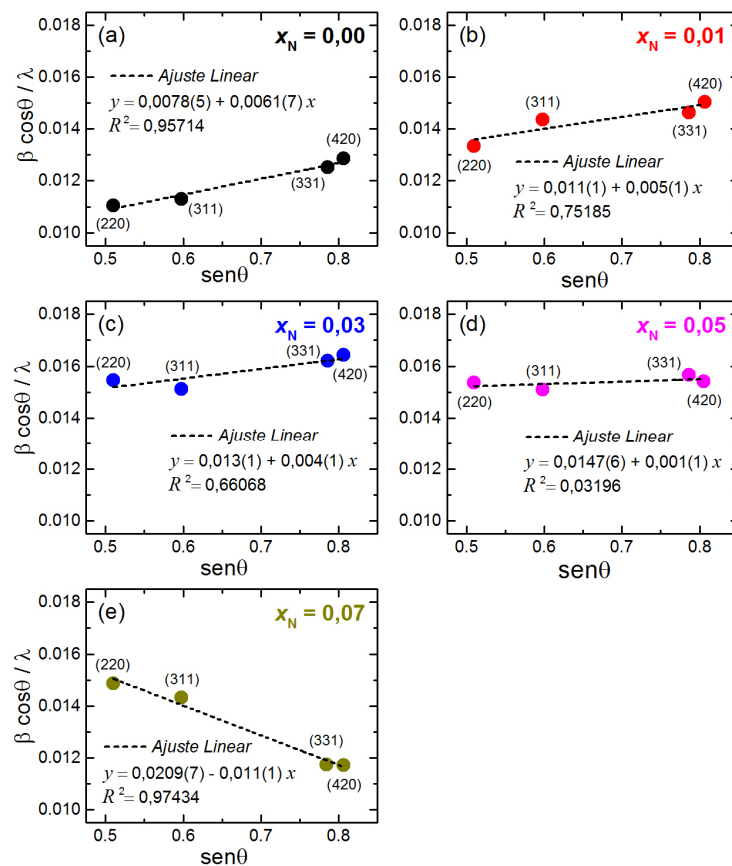


Figura 31 – Gráficos das análises de Williamson-Hall para as amostras: (a) $x_N = 0,00$; (b) 0,01; (c) 0,03; (d) 0,05 e (e) 0,07. β é a largura a meia altura, θ é a ângulo de difração. Estes parâmetros foram obtidos a partir dos ajustes dos picos de difração com funções lorentzianas. λ é o comprimento de onda da linha $K\text{-}\alpha_1$ do cobre ($\lambda = 0,154059 \text{ nm}$). Nas inserções é apresentado os parâmetros do ajuste linear obtido para cada amostra.

Fonte: Do autor.

Por fim, realizamos também o refinamento estrutural dos dados de DRX via método Rietveld. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 30(b) e os dados estruturais se encontram na Tabela 4. Primeiramente chamamos a atenção para os valores obtidos para os parâmetros χ^2 e R_{wp} , indicando a boa qualidade do refinamento. Com relação ao parâmetro de rede a obtido pelo refinamento observamos, em concordância para os valores obtidos para e via análises de Williamson-Hall, uma diminuição pequena com o aumento da concentração nominal de Co (x_N). E, como colocado anteriormente, este comportamento pode estar associado. Assim, os valores obtidos para o parâmetro a indicam, em concordância com as análises anteriores, que não há incorporação do Co à matriz de Cu_2O .

Tabela 4 - Tamanho de cristalito (d_C) e *microstrain* (ϵ) obtidos pelo método de Williamson-Hall. Parâmetros de refinamento Rietveld: a é o parâmetro de rede, χ^2 e R_{wp} são os parâmetros de qualidade de refinamento.

x_N	d_C (nm)	ϵ ($\times 10^{-4}$)	a (Å)	χ^2	R_{wp} (%)
0,00	115(7)	2,3(3)	4,2726(1)	5,18	3,47
0,01	80(7)	1,8(6)	4,2722(2)	5,22	3,63
0,03	68(5)	1,4(5)	4,2718(4)	6,99	4,32
0,05	61(3)	0,4(4)	4,2715(2)	4,19	3,39
0,07	43(2)	-4,4(4)	4,2714(3)	7,66	4,56

Fonte: Do autor.

Para esclarecermos a questão relacionada a incorporação, ou não, de pequena fração de Co à matriz de Cu_2O realizamos medidas de fotoluminescência (PL) a temperatura ambiente sobre a região da matriz de Cu_2O livre de fases de Co. As propriedades luminescentes do Cu_2O são muito dependentes de características das amostras, tais como o tamanho e morfologia de partículas, a presença de *stress*, a realização ou não de tratamentos térmicos (*annealing*), a presença de impurezas (dopantes) e etc. [110]. Como para as medidas de espalhamento Raman com resolução espacial descrito anteriormente, utilizamos aqui o mesmo sistema óptico com objetiva de 100 \times e excitação em 532 nm (2,33 eV). A luminescência aqui observada corresponde a transições excitônicas assistidas por fônons. A Figura 32(a) apresenta o espectro obtido para a amostra $x_N = 0,00$ onde foi realizado um ajuste com gaussianas correspondendo tentativamente às réplicas dos fônons $2F_{1u}(1)$ (38 meV), $F_{1u}(1)$ (20 meV) e $2E_g$ (14 meV) a partir da emissão do éxciton (X_0) em 2,050 eV [111]. A Figura 32(b) apresenta os espectros obtidos para as amostras $x_N = 0,00$ (sem Co) e $x_N = 0,07$ (7 at. % de Co). Observamos que não há distinção significativa entre os espectros. A PL testa a estrutura eletrônica do semiconductor próximo/entre às bordas das bandas de condução e valência (seção 4.3.3). Esperaríamos, com

a inserção de Co a estrutura do Cu_2O (dopagem substitucional do Cu pelo Co), mudanças perceptíveis entre os espectros [112]. Como não percebemos nenhuma distinção, concluímos que não houve realmente a incorporação do Co à estrutura do Cu_2O . Entretanto, a Figura 32(c) apresenta os espectros normalizados pela emissão excitônica em 2 eV (Figura 32(b)) na região de emissão de defeitos pontuais: V_{Cu} (~1,38 eV), V_{O^+} (~1,5 eV) e $V_{\text{O}^{2+}}$ (~1,65 eV) [113, 114]. Observamos aqui que a concentração de defeitos pontuais é significativamente muito maior para a amostra $x_{\text{N}} = 0,07$ em comparação com a amostra $x_{\text{N}} = 0,00$ (sem Co). Este resultado indica que a concentração de portadores livres (elétrons e buracos) na amostra $x_{\text{N}} = 0,07$ é potencialmente maior que para a amostra $x_{\text{N}} = 0,00$, de forma que a condutividade (σ) para a amostra $x_{\text{N}} = 0,07$ deve ser consideravelmente maior que para a amostra $x_{\text{N}} = 0,00$. Porém, lembrando que a mobilidade (μ) em função do espalhamento de portadores em defeitos é função direta da temperatura ($\mu_{\text{def}} \propto T^{3/2}$) [115], em temperaturas baixas a μ para a amostra $x_{\text{N}} = 0,07$ deve ser relativamente baixa. Entendemos que a maior concentração de defeitos para amostra $x_{\text{N}} = 0,07$ se deve a sinterização em fase líquida promovida com a adição do Co_3O_4 ao sistema. Como apontado anteriormente, na sinterização em fase líquida a matriz de Cu_2O dissolve na fase líquida rica em Co. Assim, a imersão dos grãos de Cu_2O imersos na fase líquida favorece a formação de defeitos do tipo vacâncias (V_{Cu} e V_{O}) pela dissociação dos elementos (Cu e O) e sua dispersão pelo líquido.

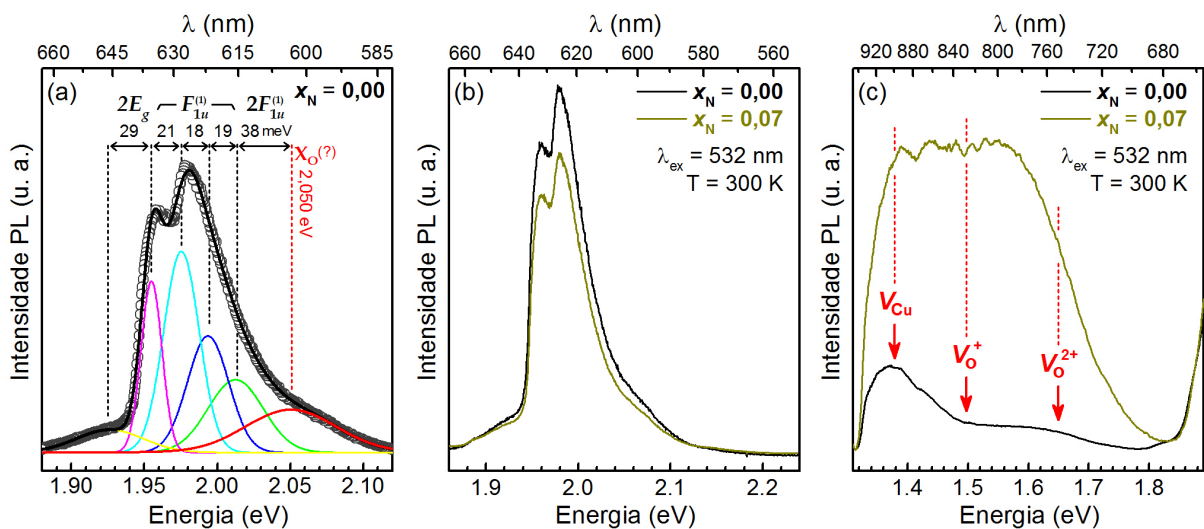


Figura 32 – (a) Espectros de fotoluminescência (PL) para a região da matriz de Cu_2O para as amostras $x_{\text{N}} = 0,00$ e $0,07$. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente (300 K) com excitação de 2,33 eV (532 nm). (b) Espectro de PL para a amostra $x_{\text{N}} = 0,00$ com o ajuste gaussiano evidenciando as réplicas de fônons. (c) Espectros obtidos na região de baixas energias (menores que 1,9 eV) associados à emissão dos defeitos pontuais: V_{Cu} e V_{O} . Em (c) os espectros estão normalizados pela emissão excitônica em ~2 eV.

Fonte: do Autor.

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta dissertação estudamos e definimos os parâmetros de sinterização de amostras dos sistemas Cu_2O e $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Co}_3\text{O}_4$. Com a adição de Co_3O_4 a sinterização é classificada como sinterização em fase líquida. Em proporções adequadas o Co_3O_4 atua como um ótimo aditivo de sinterização elevando a densidade das amostras e o tamanho de grão. Na proporção nominal de $x_N = 0,03$ atingimos densidade relativa de $\sim 76\%$ e tamanho de grão de $\sim 40\ \mu\text{m}$. Com o aumento da concentração de Co_3O_4 , aumento do volume da fase líquida durante a sinterização, apesar de conseguirmos um pequeno aumento da densidade relativa para $\sim 80\%$, o tamanho de grão cai consideravelmente para $\sim 19\ \mu\text{m}$ devido ao efeito Zener de restrição de mobilidade de barreira. Este efeito é corroborado pelas análises de DRX, nas quais observamos um aumento de um *microstrain* compressivo e uma correspondente diminuição do parâmetro de rede com o aumento da concentração de Co_3O_4 . Observamos ainda que após o resfriamento das amostras a fase líquida de Co não se cristaliza, permanecendo, provavelmente, em uma condição vítrea (ordenamento cristalino de curto alcance). Os resultados de PL nos permitem concluir também que não há incorporação do Co à matriz de Cu_2O e que a sinterização em fase líquida, devido à adição de Co_3O_4 ao sistema, induz a formação de uma concentração maior de defeitos pontuais do tipo vacâncias.

Os resultados estruturais aqui apontados com a determinação dos parâmetros de sinterização do Cu_2O em fase líquida com a adição do Co_3O_4 como aditivo, nos permitem inferir que as propriedades elétricas do material, em especial sua condutividade, podem ser consideravelmente otimizadas através do aumento da mobilidade de portadores devido ao aumento da densidade volumétrica de massa, o aumento do tamanho de grão e uma correspondente diminuição das barreiras associadas às interfaces entre os grãos, bem como com o aumento da densidade de portadores devido ao aumento da densidade de defeitos pontuais. Ressaltando que a otimização das propriedades de transporte elétrico para o Cu_2O são fundamentais para obtermos dispositivos fotovoltaicos com maior rendimento de conversão energética. Assim, como perspectiva destacamos a necessidade de aprofundar as análises relativas à estrutura eletrônica dos materiais preparados através da realização de medidas de fotoluminescência a baixas temperaturas e medidas de transporte elétrico (definição da natureza e da densidade de portadores, mobilidade elétrica, etc.).

Uma outra característica muito interessante encontrada é a natureza vítrea não usual da fase rica em Co. Na sinterização em fase líquida em geral apenas os filmes finos que se formam

entre os grãos da matriz permanecem nessa condição, enquanto os bolsões acabam por cristalizarem. Pretendemos realizar análises de microscopia eletrônica de transmissão e de difração de elétrons sobre a fase rica em Co derivada do Co_3O_4 com o objetivo de definir de maneira mais acurada seu estado cristalográfico que nos permita inferir os processos físicos que a levaram a essa condição.

No sentido acadêmico a realização desta dissertação permitiu um aprendizado significativo do entendimento da natureza das propriedades estruturais e ópticas destes materiais, o domínio do processo de fabricação e suas potenciais aplicações. Para finalizar, é importante ainda salientar que o trabalho e desenvolvimento das análises relacionadas ao objeto de estudo desta dissertação tem seu mérito fundamentado não só nos importantes resultados obtidos, mas principalmente no aprendizado das técnicas de preparação e caracterização utilizadas, bem como no aprendizado do processo de realização de um trabalho científico: a delimitação do escopo de trabalho, a escolha adequada das referências, a necessidade de uma fundamentação teórica de partida, a elaboração de uma estratégia e um cronograma de trabalho.

REFERÊNCIAS

1. LEE, J. H.; KO, K. H.; PARK, B. O. Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method. **Journal of Crystal Growth**, Daegu, v. 247, n. 1-2, p. 119-125, Jan 2003.
2. DENG, G. C. et al. Two-dimensional zinc oxide nanostructure. **Solid State Communications**, Shanghai, v. 134, n. 4, p. 283-286, Abr 2005.
3. OHTAKI, M. Recent aspects of oxide thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, Kyushu, v. 119, n. 1395, p. 770-775, Nov 2011.
4. KUMAR, B.; KIM, S. W. Energy harvesting based on semiconducting piezoelectric ZnO nanostructures. **Nano Energy**, Suwon, v. 1, n. 3, p. 342-355, Mai 2012.
5. KUMAR, S. G.; RAO, K. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO). **Applied Surface Science**, Karnataka, v. 391, p. 124-148, Jan 2017.
6. ULLAH, R.; DUTTA, J. Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, Klongluang Pathumthani, v. 156, n. 1-3, p. 194-200, Ago 2008.
7. LING, D. S.; HYEON, T. Chemical Design of Biocompatible Iron Oxide Nanoparticles for Medical Applications. **Small**, Weinheim, v. 9, n. 9-10, p. 1450-1466, Mai 2013.
8. RANA, S. B.; SINGH, R. P. P. Investigation of structural, optical, magnetic properties and antibacterial activity of Ni-doped zinc oxide nanoparticles. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, New York, v. 27, n. 9, p. 9346-9355, Set 2016.
9. XIONG, H. M. ZnO Nanoparticles Applied to Bioimaging and Drug Delivery. **Advanced Materials**, Shanghai, v. 25, n. 37, p. 5329-5335, Out 2013.
10. KIM, Y. T. et al. Fabrication of hierarchical ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, Incheon, v. 78, p. 417-421, Set 2012.
11. PHAN, D. T.; CHUNG, G. S. Surface acoustic wave hydrogen sensors based on ZnO nanoparticles incorporated with a Pt catalyst. **Sensors and Actuators B-Chemical**, Ulsan, v. 161, n. 1, p. 341-348, Jan 2012.
12. TULLER, H. L.; BISHOP, S. R. Point Defects in Oxides: Tailoring Materials Through Defect Engineering. **Annual Review of Materials Research**, Vol 41, Ulsan, v. 41, p. 369-398, Abr 2011.
13. BAI, S. et al. Defect engineering in photocatalytic materials. **Nano Energy**, Anhui, v. 53, p. 296-336, Nov 2018.
14. ZHU, Y. M. et al. Anionic defect engineering of transition metal oxides for oxygen reduction and evolution reactions. **Journal of Materials Chemistry A**, Atlanta, v. 7, n. 11, p. 5875-5897, Mar 2019.
15. OZGUR, U. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, Virginia, v. 98, n. 4, p. 1-103, Ago 2005.
16. OZGUR, U.; HOFSTETTER, D.; MORKOC, H. ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects. **Proceedings of the Ieee**, Richmond, v. 98, n. 7, p. 1255-1268, Jul 2010.

17. THEERTHAGIRI, J. et al. A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications. **Nanotechnology**, Chennai, v. 30, n. 39, p. 392001-392028 Set 2019.
18. ALLI, I. et al. Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures. **Rsc Advances**, New Delhi, v. 8, n. 53, p. 30125-30147, Ago 2018.
19. HAIDER, A. J.; JAMEEL, Z. N.; AL-HUSSAINI, I. H. M. Review on: Titanium Dioxide Applications. **Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability (Tmrees)**, Baghdad, v. 157, p. 17-29, Jan 2019.
20. MEYER, B. K. et al. Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices. **Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics**, Giessen, v. 249, n. 8, p. 1487-1509, Ago 2012.
21. GRONDAHL, L. O. The copper-cuprous-oxide rectifier and photoelectric cell. **Reviews of Modern Physics**, Pennsylvania, v. 5, n. 2, p. 141-168, Abr 1933.
22. MITTIGA, A. et al. Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu₂O substrate. **Applied Physics Letters**, Rome, v. 88, n. 16, p. 1-2, Abr 2006.
23. OLSEN, L. C.; ADDIS, F. W.; MILLER, W. Experimental And Theoretical-Studies Of Cu₂O Solar-Cells. **Solar Cells**, Richland, v. 7, n. 3, p. 247-279, Dez 1982.
24. ITO, T. et al. Single-crystal growth and characterization of Cu₂O and CuO. **Journal of Materials Science**, Gunma, v. 33, n. 14, p. 3555-3566, Jul 1998.
25. MA, Q. B. et al. Cu₂O photoelectrodes for solar water splitting: Tuning photoelectrochemical performance by controlled faceting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Eindhoven, v. 141, p. 178-186, Out 2015.
26. SNOKE, D. Coherent exciton waves. **Science**, Pinsburgh, v. 273, n. 5280, p. 1351-1352, Set 1996.
27. MERIZZI, A.; MASSE, M.; FORTIN, E. Anomalous optical absorption in Cu₂O in the presence of an excitonic Bose condensate. **Solid State Communications**, Ottawa, v. 120, n. 11, p. 419-422, Nov 2001.
28. JOHNSEN, K.; KAVOULAKIS, G. M. Probing Bose-Einstein condensation of excitons with electromagnetic radiation. **Physical Review Letters**, Stockholm, v. 86, n. 5, p. 858-861, Jan 2001.
29. LIU, Y. L. et al. The structural and optical properties of Cu₂O films electrodeposited on different substrates. **Semiconductor Science and Technology**, Changchun, v. 20, n. 1, p. 44-49, Jan 2005.
30. KORDATOS, A. et al. Defects and lithium migration in Li₂CuO₂. **Scientific Reports**, Coventry, v. 8, p. 1-7, Abr 2018.
31. DAI, Y. F. et al. A Cuprous Oxide Thin Film Non-Enzymatic Glucose Sensor Using Differential Pulse Voltammetry and Other Voltammetry Methods and a Comparison to Different Thin Film Electrodes on the Detection of Glucose in an Alkaline Solution. **Biosensors-Basel**, Cleveland, v. 8, n. 1, p. 1-13, Mar 2018.
32. ZHANG, F. et al. Efficient removal of methyl orange using Cu₂O as a dual function catalyst. **Applied Surface Science**, Hubei, v. 444, p. 559-568, Jun 2018.

33. LI, P. P. et al. Green and gentle synthesis of Cu₂O nanoparticles using lignin as reducing and capping reagent with antibacterial properties. **Journal of Experimental Nanoscience**, Shandong, v. 11, n. 1, p. 18-27, Jan 2016.
34. BRANDT, I. S. et al. Magnetic Characterization of Co Doped Cu₂O Layers. **Ieee Transactions on Magnetics**, Florianópolis, v. 47, n. 10, p. 2640-2642, Out 2011.
35. ZANG, Z. G. Efficiency enhancement of ZnO/Cu₂O solar cells with well oriented and micrometer grain sized Cu₂O films. **Applied Physics Letters**, Chongqing, v. 112, n. 4, p. 1-5, Jan 2018.
36. JEONG, S. S. et al. Electrodeposited ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells. **Electrochimica Acta**, Rome, v. 53, n. 5, p. 2226-2231, Jan 2008.
37. NOLAN, M.; ELLIOTT, S. D. The p-type conduction mechanism in Cu₂O: a first principles study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Dublin, v. 8, n. 45, p. 5350-5358, Out 2006.
38. SCANLON, D. O.; WATSON, G. W. Undoped n-type Cu₂O: fact or fiction? **Journal of Physical Chemistry Letters**, Cork, v. 1, n. 17, p. 2582-2585, Set 2010.
39. BEG, M. M.; SHAPIRO, S. M. Study Of Phonon Dispersion-Relations In Cuprous-Oxide By Inelastic Neutron-Scattering. **Physical Review B**, Roskilde, v. 13, n. 4, p. 1728-1734, Fev 1976.
40. SCORSAFAVA, M. A. E. A. Avaliação físico-química da qualidade de água de poços e minas destinada ao consumo humano. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**. São Paulo, v.69, p. 229-232, Mar 2012.
41. YAN, W. W.; LI, J. L.; BAI, X. H. Comprehensive assessment and visualized monitoring of urban drinking water quality. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Shanghai, v. 155, p. 26-35, Jul 2016.
42. FRADE, T. et al. Fotoeletrodegradação do corante AO7 utilizando filmes de nanocompósitos de ZnO-TiO₂. **Química Nova**, Lisboa, v. 35, n. 1, p. 30-34, Jan 2012.
43. AHMED, S. et al. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**, Queensland, v. 92, n. 3, p. 311-330, Mar 2011.
44. LONG, Z. Q. et al. Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 395, p. 122599-122618, Aug 2020.
45. MAGDER, S. Reactive oxygen species: toxic molecules or spark of life? **Critical Care**, Tianjin, v. 10, n. 1, p. 1-8, Fev 2006.
46. CAROCHO, M.; FERREIRA, I. A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: Natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives. **Food and Chemical Toxicology**, Bragança, v. 51, p. 15-25, Jan 2013.
47. MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, Tabernas, v. 147, n. 1, p. 1-59, Set 2009.
48. SINGH, M. et al. Oxygen-deficient photostable Cu₂O for enhanced visible light photocatalytic activity. **Nanoscale**, Melbourne, v. 10, n. 13, p. 6039-6050, Abr 2018.
49. RAI, B. P. Cu₂O solar cells: A review. **Solar Cells**, Kano, v. 25, p. 265-272, Dez 1988.

50. ARSHADI-RASTABI, S.; MOGHADDAM, J.; ESKANDARIAN, M. R. Synthesis, characterization and stability of Cu₂O nanoparticles produced via supersaturation method considering operational parameters effect. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Tabriz, v. 22, p. 34-40, Feb 2015.
51. PETERNELA, J. et al. Synthesis and Impregnation of Copper Oxide Nanoparticles on Activated Carbon through Green Synthesis for Water Pollutant Removal. **Materials Research-Ibero-American Journal of Materials**, Maringá, v. 21, n. 1, p. 1-11, Nov 2018.
52. MAHMOUD, M. A.; QIAN, W.; EL-SAYED, M. A. Following Charge Separation on the Nanoscale in Cu₂O-Au Nanoframe Hollow Nanoparticles. **Nano Letters**, Atlanta, v. 11, n. 8, p. 3285-3289, Aug 2011.
53. BARANWAL, A. et al. Prospects of Nanostructure Materials and Their Composites as Antimicrobial Agents. **Frontiers in Microbiology**, Guwahati, v. 9, p. 1-10, Mar 2018.
54. LIVERMORE, D. M. The 2018 Garrod Lecture: Preparing for the Black Swans of resistance. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, Norwich, v. 73, n. 11, p. 2907-2915, Nov 2018.
55. VENTOLA, C. L. The antibiotic resistance crisis: part 1: causes and threats. **Pharmacy and Therapeutics**, New Jersey, v. 40, n. 4, p. 277-283, Abr 2015.
56. XIONG, L. A. et al. Morphology-dependent antimicrobial activity of Cu/Cu_xO nanoparticles. **Ecotoxicology**, Hefei, v. 24, n. 10, p. 2067-2072, Dez 2015.
57. DU, B. D. et al. Synthesis and Investigation of Antimicrobial Activity of Cu₂O Nanoparticles/Zeolite. **Journal of Nanoparticles**, Ho Chi Minh City, v. 2017, p. 1-6, Jan 2017.
58. DIETL, T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. **Nature Materials**, Warszawa, v. 9, n. 12, p. 965-974, Dez 2010.
59. PRELLIER, W.; FOUCHET, A.; MERCEY, B. Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status. **Journal of Physics-Condensed Matter**, Caen Cedex, v. 15, n. 37, p. 1583-1601, Set 2003.
60. PEARTON, S. J. et al. Dilute magnetic semiconducting oxides. **Semiconductor Science and Technology**, Gainesville, v. 19, n. 10, p. 59-74, Out 2004.
61. FUKUMURA, T.; TOYOSAKI, H.; YAMADA, Y. Magnetic oxide semiconductors. **Semiconductor Science and Technology**, Gainesville, v. 20, n. 4, p. 103-111, Abr 2005.
62. DE SOUZA, T. E. et al. Structural and Magnetic Properties of Dilute Magnetic Oxide Based on Nanostructured Co-Doped Anatase TiO₂ (Ti_{1-x}Co_xO_{2-δ}). **Journal of Physical Chemistry C**, Alfenas, v. 117, n. 25, p. 13252-13260, Jun 2013.
63. DE GODOY, M. P. F. et al. Defect induced room temperature ferromagnetism in high quality Co-doped ZnO bulk samples. **Journal of Alloys and Compounds**, Alfenas, v. 859, p. 1-33, Abr 2021.
64. OGALE, S. B. et al. High temperature ferromagnetism with a giant magnetic moment in transparent Co-doped SnO_{2-δ}. **Physical Review Letters**, Maryland, v. 91, n. 7, p. 4, Ago 2003.
65. BERNARDI, M. I. B. et al. The role of oxygen vacancies and their location in the magnetic properties of Ce_{1-x}Cu_xO_{2-delta} nanorods. **Physical Chemistry Chemical Physics**, São Carlos, v. 17, n. 5, p. 3072-3080, Dez 2015.

66. KALE, S. N. et al. Magnetism in cobalt-doped Cu₂O thin films without and with Al, V, or Zn codopants. **Applied Physics Letters**, Maryland, v. 82, n. 13, p. 2100-2102, Mar 2003.
67. DE CARVALHO, H. B. et al. Absence of ferromagnetic order in high quality bulk Co-doped ZnO samples. **J Appl. Phys.**, Alfenas, v. 108, n. 3, p. 033914-033920, Aug 2010.
68. DE GODOY, M. P. F. et al. Evidence of defect-mediated magnetic coupling on hydrogenated Co-doped ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, Alfenas, v. 555, p. 315-319, Apr 2013.
69. MESQUITA, A. et al. Dynamics of the incorporation of Co into the wurtzite ZnO matrix and its magnetic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, Alfenas, v. 637, p. 407-417, Jul 2015.
70. MAMANI, N. C. et al. On the nature of the room temperature ferromagnetism in nanoparticulate co-doped ZnO thin films prepared by EB-PVD. **Journal of Alloys and Compounds**, Alfenas, v. 695, p. 2682-2688, Fev 2017.
71. VALERIO, L. R. et al. Preparation and structural-optical characterization of dip-coated nanostructured Co-doped ZnO dilute magnetic oxide thin films. **Rsc Advances**, Alfenas, v. 7, n. 33, p. 20611-20619, Abr 2017.
72. DA SILVA, R. T. et al. Multifunctional nanostructured Co-doped ZnO:Co spatial distribution and correlated magnetic properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Alfenas, v. 20, n. 30, p. 20257-20269, Ago 2018.
73. DE ALMEIDA, V. M. et al. Room temperature ferromagnetism promoted by defects at zinc sites in Mn-doped ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, Ouro Preto, v. 655, p. 406-414, Jan 2016.
74. LAGE, V. M. A. et al. Influence of reducing heat treatment on the structural and magnetic properties of MnO:ZnO ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, Ouro Preto, v. 863, p. 158320-158329, Mai 2021.
75. WEI, M. et al. Room temperature ferromagnetism in bulk Mn-doped Cu₂O. **Applied Physics Letters**, Cambridge, v. 86, n. 7, p. 1-3, Fev 2005.
76. LIU, Y. L. et al. Epitaxial, ferromagnetic Cu_{2-x}Mn_xO films on (001) Si by near-room-temperature electrodeposition. **Applied Physics Letters**, Cambridge, v. 87, n. 22, p. 1-3, Nov 2005.
77. PAN, L. Q. et al. Mn-doped Cu₂O thin films grown by rf magnetron sputtering. **Journal of Applied Physics**, Beijing, v. 97, n. 10, p. 1-3, Mai 2005.
78. ANTONY, J. et al. Ferromagnetic semiconductor nanoclusters: Co-doped Cu₂O. **Applied Physics Letters**, Moscow, v. 90, n. 1, p. 013106-013109, Jan 2007.
79. SIEBERER, M.; REDINGER, J.; MOHN, P. Electronic and magnetic structure of cuprous oxide Cu₂O doped with Mn, Fe, Co, and Ni: A density-functional theory study. **Physical Review B**, Vienna, v. 75, n. 3, p. 035203- 035210, Jan 2007.
80. RAEBIGER, H. et al. Impurity clustering and ferromagnetic interactions that are not carrier induced in dilute magnetic semiconductors: The case of Cu₂O:Co. **Physical Review Letters**, Colorado, v. 99, n. 16, p. 1-4, Out 2007.
81. SHACKELFORD, J.F., *Ciência dos materiais*. Vol. 6. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2008.

82. SILVA, A., G., P.; JÚNIOR, C., A. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, Natal, v. 44, n. 290, Ago 1998.
83. BARSOUM, M. W. *Fundamentals of Ceramics*. Institute of Physics Publishing, New York; London: Taylor & Francis, 2003.
84. LUIZ, A. et al. Sinterização de Cerâmicas Técnicas no Estado Sólido e Assistida por Fase Líquida. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**, São Paulo, p. 01-20, Jan 2006.
85. GERMAN, R.M., Chapter Nine - Sintering With a Liquid Phase, in *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*, R.M. German, Editor. 2014, Butterworth-Heinemann: Boston. p. 247-303, 2014.
86. WANG, H. F.; CHIANG, Y. M. Thermodynamic stability of intergranular amorphous films in bismuth-doped zinc oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, Cambridge, v. 81, n. 1, p. 89-96, Jan 1998.
87. RIETVELD, H. M. A Method For Including Line Profiles Of Neutron Powder Diffraction Peaks In Determination Of Crystal Structures. **Acta Crystallographica**, Petten, v. S 21, p. 151-152, Jul 1966.
88. RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method For Nuclear And Magnetic Structures. **Journal of Applied Crystallography**, Petten, v. 2, p. 65-71, Nov 1969.
89. FERRARO, J., R. NAKAMOTO, K.; BROWN, W. **Introductory Raman Spectroscopy**. Elsevier, Argonne, 2003.
90. KNOLL, M. Aufladepotential und sekundäremission elektronenbestrahlter körper. **Zeitschrift für technische Physik**, Berlin, v. 16, p. 467-475, Jan 1935.
91. VON ARDENNE, M. Das elektronen-rastermikroskop. **Zeitschrift für Physik**, Berlin, v. 109, n. 9, p. 553-572, Abr 1938.
92. MCMULLAN, D. Scanning electron microscopy 1928–1965. **Scanning**, Cambridge, v. 17, n. 3, p. 175-185, Ago 1995.
93. CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. LTC, Rio de Janeiro, 2002.
94. NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de física básica: Ótica, relatividade, física quântica (vol. 4)**. Editora Blucher, São Paulo, 2014.
95. GOLDSTEIN, J. **Practical Scanning Electron Microscopy: electron and ion microprobe analysis**. 1ª. New York: Plenum Press, 1975.
96. DUARTE, L., D., C., ET AL. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistemas de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, Rio Grande do Sul, v. 30, n. 2, p. 3-15, Dez 2003.
97. SMITH, C., A., OATLEY, C., W. The Scanning Electron Microscopy and Its Field of Application. **British Journal of Applied Physics**, Cambridge, v. 6, p. 391-399, Ago 1955.
98. TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of applied crystallography**, Argonne, v. 34, n. 2, p. 210-213, Jan 2001.
99. BICCARI, F. **Defects and Doping in Cu₂O**. 2009. 263 (Pós-Doutorado). Scienze Astronomiche, Chimiche, Fisiche e Matematiche "Vito Volterra", University of Rome
99. RAHAMAN, M. **Sintering of Ceramics**. Boca Raton: CRC Press, 2007.

100. POWELL, D. et al. Raman-Scattering Study Of Ion-Implantation Produced Damage In Cu₂O. **Physical Review B**, Manhattan, v. 12, n. 1, p. 20-25, Jul 1975.
101. YU, P. Y.; SHEN, Y. R. Multiple Resonance Effects On Raman-Scattering At Yellow-Exciton Series Of Cu₂O. **Physical Review Letters**, Berkeley, v. 32, n. 7, p. 373-376, Fev 1974.
102. DEBBICHI, L. A. Vibrational properties of CuO and Cu₄O₃ from first-principles calculations, and raman and infrared spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, Dijon, v. 116, n. 18, p. 10232-10237, Abr 2012.
104. GONCALVES, N. S. et al. Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. **Materials Letters**, Fortaleza, v. 72, p. 36-38, Apr 2012.
105. NATH, D.; SINGH, F.; DAS, R. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study. **Materials Chemistry and Physics**, Suryamaninagar, v. 239, Jan 2020.
106. DAS, R.; SARKAR, S. Determination of intrinsic strain in poly(vinylpyrrolidone)-capped silver nano-hexapod using X-ray diffraction technique. **Current Science**, Tripura, v. 109, n. 4, p. 775-778, Ago 2015.
107. BALZAR, D.; LEDBETTER, H. Voigt-Function Modeling In Fourier-Analysis Of Size-Broadened And Strain-Broadened X-Ray-Diffraction Peaks. **Journal of Applied Crystallography**, Colorado, v. 26, p. 97-103, Fev 1993.
108. ZAK, A. K. et al. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. **Solid State Sciences**, Kuala Lumpur, v. 13, n. 1, p. 251-256, Jan 2011.
109. SHANNON. Database of ionic radii. Disponível em: <<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>>. Acesso em: 10 setembro.
110. WANG, Y. et al. Electronic structures of Cu₂O, Cu₄O₃, and CuO: A joint experimental and theoretical study. **Physical Review B**, Nancy, v. 94, n. 24, p. 245418-245439. Dez 2016.
111. LI, J. Q. et al. Engineering of optically defect free Cu₂O enabling exciton luminescence at room temperature. **Optical Materials Express**, Beijing v. 3, n. 12, p. 2072-2077, Dez 2013.
112. STEINHAEUER, S. et al. Rydberg excitons in Cu₂O microcrystals grown on a silicon platform. **Communications Materials**, Graz, v. 1, n. 1, p. 1-7. Mar 2020.
113. GASTEV, S. V.; KAPLYANSKII, A. A.; SOKOLOV, N. S. Relaxed Excitons In Cu₂O. **Solid State Communications**, Leningrad, v. 42, n. 5, p. 389-391, Jan 1982.
114. ITO, T.; MASUMI, T. Detailed examination of relaxation processes of excitons in photoluminescence spectra of Cu₂O. **Journal of the Physical Society of Japan**, Kiryu, v. 66, n. 7, p. 2185-2193, Jul 1997.
115. IBACH, H.; LUTH, H. **Solid-state physics: An introduction to principles of materials science**. New York: Springer, 2009.
