



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIÊNTIFICA

**Produção do semicondutor Cu_2O nanoestruturado por síntese
mecânica**

Bolsista: Clovis Januario de Melo

MANAUS
2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIÊNTIFICA**

RELATÓRIO FINAL

PIB-E/0108/2013

**Produção do semicondutor Cu_2O nanoestruturado por síntese
mecânica**

Bolsista: Clovis Januario de Melo

Orientadora: Prof^a Dr^a Daniela Menegon Trichês

MANAUS

2014

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Comparação dos perfis de difração obtidos por DRX para a amostra, medida a cada duas horas de moagem.	10
Figura 2: Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para a amostra de cobre após 2 horas de moagem.	10
Figura 3: Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para a amostra de cobre após 8 horas de moagem.....	10
Figura 4: Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para a amostra de cobre após 14 horas de moagem.....	11
Figura 5: Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para a amostra de cobre após 20 horas de moagem.....	11
Figura 6: microdeformação do cobre presente na amostra em função do tempo de moagem.....	12
Figura 7: Microdeformação do óxido cuproso em função do tempo de moagem.....	12
Figura 8: Tamanho de cristalito do Cu_2O em função do tempo de moagem.....	12
Figura 9: tamanho de cristalito do cobre metálico em função do tempo de moagem.....	13
Figura 10: Fração de massa do cobre (vermelho) e do óxido cuproso (preto) em comparação.....	13

RESUMO

A partir de uma amostra de cobre metálico, o óxido Cu_2O foi produzido por síntese mecânica. A evolução das propriedades estruturais da amostra foi estudada através de difração de raios X (DRX), fazendo-se uma medida de DRX da amostra para cada duas horas de moagem durante vinte e quatro horas, em um processo passo a passo. A evolução das propriedades estruturais da amostra com o tempo foi observada refinando-se os difratogramas pelo método de Rietveld. O método de Williamson-Hall foi utilizado para obter a microdeformação e o tamanho de cristalito das fases presentes nas amostras.

ABSTRACT

Using a sample of metallic copper, Cu_2O was produced by mechanical alloying. The evolution of the structural properties of the sample was studied by x-ray diffraction (XRD), by making one XRD measurement after every two hours of milling during twenty four hours, in a step by step process. The time evolution of the structural properties of the samples was observed by refining the results of the XRD using the Rietveld method. With the full width half maximum (FWHM) values for the samples peaks in conjunction with the Williamson-Hall method, it was possible to obtain the values of the microstrain and the crystallite size for the nucleating copper oxide phase, and for the copper as well.

SUMÁRIO

RESUMO	4
ABSTRACT	4
1 INTRODUÇÃO	6
2 revisão bibliográfica	7
3 métodos utilizados.....	8
4 Resultados e discussões.....	9
5 Conclusões.....	13
REFERÊNCIAS	14
cronograma	15

1 INTRODUÇÃO

O cobre apresenta três fases binárias de óxidos, o óxido cuproso Cu_2O , óxido cúprico CuO , e paramelaconita Cu_3O_4 . A possível aplicação em campos de optoeletrônica e em tecnologia solar despertou o interesse a cerca desses materiais, que são semicondutores do tipo p [1,2]. As propriedades do óxido cuproso foram estudadas a fundo teórica e experimentalmente. Um interesse especial reside sobre as fases CuO e Cu_4O_3 , sendo a última uma fase rara que apresenta tanto íons de Cu^{2+} quanto de Cu^{1+} . Além disso, estudos têm mostrado que a paramelaconita parece não ser uma fase termodinamicamente estável [3].

Neste trabalho foi estudada a nucleação do óxido de cobre nanoestruturado a partir da moagem de cobre metálico em pó e ácido esteárico. A reação foi monitorada por um processo passo a passo, e as propriedades estruturais da amostra em reação foram analisadas por difração de raios X (DRX). Os difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld, fazendo-se assim um estudo completo da evolução das propriedades da amostra em reação.

A síntese mecânica (SM) é uma técnica que tem se mostrado capaz de produzir muitos materiais de interesse científico e tecnológico, como ligas nanométricas e amorfas, soluções sólidas metaestáveis, também usada em reações mecanoquímicas [4]. As principais vantagens desta técnica são o seu baixo custo em relação aos equipamentos, processamento a baixas temperaturas, além da possibilidade de produção industrial. Apesar de sua importância, os mecanismos físicos ainda não são completamente entendidos. Para se obter um entendimento melhor sobre a natureza de reações mecanoquímicas durante o processo de moagem, é necessário observar e descrever as mudanças físicas e químicas sofridas pela amostra em reação. Tentativas de fazer tal tarefa geralmente envolvem a paralisação frequente do processo de moagem para que se faça a monitoramento passo a passo [5,6], mas trabalhos de medidas *in situ* também tem sido propostos [7]. Monitoramento feito com interrupções é muito mais fácil de se executar, devido a dificuldade de se estudar a estrutura por difração de raios X ou alguma técnica de espectroscopia em um moinho em movimento, porém ela também introduz algumas variáveis ao problema, como a duração do intervalo de pausa, a forma do intervalo de pausa, entre outros, parâmetros que em geral são de difícil controle [8,9]. Além

disso, a interrupção da moagem pode causar alterações nos resultados de amostras que necessitem ser moídas continuamente, sensíveis a contato com a atmosfera, porosas, que apresentem evaporação, etc. Entretanto, apesar destes detalhes, o uso de interrupções frequentes para uma monitoração passo a passo ainda é uma boa escolha para o estudo da dinâmica da reação de uma amostra devido a sua facilidade de aplicação muito maior, se comparado com técnicas de monitoramento *in situ*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os Materiais Nanoestruturados (MNs) possuem ordem química de longo alcance e componente interfacial composta pelos átomos que restam nas regiões de interface e é formada por vários tipos de defeitos (contornos de grãos, limites de interface, luxações, etc) [10].

A componente interfacial pode corresponder até metade do volume do material, o que pode alterar significativamente as propriedades físicas e químicas quando comparadas às dos materiais cristalinos convencionais. No entanto, pelo fato dos MNs serem metaestáveis, suas estruturas e propriedades dependem do modo de preparação, variação do tempo, temperatura e pressão. Os MNs podem ser preparados por diversas técnicas experimentais, mas o que utilizamos foi o método de fabricação muito eficiente que é a Síntese Mecânica (SM), usualmente conhecida como *mechanical alloying* (MA).

A Síntese Mecânica (SM) é um método de processamento de pós envolvendo contínuas deformações plásticas e fraturas de suas partículas. Essa técnica é conhecida também do termo inglês *Mechanical Alloying* (MA) [4], destaca-se devido ao seu poder de produzir materiais nanocristalinos, amorfos e soluções sólidas.

Utilizando o método de difração em pó, a difração de raios X é o espalhamento elástico dos fótons desta radiação pelos átomos do material analisado que estão dispostos na rede cristalina. Quando o feixe de raios X atinge a superfície de um sólido cristalino em um determinado ângulo, uma porção da radiação é espalhada pela camada de átomos superficiais. A porção não espalhada do feixe penetra na segunda camada dos átomos, onde outra fração é espalhada e o restante passa para a terceira camada e etc,[11].

Os ângulos entre os feixes difratados e o feixe incidente são determinados pela Lei de Bragg conforme equação 1 [11].

$$2d_{hki}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (1)$$

Os raios difratados são, então, captados pelo detector. Onde serão obtidos os padrões de difração do material na forma de picos no espectro. A partir dos espectros de difração de raios X e do modelo estrutural do material, faz-se o refinamento da estrutura através do método Rietveld [11], o qual fornece os parâmetros de rede refinados, densidade e percentual de fases presentes.

Através da interface gráfica GSAS+EXPGUI [12] efetua-se um processo de cálculo computacional iterativo que ajusta o padrão DRX teórico ao experimental pelo método dos mínimos quadrados, partindo de parâmetros estruturais iniciais (banco de dados cristalográficos ICSD [13]) e de informações sobre o difratômetro de raios X usado (comprimento de onda, fator de polarização, largura de linha instrumental, etc.).

A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime o melhor possível do difratograma observado. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento $\Delta 2\theta$ constante e pelo menos 10 pontos de medida acima a largura de linha total a meia altura do pico (*Full Width at Half Maximum - FWHM*) [12].

O tamanho médio dos cristalitos também pode ser estimado a partir do padrão de DRX simulado tendo em conta o alargamento causado pelo tamanho de cristalito e pela tensão através da relação de Williamson-Hall [14].

$$\left(\frac{\beta_t \cos \theta}{K\lambda}\right)^2 = \frac{1}{d^2} + \sigma_p^2 \left(\frac{\sin \theta}{K\lambda}\right)^2 \quad (2)$$

onde θ é o ângulo de difração, λ é o comprimento de onda de raios-X, β_t é o alargamento total dos picos medidos na largura total a meia altura (FWHM) do pico em radianos, d é o tamanho de cristalito, σ_p é a microdeformação.

3 MÉTODOS UTILIZADOS

Uma mistura de cobre em pó (Alfa Aesar, 99,9 %) e 3% em massa de ácido esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$) foi colocada em um cilindro de aço, juntamente com esferas de aço de 10 mm de diâmetro. A razão entre a massa das esferas e a massa dos pós foi de 5:1. O recipiente foi então fechado e posto em um moinho

planetário Pulverisette 7 Premium Line operando a 850 rpm. A cada intervalo 2 horas foram realizadas medidas de difração de raios-X utilizando um difratômetro Bruker D2 Phaser diffractometer com alvo de Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). O processo de moagem foi encerrado em 24 horas.

Usando o software GSAS [12], o método de Rietveld [11] foi utilizado para refinar os parâmetros estruturais dos padrões de XRD, seguindo as instruções recomendadas pelo IUCr [15].

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na figura 1 pode-se ver uma comparação com dos resultados experimentais de DRX para cada uma das horas de moagem a começar de 2h, organizados em ordem crescente de tempo de baixo para cima. Já a 2h de moagem é possível observar um pico claro referente ao Cu_2O na posição de $2\theta = 35^\circ$, enquanto que os picos referentes ao Cu são bem definidos. Com o aumento do tempo de magem, entretanto, os picos do óxido crescem ao mesmo tempo que o cobre metálico vai desaparecendo, sendo oxidado pelo oxigênio presente na atmosfera do cilindro de moagem. Em 20h de moagem, os picos refentes ao Cu já não são mais identificáveis, sendo a única fase observável a do Cu_2O .

A total oxidação do cobre e a nucleação do Cu_2O foi obtida num período de moagem de cerca de 20 horas. Em outros trabalhos [16], sob condições diferentes, obteve-se este resultado em um total de cerca 60 horas de moagem, mesmo com a presença de uma atmosfera artificialmente rica em oxigênio. O fator responsável pela agilidade na oxidação do cobre foi o ácido esteárico, que apresenta forte reatividade com o cobre [17]. Outro resultado interessante é o surgimento de apenas uma fase do óxido de cobre, o Cu_2O . Isto se deve principalmente ao fato de esta ser a uma fase termodinamicamente mais estável que as outras, principalmente o CuO , a segunda mais estável [18].

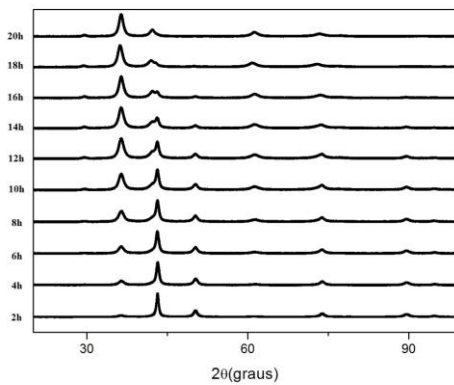


Figura 1 – Comparação dos perfis de difração obtidos por DRX para a amostra, medida a cada duas horas de moagem.

Nas figuras 3, 4, 5 e 6 podemos ver um pouco mais detalhadamente o desenvolvimento da amostra durante a moagem e os resultados do refinamento Rietveld. As imagens representam os perfis de difração obtidos para 2h, 8h, 14h e 20h, respectivamente. Em preto é possível ver o perfil obtido experimentalmente pela DRX, em vermelho o perfil calculado, e em verde o resíduo, obtido pela diferença entre o experimental e o resultado total calculado. O resíduo quase constante e próximo a zero mostra que o valor calculado pelo refinamento do método de Rietveld foi satisfatório. É possível observar o desaparecimento do cobre, vindo como sua contribuição no perfil total diminui com o tempo. Em 8h e 14h, as duas fases coexistem, sobrando apenas o Cu_2O em 20h.

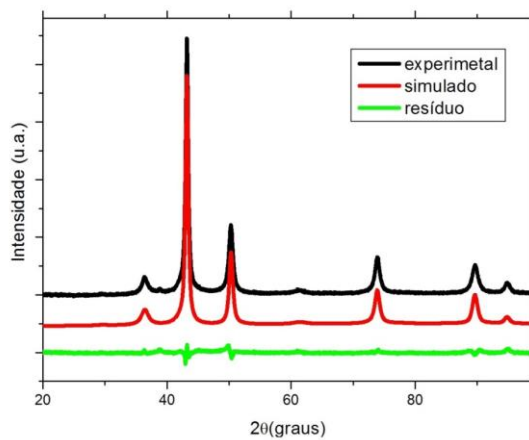


Figura 2 – Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para a amostra de cobre após 2 horas de moagem.

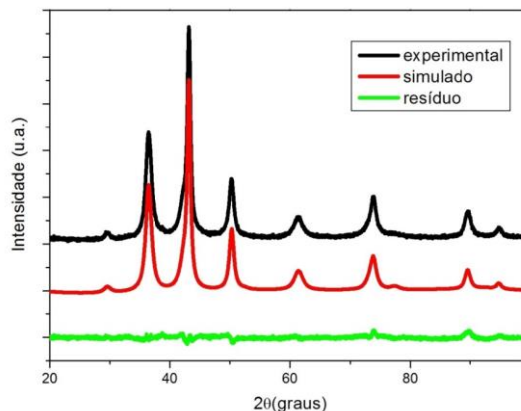


Figura 3 - Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para a amostra de cobre após 8 horas de moagem.

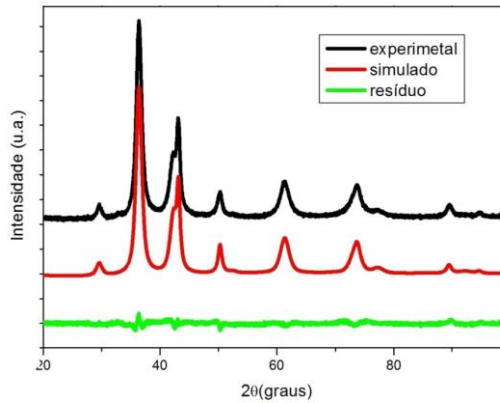


Figura 4 - Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para a amostra de cobre após 14 horas de moagem.

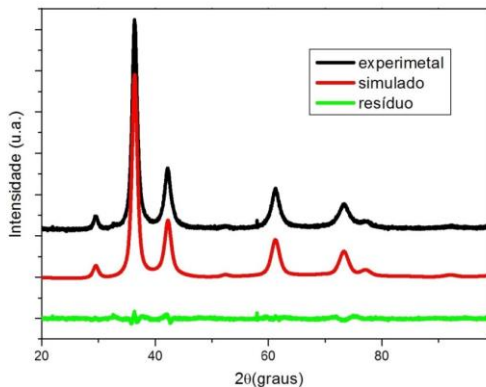


Figura 5 - Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para a amostra de cobre após 20 horas de moagem.

Uma outra característica interessante da maneira como os perfis de difração mudam com o tempo é que é possível ver que os picos são levemente mais largos ao final da moagem, em comparação com os picos do início do processo. Isto se deve ao aumento de defeitos na estrutura cristalina, o que produz um aumento na microtensão sobre a rede. Além disso, com a moagem e a fraturação da estrutura cristalina, o cobre vai sofrendo uma diminuição do tamanho médio dos cristalitos que compõem suas partículas. Estes dois fatores, juntos são responsáveis pelo alargamento dos picos com o passar do tempo.

Nas figuras 6 e 7, é possível observar o comportamento da microdeformação com o tempo de moagem do Cu e do Cu_2O , respectivamente. No cobre, vemos que a microdeformação oscila próximo a um valor constante durante a primeira metade do tempo de moagem, sofrendo um aumento súbito próximo ao desaparecimento total desta fase. Já a microdeformação do Cu_2O apresenta um comportamento mais regular, crescendo com o tempo de moagem e se tornando constante próximo ao final da moagem quando a maior parte do material já era composta pelo óxido.

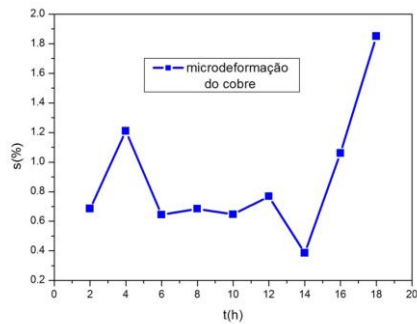


Figura 6 – microdeformação do cobre presente na amostra em função do tempo de moagem.

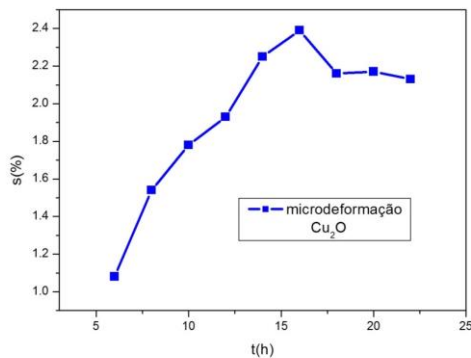


Figura 7 – Microdeformação do óxido cuproso em função do tempo de moagem.

O tamanho de cristalito das duas fases pode ser observado nas figuras 8 e 9. Para o cobre, o que vemos é que com o tempo de moagem o tamanho médio de cristalito diminui, resultado das colisões do material e as esferas metálicas dentro do cilindro de moagem. A diminuição do tamanho de cristalito ocorre até o ponto em que o cobre desaparece por completo. Já o tamanho de cristalito do óxido cuproso, por sua vez, mostra um comportamento contrário, crescendo com o tempo de moagem. Este efeito pode ser explicado pela Recristalização dinâmica: a nucleação e o crescimento de novos cristalitos ocorrem durante a deformação na moagem.

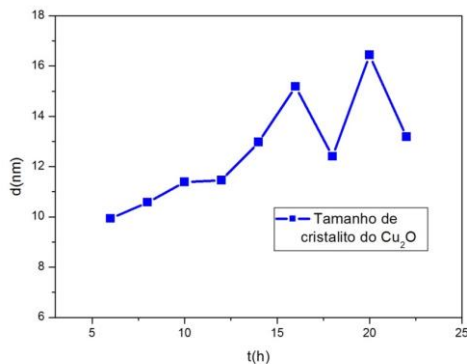


Figura 8 – Tamanho de cristalito do Cu_2O em função do tempo de moagem.

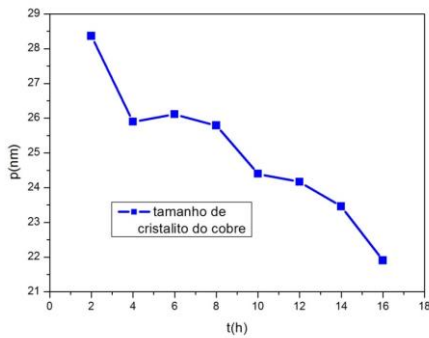


Figura 9 – tamanho de cristalito do cobre metálico em função do tempo de moagem.

Na figura 10 é possível ver o comportamento da fração relativa de massa das duas amostras com o tempo de moagem, desde a amostra inicial (0h) até 20h horas de moagem. Nele vemos como o óxido surge ao passo que o cobre desaparece em resultado da oxidação. Os valores estão dados em porcentagem, de forma que a soma das frações das duas fases é igual a 100% a qualquer instante. É interessante notar que as duas curvas são quase lineares, mostrando assim uma taxa aproximadamente constante de transformação. Os valores da fração da massa de óxido cuproso, a partir de 20 horas de moagem, chegam muito próximo ao limite de 100% do total da amostra, assintotando este valor de aí em diante.

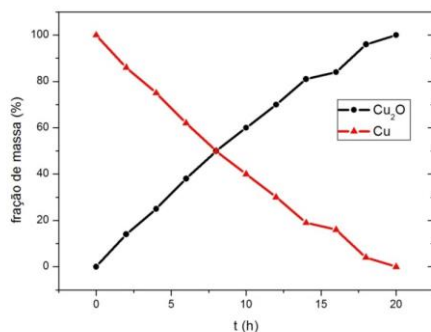


Figura 10– Fração de massa do cobre (vermelho) e do óxido cuproso (preto) em comparação.

5 CONCLUSÕES

Deste estudo várias conclusões podem ser obtidas, as quais serão descritas a seguir:

- Através de mecanossíntese apenas um óxido de cobre foi formado. Das medidas de DRX é possível observar que desde o começo do processo apenas o óxido cuproso aparece como resultado da oxidação do cobre metálico.
- A presença de ácido esteárico acelera consideravelmente a reação e oxidação. Comparado com outros trabalhos que não utilizaram lubrificantes e que demoraram

até sessenta horas de moagem para concluir o processo, o acréscimo de ácido esteárico tornou a oxidação mais rápida consideravelmente.

- O estudo do DRX em função do tempo de moagem proporcionou um acompanhamento da evolução estrutural da amostra, e do que ocorre com as fases devido o processo de moagem. Foi possível observar quando e como surgiu a fase de óxido e desapareceu o cobre metálico.

REFERÊNCIAS

- [1] B. P. Rai, Sol. Cells 25, p. 265 (1988).
- [2] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Blasing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller, and C. Ronning, Phys. Status Solidi B 249, p.1487 (2012).
- [3] M. Heinemann, B. Eifert, C. Heiliger, Phys. Rev. B 87, p.115111 (2013)
- [4] C. Suryanayana, Prog. Mater. Sci., v.46, p. 1 (2001).
- [5] K. L. Nguyen, T. Friscic, G. M. Day, L. F. Gladden, W. Jones, Nature Mater. 6, p.206 (2007).
- [6] I. A. Tumanov, A. F. Achkasov, E. V. Boldyreva, V. V.vBoldyrev, CrystEngComm 13, p.2213 (2011).
- [7] T. Friscic, I. Halasz, P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams, S.A.J. Kimber, V. Honkima, R. E. Dinnebier, Nature Chemistry vol. 5 (2013)
- [8] V. V. Boldyrev, Russ. Chem. Rev. 75(3), p. 177 (2006)
- [9] F. Kh. Urakaev, V. V. Boldyrev, Powder Technol., 107(3), 197 (2000)
- [10] H. Gleiter, Prog. Mat. Sci., v. 33, p. 223 (1989).
- [11] H.M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr., v. 2, p. 65, (1969).
- [12] B.H. Toby, J. Appl. Cryst. 34, p. 210 (2001).
- [13] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Gmchin-Institute fur Anorganische Chemie and Fach informations zentrum FIZ (1995)
- [14] Z. Strnad, Glass Science and Technology Vol.8, Elsevier, Amsterdam, p. 161 (1986)
- [15] L.B. McCusker, R.B. von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, J. Appl. Cryst. 32, p. 36 (1999).

