UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Felipe Gollino

**MECANISMO DE CONDUÇÃO ELÉTRICA
NA INTERFACE DO α -Ag₂WO₄ E DO α -Ag_{2-x}WO₄ COM
NANOPARTÍCULAS DE Ag NA SUPERFÍCIE**

São Carlos - SP
2015

Felipe Gollino

**MECANISMO DE CONDUÇÃO ELÉTRICA
NA INTERFACE DO α -Ag₂WO₄ E DO α -Ag_{2-x}WO₄ COM
NANOPARTÍCULAS DE Ag NA SUPERFÍCIE**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da
Universidade de São Paulo como parte
dos requisitos para obtenção do título
de MESTRE EM CIÊNCIAS

Área de concentração:
Físico-Química

Orientador:
Prof. Dr. Albérico Borges Ferreira da Silva

Bolsista: CAPES

São Carlos - SP
2015

Agradecimentos

Ao Professor Albérico Borges Ferreira da Silva, por acreditar em mim e sempre me estender a mão, muito mais que um amigo muitas vezes me tratando como se fosse uma mãe.

Ao Professor Elson Longo, por permitir por me ajudar a realizar essa grande etapa da minha vida.

Aos funcionários da pós-graduação, em especial a Andreia Moraes, Silvia Plepis e Gustavo Moraes, pela paciência e prestatividade.

Aos meus amigos do LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) onde desenvolvi a minha pesquisa.

Ao Pablo Lemos; Gleice Botelho; Maya Penha; meus amigos de laboratório que tantas vezes me deram a mão.

À todos os professores que passaram pela minha vida, que me ajudaram e me ajudam até os dias de hoje.

À minha família pelo apoio.

À CAPES pela bolsa concedida.

Dedicatória

Dedico esse trabalho a todas as pessoas que me durante todo o meu tempo devida, puderam abrir mão de alguns segundos da sua e me ajudaram a eu chegar onde estou hoje. e principalmente ao meu avó, Ettore Gollino, que que tanto me incentivou e motivou.

Obrigado a todos.

Resumo

O trabalho tem como objetivo estudar o comportamento elétrico da microestrutura e interface de tungstato de prata e do tungstato de prata com nanopartículas de prata procurando entender como a irradiação de elétrons estaria afetando o seu comportamento. Os microcristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ foram sintetizadas utilizando o método hidrotermal assistido por microondas e posteriormente submetidos a um feixe de elétrons fazendo com que os íons de prata Ag^+ dentro no interior do cristal, sejam reduzidos e migrem para a superfície do material promovendo o crescimento de partículas metálicas. A nucleação desses filamentos podem ser acompanhada *in situ* pelas imagens de MEV-FEG da matriz do material. A fase do material e posições atômicas foram confirmadas pela difratometria de raios X com o refinamento Rietveld. O material foi caracterizado estruturalmente, pelas técnicas de espectroscopia Raman e infravermelho, com as quais se consegue compreender quais são as ligações a curto alcance os átomos estão fazendo. Foi estudado o seu comportamento eletrônico, por medidas de espectroscopia de UV-Vis-NIR determinando a altura da banda proibida do material. Por meio das medidas de XPS foi possível comparar a composição da superfície. Finalmente, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância do material não-irradiado e irradiado com o feixe de elétrons afim de se entender o mecanismo de condução elétrica. Pelas curvas de impedância, foi possível perceber que as amostras irradiadas apresentam uma resistência maior causada pelos defeitos gerados dentro da estrutura promovendo uma recombinação dos portadores de carga no interior da estrutura.

Abstract

This work has the aim to study the electrical conduction behavior of the interface of microstructures of silver tungstate and silver tungstate with Ag nanoparticles focusing applications in electronic devices. The $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ microcrystals were synthesized using a microwave assisted hydrothermal (MAH) method and then irradiated by an electron beam, promoting the Ag^+ ions inside of the crystal to the surface of the material as metallic nanoparticles of Ag^0 . This growth could be accompanied *in situ* by MEV-FEG. The phase of the material and the atomic positions were confirmed by DRX pattern with Rietveld refinement. The material was characterized structurally by Raman and infrared spectroscopies, which give information on the atomic bonds. The electronic behavior was studied by UV-Vis-NIR spectroscopy by determining the bandgap. XPS measurements were performed to analyze the composition of the surface. Finally, the non-irradiated and irradiated samples were characterized electrically through impedance spectroscopy to understand the electrical conduction mechanism. From the impedance curves, it was possible to notice that the irradiated samples have a high resistance caused by the bulk defects that induces the creation of charge carriers that recombine with the structure ones.

Lista de Figuras

Figura 1 - Célula cristalina do α -Ag ₂ WO ₄	2
Figura 2 - Crescimento das partículas de prata	4
Figura 3 - Modelo de estrutura de bandas para materiais metálicos (condutores), semimetálicos, semicondutores (intrínsecos e extrínsecos) e isolantes.	6
Figura 4 Modelo das ligações covalentes estabelecidas em um semicondutor intrínseco e extrínsecos (tipo N e tipo P) ²²	8
Figura 5 - Mecanismo em solução sólida para compensação eletrônica ²²	9
Figura 6 - Sinal de tensão e corrente em medidas AC	12
Figura 7 - Diagrama de Argand mostrando a relação entre o módulo da impedância complexa, sua magnitude e o ângulo de fase.	13
Figura 8 - Diagrama de Nyquist para circuito RC em série (esquerda) e em paralelo (direita), com $R = 100\Omega$ e $C = 1\mu F$	15
Figura 9 - Diagrama ideal da medida de impedância no plano de Nyquist, exibindo três semicírculos.	15
Figura 10 - Circuitos RC e suas respostas em impedância e admitância	17
Figura 11 - Sistema hidrotérmico de aquecimento de micro-ondas. A) Forno de micro-ondas, B) Reator hidrotermal e C) Cella reacional.	21
Figura 12 - Difração de raios X por uma família de planos paralelos com espaçamento interplanar d	26
Figura 13 – Representação das principais interações do feixe de elétrons com o átomo da amostra.	29
Figura 14 - Mecanismos de espalhamento da luz sobre a matéria.	33
Figura 15 - Mecanismo de recombinação eletrônica quando submetido a raios X ...	36
Figura 16 - Padrões de difração de raio X dos pós cerâmicos de Ag ₂ WO ₄ sintetizados por coprecipitação a 50°C, 60°C, 70°C, 80°C e 90°C. As linhas verticais indicam as posições dos picos confrontados com as fichas cristalográficas JCPDS 31-64, 33-1195 e 33-1197.	40
Figura 17 - Padrões de difração de raio X dos pós cerâmicos de Ag ₂ WO ₄ sintetizados em micro-ondas variando o tempo de tratamento térmico 2 min, 4 min, 8 min, 16 min, 32 min, 64 min, após co-precipitação a 25°C. As linhas verticais indicam as posições dos picos confrontados com as fichas cristalográficas JCPDS 31-64, 33-1195 e 33-1197.	41
Figura 18 - Comparação dos padrões de difração de raio X dos pós cerâmicos de Ag ₂ WO ₄ para as diferentes rotas de síntese (CP coprecipitação e SHM síntese hidrotermal assistido por micro-ondas). As linhas verticais indicam as posições dos picos para a estrutura ortorrômbica do α -Ag ₂ WO ₄ conforme a ficha ICSD n°. 4165.	42
Figura 19 - Padrões de difração calculados pelo refinamento de Rietveld para os cristais de α -Ag ₂ WO ₄ NÃO irradiado.	43
Figura 20 - Padrões de difração calculados no refinamento de Rietveld para os cristais de α -Ag ₂ WO ₄ irradiado.	44

Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura da partícula do α -Ag ₂ WO ₄	47
Figura 22 - Evolução do crescimento de nanopartículas de prata sobre a superfície de um microcristal de Ag ₂ WO ₄ após a amostra ser irradiada por elétrons. Tempo de irradiação: A) 0 min, B) 1 min, C) 2 min, D) 3 min, E) 4 min, F) 5 min.....	49
Figura 23 - Histograma do crescimento de nanopartículas de prata sobre a superfície de um microcristal de Ag ₂ WO ₄ após a amostra ser irradiada por elétrons.....	50
Figura 24 - Microscopia eletrônica de transmissão do microcristal de α -Ag ₂ WO ₄ , a direita a região em destaque onde é possível ver a superfície gerada entre a matrix e a nanopartícula, são destacados quatro pontos onde foram realizadas as medidas de EDX.....	51
Figura 25 – Espectro de EDX dos quatro pontos destacados na imagem do MET ..	52
Figura 26 - Espectro de infravermelho dos cristais de α -Ag ₂ WO ₄ não irradiados e irradiados.....	54
Figura 27 - Espectro de espalhamento Raman para os cristais de Ag ₂ WO ₄ irradiados, não irradiados e antes da passagem pelo método de síntese hidrotermal assistido por microondas.....	56
Figura 28 - Espectro UV-vis-NIR das amostras de α -Ag ₂ WO ₄ não irradiada e irradiada.	57
Figura 29 - Espectro de XPS do α -Ag ₂ WO ₄ não irradiado e irradiado.	59
Figura 30 – Deconvolução dos espectros de XPS A) Não Irradiado e B) Irradiado ..	61
Figura 31 - Imagem de MEV da pastilha de Ag ₂ WO ₄ irradiada por feixe de elétrons.	63
Figura 32 - Diagrama de Nyquist em diferentes temperaturas para as pastilhas de α -Ag ₂ WO ₄ irradiadas e não irradiadas.....	64
Figura 33 - Curva de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras de Ag ₂ WO ₄ irradiada e não irradiada.	67
Figura 34 – diagrama de log Z'' por log f para o Ag ₂ WO ₄ irradiado e não irradiado em diferentes temperaturas.....	69
Figura 35 - Curva de Arrhenius em relação aos tempos de relaxação para as pastilhas de Ag ₂ WO ₄ não irradiadas e irradiadas.....	70
Figura 37 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra α -Ag ₂ WO ₄ após as medidas elétricas, amostra inicialmente irradiada.	72
Figura 38 - Crescimento das nanopartículas de Ag na superfície do α -Ag ₂ WO ₄ utilizando uma feixe de elétrons de 05 kV, micrografia recolhida em A) 0 min, B) 1 min, C) 2 min, D) 3 min, E) 4 min, F) 5 min. Abaixo histograma da distribuição do tamanho das nanopartículas geradas	84
Figura 39 - Crescimento das nanopartículas de Ag na superfície do α -Ag ₂ WO ₄ utilizando uma feixe de elétrons de 10 kV, micrografia recolhida em A) 0 min, B) 1 min, C) 2 min, D) 3 min, E) 4 min, F) 5 min. Abaixo histograma da distribuição do tamanho das nanopartículas geradas	85
Figura 40 - Crescimento das nanopartículas de Ag na superfície do α -Ag ₂ WO ₄ utilizando uma feixe de elétrons de 15 kV, micrografia recolhida em A) 0 min, B) 1	

<i>min, C) 2 min, D) 3 min, E) 4 min, F) 5 min. Abaixo histograma da distribuição do tamanho das nanopartículas geradas</i>	<i>86</i>
<i>Figura 41 - Crescimento das nanopartículas de Ag na superfície do α-Ag₂WO₄ utilizando uma feixe de elétrons de 20 kV, micrografia recolhida em A) 0 min, B) 1 min, C) 2 min, D) 3 min, E) 4 min, F) 5 min. Abaixo histograma da distribuição do tamanho das nanopartículas geradas</i>	<i>87</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Relação entre os quatro formalismos básicos da medida de impedância</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 2 - Valores de n associados aos diferentes processos de transições eletrônicas</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 3 - Índices de confiabilidade do refinamento para o α-Ag₂WO₄ irradiados e não irradiados</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 4 - Parâmetros de rede para o α-Ag₂WO₄ não irradiado e irradiado</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 5 - Coordenadas atômicas para o α-Ag₂WO₄ não irradiado e irradiado</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 6 - Quantificação em número de átomos das quatro regiões do espectro de EDX da partícula de Ag₂WO₄</i>	<i>53</i>
<i>Tabela 7 - Comparação com valores de bandgap encontrados na literatura</i>	<i>58</i>
<i>Tabela 8 - Valores dos picos com relativas proporções para Ag, W, e O para o espectro de XPS das energias de ligação nos cristais de Ag₂WO₄ antes e depois da irradiação</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 9 - Valores das energias de ligação para curva de XPS fitada do α-Ag₂WO₄ e do α-Ag₂WO₄ irradiado</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 10 - Valores de resistência elétrica, capacitância e frequência de relaxação para as pastilhas de Ag₂WO₄ não irradiadas e irradiadas variando a temperatura</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 11 - Valores de Resistividade e Condutividade para as pastilhas de Ag₂WO₄ não irradiadas e irradiadas variando a temperatura</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 12 - Parâmetros ajustados e resultados da curva de Arrhenius para a condutividade das amostras irradiadas e não irradiadas</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 13 - Parâmetros do ajuste linear e resultados da curva de Arrhenius para o tempo de relaxação das amostras irradiadas e não irradiadas</i>	<i>71</i>

Lista de Abreviações

σ	Condutividade (S.cm ⁻¹) $\sigma=1/\rho$
ρ	Resistividade (Ω .cm) $\rho=RA/l$
A	Ampères
AC	<i>Alterned Current (Corrente Alternada)</i>
C	Capacitância (F)
DC	<i>Direct Current (Corrente Contínua)</i>
DRX	Difratometria de Raios X
E _a	Energia de Ativação
Hz	Hertz
I	Corrente elétrica
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
k	Constante de Boltzmann
MAH	<i>Microwave-Assisted Hydrothermal method</i>
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de emissão de campo (Field Emission Gun)
tg δ	tangente de perda
XCrySDen	X-window CRYstalline Structure and Densities
ϵ	Constante dielétrica
τ	Tempo de relaxação
ω	Frequência angular $\omega=2\pi f$
Ω	Ohms
φ	Ângulo de fase
f	Frequência
k	Constante de Planck
R	Resistência
Z	Impedância
Z'	Impedância parte real
Z''	Impedância parte imaginária

SUMÁRIO

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract.....	vi
Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tabelas	x
Lista de Abreviações	xi
1. Introdução.....	1
1.1 Tungstato de Prata, estrutura cristalina e propriedades.....	1
1.2 Semicondutores	5
1.2.1 Semicondutores do tipo p e do tipo n	6
1.3 Medidas elétricas em regime AC.	10
1.4 Método hidrotermal assistido por Micro-Ondas.....	19
2. Procedimento Experimental.....	24
2.1 Síntese do α-Ag₂WO₄	24
2.1.1 Preparação das pastilhas de Ag ₂ WO ₄	25
2.2 Caracterizações.....	25
2.1.1 Difratomia de Raio X.....	25
2.1.1.1 Refinamento estrutural pelo método de Rietveld	27
2.1.2 Microscopia eletrônica de varredura	29
2.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão	30
2.1.4 Espectroscopia vibracional de infravermelho.....	31
2.1.5 Espectroscopia de espalhamento Raman	32
2.1.6 Espectroscopia óptica UV-Vis-NIR por reflectância difusa	33
2.1.7 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X e por elétrons Auger.	35
2.1.8 Espectroscopia de impedância complexa	37
3. Resultados e Discussões	39
3.1 Caracterização estrutural	39
3.2 Dados do refinamento	43
3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	47
3.4 Microscopia eletrônica de transmissão	50
3.5 Espectroscopia vibracional de Infravermelho.....	53
3.6 Espectroscopia de espalhamento Raman	55

3.7 Espectroscopia óptica UV-Vis-NIR por Reflectância Difusa	56
3.8 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X e por elétrons Auger.....	59
3.9 Comportamento elétrico.....	63
4. Conclusões	73
Referências	75
Anexos	82
Notação de Kröger-Vink e Defeitos Pontuais	82
Imagens de microscopia eletrônica de Varredura.	84

1. Introdução

Com o advento dos microprocessadores, a humanidade pode presenciar mais uma revolução industrial: a revolução técnico-científica. Aquecida e impulsionada pela contínua demanda de mercado, essa revolução trouxe para o tempo presente a possibilidade de rápida difusão, dinamização e armazenamento massivo da informação.

A ciência, indubitavelmente sempre presente nas atividades humanas, ocupa uma função fundamental nesse processo contínuo do desenvolvimento humano. A revolução técnico-científica, por exemplo, em muito, só foi possível graças a descoberta de uma classe de compostos denominados de semicondutores. Como é sabido, os semicondutores são, do ponto de vista eletrônico, materiais que apresentam propriedades de condução elétrica intermediárias entre aos isolantes e aos condutores.

Ao longo de décadas, a ciência tem estudado, desenvolvido e aperfeiçoando materiais (como os semicondutores) que disponham de propriedades tecnologicamente essenciais e atrativas tais como: mecânicas, elétricas, magnéticas, ópticas, catalíticas, etc. Dentro desses, um importante ramo de pesquisa é dedicada ao estudo de um fenômeno quântico associado com a interação de irradiação de elétrons e da radiação eletromagnética com a matéria. Prever a resposta de um material à passagem de elétrons e ondas é um problema muito desafiador.

Uma vez que várias das propriedades físicas e químicas de um material são determinados pelo tipo de movimento seus portadores de carga estão autorizados a executar, é de suma importância entender esses fenômenos, para a compreensão dos mecanismos eletrônicos.

1.1 Tungstato de Prata, estrutura cristalina e propriedades.

Cerâmicas semicondutoras de tungstatos de metais de transição tem atraído muita atenção de cientistas devido à sua dependência única com a simetria estrutural e suas propriedades de polarização espontânea ¹, conferindo propriedades de grande interesse tecnológico, tais como ferroelasticidade, condução iônica e

fotoluminescência. Devido às suas características, esses materiais podem ser utilizados em diversas áreas como filtros ópticos-acústicos², lasers de estado sólido³, diodos emissores de luz (LED)⁴, fotocatalizadores⁵, fósforos⁶, cintiladores⁷, dielétricos de micro-ondas⁸, detectores de cintilação criogênica⁹, sensores de gás¹⁰ e agente antimicrobiano¹¹

O Ag_2WO_4 apresenta uma rica variedade de polimorfismos, o α -ortorrômbico com grupo espacial $Pn2n$, β -hexagonal $P63/m$, e o γ -cúbico $Fd3m$, que apresentam uma dependência direta com o pH de síntese. Devido à metaestabilidade das fases beta e gama, qualquer tipo de estímulo externo, como por exemplo a temperatura, pressão ou mesmo o tempo, facilmente convertem para um sistema monofásico com a estrutura alfa que é mais termodinamicamente estável.

O α - Ag_2WO_4 exibe uma rede cristalina complexa de $[WO_6]$ e $[AgO_y]$, com $y = 2, 4, 6$ ou 7 ¹².

Figura 1 - Célula cristalina do α - Ag_2WO_4

Os clusters formadores de rede, $[WO_6]$, possuem uma geometria octaédrica O_h com os W (W1, W2, e W3) coordenados com seis átomos de O. Os átomos de prata, modificadores de rede apresentam vários tipos de coordenação. Os Ag1 e Ag2 são coordenados por sete átomos de O, $[AgO_7]$, formando uma arranjo

decaédrico de geometria bipirâmide pentagonal irregular com grupo de simetria D_{5h} . Os átomos $Ag3$, se ligam a seis átomos de O , $[AgO_6]$, formam clusters octaédricos distorcidos. Os átomos de $Ag4$ e $Ag5$, se coordenam a quatro átomos de O , $[AgO_4]$, formando uma coordenação tetraédrica de grupo T_d . Finalmente, os $Ag6$, ligados covalentemente a dois átomos de O , formam $[AgO_2]$, estrutura angular com grupo de simetria C_{2v} .

As propriedades físicas e químicas de um material estão fortemente correlacionadas aos fatores estruturais, principalmente no que diz respeito à sua ordem-desordem. Processos de quebra de simetria dos clusters de dentro da rede, como por exemplo distorções, criam um enorme número de estruturas diferentes e conseqüentemente propriedades diferentes. Desse modo, entender o padrão estrutural é a chave para uma compreensão das suas potencialidades.

Dentre todas as características, uma tem atraído muito interesse devido ao crescimento de nanofilamentos de prata metálica na superfície do cristal ¹³, quando bombardeado com feixe de elétrons, a qual é possível acompanhar esse crescimento *in situ* por meio de medidas de microscopia de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) e da microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Figura 2 - Crescimento das partículas de prata

Resultados teóricos e experimentais mostram que esse comportamento se deve a instabilidade dos clusters de $[AgO\gamma]$ acarretando em uma desordem estrutural e eletrônica, desse modo formando vacâncias dentro da rede e impulsionando a nucleação da prata metálica. Além disso, a formação de nanopartículas ocorre depois de alguns segundos de exposição a um feixe de elétrons, e o tamanho das partículas aumenta proporcionalmente com a quantidade de elétrons que chega na amostra.

É de suma importância entender como a criação desse material sobre a superfície do cristal irá modificar as propriedades elétricas e estruturais da matriz e quais os mecanismos estão governando esse comportamento.

1.2 Semicondutores

Os semicondutores são espécies que possuem um comportamento eletrônico intermediário aos condutores eletrônicos e aos isolantes. No momento em que dois átomos se aproximam para a formação da ligação covalente, a união dos dois orbitais atômicos, um de cada átomo, gera dois orbitais moleculares, chamados de orbital ligante e anti-ligante.

Extrapolando esse conceito, quando N átomos estão próximos em uma rede cristalina, a sobreposição de uma miríade de orbitais atômicos em um sólido gera os orbitais moleculares, que por sua vez estão levemente espaçados energeticamente devido à própria vibração da rede e interação entre átomos. Quando esses níveis energéticos se unem formando um *quasi*-contínuo, a esse, é atribuído à chamada banda.

Como cada orbital comporta até dois elétrons, segundo o princípio de exclusão de Pauli, que estabelece que dois elétrons não podem possuir os mesmos números quânticos, dessa forma para ocupar o mesmo orbital eles devem possuir spins opostos, assim somente metade dos N orbitais formados serão preenchidos, no caso os de menor energia ¹⁹.

À temperatura absoluta, $T = 0\text{ K}$, os elétrons não possuem energia suficiente para migrarem para outro nível, criando assim uma fronteira, conhecido como nível de Fermi, todos os níveis energéticos abaixo desse limite possuíram níveis ocupados são chamados de banda de valência, BV , a região carente eletronicamente é dita banda de condução, BC .

Quando não há uma separação entre essas duas regiões, qualquer tipo de estímulo externo promove a livre circulação de elétrons de seu nível de origem para qualquer outro nível desocupado, como é caso dos condutores metálicos. No entanto, quando houver uma ausência de níveis energéticos entre as duas regiões (BV e BC), a promoção de um elétron para outros níveis se torna mais difícil, quando a energia necessária para a transição eletrônica for alta, acima de 5 eV , os elétrons não conseguem atravessar essa barreira de potencial, a não ser que recebam algum tipo de excitação externa como um grande aumento da temperatura, esse tipo de material é chamado de isolante.

Se o espaçamento entre as bandas não for tão largo, os elétrons podem popular os níveis acima do intervalo. Energias relativamente pequenas provocariam

a transição eletrônica sem dificuldade. Materiais com esse tipo de comportamento eletrônico são chamados de semicondutores. Esses materiais possuem um alto interesse comercial, atribuído ao fato de se poder controlar e manipular essa energia do intervalo, denominado *bandgap*, através das modificações do material, seja por dopagem, inserindo outros átomos dentro da estrutura ou mesmo por geração de defeitos estruturais. Os semicondutores possuem uma vasta gama de aplicações, entre elas displays de tela plana, sensores óticos, dispositivos eletroluminescentes, janelas de infravermelho, catalisadores, lasers²¹ além de serem o cerne de circuitos integrados em dispositivos eletrônicos revolucionando a nossa sociedade com a indústria de computadores.

Figura 3 - Modelo de estrutura de bandas para materiais metálicos (condutores), semimetálicos, semicondutores (intrínsecos e extrínsecos) e isolantes.

1.2.1 Semicondutores do tipo p e do tipo n

Como os elétrons de valência dos átomos dos semicondutores formam pares covalentes, eles não são normalmente livres como no caso de metais. À medida que a temperatura aumenta, os átomos começam a vibrar em torno de suas posições originais, fazendo variar as distâncias e os ângulos entre as ligações covalentes até um ponto que ocorre o rompimento de algumas ligações covalentes devido à agitação, processo chamado de geração térmica. Como consequência, um dos

elétrons fica livre pra vagar por todo o cristal e em seu lugar ficou um "vazio" em uma das ligações covalentes, a essa ausência de elétron é chamada de buraco ou lacuna, que também podem servir como transportadores de carga, com carga oposta à do elétron.

Quando uma ligação covalente está incompleta, isto é, quando existe um buraco, o elétron de um átomo vizinho pode deixar a sua posição original em outra ligação covalente e vir preencher essa lacuna reconstituindo a ligação, esse processo é conhecido como recombinação. Como isso, um buraco pode caminhar pela estrutura passando de ligação para ligação, na direção contrária a dos movimento dos elétrons que procuram preenchê-lo.

As concentrações de portadores em um semicondutor dependem desses dois processos competitivos, a geração térmica e a recombinação. Assim se o semicondutor estiver em equilíbrio térmico, ou seja, a temperatura do sistema constante, o número de pares elétron-buraco gerados por unidade de tempo será constante.

Quando um semicondutor não contém átomos impurezas em quantidades suficientes para alterar suas propriedades, dizemos que se trata de um semicondutor intrínseco. Em um semicondutor intrínsecos, o número de elétrons é igual ao número de buracos, pois cada vez que uma ligação covalente é rompida ou formada, um par elétron-buraco é gerado ou eliminado no processo, simultaneamente:

$$n = p = n_i$$

Sendo n o número de elétrons, p o de buracos e n_i a concentração intrínseca dos portadores de carga.

A adição de pequenas quantidades átomos externos a um semicondutor podem modificar esse balanço, modificar consideravelmente as propriedades do material. Esses dopantes podem substituir os átomos da rede cristalina ou mesmo ocupar posições vagas em interstícios dentro do retículo.

Quando são adicionados átomos com uma maior quantidade de elétrons de valência, os átomos do dopante estabelecerão as ligações covalentes como se fossem os átomos da matriz. O elétron que sobra que não conseguir se ligar a rede fica livre para vagar pelo cristal fazendo companhia para os elétrons livres que já existiam na estrutura, gerados no processo de formação de pares eletron-buraco.

Como nesse caso a impureza cede elétrons ao cristal são chamadas de impurezas doadoras ou tipo N, se referindo ao excesso de carga negativa dos portadores majoritários.

Figura 4 Modelo das ligações covalentes estabelecidas em um semiconductor intrínseco e extrínsecos (tipo N e tipo P) ²²

Por outro lado, ao acrescentar átomos com menos elétrons de valência que os átomos que já constituem a rede, a ligação ficará incompleta, ou seja, a impureza estará contribuindo com buracos. Desse modo, as impurezas serão classificadas como tipo P (positivo) ouceptoras, devido ao excesso de buracos cedidos pela impureza e a possibilidade de receber elétrons.

Figura 5 - Mecanismo em solução sólida para compensação eletrônica²².

Ao longo dos anos muitos modelos foram propostos na tentativa de explicar a criação de níveis intermediários na região de bandgap. Modelos mais antigos que atribuíam que a criação de era devido a existência de buracos que são capazes de capturar ou armadilhar elétrons.e níveis de energia localizados dentro da região proibida eram atribuídos somente a existência a defeitos estruturais intrínsecos ou resultantes de impurezas na rede cristalina do material.

Modelos que explicam a criação de níveis energéticos intermediários são extremamente controversos. No entanto é de suma importância para se entender a modificação desses níveis após a criação de defeitos na estrutura.

O modelo de Leonelli ²⁴ leva em consideração a polarização da rede cristalina durante a etapa de excitação, os movimentos dos elétrons poderiam interagir com os átomos que compõem o cristal, causando deformações estruturais, efeito denominado *polaron*. Como consequência, estados intermediários são gerados. Estados desocupados ou buracos comportam-se como uma carga positiva, podendo atrair eletrostaticamente os elétrons livres localizados em níveis próximos a banda de condução para formar o par elétron-buraco, *éxcitons*. Devido à sua instabilidade

durante o processo de recombinação, eles se aniquilam convertendo a sua energia em fótons.

O modelo de banda larga³⁰ propõe que a quebra da simetria causada por distorções ou deformação (curto, médio ou longo alcance), sobre os clusters formadores ou modificadores de rede seja capaz de gerar uma distribuição aleatória e não homogênea na densidade de cargas da estrutura cristalina. Como consequência, há a origem de estados energéticos na região do band gap, capazes de capturar os elétrons que ao serem excitados são capazes de emitir uma grande região do espectro eletromagnético após o seu decaimento.

Os defeitos estruturais de um material podem causar uma distorção ou quebra de simetria local entre os clusters, resultando em regiões com altas e baixas densidades eletrônicas (efeito de polarização). Este fenômeno dá origem a estados intermediários de energia dentro do bandgap, comumente chamados de buracos rasos ou profundos. Os buracos profundos se localizam próximos à *BC* e dessa forma são capazes de doar os seus elétrons para que a condução eletrônica, já os buracos que estão situados próximos a *BV* atuam como níveis aceptores.

Estruturas altamente desordenadas ou amorfizadas podem exibir um certo grau de organização local ou a curta distância, que leva em consideração a coordenação dos átomos com os seus vizinhos. Quando há uma ligeira modificação na posição de equilíbrio dos átomos de um cluster via distorção de ângulos diedrais, dizemos que há desordem a média distância. A ordem a longo alcance é dita de materiais cristalinos, nos quais é evidenciado um elevado grau de periodicidade no arranjo tridimensional da rede. Desse modo, é notável a influência de várias condições experimentais, como o teor de impurezas, método de síntese e grau de ordem-desordem.

1.3 Medidas elétricas em regime AC.

As medidas elétricas geralmente se baseiam na medição de uma corrente elétrica *I* gerada por uma diferença de potencial *V*. A corrente surge causada pela força elétrica devido ao movimento de elétrons, buracos, íons ou mudança do momento dipolar das moléculas.

$$F = qE$$

onde q é a carga elétrica do seu portador e E é o campo elétrico resultante naquela posição.

Essa força faz com que os portadores de carga acelerem, entrando em movimento, desse modo gerando a corrente elétrica, se o campo elétrico fosse constante em todo o espaço a corrente cresceria infinitamente. No entanto, em decorrência dos constantes choques dentro de um material o movimento é desacelerado, mantendo a corrente em um valor médio constante.

A razão entre a voltagem aplicada e a corrente medida está relacionada com a dificuldade sofrida pelos portadores durante o seu movimento e pode ser expressa pela lei de Ohm, e é definida como resistência elétrica:

$$R = \frac{V}{I}$$

A resistência elétrica é um determinado componente cria uma resistência a passagem de corrente e gasta energia na forma de calor, o chamado efeito Joule. No entanto, se o componente não gasta energia em forma de calor temos a reatância, a soma desses processos resistivos caracterizamos de impedância.

A impedância elétrica diz respeito à dificuldade da passagem de uma corrente elétrica dentro de um circuito ou dispositivo quando este é submetido a uma tensão oscilante. A técnica de medida, consiste na aplicação de um potencial elétrico variável, através de um potenciostato e a medição da resposta na forma da corrente elétrica.

Contrariamente aos métodos *DC* em que a frequência de oscilação é nula, as medidas de impedância permitem separar as contribuições individuais das várias polarizações, de volume e de interface, que ocorrem no eletrólito pois estas contribuições podem, em geral, ser separadas no domínio de frequências devido ao tempo de relaxação de cada processo dentro da estrutura.

Aplicando uma tensão do tipo senoidal ao material, tem-se:

$$V(\omega) = V_0 \exp(j\omega t)$$

A corrente resultante apresentará uma defasagem que está relacionada com as dificuldades que os portadores de carga tem ao se deslocarem dentro do material. A grande importância da corrente alternada é justamente a defasagem dos efeitos e seus tempo de relaxação característicos:

$$I(\omega) = I_0 \exp[j(\omega t + \phi)]$$

Na qual V_0 e I_0 são as amplitudes da tensão e da corrente, respectivamente; $j = \sqrt{-1}$ sendo a unidade imaginária; $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular de pulsação (variação do sentido do campo elétrico) onde f é a frequência; t é o tempo, e ϕ é a defasagem entre os dois sinais.

De forma geral, pode haver movimentos de elétrons, buracos, ions e até mesmo correntes de polarização e despolarização devido ao movimento dos dipolos elétricos moleculares. A contribuição de cada uma dessas manifestações implica na amplitude de corrente e defasagem em relação a voltagem aplicada.

Figura 6 - Sinal de tensão e corrente em medidas AC.

A impedância complexa, $Z(\omega)$, pode então ser escrita:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = |Z| \exp(-j\phi)$$

Utilizando a relação de Euler é possível transformar a expressão de coordenadas polares para coordenadas cartesianas que podem ser representadas graficamente no plano complexo, considerando-a como o vetor:

$$\exp(j\phi) = \cos(\phi) + j\sin(\phi)$$

Assim:

$$Z(\omega) = |Z|[\cos(\phi) + j\sin(\phi)] = Z' + jZ''$$

Onde

$$Z' = \text{Re}(Z) = |Z|\cos\phi$$

$$Z'' = \text{Im}(Z) = |Z|\sin\phi$$

$$\text{tg}\phi = \frac{Z''}{Z'} \text{ ou } \phi = \arctg \frac{Z''}{Z'}$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$$

Figura 7 - Diagrama de Argand mostrando a relação entre o módulo da impedância complexa, sua magnitude e o ângulo de fase.

Desse modo no caso de um regime AC, a corrente e o potencial estão em função da frequência, surgindo assim novos mecanismos que impedem o fluxo dos

portadores. Para expressá-los, podemos incorporar esses novos processos resistivos.

$$\tilde{V}(\omega) = Z(\omega)\tilde{I}(\omega) \text{ onde pode assumir } Z \begin{cases} R & \text{para resistores} \\ \omega L & \text{para indutores} \\ \frac{1}{\omega C} & \text{para capacitores} \end{cases}$$

Da qual, $\tilde{V}(\omega)$ e $\tilde{I}(\omega)$ são fasores que representam a diferença de potencial em função da frequência de oscilação e a corrente oscilante, L a indutância e C a capacitância do componente. A impedância é expressa por uma notação de número complexo, a parte real representa a resistência e a parte imaginária é dada pela reatância, X :

$$Z = R + jX \text{ ou } |Z| = \sqrt{R^2 + X^2}$$

A variação da impedância com a frequência pode fornecer várias informações sobre o sistema dependendo do modo como ele é representado. No diagrama de Bode, representa-se o $\log|Z|$ e ϕ contra o $\log\omega$. Através dessa representação é possível distinguir quais os diferentes processos que estão ocorrendo no sistema devido os seus tempos de relaxação específicos.

Uma forma importante de representação da impedância é o plano de Nyquist ou diagrama de Argand, nos quais dispõe-se nas abcissas os valores de Z' , parte real, e nas ordenadas os valores de $-Z''$, parte imaginária, para diferentes valores de frequência.

Figura 8 - Diagrama de Nyquist para circuito RC em serie (esquerda) e em paralelo (direito), com $R = 100\Omega$ e $C = 1\mu F$.

Um espectro de impedância complexa idealizado para um sistema RC paralelos, contém três semicírculos ou arcos capacitivos. Ao estudar certa vez o eletrólito sólido $ZrO_x \cdot Y_2O_3$, Bauerle³⁶ relacionou um destes semicírculos com a resistência devida à polarização nos eletrodos e, os outros dois, ocorrendo a frequências mais altas, às características do eletrólito, especificamente, às condutividades devidas aos grãos e aos contornos de grão.

Figura 9 - Diagrama ideal da medida de impedância no plano de Nyquist, exibindo três semicírculos.

Isto porque em amostras monocristalinas, ou de alta pureza, o semicírculo de frequência intermediária não é observado. Atualmente é reconhecido que o

semicírculo de frequência mais elevada representa as características elétricas e dielétricas do interior dos grãos, em amostras policristalinas, e de volume no caso de monocristais. O semicírculo de frequência intermediária representa as características elétricas dos contornos de grão, contendo ou não fases secundárias; e o semicírculo de frequência mais baixa representa as reações que ocorrem na interface eletrólito-eletrodo.

A constante dielétrica dos contornos de grão é normalmente diferente da dos grãos e, em muitos materiais, a sua condutividade intrínseca é bastante inferior à da componente intragranular. Por isso às vezes é conveniente interpretar o semicírculo de frequência intermediária, como um bloqueio exercido pelos contornos de grão ao processo de migração dos íons oxigênio.

O intercepto do semicírculo de frequência mais elevada com o eixo real, fornece a resistência intragranular, a partir da qual é calculada a respectiva condutividade. A resistência medida na interseção do semicírculo de frequência intermediária, com o eixo real, fornece a resistência total do eletrólito.

De acordo com o perfil da curva é possível se apontar quais os tipos de processos resistivos existem dentro do material. Na figura 10 são representados esquematicamente os diagramas de impedância complexa ideal correspondente a alguns circuitos RC simples.

Figura 10 - Circuitos RC e suas respostas em impedância e admitância

Estes diagramas são muito simplificados, pois não envolvem fatores como a descentralização dos semicírculos. Em muitos casos os semicírculos podem estar superpostos devido ao fato das capacitâncias equivalentes não serem muito diferentes mascarando o resultado, além de ocorrer processos mais complexos relacionados com fenômenos controlados por difusão de transferência de massa ou decorrentes de heterogeneidades no material.

Além da impedância complexa existem outras quantidades, medidas ou derivadas, que também são usadas como formas de representação. Como por exemplo, a admitância complexa (Y^*):

$$Y^* = Y' + jY'' = \frac{1}{Z^*}$$

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{(Z' + jZ'')} = \frac{(Z' - jZ'')}{(Z'^2 + Z''^2)}$$

Desse modo:

$$Y' = \frac{Z'}{|Z|^2} = G$$

$$Y'' = -\frac{Z''}{|Z|^2} = B$$

A admitância também pode ser escrita como $Y = G + jB$, sendo G a condutividade da qual é o inverso da resistência e B é chamado de susceptância, é representando a parte imaginária. O arco no espectro de impedância de Y' por Y'' fornece a informação de $Y' = 1/R$, quando puramente real.

Outros dois formalismos importantes são o módulo elétrico complexo (M^*), e a constante dielétrica complexa (ε^*), que incorporam também a capacitância da célula vazia, $C_0 = \varepsilon_0 A/l$, onde A a área do eletrodo, l a sua espessura e $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$, é a constante dielétrica do vácuo. São dados por:

$$M^* = M' + M'' = j\omega C_0 Z^*$$

onde pela extrapolação do semicírculo no plano complexo sobre o eixo x permite encontrar o valor do inverso da capacitância da amostra. $M' = 1/C$.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + \varepsilon'' = \frac{1}{M^*}$$

A constante dielétrica (ϵ') esta relacionada com a habilidade de ser polarizado pelo campo elétrico e a perda dielétrica (ϵ'') é a eficiência com o que a radiação eletromagnética é convertida em calor.

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*(\omega)} = \frac{1}{j\omega \epsilon_0 \frac{A}{l} Z^*(\omega)}$$

Obtendo assim:

$$\epsilon' = \frac{Z''}{\omega \epsilon_0 A |Z^*|^2}$$

$$\epsilon'' = \frac{Z'}{\omega \epsilon_0 A |Z^*|^2}$$

Tabela 1 - Relação entre os quatro formalismos básicos da medida de impedância

	Z	Y	M	ϵ
Z	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1}M$	$\mu^{-1}\epsilon^{-1}$
Y	Z^{-1}	Y	μM^{-1}	$\mu\epsilon$
M	μZ	μY^{-1}	M	ϵ^{-1}
ϵ	$\mu^{-1}Z^{-1}$	$\mu^{-1}Y$	M^{-1}	ϵ

Sendo $\mu = j\omega C_0$

1.4 Método hidrotermal assistido por Micro-Ondas

Entende-se como uma síntese hidrotérmica o um processo reacional em meio aquoso realizado dentro de um sistema fechado em altas temperaturas ($> 100^\circ\text{C}$) e pressões ($> 1\text{atm}$). O uso do aquecimento com micro-ondas sempre muito bem aceito para a síntese de compostos orgânicos vem cada vez mais ganhando espaço na síntese de materiais inorgânicos, principalmente em escala nanométrica.

O método de reação assistido por micro-ondas faz parte do grupo de métodos de síntese *douce* ou soft-chemistry e possuem uma grande vantagem sobre reações de estado solido comuns devido ocorrerem em temperaturas menores, ou seja, a cinética reacional é várias ordens de grandeza menor do que as requeridas em

outras rotas, além disso novas fases metaestáveis podem ser obtidas e isoladas por esse método que não poderiam em outros, além disso o sistema apresenta custo relativamente baixo e possuem um maior controle e velocidade de aquecimento obtendo uma nucleação mais uniforme, para o presente estudo o principal papel da utilização dessa técnica é o crescimento do sistema e a criação de estruturas distorcidas.

A absorção da energia da radiação das micro-ondas afeta a rotação molecular, mas não possui energia suficiente para afetar a estrutura química. A radiação produz uma oscilação no campo elétrico, que se acopla com dipolos ou íon no material do qual mantém o movimento continuamente com o campo alternado. Uma importante propriedade dos material para a absorção de micro-ondas é a perda dielétrica, ε'' (indica a eficiência com que a energia da onda eletromagnética é convertida em energia térmica), e a permissividade ou constante dielétrica do material, ε' (descreve a capacidade com que os dipolos são polarizados em um campo elétrico), e estão relacionadas por:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

O fator de fator de dissipação de energia ou tangente de perda ($\tan\delta$) é a principal responsável pelo processo de conversão de energia de MO em energia térmica. A $\tan\delta$ está relacionada com o tempo que os dipolos de um material levam para se reorientar na presença de um campo elétrico ($\vec{E}$) oscilante. Nesta circunstância, se os dipolos não têm tempo suficiente para realinhar (alta frequência de MO) ou se reorientar rapidamente (baixa frequência de MO) no campo, nenhum processo de aquecimento ocorre. A transferência de energia em aquecimento pode ser descrita de maneira ideal sem a outros tipos de perda de energia como:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' |\vec{E}|}{\rho C_p}$$

onde $\Delta T/\Delta t$ (K/s) é a taxa de variação da temperatura com relação ao tempo, f (Hz) é a frequência do campo elétrico, ε_0 (F/m) permissividade no vácuo, ε'' é a perda dielétrica, $\vec{E}$ (V/m) é a magnitude do campo elétrico interno, ρ (kg/m³) é a densidade e C_p (J/kgK) é a capacidade térmica do elemento.

Figura 11 - Sistema hidrotérmico de aquecimento de micro-ondas. A) Forno de micro-ondas, B) Reator hidrotermal e C) Cella reacional.

O processo de aquecimento por micro-ondas, também chamado de aquecimento dielétrico, envolve dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor: a polarização dipolar e a condução iônica. Os dipolos na mistura reacional (solventes ou reagentes polares) estão envolvidos no efeito de polarização dipolar, enquanto partículas carregadas na amostra (geralmente íons) contribuem para o efeito de condução iônica.

Os dipolos da amostra sob radiação das micro-ondas tendem a se realinhar de acordo com a mudança rápida do campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido as moléculas voltam a um estado desordenado, e a energia que foi absorvida para o alinhamento é dissipada na forma de calor. Se o dipolo não tem tempo suficiente para se realinhar (alta frequência de radiação) ou acompanha facilmente o ritmo do campo elétrico aplicado (baixa frequência de radiação), não ocorrerá aquecimento. A frequência utilizada de 2,45 GHz fica entre esses dois extremos e dá aos dipolos moleculares tempo suficiente para alinhar ao campo, mas não permite seguir o campo alternado precisamente.

Similarmente, na condução iônica, partículas carregadas que estão dissolvidas na amostra oscilam sob a influência do campo elétrico da radiação micro-ondas, ocorrendo colisões com as moléculas ou átomos vizinhos, gerando uma quantidade de calor ainda maior que o processo de polarização dipolar.

Os solventes podem variar significativamente em função da temperatura a absorção do calor da amostra, devido principalmente ao mecanismo de polarização dipolar, que tendem a diminuir sua habilidade em absorver micro-ondas com o aumento da temperatura. Este efeito ocorre devido à redução da viscosidade, com o aumento da temperatura causada pela redução da fricção molecular.

2. Objetivos

O objetivo desse trabalho consiste em sintetizar e estudar as propriedades estruturais e elétricas do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ além de avaliar a influência na nucleação das nanopartículas de Ag na superfície do cristal.

Além disso, propor um mecanismo que explique as diferenças de comportamento das amostras estudadas, aliando as medidas de XPS, EDS, UV-Vis e os espectros de impedância.

3. Procedimento Experimental

2.1 Síntese do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$

Os policristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ foram sintetizados pelo método de coprecipitação seguido pelo tratamento térmico em sistema hidrotermal assistido por micro-ondas. A priori foram solubilizados, separadamente em 50 ml de água desionizada sob agitação constante, 1 mmol de tungstato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 329,85 g.mol⁻¹; 99,5 % de pureza, Sigma-Aldrich), e 2 mmol de nitrato de prata (AgNO_3 , 169,87 g.mol⁻¹; 99,8 % de pureza, Sigma-Aldrich) ambos a 80°C, para a sua melhor solubilização. Após a completa dissociação, foi vertida uma solução sobre a outra.

Seguindo a reação:

Imediatamente é possível notar a formação de uma suspensão amarela pálida, aguardou-se cerca de 10 minutos até a sua completa reação que pode ser notada pelo surgimento de coloração esbranquiçada devido a formação do precipitado. A solução foi transferida para uma autoclave e levada ao micro-ondas para o tratamento térmico. As amostras foram preparadas em diferentes temperaturas 140°C durante uma hora no dentro da célula reacional, com taxa de aquecimento de 140 °C/min.

Os cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sofreram tratamento térmico pelo método hidrotermal utilizando um micro-ondas de uso comum adaptado. A um forno de micro-ondas convencional foi adicionado um controlador externo de temperatura e uma célula de hidrotermalização. Essa célula ou reator é constituída por um manômetro para monitoramento da pressão, um termopar para verificação da temperatura do meio reacional e por uma cela reacional que é feita de teflon, material quimicamente inerte que vez que não absorve a radiação de micro-ondas e suporta altas temperaturas (acima de 300°C).

Os cristais obtidos, de aparência bege claro a moderadamente acastanhadas foram lavados várias vezes com a mesma água desionizada utilizada na reação; finalizando com a secagem feita na estufa a 60°C durante 6 horas.

2.1.1 Preparação das pastilhas de Ag_2WO_4

As amostras foram prensadas utilizando o método isostático com a finalidade de obter pastilhas com uma quantidade pequena de poros que prejudicariam o contato elétrico entre as partículas, além de serem o mais largas possível para tornar desprezível o efeito de borda e o mais finas possível para tentar minimizar a relação de proporção entre o volume afetado pela irradiação pelo volume não afetado, considerando que a penetração do feixe não deva superar alguns micrometros. Desse modo, foram utilizadas 0,200g de amostra para em pastilhador de 8mm de diâmetro, que foram prensadas sob uma pressão de 200MPa ou 2039,4kgfcm⁻².

Metade das pastilhas foram levadas ao microscópio eletrônico de varredura Topcon, modelo SM300 para irradiação com o feixe de elétrons, cada um dos quatro quadrantes em ambas as faces foi submetida ao feixe com velocidade de aceleração de 30kV e distância de trabalho de 54mm por meia hora na finalidade de obter um efeito mais pronunciado do crescimento da prata e dos defeitos induzidos na superfície do material pela irradiação.

Para garantir um bom contato elétrico (eletrodo), foi depositada sobre as superfícies das pastilhas não irradiadas e irradiadas, uma camada de ouro com o metalizador Sputter Coater SCG050 com corrente de 40A e duração de 200s, revestindo a superfície das pastilhas com cerca de 50nm do metal.

2.2 Caracterizações

2.1.1 Difractometria de Raios X

A difração se baseia no fenômeno de interferências de uma onda eletromagnética. O efeito de difração ocorre quando uma frente de onda atravessa uma fenda com largura da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda, o que faz com que a luz seja espelhada devido à sua natureza ondulatória³⁹, podendo interagir de maneira destrutiva (fora de fase) ou construtiva (em fase) quando a onda possuir frequências e caminhos óticos iguais.

Os raios X possuem comprimento de onda entre 0,01 a 10 nm, dimensões semelhantes às distâncias interplanares da rede (variando em torno de 1Å ou 0,1nm), desse modo o fóton consegue acesso aos vários planos cristalinos e seus arranjos atômicos, seguindo a lei de Bragg,

$$n\lambda = 2 d \sin\theta$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente; n é a ordem de difração e deve ser igual a um número inteiro, d equivale a distância interplanar para um conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ é dado pelo ângulo de incidência, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos.

Figura 12 - Difração de raios X por uma família de planos paralelos com espaçamento interplanar d .

Por intermédio da difração de raios X, é possível entender a estrutura cristalina de um material. Quando um material apresenta elevado grau de periodicidade com comportamento isomórfico, ou seja, mesma estrutura 'em todas as direções, é dito que ele apresenta ordem à longa distância. No caso, em sistemas não isomórficos, a repetição não se estende mais do que algumas células unitárias³⁸. A técnica, no entanto não permite dizer se o material é altamente cristalino, pois não leva em conta distorções de ângulos e torções na rede.

Foi utilizado para a identificação das fases cristalinas, o difratômetro da marca Rigaku modelo Dmax/2500PC, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), nas condições de

tensão de 40 kV e corrente de 150 mA. As medidas foram realizadas em rotina lenta com passo de varredura foi de 0,1 °/min em entre um intervalo de 15° e 75° no modo 2 θ . As fases foram indexadas pelas fichas cristalográficas do JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Standards - Internacional Center for Diffraction Data*).

2.1.1.1 Refinamento estrutural pelo método de Rietveld

O refinamento estrutural pelo método Rietveld tem como característica fundamental encontrar o melhor ajuste de um difratograma experimental (difratograma observado) em relação a um padrão difratométrico, o que permite um modo de extrair informações correlacionadas com a estrutura cristalina da amostra (determinação de fases cristalográficas, dimensões da célula unitária, posições atômicas, tamanho de cristalito, microdeformação de rede, orientação preferencial) sem levar em consideração os efeitos provenientes de anomalias instrumentais ou de radiação de fundo.

A metodologia se baseia em uma função minimização, Φ , através dos mínimos quadráticos.

$$\Phi = \sum_{i=1}^N w_i (y_{io} - y_{ic})^2$$

na qual N é o numero de pontos do difratograma, $w_i = 1/y_{io}$ é o peso atribuído a cada observação y_{io} e y_{ic} são as intensidades do pico observadas e calculadas no i° ponto no processo de varredura, respectivamente. Quando os quadrados das diferenças entre os índices é mínimo significa que todos os parâmetros refinados estão no seu melhor ajuste possível.

Além da convergência da função descrita acima, a qualidade do refinamento pode ser acompanhada por indicadores de confiabilidade que são recalculados ao final de cada ciclo do processo de convergência do refinamento. Os parâmetros mais comuns são R_{Bragg} , R_{wp} , R_{exp} e χ^2 .

R_{Bragg} é descrito como uma função das intensidades integradas, esta diretamente relacionado com a estrutura cristalina, esse índice consegue avaliar a qualidade do

modelo refinado. Onde I_{ho} e I_{hi} são intensidades observada e calculada para as reflexões de Bragg no índice de Miller (hkl).

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_h |I_{ho} - I_{hi}|}{\sum_h I_{ho}}$$

R_{wp} o índice ponderado indica o sentido da conversão dos resultados, se o valor diminuir indica que o refinamento está tendo progresso, ao passo que se o valor aumentar que o está se afastando do valor real.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}}$$

R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para R_{wp} , e prevê qual o seu valor final. Na equação, P é o número de parâmetros refinados.

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum_i w_i (y_i)^2}}$$

χ^2 é o fator de convergência ou precisão, quando for igual a 1 significa que R_{wp} atingiu o valor máximo dos valores estatisticamente esperados R_{exp} para todos os parâmetros do refinamento.

$$\chi^2 = \sqrt{\frac{R_{wp}}{R_{exp}}}$$

Os refinamentos foram executados no programa GSAS® (*General Structure Analysis System*), com interface gráfica EXPGUI. Os padrões difratométricos necessários para os refinamentos serão retirados do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Os perfis dos picos foram modelados por uma função pseudo-Voigt e o background foi corrigido segundo uma função polinomial de Chebyshev do primeiro tipo. Foram refinados os parâmetros

estruturais (fator de escala, parâmetros de rede, posições e ocupações atômicas e fatores de temperatura) e de perfil (largura à meia altura, assimetria e orientação preferencial).

2.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) se baseia na inspeção da amostra por um feixe de elétrons focalizado e extremamente estreito. O feixe tem vários efeitos sobre a amostra, dos quais o principal é fazer com que o próprio material analisado emita elétrons ou fótons. O sinal resultante provem da ejeção de elétrons do átomo pertencentes à amostra (elétrons secundários), graças a interações inelásticas de elétrons energéticos do feixe incidente com elétrons pouco energéticos, proporciona imagens da topografia superficial do material estudado. Enquanto que o sinal de elétrons retroespalhados fornece imagens qualitativas de zonas com diferente número atômico médio e o sinal de raios X fornece espectros e imagens sobre a composição química da amostra.

Figura 13 – Representação das principais interações do feixe de elétrons com o átomo da amostra.

A detecção e análise do último sinal mencionado corresponde à técnica EDX (Energia Dispersiva de raios X), essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Esta técnica leva em consideração o fato de que os níveis de energia de um átomo são fixos, e como as transições permitidas de uma camada para outra são estabelecidas pelas leis da Mecânica Quântica, a energia de raios X é

característica de cada átomo. Desse modo, quando um feixe de elétrons incide sobre a amostra, os elétrons mais externos dos átomos e íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. A relaxação do sistema resulta na liberação da energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. A energia associada a cada elétron é então medida e como os elétrons de um determinado átomo possuem energias características é possível determinar quais os elementos químicos estão presentes na região analisada e identificar a composição quase que pontual da amostra.

Em suma, o MEV proporciona nítidas imagens morfológicas da superfície do material estudado, enquanto que o EDX permite sua imediata identificação, pois proporciona um estudo semi-quantitativo da composição química e o mapeamento da distribuição dos elementos químicos presentes.

A técnica de MEV permite que as características morfológicas dos materiais possam ser analisadas como a forma, tamanho, homogeneidade superficial, existência de defeitos macroscópicos.

As características morfológicas do sistema foram analisadas pelo microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) o equipamento utilizado foi o Zeiss modelo Supra 35 equipado com detector “in lens”. As amostras foram preparadas pelo método de dispersão com acetona em ultrassom por 10 minutos, depois foi depositada sobre a superfície de um substrato condutor de silício. Nesse caso não foi necessário metalizar a amostra.

2.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão é capaz de obter uma resolução na ordem de poucos nanômetros. Com as imagens de MET é possível obter informações como a orientação cristalográfica, forma e tamanho, além disso, por meio das imagens de microscopia eletrônica de alta resolução é possível obter os planos cristalográficos dos cristais, sendo possível confirmar a fase obtida pelo método e avaliar o seu nível de cristalinidade. No presente trabalho o intuito foi entender as modificações morfológicas na região de interface entre a matrix de Ag_2WO_4 e as nanopartículas de Ag .

As imagens foram realizadas em um microscópio acoplado com EDS (*Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*), modelo Tecnai G2TF20 operando em 200kV. As mesmas amostras analisadas tanto em MEV como MET, foram preparadas pelo método de dispersão com acetona em ultrassom por 10 minutos e depositados sobre uma grade de cobre de 300 mesh.

2.1.4 Espectroscopia vibracional na região de infravermelho

A espectroscopia vibracional na região de infravermelho permite entendimento de como os átomos estão coordenados dentro do cristal. Cada ligação possui frequência de oscilação característica, como se fossem duas massas presas por uma mola, com a energia dessa vibração está dentro da região de infravermelho do espectro eletromagnético.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Sendo $\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}$, a massa reduzida dos átomos da ligação e $k = F \Delta d_{a-b}$ a constante elástica da lei de Hooke.

A absorção de fótons de infravermelho médio e distante, ou seja, comprimento de onda (λ) entre $0,25 \cdot 10^{-4}$ e $1 \cdot 10^{-4} \text{ nm}$ ou em número de ondas ($\tilde{\nu}$) de 4000 a 100 cm^{-1} permite a transição entre níveis vibracionais. Vale a pena lembrar que $\tilde{\nu} = 1/\lambda$, é diferente de frequência $\nu = 1/T = c/\lambda$.

Foi empregado um espectrômetro Brunker com transformada de Fourier (FTIR) modelo Equinox/55 em modo de refletância especular a 30° no modo “drift”. Os espectros foram medidos com 32 varreduras na região entre 4000 cm^{-1} e 250 cm^{-1} , usando uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . Todas estas medidas foram feitas em temperatura ambiente. Para as análises, dilui-se em uma solução sólida uma alíquota de 1mg do pó da amostra para 100mg de brometo de potássio, KBr , (substância opticamente transparente à λ situados na região de infravermelho), onde foram pulverizados mecanicamente para desaglomerar e homogeneizar o tamanho das partículas.

2.1.5 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia Raman se baseia no espalhamento inelástico da luz monocromática com a matéria ⁴³, da qual é possível extrair informações sobre a estrutura local ou ordem a curto alcance, ou seja, é possível se entender quais as ligações estão sendo feitas dentro da célula cristalina e a cristalinidade do material e devido a sua alta sensibilidade a mudanças estruturais pode ser uma técnica complementar ao DRX sobre esclarecimentos de transições de fase.

No efeito Raman, se observa variação do momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação eletromagnética incidente, ao contrário do mecanismo de absorção e emissão da radiação na espectroscopia de infravermelho onde considera o momento dipolar intrínseco (dipolo permanente). A mudança da polarizabilidade, P , pode ser escrita:

$$P = \vec{\alpha}E$$

Sendo α o tensor polarização da molécula que pode ser escrita como uma série de Taylor $\alpha = \alpha + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q + \dots$, com q sendo a coordenada do átomo e E o vetor do campo elétrico da radiação incidente $E = E_0 \cos \omega t$ com ω a frequência angular da radiação incidente e t o tempo. Assim:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 E_0 q_k^0 [\cos(\omega + \omega_m)t + \cos(\omega - \omega_m)t]$$

O primeiro termo representa a frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh. O segundo termo corresponde a espalhamentos inelásticos, ou seja, sem perda de energia após a colisão do fóton com o átomo, fazendo com que a frequência da radiação espalhada seja diferente da inicial. O termo com frequência $\omega + \omega_m$ é chamado de espalhamento Raman Stokes e o $\omega - \omega_m$ de espalhamento Raman anti-Stokes, no caso a parte diferencial é $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 \neq 0$,

para que haja deslocamento das coordenadas, variando desse modo os dipolos induzidos no plano após a polarização em relação a posição de equilíbrio.

Figura 14 - Mecanismos de espalhamento da luz sobre a matéria.

Os fótons, com frequência ω_i , ao incidirem sobre a superfície da amostra interagem com os seus elétrons, promovendo a formação de um par elétron-buraco quando realiza uma transição vibracional, esse interage com a vibração da rede, gerando fônons ω_j , partículas quantizadas de vibração da rede cristalina, que decaem formando o fóton espalhado ω_e .

$$\hbar\omega_i - \hbar\omega_e = \hbar\omega = \pm \sum_j \hbar\omega_j = E_j$$

As medidas de espectroscopia de espalhamento de micro-Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) foram realizadas em temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo RFS100 da marca Brunker, equipado com um laser de Nd-YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) operado em 100 mW . Para a região compreendida de 50 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} , foram feitas 32 varreduras com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

2.1.6 Espectroscopia óptica UV-Vis-NIR por reflectância difusa

A reflectância é definida como a relação entre o fluxo de radiação eletromagnética refletida pelo fluxo incidente sob uma superfície, desse modo a reflectância é a fração de luz refletida ou a capacidade de uma superfície em refletir a luz.

É dita reflectância difusa quando a luz incidente sobre a superfície do material tem os e seus raios refletidos para todas as direções em vários ângulos, isso se deve a características do meio, a despeito da reflexão especular que acontece somente em um ângulo e ocorre em superfícies lisas. Essa reflexão multidirecional se deve a superfície rugosa gerada pelas partículas que compõem o material.

A medida de reflectância difusa permite o cálculo do bandgap óptico do material, que é energia necessária para que a haja uma transição eletrônica, fazendo com que um elétron da banda de valência passe para a banda de condução formando um par elétron-buraco.

O bandgap óptico é calculado pelo método proposto por Wood e Tauc ⁴⁴:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_{gap})^n$$

Onde, α é o coeficiente de absorção linear do material, $h\nu$ é a energia do fóton, podendo ser extraída da equação $E = hc/\lambda = h\nu$, C_1 é uma constante de proporcionalidade, E_{gap} é a energia da transição, n é uma constante associada com diferentes mecanismos de transição eletrônica. De acordo com a literatura tungstatos¹⁵, AWO_4 , exibem um espectro de absorção óptica governada por transições diretas permitidas ou seja, no caso para o $\alpha-Ag_2WO_4$, $n = 0,5$.

Tabela 2 - Valores de n associados aos diferentes processos de transições eletrônicas

	Direta Permitida	Direta Proibida	Indireta Permitida	Indireta Proibida
n	0,5	1,5	2,0	3,0

O valor de E_{gap} pode ser relacionado com a absorbância e a energia dos fótons pela equação de Kubelka e Munk-Aussig ⁴⁵, que permite chegar ao resultado pelas medidas de reflectância da amostra.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s}$$

Na qual, $F(R_{\infty})$ é a função de Kubelka-Munk ou a refletância absoluta da amostra, R_{∞} representa a refletância quando a amostra é infinitamente espessa, k é a absorção molar e s o coeficiente de espalhamento. Como a refletância em amostras rugosas é considerada como perfeitamente difusa $k = 2\alpha$, e s é tido como constante devido a espessura da amostra ser muito maior que o tamanho das partículas individuais. Sendo assim, podemos igualar as duas expressões:

$$[F(R_{\infty}) h\nu] = C_2(h\nu - E_{gap})^n$$

Extrapolando da curva é possível encontrar o valor da transição eletrônica entre o HOMO e o LUMO com uma boa precisão.

As medidas de refletância difusa foram realizadas sobre as amostras depositadas sobre a superfície do vidro, e medidas em espectrofotômetro Ocean Optics USB 4000, equipado com uma R400-7-VIS/NIR sonda de fibra óptica de reflexão e retroespalhamento (com 400 mm diâmetro) e com uma fonte de luz de tungstênio-halogênio LS-1. O espectro foi coletado entre 350 a 1000 nanômetros, com um tempo de integração de 100 ms. A fibra é montada de forma que a fibra central oferece luz e as seis fibras circundantes coletam a luz refletida. A fibra óptica 3 mm foi posicionada acima da área em incidência normal, em um ângulo 90° em relação à superfície, sob uma cobertura metálica preta para isolá-lo da luz ambiente e para as medidas de UV-Vis foi utilizado Cary 5G Varian, com o auxílio de uma esfera integradora calibrada pelos padrões Labsphere de 0,2% e 99% de intensidade de luz refletida na região de 200 nm a 800 nm com uma velocidade de varredura de 600 nm/min, o feixe incide na amostra com um ângulo de 8°, de modo a detectar tanto a reflexão difusa quando a especular.

2.1.7 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X e por elétrons Auger.

A técnica de XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), ou como também é conhecido ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), assim como a AES (*Auger Electron Spectroscopy*) são poderosas técnicas que permitem estudar fenômenos físicos e químicos que ocorram na superfície do material⁵⁰.

Somente os elétrons emitidos que estão na superfície da amostra conseguem alcançar o detector. É possível se esclarecer o estado de oxidação dos elementos

A técnica se baseia no efeito fotoelétrico, no qual um fóton transfere sua energia ao elétron sendo capaz arranca-lo do material. No caso do XPS, a incidência de fótons de raio X, promove a ejeção de elétrons, chamados de fotoelétrons, das camadas atômicas mais internas. O espectro analisa a energia cinética desses fotoelétrons emitidos.

Figura 15 - Mecanismo de recombinação eletrônica quando submetido a raios X

A energia cinética dos elétrons (E_k) é medido experimentalmente e é dependente da energia do fóton de raio X incidente. A energia de ligação (E_B), é um parâmetro particular de cada elemento, e representa a energia do elétron afetado em relação ao nível de Fermi, no qual identifica os elétrons especificamente, ambos em termos do elemento de origem e do energia do nível atômico. Essa energia representa a energia necessária para que o elétron saia do seu nível energético até o vácuo e pode ser entendida como a energia de ionização do átomo.

$$E_B = h\nu - E_k - \phi_s$$

sendo $h\nu$ a energia do fóton incidido e ϕ_s a função trabalho do espectrômetro que atua como um fator de correção para o meio eletrostático. As linhas do espectro de XPS são identificadas pelas energias de emissão de cada um dos níveis internos (1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, ...).

Além do processo de fotoelétrico, a relaxação do íon excitado por ocorrer por meio de elétrons Auger ou fluorescência dos fótons de raios X. Em átomos com número atômicos baixos o efeito de elétrons Auger é dominante. Quando o elétron é removido das camadas mais internas, um elétron de nível mais alto ocupa o seu posto através de uma transição interna, o que causa a emissão de um fóton (fluorescência) ou de elétrons secundários, chamados de elétrons Auger, para conservar a energia liberada na recombinação eletrônica ao preencher a vacância. É

possível que haja emissão de raios X nesse processo, que no caso é a base a análise de EDS.

O XPS é uma sonda sensível a uma profundidade de até cerca de 10nm. A amostra é dita como profunda quando 95% dos fotoelétrons são espalhados. Enquanto o feixe de raio X penetra cerca de poucos micrometros, o caminho livre médio do fotoelétrons são poucos nanômetros. Os eletrons são gerados pelos fótons de raio X, no entanto, eles perdem muita energia cinética causados pelos espalhamentos inelásticos, permitindo assim que somente os elétrons das camadas mais superficiais do material, cerca de 10 monocamadas, consigam escapar sem perda até chegarem ao detector, desse modo a técnica se torna uma ferramenta útil para análise de propriedades de superfície.

As análises foram realizadas em um espectrômetro UNI-SPECS-UHV. Com a intenção de compreender a composição e o ambiente químico da superfície, as medidas foram realizadas em uma pequena área de cada amostra usando a como fonte de raios X a linha *Mg K α* ($h\nu = 1253,6eV$), o detector foi configurado para permitir a passagem de 10eV de energia. Em particular, o background inelástico do *C 1s*, *O 1s*, *W 4f* e *Ag 3d* do elétrons internos e dos picos de Auger para Ag MNN foram subtraídos utilizando o método de Shirley, os elétrons retroespalhados foram coletados usando um hidrocarboneto como carbono fixado em 285,0eV.

2.1.8 Espectroscopia de impedância complexa

Uma medida típica é feita numa célula simétrica, como mostrada abaixo constituída por uma pastilha do eletrólito solido, e recoberta em duas faces opostas por um metal, M, que constitui o material do eletrodo que irá garantir o contato elétrico.

Para as medidas de impedância foi utilizado um sistema com uma ponte de impedância Solatron modelo SI1260 *Impedance Gain Phase Analyser*, responsável pela aplicação de uma tensão alternada de frequência definida e medição da corrente de resposta. A tensão aplicada foi de 1V dentro de intervalo de frequência foi de $10^{-1} Hz$ a $10^7 Hz$ conectado a uma interface dieletrica Solatrartron 1296. Os

resultados foram ajustados segundo o fator geométrico das pastilhas analisadas, desse modo, os dados são apresentados em resistividade ao invés de resistência.

$$\rho = R \frac{A}{l}$$

4. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização estrutural

A difração de raios X foi empregada para determinação da estrutura cristalina, bem como para a análise da organização estrutural e periodicidade a longo alcance dos microcristais de Ag_2WO_4 , além de acompanhar a evolução de suas fases cristalinas. A literatura ²⁷ aponta que o tungstato de prata apresenta fases metaestáveis quando sintetizados a temperatura ambiente, e que a temperaturas superiores tende a formação da fase α , mais estável termodinamicamente.

Inicialmente, a fim de se compreender a dependência da temperatura na obtenção de um sistema monofásico da estrutura ortorrômbica do Ag_2WO_4 , foram realizadas sínteses com diferentes temperaturas de coprecipitação (50, 60, 70, 80 e 90°C). Os picos dos difratogramas foram comparados às fichas cristalográficas JCPDS 31-64, 33-1195 e 33-1197 ²⁹, relativas às fases ortorrômbica, hexagonal e cúbica, respectivamente.

Figura 16 - Padrões de difração de raio X dos pós cerâmicos de Ag_2WO_4 sintetizados por coprecipitação a 50°C, 60°C, 70°C, 80°C e 90°C. As linhas verticais indicam as posições dos picos confrontados com as fichas cristalográficas JCPDS 31-64, 33-1195 e 33-1197.

Pelos difratogramas, pode-se notar que as reações realizadas próximas a temperatura ambiente privilegiam a geração de um sistema multifásico, onde além da formação da fase α com estrutura ortorrômbica, outras fases como a β hexagonal e a γ cúbica, e ainda de alguma espécie deficiente em oxigênio, como por exemplo, $Ag_2W_2O_7$. Acima de 70°C, o sistema tende a converter-se sendo possível se isolar a fase termodinamicamente estável. A partir disso, estabeleceu-se a que a reação deveria ser realizada em uma temperatura mínima de 80°C, para garantir a total formação da fase de interesse antes de levar as amostras para o tratamento térmico em sistema hidrotermal.

Afim de entender a influência de tratamento térmico na cinética de formação do sistema quando levado ao micro-ondas, a amostra foi sintetizada a temperatura ambiente e imediatamente selada na autoclave para tratamento térmico a 100°C,

temperatura que já garantiria a formação da fase desejada. Desse modo, foi possível ver a evolução para a formação da fase ortorrômbica quando submetida a uma mesma temperatura porém variando o tempo de tratamento térmico.

Figura 17 - Padrões de difração de raio X dos pós cerâmicos de Ag_2WO_4 sintetizados em micro-ondas variando o tempo de tratamento térmico 2 min, 4 min, 8 min, 16 min, 32 min, 64 min, após co-precipitação a 25°C. As linhas verticais indicam as posições dos picos confrontados com as fichas cristalográficas JCPDS 31-64, 33-1195 e 33-1197.

Pelo difratograma apresentado, é possível perceber que a partir de uma hora de tratamento conseguiria se formar a fase alvo do trabalho. Desse modo, acredita-se que fatores como temperatura, pressão, tempo de síntese e as micro-ondas (obtidas no SHM) possam ter favorecido na eliminação da fase intermediária e obtenção de sistemas monofásicos.

Assim foram estabelecido os parâmetros de síntese para garantir a obtenção do sistema único de $\alpha-Ag_2WO_4$. A temperatura para coprecipitação (CP) escolhida deveria ser acima de 80°C, o que garantiria a formação da fase, e sofreria um

tratamento térmico na síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (SHM) por uma hora.

Figura 18 - Comparação dos padrões de difração de raio X dos pós cerâmicos de Ag_2WO_4 para as diferentes rotas de síntese (CP coprecipitação e SHM síntese hidrotermal assistido por micro-ondas). As linhas verticais indicam as posições dos picos para a estrutura ortorrômbica do $\alpha-Ag_2WO_4$ conforme a ficha ICSD nº. 4165.

Conforme apresentado no difratograma do pó sintetizado nas condições ótimas, o material apresentara estrutura desejada, o $\alpha-Ag_2WO_4$, sem a presença de quaisquer outras fases secundárias. A indexação dos picos de difração foi realizada com base na ficha do ICSD nº. 4165. A presença de picos de difração estreitos e intensos nos difratogramas são típicos de sólidos que apresentam periodicidade e ordem estrutural a longa distância. Entretanto, isso não significa que os mesmos são isentos de defeitos estruturais, como por exemplo, vacâncias de oxigênios e distorções em comprimento e ângulos de ligações.

3.2 Dados do refinamento

Uma vez que a rota de síntese do material puro foi definida, começou-se a investigação de qual o impacto do processo de irradiação por feixe de elétrons sobre a estrutura do material. Foram sintetizados dois grupos de amostras, da qual um desses foi submetido ao processo de irradiação, sendo então realizada um análise de DRX em rotina lenta para tratamento de refinamento estrutural Rietveld através do qual é possível obter os parâmetros de rede, coordenações, posições e ocupações atômicas de cada amostra. As figuras abaixo apresentam o resultado gráfico do refinamento onde 1) padrão observado (bolinhas), 2) padrão calculado (linha contínua), 3) segmentos de linha verticais relativas as posições dos picos de Bragg da fase ortorrômbica, e mais abaixo 4) a diferença entre os difratogramas observado e calculado.

Figura 19 - Padrões de difração calculados pelo refinamento de Rietveld para os cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ NÃO irradiado.

Figura 20 - Padrões de difração calculados no refinamento de Rietveld para os cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ irradiado.

Como é possível perceber, há uma sobreposição bem ajustada entre os padrões observados e calculados para todos os gráficos. A diferença entre os picos observado e calculado são mais evidentes nas regiões de maior intensidade dos picos. Esses pontos de maiores diferenças podem ser relacionado com as características dos padrões de picos estreitos e a amplitude da suas altas intensidade. No entanto, essas diferenças podem ser consideradas muito pequena, obtendo uma boa correlação entre os padrões de difração, as intensidades e as posições dos picos de Bragg. A tabela abaixo fornece alguns valores referentes a qualidade do refinamento. Os valores dos índices estatísticos (R_{exp} , R_{wp} , R_{Bragg} e χ^2) indicam que todos os refinamentos apresentaram uma boa convergência que pode ser visto pelo índices de confiabilidade do refinamento.

Tabela 3 - Índices de confiabilidade do refinamento para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ irradiados e não irradiados

$\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$	Índices de confiabilidade			
	$R_{\text{exp}}(\%)$	$R_{\text{wp}}(\%)$	$\chi^2(\%)$	$R_{\text{Bragg}}(\%)$
Não Irradiada	10,57	14,53	1,47	5,30
Irradiada	12,22	9,05	1,07	6,38

Em comparação com o padrão teórico listado na ficha ICSD n°. 4165, não é perceptível alterações nos parâmetros de rede atribuídas após a nucleação da prata metálica. No entanto é possível notar uma ligeira compressão do volume da célula unitária das amostras atribuídas as distorções dos clusters $[\text{AgO}_y]$ e $[\text{WO}_6]$, devido modificações no comprimento de ligações $\text{Ag} - \text{O}$ e $\text{W} - \text{O}$, que podem ser vistos na tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de rede para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ não irradiado e irradiado.

$\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$	Parâmetro de Rede			
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
Não Irradiada	10,870	12,013	5,898	770,221
Irradiada	10,875	12,008	5,895	769,851
ICSD n. 4165	10,89(2)	12,03(2)	5,92(2)	775,56

Outras informações importantes fornecidas a partir do refinamento são posições atômicas dos átomos que compõem a rede cristalina. Foram observadas algumas pequenas variações nas posições atômicas relacionadas aos átomos de oxigênio. No entanto essas variações são insignificantes para poder apontar alguma mudança na estrutura a longa distância. As posições atômicas para os átomos de prata e de tungstênio permaneceram fixas. Na tabela 5 é possível conferir as ocupações e as posições para todos os átomos do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro.

Tabela 5 - Coordenadas atômicas para o α - Ag_2WO_4 não irradiado e irradiado

Átomo	α - Ag_2WO_4					
	Não Irradiado			Irradiado		
	x	y	z	x	y	Z
W1	0,254	0,000	0,526	0,254	0,000	0,526
W2	0,000	0,848	0,500	0,000	0,848	0,500
W3	0,000	0,138	0,500	0,000	0,138	0,500
Ag1	0,751	0,171	0,988	0,751	0,171	0,988
Ag2	0,235	0,818	0,009	0,235	0,818	0,009
Ag3	0,000	0,987	0,000	0,000	0,987	0,000
Ag4	0,000	0,653	0,000	0,000	0,653	0,000
Ag5	0,000	0,315	0,000	0,000	0,315	0,000
Ag6	0,000	0,509	0,500	0,000	0,509	0,500
O1	0,368	0,622	0,194	0,370	0,628	0,185
O2	0,368	0,388	0,187	0,370	0,394	0,178
O3	0,419	0,745	0,814	0,421	0,751	0,805
O4	0,425	0,273	0,791	0,427	0,279	0,782
O5	0,162	0,504	0,281	0,164	0,510	0,272
O6	0,414	0,506	0,846	0,416	0,512	0,837
O7	0,189	0,628	0,856	0,191	0,628	0,846
O8	0,193	0,389	0,899	0,195	0,395	0,890

Como pode ser observado na tabela 5, não houveram grandes variações nas posições dos átomos nos cristais Ag_2WO_4 ,

Acredita-se que a contração da célula unitária do tungstato de prata puro esteja relacionada às condições experimentais de síntese. Para a amostra irradiada, além das distorções creditadas à rota sintética, o processo de irradiação pode ter induzido a criação de defeitos e vacâncias dentro da estrutura do cristal, provocando variações nas posições dos átomos de oxigênio e, conseqüentemente, um grau de ordem-desordem nos clusters de $[AgOy]$ e $[WO6]$.

3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A MEV é capaz de fornecer informações morfológicas e cristalográfica, como por exemplo o tamanho e formato das partículas sintetizadas. As imagens revelam microcristais alongados com formato de hastes ou bastonetes de base hexagonal com formato e tamanhos homogêneos variando em torno de pouco mais de 1 μm . A figura 3.7 mostra vários bastões com faces hexagonais para os microcristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ com relativa aglomeração e distribuição de tamanho polidisperso.

De acordo com a literatura¹⁵ os cristais de tungstato de prata apresentam crescimento preferencial na direção do plano (001), responsável pela formação dos bastões alongados observados.

Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura da partícula do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

Além dessas informações, a microscopia permite acompanhar in situ o crescimento das partículas de prata sobre a superfície do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. O efeito é induzido pelo feixe de elétrons, quando estes atingem a estrutura do cristal. As

imagens mostrando o crescimento foram feitas com uma rápida aproximação e ajuste focal (tempo zero), onde já se inicia o crescimento e evoluem em função do tempo de irradiação de 0 min a 5 min.

As imagens revelam que após uma pequena dose de irradiação começa a nucleação nanopartículas de Ag sobre a superfície do microcristal de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. Uma certa quantidade de elétrons induziria o surgimento de muitos defeitos na superfície o que promove um fluxo de partículas metálicas de dentro da estrutura. A nucleação das partículas se deve ao processo de redução dos clusters de $[\text{AgO}_2]$, $[\text{AgO}_4]$, $[\text{AgO}_6]$ ou $[\text{AgO}_7]$ em Ag^0 . Além disso, o processo de redução transforma os cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ de uma estrutura ordenada em desordenada devido às distorções geradas.

A figura 22, permite acompanhar a nucleação das nanopartículas em um único microcristal de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

Figura 22 - Evolução do crescimento de nanopartículas de prata sobre a superfície de um microcristal de Ag_2WO_4 após a amostra ser irradiada por elétrons. Tempo de irradiação: A) 0 min, B) 1 min, C) 2 min, D) 3 min, E) 4 min, F) 5 min.

As nanopartículas de Ag metálica surgem com um formato esférico e frequentemente crescem formando um filamento metálico de estrutura cúbica¹³.

O mecanismo proposto para a formação dos filamentos metálicos sugere que os *clusters* $[AgO_4]$ são os mais positivamente carregados. Esses *clusters* são altamente reativos e podem ser usados para reduzir os *clusters* $[AgO_2]$ adjacentes. Durante esse processo ocorre um rearranjo do sistema que produz *clusters* $[AgO_6]$ e Ag metálico. Esse processo ocorre na superfície do Ag_2WO_4 e provoca uma amorfização local do cristal¹³.

Foi feita a contagem do tamanho das partículas para se estimar um valor médio.

Figura 23 - Histograma do crescimento de nanopartículas de prata sobre a superfície de um microcristal de Ag_2WO_4 após a amostra ser irradiada por elétrons.

É possível perceber uma distribuição normal com o tamanho médio das partículas é de $14,03nm$ variando entre $8,34nm$ e $19,72nm$. Em anexo, imagens de microscopia eletrônica de varredura onde foi variando a intensidade do feixe de elétrons, o que mostra com clareza que a geração das partículas esta diretamente relacionada com a quantidade de elétrons que chega na amostra. Além do aumento do tamanho médio das partículas é possível perceber que energias maiores do feixe também aumentam a quantidade de partículas geradas.

3.4 Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) acoplada com a técnica Energia Dispersiva de Raios X (EDX) foi empregada com o intuito de obter informações sobre a composição química das nanopartículas criadas após a irradiação dos elétrons, da matrix de Ag_2WO_4 e como a interface desses dois materiais se comportam.

Figura 24 - Microscopia eletrônica de transmissão do microcristal de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, a direita a região em destaque onde é possível ver a superfície gerada entre a matrix e a nanopartícula, são destacados quatro pontos onde foram realizadas as medidas de EDX.

Quando a amostra é levada ao microscópio eletrônico de transmissão o crescimento é extremamente rápido devido a alta intensidade do seu feixe 200kV, desse modo é muito difícil acompanhar o processo dinâmico da nucleação das partículas.

É possível perceber pelas análises de EDX a presença de 4 regiões distintas dentro do microcristal de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. A primeira, focada na partícula criada quando os elétrons chegam até o material promovendo a saída da prata. A segunda, próxima a interface entre as partículas criadas e a matriz. A terceira e a quarta região, em pontos internos dentro do microcristal.

Estas características fazem com que esse material seja interessantíssimo, uma vez que não se trata de um sistema core-shell, ou uma estrutura decorada (decorated), ou mesmo uma heteroestrutura, e sim uma estrutura contínua composta por um semicondutor e um metal formada pelo próprio material¹³.

Foram feitas as medidas de EDX nos quatro pontos destacados da amostra, como pode ser visto na figura 25. Os picos do o espectro em aproximadamente, podem ser atribuídos a *Ag* ($L_1 = 2,633$; $L\alpha_1 = 2,984$; $L\beta_1 = 3,150$ e $L\gamma_1 = 3,519$ keV), *W* ($L_1 = 7,387$; $L\alpha_1 = 8,397$; $L\beta_1 = 9,672$ e $L\gamma_1 = 11,285$ keV,) e *O* ($K\alpha_{1,2} = 0,525$ keV) estão concordância com a tabela de energia para análise de EDX.

Figura 25 – Espectro de EDX dos quatro pontos destacados na imagens do MET

Reunindo a quantificação de cada um desses pontos é possível confirmar que a nanopartícula na superfície da matix de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, com uma composição de quase 100% de átomos de prata. Na região próxima a interface (ponto 2), já começa a apresentar uma quantidade significativa de W. O ponto 3, revela uma composição com que poderia bem ajustada para $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. No ponto 4, no entrato, é encontrada uma região com uma composição mínima de prata, o que induz a uma região cheia de vacâncias do metal, devido a sua migração desse ponto em direção a superfície. Esses resultados reforçam a idéia do átomos que formaram a nanopartículas tenha como origem o interior das partículas. Esse comportamento induz a presença defeitos de vacâncias de prata, dentro $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. Assim o tungstato que

inicialmente tinha como característica ser um semiconductor do tipo N, passa a possuir região onde se transforma em tipo P.

Tabela 6 - Quantificação em número de átomos das quatro região do espectro de EDX da partícula de Ag_2WO_4

Ponto	1	2	3	4
O	3,34	1,66	21,72	45,15
Ag	94,85	71,37	52,96	1,91
W	1,81	26,97	25,32	52,94

A absorção e adsorção de elétrons pelo semiconductor $\alpha-Ag_2WO_4$ é seguida pela remoção de uma prata o que causa distorções e quebra de simetria do cristal. Esse efeito de polarização entre os clusters facilita a população de elétrons em níveis excitados. Os elétrons reduzem os clusters $[AgO_x][V'_{Ag}O_x]$ para Ag^0 .

3.5 Espectroscopia vibracional na região de Infravermelho

A espectroscopia vibracional na região de infravermelho permite entender como os átomos estão coordenados dentro do cristal baseando-se na oscilação de

energia de suas ligações atômicas. Foram analisadas as amostras não irradiadas e as irradiadas com o intuito de entender se houveram modificações na organização estrutural do tungstato de prata após a saída do metal da rede cristalina, o espectro pode ser visto na figura 26.

Figura 26 - Espectro de infravermelho dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ não irradiados e irradiados.

As duas bandas de absorção em 862 e 828 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramentos assimétricos às ligações ($\rightarrow O \rightarrow W \rightarrow O \rightarrow$) e ($\leftarrow O \leftarrow W \leftarrow O \leftarrow$) nos clusters distorcidos de $[\text{WO}_6]$. O modo interno em 319 cm^{-1} é relativo às vibrações de ligações simétricas nos clusters $[\text{WO}_6]$ distorcidos, ($\leftarrow O \leftarrow W \rightarrow O \rightarrow$) e ($\rightarrow O \rightarrow W \leftarrow O \leftarrow$) e o modo externo em 295 cm^{-1} é atribuído ao movimento de torção dos clusters $[\text{WO}_6]$.

Não é possível notar qualquer diferença entre os espectros das amostras irradiadas e não irradiadas, o que se pode atribuir que a radiação com feixe de elétrons não alterou a ordem a curta distância e o modo como os átomos estão se ligando.

A variação do pico da banda de absorção dos modos vibracionais em relação aos encontrados na literatura pode ser atribuídos a diversos fatores, tais como: diferentes métodos de preparação, tamanho médio dos cristais, distorções nas ligações $O - W - O$ e $O - Ag - O$, distintos níveis de interação entre os clusters $[WO_6] - [AgO_y]$ ($y = 7, 6, 4$ e 2) ou graus de ordem-desordem estrutural na rede a curta distância.

3.6 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia Raman assim como a espectroscopia de infravermelho foi utilizada para que se pudesse identificar a ordem local dos cristais sintetizados. De acordo com a literatura, existem 21 modos ativos para o $\alpha-Ag_2WO_4$.

$$\Gamma = 6A_{1g} + 5A_{2g} + 5B_{1g} + 5B_{2g}$$

Segundo⁶³ seria possível discernir na região de menores números de onda dois modos externos A_{1g} entre 25 e 100 cm^{-1} que são causados pelo movimento translacional dos átomos de Ag em uma unidade molecular rígida. Por outro lado, na região de maiores números de onda há uma banda intensa por volta de 779 cm^{-1} que corresponde a um modo interno A_{1g} relativa ao estiramento simétrico da ligação $O - W$ nos clusters distorcidos $[WO_6]$.

Os espectros Raman dos cristais $\alpha-Ag_2WO_4$ e as posições relativas dos modos ativos estão apresentados na figura 27.

Figura 27 - Espectro de espalhamento Raman para os cristais de Ag_2WO_4 irradiados, não irradiados e antes da passagem pelo método de síntese hidrotermal assistido por microondas.

Não é possível notar grandes diferenças nos espectros de infravermelho e de FT-Raman para as amostras irradiada e não irradiada, isso se deve a técnica assim como as outras apresentadas terem como foco as propriedades do bulk do material, desse modo, enxergando de maneira global os fenômenos que estão acontecendo no material e não sendo sensível a uma modificação local.

3.7 Espectroscopia óptica UV-Vis-NIR por Reflectância Difusa

Foi utilizada espectroscopia óptica na região do UV-Vis-NIR com a finalidade de extrair informações sobre a estrutura de bandas eletrônicas das amostras, assim como o grau de ordem e desordem a média distância dos materiais. O band gap

bem como de uma amostra pode ser estimado utilizando o método proposto por Wood e Tauc como já descrito na seção 2.1.6.

Um comportamento característico das curvas de absorção de UV-vis-NIR, na região de menor energia, é a existência de um decaimento exponencial conhecido por “cauda” de Urbach⁶³. O perfil deste decaimento está associado a densidade de estados energéticos existentes na região proibida, dentro do band gap. A origem dos estados energéticos intermediários tem sido relacionado à geração de defeitos estruturais nos sólidos, tais como: alterações em ângulos e comprimento de ligações entre os átomos, deslocamento atômico, mudança de coordenação local, inserção de impurezas, vacâncias de oxigênios.

Quanto menor for à inclinação da extrapolação linear realizada sobre esta cauda, mais desordenado está o material. Como mencionado, o método relaciona a absorbância do material (α), com a energia do fóton e o tipo de transição eletrônica, sabendo que o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, possui uma transição direta, assim $n = 0,5$.

Os espectros estão representados na figura 28:

Figura 28 - Espectro UV-vis-NIR das amostras de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ não irradiada e irradiada.

Pelo resultado das extrapolações da região linear da curva é possível obter vários em torno de 3,2 eV, que esta concordante com os valores da literatura¹⁴, a diferença entre os valores pode ser vinculada a mudança da parâmetros de síntese como tempo de reação, temperatura, rotas sintéticas, precursores, solventes, ou reagentes utilizados. Como meio de comparação, na tabela 7 seguem abaixo os valores de bandgap para o tungstato sintetizados em diferentes métodos (SQ

sonoquímica, CP co-precipitação, CH método hidrotermal convencional, SHM método hidrotermal assistido por micro-ondas, SDS é o agente surfactante utilizado)

Tabela 7 - Comparação com valores de bandgap encontrados na literatura.

Método	T (°C)	t (h)	Egap (eV)	Ref. []
SQ	70	1	3,19	[Laécio, 2012]
CP	25	1	3,21	[Laécio, 2012]
CH	140	1	3,23	[Laécio, 2012]
SHM* (SDS)	140	1	3,20	[Longo, 2014]
SHM	140	1	3,16	◇

A variação dos valores do pode ser atribuída a criação de defeitos por meio de vacâncias de oxigênio geradas pela distorções dos cluster octaédricos do tungstato induzem a formação de novos níveis de energias no band gap.

Durante da formação do material, o sistema possui uma mistura aleatória de grupos de $[WO_x]$ onde ($x = 3$ e 4) que é acompanhado por distorções que formam complexos $[WO_3 \cdot V_O^z]$ ligados ao metal modificador de rede. As são vacâncias de oxigênio V_O^z no tungstênio que podem apresentar três estados de carga: V_O^z , $V_O^\bullet$ ou $V_O^{\bullet\bullet}$. As espécies $[WO_3 \cdot V_O^z]$ apresentam dois elétrons emparelhados $\uparrow\downarrow$ e são neutras em relação a rede. O complexo $[WO_3 \cdot V_O^\bullet]$ é monoionizado e apresenta um elétron desemparelhado $\uparrow$ e o complexo $[WO_3 \cdot V_O^{\bullet\bullet}]$ é duplamente ionizado⁴¹.

Estes estados energéticos envolvidos na transição eletrônica são constituídos de níveis O 2p, Ag 4d na banda de valência e W 5d banda de condução ^{14,18}, provenientes de distorções dos clusters $[AgO_y]$ e $[WO_6]$, como discutido nos dados de refinamento.

Apesar da pequena variação no valor de bandgap para a amostra irradiada em relação a não irradiada pode ser atribuída estar dentro do erro experimental. No entanto, o ombro apresentado na região de menor energia, pode indicar a criação de novos níveis de energia em sua estrutura devido a saída de prata de dentro da rede gerados após o processo do bombardeamento de elétrons ou devido a formação de níveis causados por W^{5+} que de acordo os dados de XPS foi encontrados superfície para amostras irradiadas.

3.8 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X e por elétrons Auger.

As medidas XPS foram realizadas com o intuito de comparar os dois materiais, o α - Ag_2WO_4 antes e depois irradiação, e como esse processo teria afetado a sua pureza e grau de oxidação da superfície, entendendo assim a evolução do morfologia e desvendando o mecanismo de formação das partículas.

O espectro XPS, apresenta uma grande presença de carbono, devido adsorção de dióxido de carbono do ambiente na amostra, além disso é possível notar claramente a presença dos picos de Ag , W , e O , indicando a alta pureza da amostra. A energia de ligação dos níveis internos $O\ 1s$, $Ag\ 3d$, and $W\ 4f$, foram corrigidos para o efeito de carga surficial, e retirados do espectro estão apresentandos na tabela.

Figura 29 - Espectro de XPS do α - Ag_2WO_4 não irradiado e irradiado.

Tabela 8 - Valores dos picos com relativas proporções para Ag, W, e O para o espectro de XPS das energias de ligação nos cristais de Ag_2WO_4 antes e depois da irradiação

	BE	Posição	FWHM	Área	At%
Ag_2WO_4 Não Irradiado	<i>C 1s</i>	285,10	3,148	87744,4	57,95
	<i>O 1s</i>	531,60	4,268	104604,0	24,24
	<i>Ag 3d</i>	368,10	3,556	321909,3	11,81
	<i>W 4f</i>	36,60	4,546	93430,8	5,99
Ag_2WO_4 Irradiado	<i>C 1s</i>	285,05	2,918	118959,6	63,30
	<i>O 1s</i>	532,05	4,698	120595,6	22,52
	<i>Ag 3d</i>	367,80	2,849	313254,3	9,26
	<i>W 4f</i>	35,30	4,500	95173,0	4,92

Os resultados estão de acordo com o reportado pela literatura⁵⁴. Espectros de alta resolução das regiões de energia de ligação para *C 1s*, *O 1s*, *Ag 3d*, and *W 4f* s das amostras não irradiadas e irradiadas cumprem seu proposito de comparar a superfície. Mostrando um que a irradiação causou um grande efeitos sobre os átomos de *Ag* e *W*.

Figura 30 – Deconvolução dos espectros de XPS A) Não Irradiado e B) Irradiado

A amostra irradiada apresenta um aumento da quantidade de $W(V)$, que indica um aumento da desordem estrutural, que esta de acordo com os resultados

prévios do TEM. Os picos de $Ag\ 3d_{5/2}$ identificados em 368,10 e 367,80eV das amostras como sintetizado e irradiada sugerem a presença de prata metálica.

Tabela 9 - Valores das energias de ligação para curva de XPS fitada do $\alpha\text{-}Ag_2WO_4$ e do $\alpha\text{-}Ag_2WO_4$ irradiado.

Origem	Ag_2WO_4			Ag_2WO_4 Irradiado		
	Posição	FWHM	Área	Posição	FWHM	Área
região espectral W 4f						
$W^{(V)}\ 4f_{7/2}$	34,67	1,176	20,36	34,76	1,270	34,29
$W^{(VI)}\ 4f_{7/2}$	35,37	1,549	20,36	35,49	1,400	17,64
$Ag_2WO_4\ 4f_{7/2}$	36,77	1,574	15,86	36,28	1,401	5,20
$W^{(V)}\ 4f_{5/2}$	36,82	1,200	15,28	36,91	1,207	25,73
$W^{(VI)}\ 4f_{5/2}$	37,52	1,565	15,69	37,64	1,430	13,23
$Ag_2WO_4\ 4f_{5/2}$	38,92	1,717	11,90	38,43	1,666	3,90
região espectral Ag 3d						
$Ag_2O\ 3d_{5/2}$	367,68	1,511	55,93	367,71	1,523	72,91
$Ag\ 3d_{5/2}$	368,77	1,605	24,64	368,63	1,636	21,13
$Ag_2WO_4\ 3d_{5/2}$	369,91	1,530	19,43	369,53	1,457	5,96
região espectral O 1s						
AgO				528,15	1,500	1,71
Ag_2O	529,90	1,587	21,31	529,92	1,573	30,78
$W - O$	530,72	1,579	12,43	531,07	1,528	11,85
$C - O$	531,95	1,643	35,86	532,13	1,643	28,19
$O - C = O$	533,37	1,988	28,25	533,44	1,749	22,60
H_2O	535,23	1,650	2,15	534,79	2,000	4,87

Os dados confirmam a presença de prata metálica que concorda com os resultados reportados Handbook of Monochromatic XPS Spectra. O espectro de XPS é também muito similar aos espectro Ag para $\alpha\text{-}Ag_2WO_4$ ⁶⁵. Esses resultados representam uma valiosa contribuição da análise de XPS para a nucleação in situ em escala atômica dos filamentos de Ag sobre $\alpha\text{-}Ag_2WO_4$. Devido a formação de prata metálica depois de irradiado com eletrons ser um fenomeno quântico.

3.9 Comportamento elétrico

A espectroscopia de impedância complexa foi realizada com a finalidade de entender a natureza do comportamento elétrico do tungstato de prata e como a indução de defeitos na superfície das suas pastilhas estariam modificando o seu comportamento.

Inicialmente antes de fazer as medidas a pastilha foi irradiada com feixe de elétrons dentro da câmara de vácuo do microscópio eletrônico de varredura, como descrito na metodologia. Após o processo as amostras foram analisadas a sua morfologia pelas próprias imagens de microscopia para ver se o processo de irradiação tinha sido efetivo sobre a superfície das pastilhas.

Figura 31 - Imagem de MEV da pastilha de Ag_2WO_4 irradiada por feixe de elétrons.

As medidas foram realizadas nas amostras de $\alpha-Ag_2WO_4$ e $\alpha-Ag_2WO_4$ irradiada, variando a temperatura das medidas, partindo inicialmente da temperatura ambiente até 200°C.

Inicialmente, os dados foram analisados pela representação do diagrama de Nyquist, na qual a impedância imaginária (Z'') é graficada em função da impedância

real (Z'), resultando em arcos capacitivos. A figura 32 apresenta os resultados para as duas amostras nas diferentes condições térmicas. Sendo possível observar os espectros separados para cada uma das temperaturas analisadas.

Figura 32 - Diagrama de Nyquist em diferentes temperaturas para as pastilhas de α - Ag_2WO_4 irradiadas e não irradiadas.

É possível perceber somente um semicírculo, que pode ser atribuído à região de interface das partículas do sistema. A espectroscopia de impedância permite separar as contribuições do grão e contorno de grão. No entanto, se o tempo de

relaxação (τ) do grão e contorno de grão não são suficientemente diferentes, em pelo menos três ordens de grandeza, os semicírculos apresentam-se sobrepostos. Além disso na região de baixa frequência do espectro apresenta um efeito de eletrodo bloqueante característico da migração de ions para a região de contato entre o eletrólito e o eletrodo.

A resistência, capacitância e frequência de relaxação podem ser foram estimadas fazendo um ajuste do semicírculo, onde o intersepto com das abscissas, a isso se deve ao fato do ângulo de defasagem ser 0, desse modo trata-se somente de um processo resistivo. Os resultados são apresentados na tabela 10, onde a capacitância e o frequência de relaxação foram retiradas do ponto máximo da curva, onde se estabelece a seguinte expressão:

$$\tau = \frac{1}{\omega_R} = RC$$

Tabela 10 - Valores de resistência elétrica, capacitância e frequência de relaxação para as pastilhas de Ag_2WO_4 não irradiadas e irradiadas variando a temperatura

$T (K)$	Ag_2WO_4 não irradiado			Ag_2WO_4 irradiado		
	$R (\Omega)$	$C (F)$	$\omega (rad/s)$	$R (\Omega)$	$C (F)$	$\omega (rad/s)$
350	$1,754.10^6$	$7,292.10^{-12}$	$7,819.10^4$	$1,787.10^7$	$3,650.10^{-13}$	$1,533.10^5$
375	$1,116.10^6$	$5,859.10^{-12}$	$1,532.10^5$	$1,035.10^7$	$4,502.10^{-13}$	$2,146.10^5$
400	$4,498.10^5$	$7,401.10^{-12}$	$3,004.10^5$	$4,351.10^6$	$3,903.10^{-13}$	$5,888.10^5$
425	$1,977.10^5$	$6,146.10^{-12}$	$8,243.10^5$	$1,793.10^6$	$3,451.10^{-13}$	$1,616.10^6$
450	$8,030.10^4$	$5,515.10^{-12}$	$2,262.10^6$	$3,983.10^5$	$5,664.10^{-13}$	$4,433.10^6$
475	$3,507.10^4$	$6,432.10^{-12}$	$4,433.10^6$	$3,278.10^5$	$3,511.10^{-13}$	$8,689.10^6$

A resistividade pode ser assim estipulada pela multiplicação da resistência com o parâmetro de ajuste para a formato do eletrodo e altura da pastilha e consequentemente a condutividade que é o seu inverso.

Tabela 11 - Valores de Resistividade e Condutividade para as pastilhas de Ag_2WO_4 não irradiadas e irradiadas variando a temperatura.

Ag_2WO_4 não irradiado			Ag_2WO_4 irradiado	
T (K)	ρ ($\Omega \cdot cm$)	σ ($S \cdot cm^{-1}$)	ρ ($\Omega \cdot cm$)	σ ($S \cdot cm^{-1}$)
350	$4,385 \cdot 10^6$	$2,281 \cdot 10^{-7}$	$4,468 \cdot 10^7$	$2,238 \cdot 10^{-8}$
375	$2,790 \cdot 10^6$	$3,584 \cdot 10^{-7}$	$2,588 \cdot 10^7$	$3,865 \cdot 10^{-8}$
400	$1,125 \cdot 10^6$	$8,893 \cdot 10^{-7}$	$1,088 \cdot 10^7$	$9,193 \cdot 10^{-8}$
425	$4,943 \cdot 10^5$	$2,023 \cdot 10^{-6}$	$4,483 \cdot 10^6$	$2,231 \cdot 10^{-7}$
450	$2,008 \cdot 10^5$	$4,981 \cdot 10^{-6}$	$9,958 \cdot 10^5$	$1,004 \cdot 10^{-6}$
475	$8,768 \cdot 10^4$	$1,141 \cdot 10^{-5}$	$8,195 \cdot 10^5$	$1,220 \cdot 10^{-6}$

De posse dos resultados das condutividade dos dois materiais é possível perceber uma que a condutividade caiu cerca uma ordem de magnitude, o que induz uma mudança de comportamento da amostra após a saída do metal de dentro de sua estrutura.

Vale lembrar que a curva de Arrhenius relaciona a temperatura com a mobilidade dos ions.

$$\mu \propto \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \text{ assim } \mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

Onde o fator pre-exponencial μ_0 depende da frequência de vibração da rede, da distância deslocado do íon, e do campo externo. Em um campo externo pequeno, até $300Vcm^{-1}$ a temperature, o fator pre-exponencial cria uma dependência com a temperature. Assim a expressão para a condutividade iônica:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

Onde σ_0 contem os termos n, numero de portadores de carga por unidade de volume, frequência de colisões e distancia do salto. Assim logaritimando a expressão anterior.

$$\ln\sigma = \ln\sigma_0 - \frac{E_a}{kT}$$

Figura 33 - Curva de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras de Ag_2WO_4 irradiada e não irradiada.

Não há praticamente nenhuma mudança nos fatores pré-exponenciais e inclinação das curvas, ou seja, a energia necessária para o processo de condução elétrica não foi alterado. Atraves do cálculos de suas inclinações das curvas de Arrhenius foram encontrados os valores da energia de ativação do processo. Os valores estão muito próximos um do outro, a amostra irradiada apresenta uma energia de ativação maior que a da não irradiada, o que faz sentido pelo fato de sua resistência é maior.

Tabela 12 - Parametros ajustados e resultados da curva de Arrhenius para a condutividade das amostras irradiadas e não irradiadas.

	Fator pré-exp.	Inclinação	Ea (eV)
Ag_2WO_4 NIR	-0,4146	-5323,793	0,459
Ag_2WO_4 IRR	-1,425	-5786,023	0,498

No então é possível perceber uma diferença significativa nos valores de energia de ativação, porém é possível notar uma variação do fator pré-exponencial. O fator pré exponencial esta relacionado com o com numero de portadores e carga dos portadores.

$$\sigma_0 = nZe\mu$$

O que nos induz sobre a alteração da concentração de portadores na estrutura.

Quando plotado a impedância imaginaria é permite compreender que a saída da prata criou uma região de carga na superfície do material. Esse metal na superfície estaria permitindo servindo como caminho para a migração dos portadores de carga por meio de uma condução eletrônica.

Na tentativa de tentar separar as regiões da partícula, região interna da partícula e do seu contorno. Os espectros foram plotados de $\log f$ por $\log Z''$.

Figura 34 – diagrama de $\log Z''$ por $\log f$ para o Ag_2WO_4 irradiado e não irradiado em diferentes temperaturas.

Como o transporte de carga em cada região da partícula apresenta tempos de relaxação característicos, embora assim por o tempo de relaxação para o material estudado não seja distante o suficiente para que haja a separação dos processos. Desse modo o tempo de relaxação esteja sendo escondido pelo pico principal. No entanto, o pico de maior intensidade é relativo ao contorno das microestruturas.

Sendo assim, foi feito uma curva de Arrhenius em relação ao tempo de relaxação do processo.

Como o transporte de carga em cada região da partícula apresenta tempos de relaxação característicos, embora assim por o tempo de relaxação para o material estudado não seja distante o suficiente para que haja a separação dos processos. Desse modo o tempo de relaxação esteja sendo escondido pelo pico principal. No entanto, o pico de maior intensidade é relativo ao contorno das microestruturas. Sendo assim, foi feito uma curva de Arrhenius em relação ao tempo de relaxação do processo.

Figura 35 - Curva de Arrhenius em relação ao tempos de relaxação para as pastilhas de Ag₂WO₄ não irradiadas e irradiadas.

Colhendo as inclinações da curva é possível encontrar os valores muito próximos, o que não dá um indicativo que por mais que a superfície tenha sido alterada não é ela que está modificando o mecanismo de transporte do material.

Tabela 13 - Parâmetros do ajuste linear e resultados da curva de Arrhenius para o tempo de relaxação das amostras irradiadas e não irradiadas.

	Fator pré-exp.	Inclinação	Ea (eV)
Ag2WO4 IRR	28,132	-6054,405	0,522
Ag2WO4 NIR	29,117	-6206,375	0,535

Apesar de não ser possível distinguir uma mudança nos valores de energia de ativação para que estaria relacionado com essa região de interface, uma mudança do comportamento pode ser percebida pelos diagramas de Nyquist uma vez que a resistência cresce com a irradiação. Uma proposta que pode explicar usada para explicar esse comportamento se deve a recombinação dos portadores de carga.

Os clusters de tungstênio, que estão tão presentes dentro da estrutura do cristal interagem e com isso tem a sua estrutura distorcida. As primeiras interações ocorrem entre os átomos de *O* e *W* do cluster $[WO_6]$ a curta distância, enquanto que uma segunda interação ocorre entre $[WO_6]$ e $[WO_6]$ a média distância, e podem ser descritas segundo as reações de defeito:

Essa distorção sofrida pelos cluster permitem a difusão dos átomos de oxigênio. E a criação de vacâncias e elétrons carregados positivamente após a sua saída da rede.

Desse modo, inicialmente o material teria uma densidade de carga negativa em toda a sua estrutura (semicondutor do tipo N). Assim, o processo de irradiação ao mesmo tempo que gera as nanopartículas de prata na sua superfície também produz vacâncias do metal do dentro da estrutura.

$$Ag_{Ag}^x + 2e' = Ag_{superfície}^x + V'_{Ag} + h^\bullet$$

O aumento da concentração de vacâncias gera buracos que aniquilam os elétrons que estavam presentes dentro da estrutura inicialmente, desse modo, há uma diminuição da quantidade de portadores de carga dentro da amostra, e por consequência a diminuição da contribuição da condutividade eletrônica do semicondutor na condutividade elétrica.

A ideia pode ser sustentada pelo fato das medidas de EDX mostrarem claramente regiões distintas dentro uma mesma partícula. Ao passo que as medidas de XPS, mostram que a modificações ocorreu em toda uma superfície com o aumento da concentração de prata metálica.

Após as medidas elétricas foram feitas imagens das pastilhas para compreender como a corrente e a temperatura estariam modificando a amostra.

Figura 36 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ após as medidas elétricas, amostra inicialmente irradiada.

É possível perceber dessa forma que a temperatura estaria influenciando a nucleação e saída a prata, em consequência criando vacâncias do metal que como diminuiria a concentração dos portadores.

5. Conclusões

As medidas de DRX, Infravermelho e Raman não foram eficientes para conseguir visualizar as modificações geradas no material devido ao seu caráter global em vista dos defeitos localizados criados.

As medidas de Rietveld mostraram que o processo de irradiação da promoveram a distorções dos clusters.

As imagens de MEV permitiram acompanhar in situ o crescimento das partículas, onde a crescimento das partículas esta diretamente relacionado com o tempo e energia dos elétrons incididos.

As imagens de MET demostraram que as partículas criadas são de prata metálica, a interface possui uma composição intermediaria entre a partícula e a matriz, e possui regiões onde não se nota a presença de prata.

As espectroscopias de infravermelho e Raman, mostraram as ligações realizadas pelo material, em comparação a amostra irradiada não é possível ver diferenças devido à criação das nanoparticulas serem muito pelo menos duas ordem menores.

A espectroscopia UV-Vis apresentou um bandgap semelhante para ambas amostras. Com excessão de um pequeno ombro, que pode ser atribuídos aos níveis enrgeticos criados com as vacâncias.

Os dados de XPS mostram claramente a diferença na composição das duas amostras. É possível perceber um aumento de Ag^0 e a diminuição do Ag_2WO_4

Por meio das medidas realizadas é possível concluir que a irradiação gerou defeitos dentro da estrutura do cristal aumentando a sua resistência elétrica aumentando pelo menos uma ordem de grandeza para essa propriedade.

O tungstato de prata que é inicialmente um semicondutor do tipo N devido interações do cluster $[WO_6]$ a curta e media distâncias, tem os seus portadores de carga aniquilados durante o processo de irradiação.

A irradiação induz a saída da prata e a geração de vacâncias de carga negativa e de buracos.

$$Ag_{Ag}^x + 2e' = Ag_{superfície}^x + V'_{Ag} + h^{\bullet}$$

Que se aniquilariam diminuindo dessa forma a quantidade de portadores de carga. Fazendo com que a resistência do material aumentasse devido a diminuição de portadores.

6. Trabalhos Futuros

Para completar a ideia seria interessante fazer medidas de efeito Hall, além de medidas de impedância através de uma célula de 4 pontas.

Fazer as medidas elétricas em apenas uma partícula através de sondas de microscopia de força atômica AFM.

Estudar as propriedades magnéticas do Ag_2WO_4 .

Referências

1. LONGO, E. et al. Presence of excited electronic state in CaWO₄ crystals provoked by a tetrahedral distortion: An experimental and theoretical investigation. **Journal of Applied Physics**, 110, 2011.
2. BALAKSHY, V. I., et al. **J. Opt. A: Pure Appl. Opt.**, 3, S87, 2001.
3. FAN, Y.X, et al. **Appl. Phys. B: Lasers Opt.**, 94, 553, 2009.
4. YANG, P.G. et al. **J. Mater. Chem.**, 19, 3771, 2009.
5. YU, J. et al. **J. Hazard. Mater.**, 160, 621, 2008.
6. LIAO, J. et al. **Mater. Res. Bull.**, 44, 1863, 2009.
7. VERESNIKOVA, V et al., **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.**, Sect. A, 2009, 603, 529
8. CHOI, G. K. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 2007, 27, 3063
9. KRAUS, H. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.**, Sect. A, 2010, 621, 395
10. LONGO, E. et al. A novel ozone gas sensor based on onedimensional dimensional (1D) α -Ag₂WO₄ nanostructures. **Nanoscale**, 6, 2014.
11. LONGO, E. et al. Potentiated electron transference in α -Ag₂WO₄ microcrystals with Ag nanofilaments as microbial agent. **J. Phys. Chem. A**, 118, 2014.

12. SKARSTAD, P.M; GELLER, S. (W4O16)⁸⁻ polyion in the high temperature modification of silver tungstate. **Material Research Bulletin**, 10, 8, 791-800, 1975.
13. LONGO, E. et al. Direct in situ observation of the electron-driven synthesis of Ag filaments on α -Ag₂WO₄ crystals. **Scientific Reports**, 3, 1676-1679, 2013.
14. LONGO, E. et al. Toward an understanding of the growth of Ag filaments on α -Ag₂WO₄ and their photoluminescent properties a combined experimental and theoretical study. **The Journal of Physical Chemistry C**, 118, 1229-1239, 2014.
15. CAVALCANTE, L. S. et al. Cluster coordination and photoluminescence properties of α -Ag₂WO₄ microcrystals. **Inorganic Chemists**, 51, 10675-10687, 2012.
16. LONGO, E. et al. Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO₄ crystals. **Cryst. Eng. Comm.**, 14, 853, 2012.
17. LONGO, E. et al. Elucidating the real-time Ag nanoparticle growth on α -Ag₂WO₄ during electron beam irradiation experimental evidence and theoretical insights. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2015.
18. ANDRÉS, J. et al. Structural and electronic analysis of the atomic scale nucleation of Ag on α -Ag₂WO₄ induced by electron irradiation, **Scientific Reports**, 4, 5391-, 2014.
19. KITTEL, C. **Introduction of solid state physic**. 8th ed., 2005.
20. BILECKA, I. NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, 2: 1358, 2010

21. FERRER, M.. **Estudo das propriedades fotoluminescentes do ZnS e ZnS_Eu obtidos pelo método solvotérmico assistido por microondas.** Dissertação, 2012.
22. SIMON. **The Oxford Solid State Basics.** 1st ed., 2013.
23. WEST. **Solid State Chemistry and its Applications.** 1st ed., 2014.
24. SCZANCOSKI, JÚLIO. **Estudo das propriedades ópticas e morfológicas de pós de SrMoO₄ processados em sistemas hidrotérmicos.** Tese, 2011.
25. LEONELLI, R; BREBNER, J.L. Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate. **Physical Review B**, 33, 12, 1986.
26. XIA et al. Recent developments in shape-controlled synthesis of silver nanocrystals. **J Phys Chem C Nanomater Interfaces**, n. 116, v. 41, p. 21647–21656, 2012.
27. CUI, X. J. et al. Selective synthesis and characterization of single-crystal silver molybdate/tungstate nanowires by a hydrothermal process. **Chem.-a Eur. J.** 10, 218–223, 2004.
28. VAN DEN BERG, A. J.; JUFFERMANS, C. A. H. The polymorphism of silver tungstate Ag₂WO₄. **J. Appl. Crystallogr.** 15: 114, 1982
29. TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Cryst.* **34**: 210, 2001.
30. RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic Structures. *J. Appl. Cryst.*, **2**: 65, 1969.
31. VISSER, J., Technisch Physische Dienst, Delft Netherlands. ICDD Grant-inAid, 1981.

32. ANICETE-SANTOS, M. et al. Contribution of structural order disorder to the green photoluminescence of PbWO₄. **Physical Review B**, 75: 165105, 2007.
33. LONGO, V.M. et al. Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO₃ powders. **Applied Physics Letters**, 90, 091906, 2007.
34. BARSOUKOV, E. MACDONALD, J.R. **Impedance spectroscopy, theory experiment and applications**. 2nd ed., 2005.
35. ORAZEM, M.E. TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. 1st ed., 2008.
36. LVOVICH. **Impedance Spectroscopy Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena**. 1st ed., 2012.
37. MUCCILLO, E. N. dos S. **Espectroscopia de impedância e atrito interno de eletrólitos sólidos de ZrO₂:MgO**. Tese: 1993.
38. BAUERLE, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *J. Phys. Chem. Sol.*, v.30, p. 2657-2670, 1969.
39. BURDA, C. et al.; A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. **Chem. Rev.** 2005, 105, 1025–1102
40. CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 1956.
41. HAMMOND, C. **The basic of crystallography and diffraction**. 3 ed. 2009.
42. LEMOS, PABLO. **Síntese e estudo das propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas dos cristais de α -Ag₂-2XMXWO₄ (M = Mg e Zn)**. Dissertação, 2014.

43. SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho.** 2008.
44. KUBELKA, P.; MUNK-AUSSIG, F. **Z. Tech. Physik**, 12, 593, 1931.
45. WOOD, D.L; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors, **Physical Review B**, 5, 3144-3151, 1972.
46. SCHRODER, D.K. **Semiconductor material and device characterization.** 3rd ed., 2006.
47. MOULSON.HERBERT. **Electroceramics Materials, Properties, Applications.** 2nd ed.2003.
48. BILECKA, I. NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, 2: 1358, 2010
49. ROBINSON, J. et al. Understanding microwave heating effects in single mode type cavities-theory and experiment. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 12, 4750, 2010.
50. LACOMBA-PERALES, J. et al., **Europhys. Lett.**, 83, 37002, 2008.
51. SCHOULER, C. **Etude de cellules à oxyde électrolyte solide par la méthode des impédances complexes;** 1979; Tese (Doutorado em Electrochimie des solides) - Institut Polytechnique de Grenoble.
52. TULLER, H.L. in Nonstoichiometric Oxides, ed. O. T. Sorensen, Academic Press, New York, 1981, p. 271.
53. CRIST, V. **Handbook of Monochromatic XPS spectra. The Elements and Native Oxides.** John Wiley & Sons Ltd., New York, 2000.

54. WAGNER, C.D., et al. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**, Physical Electronics Division, Perkin–Elmer Corporation, Wellesley, MA, 1979.
55. PATRA, H et al., Thermal, electrical and electrochemical characteristics of Ba_{1-x}Sr_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells, **international journal of hydrogen energy** , 36, 11904-11913, 2011.
56. KRÖGER, F. A.; VINK, H. J. **Relations between the concentration of imperfections in crystalline solids**. In F. Seitz and D. Turnbull, editors, Solid State Physics: Advances in research and applications, 3, 307 – 435. Academic Press Inc., New York, 1956.
57. BOTELHO, GLEICE. **Efeito de diferentes solventes nas propriedades fotoluminescentes do CaMoO₄**. Dissertação, 2013.
58. ANTUNES, FÁBIO. **Condutividade elétrica da solução sólida cérias-zircônia dopada com ítrio e gadolínio**. Dissertação, 2009.
59. FELIX, ANDERSON. **Propriedades multifuncionais do CaCu₃Ti₄O₁₂ estudo dos mecanismos e suas aplicações**. Tese, 2013.
60. MACIEL, ALEXANDRE. **Propriedades elétricas de sólidos desordenados aplicação em estruturas metalpolímerometal**. Tese, 2006.
61. TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, J. Appl. Cryst. **34**: 210, 2001.
62. AROCA, R.; **Surface-enhanced vibrational spectroscopy**. John Wiley, Alemanha, 2006, p. 186-246
63. TURKOVIC, A. et al. High-Temperature Raman-Spectroscopy of Silver Tetra-Tungstate, Ag₈W₄O₁₆. **Mater. Res. Bull.**, 12 :189, 1977.
64. URBACH, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. **Phys. Rev.**, 92: 1324, 1953.

65. HO, S. F. et al **J. Phys. Chem.** 91, 4779–4788, 1987.

Anexos

Notação de Kröger-Vink e Defeitos Pontuais

A notação de Kröger–Vink⁵⁶ é uma convenção proposta para descrever a carga elétrica e a posição na célula cristalina de defeitos pontuais; sendo particularmente útil a descrição de reações com produção de defeitos. Os defeitos pontuais podem ser gerados em um sólido iônico por: equilíbrio termodinâmico, substituição química, processos de oxidação-redução e por radiação energética. A geração de defeitos na estrutura corrobora com os princípios termodinâmicos do aumento da entropia do sistema.

$$M_S^C$$

- M corresponde a espécie, e pode ser átomos; vacâncias V (ausência de átomo na sua posição na rede), interstícios i , elétrons e ou buracos h .
- S indica o sítio (sub-rede) onde a espécie está ocupando, e. g. um átomo pode substituir outro átomo de ou mesmo se alojar em um interstício da rede.
- C representa a carga eletrônica efetiva da espécie onde ela está localizada. A carga é calculada pela carga do presente local menos a carga original. O $\blacksquare^x$ indica uma carga nula, $\blacksquare^\bullet$ uma carga positiva e $\blacksquare'$ uma carga negativa.

Alguns exemplos:

Al_{Al}^x Alumínio no seu sítio regular com carga neutra.

Ni_{Cu}^x Níquel no lugar que do cobre com carga neutra (defeito substitucional).

$V_{Cl}^\bullet$ Vacância de cloro com carga +1 (sinal contrário a da carga efetiva do átomo faltando)

O_i'' Oxigênio preso em um interstício com seu estado de oxidação -2 (defeito intersticial)

e' não é indicado o sítio, devido a delocalização do elétron livre.

Quando se utiliza a notação de Kröger-Vink deve-se sempre obedecer ao balanço de massas, sítios e cargas nas reações. Por exemplo, um defeito de um resultar em um íon no seu próprio sítio ou em uma vacância em um sítio catiônico ou aniônico. Para completar a reação, o número adequado de íons de estar presentes (balanço de massa), um número igual de sítios devem estar presentes em ambos os lados da

reação (balanço de sítios) e as cargas devem ser equivalentes entre reagentes e produtos (balanço de carga).

Esse tipo de notação é muito útil para se representar o comportamento de defeitos, como no caso do defeito Schottky que ocorre quando um cristal iônico perde um cátion e um ânion, simultaneamente, e forma vacâncias na rede, já no defeito Frenkel existem a formação de uma vacância na rede no entrando o átomo se realocou para uma posição intersticial.

Imagens de microscopia eletrônica de Varredura.

Figura 37 - Crescimento das nanopartículas de **Ag** na superfície do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ utilizando uma feixe de elétrons de 05 kV, micrografia recolhida em A) 0 min, B) 1 min, C) 2 min, D) 3 min, E) 4 min, F) 5 min. Abaixo histograma da distribuição do tamanho das nanopartículas geradas

Figura 38 - Crescimento das nanopartículas de **Ag** na superfície do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ utilizando uma feixe de elétrons de 10 kV, micrografia recolhida em A) 0 min, B) 1 min, C) 2 min, D) 3 min, E) 4 min, F) 5 min. Abaixo histograma da distribuição do tamanho das nanopartículas geradas

Figura 39 - Crescimento das nanopartículas de **Ag** na superfície do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ utilizando uma feixe de elétrons de 15 kV, micrografia recolhida em A) 0 min, B) 1 min, C) 2 min, D) 3 min, E) 4 min, F) 5 min. Abaixo histograma da distribuição do tamanho das nanopartículas geradas

Figura 40 - Crescimento das nanopartículas de **Ag** na superfície do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ utilizando uma feixe de elétrons de 20 kV, micrografia recolhida em A) 0 min, B) 1 min, C) 2 min, D) 3 min, E) 4 min, F) 5 min. Abaixo histograma da distribuição do tamanho das nanopartículas geradas