



TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓTICAS  
E MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$   
DOPADOS COM DIFERENTES TEORES DE  
 $M(x) = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Zr^{4+}$  e  $Gd^{3+}$**

**Emanoel José Ferreira da Conceição**

Brasília, Janeiro de 2025

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

INSTITUTO DE FÍSICA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
Instituto de Física

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓTICAS  
E MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$   
DOPADOS COM DIFERENTES TEORES DE  
 $M(x) = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Zr^{4+}$  e  $Gd^{3+}$**

**Emanoel José Ferreira da Conceição**

Tese apresentada ao programa de Pós - Graduação em Física  
da Universidade de Brasília como parte dos requisitos  
à obtenção do título de DOUTOR EM FÍSICA

## **Dedicatória**

*"Deus nos fez perfeitos e não escolhe os capacitados, capacita os escolhidos. Fazer ou não fazer algo, só depende de nossa vontade e perseverança".*

*Albert Einstein*

*Dedico esta tese aos meus pais Edvaldo e Edinar e minha amada esposa Yessica pelo apoio, amor e carinho. E ao meu filho Samuel José que eu amo muito.*

*Emanoel José Ferreira da Conceição*

## Agradecimentos

*Agradeço primeiramente a Deus por me dar força, sabedoria e perseverança por estar sempre seguindo em frente e nunca ter desistido de alcançar meus objetivos.*

*Aos meus pais Edvaldo José e Edinar Maria pela educação, amor e apoio que me deram, por estar sempre sustentando e aconselhando para sempre seguir em frente e de nunca se abater dos obstáculos que a vida nos empoeira.*

*A minha esposa Yessica Acosta Ferreira pelo amor, carinho e apoio, por estar sempre do meu lado ajudando com seus conselhos, por ter paciência em me ouvir e ajudar a sanar minhas dúvidas na pesquisa. E por ser essa pessoa tão grandiosa, amável, nobre e companheira de toda minha vida. Te amo!*

*Ao meu orientador professor Sebastião William da Silva pela orientação e seus ensinamentos, cuja orientação me fez crescer como profissional pois não teria chegado a esse ponto sem seu valioso apoio.*

*Aos meus amigos pessoais e de trabalho pela suas amizades e companheirismo.*

*A agência de fomento Capes pelo apoio financeiro.*

*A UnB por me receber como aluno da instituição.*

*Emanoel José Ferreira da Conceição*

---

**RESUMO**

Esta tese de doutorado investiga as propriedades estruturais, ópticas e magnéticas de nanopartículas (NPs) de óxido de cério dopadas com diferentes teores de gadolínio e metais de transição na composição  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ , com  $M(x) = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Zr^{4+}$  e  $Gd^{3+}$   $0,00 \leq x \leq 0,20$ . As NPs foram sintetizadas pelo método de precipitação homogênea e caracterizadas por técnicas como Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Absorção Óptica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Espectroscopia Raman e magnetometria. As análises de DRX e MET revelaram que as propriedades estruturais e morfológicas das NPs são altamente dependentes do tipo e do teor dos íons dopantes. A substituição crescente de íons  $Ce^{4+}$  por íons  $M^{n+}$  leva à formação aprimorada de vacâncias de oxigênio e à coexistência de íons  $Ce^{3+}$  e  $Ce^{4+}$  dentro da estrutura cristalina. Constatou-se que essas vacâncias de oxigênio desempenham um papel fundamental nas propriedades físicas das NPs, influenciando não apenas a estrutura cristalina, mas também as propriedades ópticas e magnéticas. A análise das curvas de magnetização permitiu estimar os teores de íons  $Ce^{3+}$  e de vacâncias de oxigênio, os quais foram utilizados para calcular os parâmetros de rede das estruturas cristalinas das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ . A caracterização magnética revelou um comportamento paramagnético predominante em todas as amostras à temperatura ambiente, com uma contribuição adicional ferromagnética de baixa intensidade. Esse ferromagnetismo residual foi atribuído aos centros-F formados pelas vacâncias de oxigênio, que promovem acoplamentos magnéticos locais. A substituição de íons  $Ce^{4+}$  por íons dopantes resultou em variações significativas nos valores de magnetização de saturação, que dependem tanto do tipo quanto da concentração do íon dopante. Além disso, o comportamento paramagnético observado nas amostras foi analisado em detalhe por meio das curvas de suscetibilidade magnética ( $\chi$ ) em função da temperatura ( $T$ ). Os dados experimentais foram modelados com base na lei de Curie-Weiss, utilizando uma abordagem que considerou as contribuições de íons  $Ce^{3+}$  e dos íons dopantes ( $M^{n+}$ ). Portanto, esses resultados destacam o potencial das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  como materiais multifuncionais para aplicações em catálise, sensores magnéticos e dispositivos spintrônicos, além de contribuírem para o avanço do conhecimento na área de materiais à base de óxidos dopados. Isso proporciona um entendimento sobre a estrutura e as propriedades das NPs de óxido de cério em função do efeito da dopagem, ampliando a compreensão fundamental desses sistemas e oferecendo diretrizes práticas para o design de materiais funcionais com desempenho aprimorado.

---

**ABSTRACT**

This doctoral thesis investigates the structural, optical and magnetic properties of cerium oxide nanoparticles (NPs) doped with varying contents of gadolinium and transition metals in the composition  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ , com  $M(x) = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Zr^{4+}$  e  $Gd^{3+}$   $0,00 \leq x \leq 0,20$ . The NPs were synthesized via the homogeneous precipitation method and characterized using techniques such as X-ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), Optical Absorption in the Ultraviolet-Visible (UV-Vis) region, Raman Spectroscopy and magnetometry. XRD and TEM analyses revealed that the structural and morphological properties of the NPs strongly dependent on the type and content of the dopant ions. Increasing substitution of  $Ce^{4+}$  ions by  $M^{n+}$  ions lead to the enhanced formation of oxygen vacancies and the coexistence of  $Ce^{3+}$  and  $Ce^{4+}$  ions within the crystal structure. These oxygen vacancies play a crucial role in the physical properties of the NPs, influencing not only the crystal structure but also their optical and magnetic properties. Magnetization curves analysis enabled the estimation of  $Ce^{3+}$  ions and oxygen vacancies content, which were used to calculate the lattice parameters of the crystal structures in the  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ , NPs. Magnetic characterization revealed predominant paramagnetic behavior in all samples at room temperature, with an additional low-intensity ferromagnetic contribution. This residual ferromagnetism was attributed to F-centers formed by oxygen vacancies, which promote local magnetic couplings. The substitution of  $Ce^{4+}$  ions by dopant ions altered the saturation magnetization values, with variations depending on the type and concentration of the dopant ion. Furthermore, the paramagnetic behavior observed in the samples was analyzed in detail through magnetic susceptibility ( $\chi$ ) versus temperature ( $T$ ). Experimental data were modeled using the Curie-Weiss law, incorporating contributions from  $Ce^{3+}$  both ions and dopant ions ( $M^{n+}$ ). Therefore, these results highlight the potential of  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  NPs as multifunctional materials for applications in catalysis, magnetic sensors, and spintronic devices, in addition to contributing to the advancement of knowledge in the field of doped oxide-based materials. This provides an understanding of the structure and properties of cerium oxide NPs as a function of the doping effect, expanding the fundamental comprehension of these systems and offering practical guidelines for the design of functional materials with enhanced performance.

# SUMÁRIO

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b>                                    | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>                         | <b>4</b>  |
| 2.1      | SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS                  | 4         |
| 2.2      | ÓXIDO DE CÉRIO                                       | 6         |
| 2.3      | $CeO_2$ DOPADO COM METAIS DE TRANSIÇÃO               | 12        |
| 2.4      | $CeO_2$ DOPADO COM $Gd$                              | 13        |
| <b>3</b> | <b>TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b>                        | <b>17</b> |
| 3.1      | DIFRAÇÃO DE RAIO X                                   | 17        |
| 3.1.1    | MÉTODO DE RIETVELD                                   | 17        |
| 3.2      | ESPECTROSCOPIA RAMAN                                 | 19        |
| 3.3      | ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA – VISÍVEL (UV-Vis)          | 19        |
| 3.4      | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)          | 19        |
| 3.5      | MEDIDAS MAGNÉTICAS – (SQUID)                         | 20        |
| 3.6      | SÍNTESES DAS NANOPARTÍCULAS (PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA) | 20        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>                       | <b>22</b> |
| 4.1      | CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA             | 22        |
| 4.2      | CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS                              | 32        |
| 4.2.1    | ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV - VIS                  | 32        |
| 4.2.2    | ESPECTROSCOPIA RAMAN                                 | 35        |
| 4.3      | CARACTERIZAÇÕES MAGNÉTICAS                           | 45        |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÕES</b>                                    | <b>75</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>                    | <b>78</b> |

# LISTA DE FIGURAS

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 2.1 | A estrutura ideal do $CeO_2$ . Círculos cinzas e círculos azuis estão representando átomos de $Ce$ e $O$ , plano rosa (111), plano verde (200), respectivamente.....   | 8  |
| 2.2 | O processo de formação de vacância de oxigênio em céria. Um átomo de oxigênio se afasta de sua posição reticulada, deixando para trás dois elétrons, que se localizam em dois átomos de cério, transformando $Ce^{4+}$ em $Ce^{3+}$ . ....   | 9  |
| 2.3 | Formação de vacância de oxigênio com dois elétrons. ....   | 10 |
| 2.4 | Esquema de uma CCOS planar. ....   | 15 |
| 3.1 | Esquema da síntese das NPs de $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ .....  | 21 |
| 4.1 | (a) Padrões de DRX das amostras de $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ , dopadas os íons $M(x) = Gd^{3+}$ (a), $Cu^{2+}$ (b), $Zn^{2+}$ (c), $Co^{2+}$ (d) e $Zr^{4+}$ (e) para $0,00 < x < 0,20$ .....  | 23 |
| 4.2 | (a) Padrões de DRX das amostras de $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ , dopadas com $x = 0,06$ dos íons $M(x) = Co^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Zr^{4+}$ e $Gd^{3+}$ . Os picos marcados com o *, da NPs dopadas com Cu, são atribuídos aos planos cristalográficos (002), (200) e (113) da fase $CuO$ . Ampliação dos padrões de DRX mostrando detalhes da região em torno do pico (111). .... | 24 |
| 4.3 | (a) Refinamentos de Rietveld dos padrões de DRX das amostras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ( $x = 0,00, 0,02, 0,08$ e $0,20$ ), usando a estrutura cristalográfica cubica do tipo fluorita, grupo espacial Fm — 3m) – linhas vermelhas contínuas.(b) evolução do parâmetro de rede em função do teor de $M(x)$ com $M(x) = Co^{2+}$ . $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Zr^{4+}$ e $Gd^{3+}$ . .... | 26 |
| 4.4 | Padrões de DRX das NPs de $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ ( $0,00 \geq x \geq 0,20$ ) tratadas termicamente em atmosfera inerte de gás argônio por duas horas. ....   | 27 |
| 4.5 | Gráficos de Williamson-Hall obtidos para as NPs de $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ , $M(x) =$ (a) $Gd^{3+}$ , (b) $Zr^{4+}$ , (c) $Zn^{2+}$ , (d) $Cu^{2+}$ e (e) $Co^{2+}$ .....  | 28 |
| 4.6 | (a) Tamanho médio do cristalito, obtido por DRX ( $\langle D_{DRX} \rangle$ ) e (b) deformação residual da rede ( $\epsilon$ ) em função do teor $M(x)$ .....  | 29 |

- 4.7 Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das NPs de  $CeO_2$  (a) e (b) e das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0,06$ ) para  $M(x) = Gd^{3+}$  (c e d),  $M(x) = Zn^{2+}$  (e e f), e  $M(x) = Zr^{4+}$  (g e h). Os histogramas de tamanho das NPs são mostrados nas inserções em (a), (c) (e) e (g), respectivamente. A inserção em (b) mostra os padrões de espalhamento de elétrons (SAED) para as NPs de  $CeO_2$ , enquanto as inserções em (d), (f) e (h) mostram SAED para as NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0,06$ ) com  $M(x) = Gd^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Zr^{4+}$  respectivamente. .... 30
- 4.8 (a.i) – (f.i) espectros de absorção UV-Vis das NPs de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$   $M(x) = Gd^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , e  $Zr^{4+}$ , ( $0,00 < x < 0,20$ ). (a.ii) Gráficos de Tauc utilizados para determinar o *bandgap* ótico ( $E_g$ ). (b.ii) Dependência do  $E_g$  em função do teor de íons dopantes  $M(x)$ . .... 33
- 4.9 (a) e (b) Comparações entre os espectros de Raman das NPs de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0,00$  e  $0,20$ ) obtidos com excitações de comprimentos de onda de 405 e 633 nm. (c) Espectros de Raman das NPs de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0,20$ ) obtidos com excitações de diferentes comprimentos de onda. (d) Razões entre as intensidades integrais  $A_{int}/F_{2g}$  e  $A_{ext}/F_{2g}$  como função do comprimento de onda de excitação. .... 37
- 4.10 Espectros Raman das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $M = Gd^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Zr^{4+}$ ) ( $0,00 < x < 0,20$ ), ajustados usando curvas lorentzianas. .... 39
- 4.11 Dependência dos deslocamentos Raman dos modos vibracionais em torno de  $460\text{cm}^{-1}$   $\omega(F_{2g})$  (a),  $550\text{cm}^{-1}$   $\omega(M^{n+} - V_o^{ext})$  (b),  $600\text{cm}^{-1}$   $\omega(Ce^{3+} - V_o^{int})$  (c) como função dos teores de íons dopantes  $M(x)$  e dos parâmetros de rede das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  (d - f) respectivamente. .... 40
- 4.12 (a) Razões entre as intensidades integradas totais  $A_{ext+int}/A_{F_{2g}}$  como função do teor  $M(x)$ . (b) Razões entre as intensidades integradas totais  $A_{int}/A_{F_{2g}}$  ( $600\text{cm}^{-1}$ ) e  $A_{ext}/A_{F_{2g}}$  ( $550\text{cm}^{-1}$ ) como função do teor  $M(x)$ . Razões entre as intensidades integradas totais  $A_{int}/A_{ext}$  como função do teor  $M(x)$ . .... 43
- 4.13 (a.i) – (f.i) Magnetização em função do campo magnético ( $H$ ) aplicado,  $M \times H$ , obtidas a 300 K para as NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $M_x = Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Gd^{3+}$ ). (a.ii) – (f.ii) Curvas  $M \times H$ , obtidas a 300 K após a subtração da contribuição linear. 47
- 4.14 Curvas  $M \times H$ , obtidas a 300 K das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  dopadas com  $M_x = Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Gd^{3+}$ , onde  $x = 0,02$  (a),  $x = 0,06$  (b) e  $x = 0,20$  (c). .... 49
- 4.15 (a.i) – (f.i) Magnetização em função do campo magnético ( $H$ ) aplicado,  $M \times H$ , btidas a 2 K para as NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $M^{n+} = Gd^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$ ). (a.ii) – (f.ii) Detalhes das curvas  $M \times H$  obtidas a 2 K (os símbolos representam os dados experimentais, e as linhas contínuas são ajustes teóricos de acordo com as Equações 4.2 e 4.3: função de Brillouin modificada). (a.iii) – (f.iii) Curvas  $M \times H$  normalizadas pelos teores de  $N^{Ce^{3+}}$  ou  $N^{M^{n+}}$ , em unidades de  $\mu_B$ . .... 51
- 4.16 (a) Evolução dos parâmetros de rede ( $a$ ) obtidos por DRX (estrelas pretas) e calculados (círculos vermelhos) a partir da Equação 4.7 dos teores de  $Ce^{3+}$  e  $Cu^{2+}$  (b)  $V_o^{Ce^{3+}}$  e  $V_o^{Cu^{2+}}$  (c) em função dos teores nominais de  $Cu$  ( $x$ ). Os teores de  $Ce^{3+}$  e  $Cu^{2+}$  (b)  $V_o^{Ce^{3+}}$  e  $V_o^{Cu^{2+}}$  foram estimados a partir dos ajustes das curvas  $M \times H$ . .... 62

- 4.17 (a) Evolução dos parâmetros de rede ( $a$ ) obtidos por DRX (estrelas pretas) e calculados (círculos vermelhos) a partir da Equação 4.7 dos teores de  $Ce^{3+}$  e  $Zn^{2+}$  (b)  $V_o^{Ce^{3+}}$  e  $V_o^{Zn^{2+}}$  (c) em função dos teores nominais de  $Zn(x)$ . Os teores de  $Ce^{3+}$  e  $V_o^{Ce^{3+}}$  foram estimados a partir dos ajustes das curvas  $M \times H$ , enquanto os teores de  $Zn^{2+}$  e  $V_o^{Zn^{2+}}$  foram estimados a partir da concordância de  $a$ . ..... 63
- 4.18 (a) Evolução dos parâmetros de rede ( $a$ ) obtidos por DRX (estrelas pretas) e calculados (círculos vermelhos) a partir da Equação 4.7 dos teores de  $Ce^{3+}$  e  $Co^{2+}$  (b)  $V_o^{Ce^{3+}}$  e  $V_o^{Co^{2+}}$  (c) em função dos teores nominais de  $Co(x)$ . Os teores de  $Ce^{3+}$  e  $Co^{2+}$  (b)  $V_o^{Ce^{3+}}$  e  $V_o^{Co^{2+}}$  foram estimados a partir dos ajustes das curvas  $M \times H$ ..... 64
- 4.19 (a) Evolução dos parâmetros de rede ( $a$ ) obtidos por DRX (estrelas pretas) e calculados (círculos vermelhos) a partir da Equação 4.7 dos teores de  $Ce^{3+}$  e  $Zr^{4+}$  (b)  $V_o^{Ce^{3+}}$  e  $V_o^{Zr^{4+}}$  (c) em função dos teores nominais de  $Zr(x)$ . Os teores de  $Ce^{3+}$  e  $V_o^{Ce^{3+}}$  foram estimados a partir dos ajustes das curvas  $M \times H$ , enquanto os teores de  $Zr^{4+}$  e  $V_o^{Zr^{4+}}$  foram estimados a partir da concordância de  $a$ . ..... 65
- 4.20 (a) Evolução dos parâmetros de rede ( $a$ ) obtidos por DRX (estrelas pretas) e calculados (círculos vermelhos) a partir da Equação 4.7 dos teores de  $Ce^{3+}$  e  $Gd^{3+}$  (b)  $V_o^{Ce^{3+}}$  e  $V_o^{Gd^{3+}}$  (c) em função dos teores nominais de  $Gd(x)$ . Os teores de  $Ce^{3+}$  e  $Gd^{3+}$  (b)  $V_o^{Ce^{3+}}$  e  $V_o^{Gd^{3+}}$  foram estimados a partir dos ajustes das curvas  $M \times H$ . ... 66
- 4.21 Comparação entre as evoluções dos teores dos íons  $N^{M^{n+}}$  (a) e  $N^{Ce^{3+}}$ , associadas aos íons  $M^{n+}$  (b) e dos teores de vacâncias extrínsecas  $NV_o^{M^{n+}}$  (c) e intrínsecas  $NV_o^{Ce^{3+}}$  (d) de oxigênio. .... 67
- 4.22 Evolução da razão ( $A_{int+ext}/Fe_{2g}$ ) e do teor de vacâncias  $V_o^{M^{n+}} + V_o^{Ce^{3+}}$ , como função dos íons dopantes. .... 68
- 4.23 (a.i) – (f.i) Curvas de suscetibilidade magnética ( $\chi$ ) em função da temperatura ( $T$ ) ( $\chi \times T$ ) das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ , com  $M^{n+} = Gd^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Zr^{4+}$  e não dopadas, para diferentes teores de M(x). Medidas obtidas com  $H = 1 kOe$ . (a.ii) – (f.ii) Dependência do inverso da suscetibilidade em relação à temperatura. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas contínuas são os melhores ajustes de acordo com a Equação 4.12, combinada com a Equação 4.13. .... 70
- 4.24 Dependência das constantes de Curie em função dos teores  $M(x)$  extraídas a partir das curvas  $(\chi - \chi_o)^{-1} \times T$ . (b) Dependência dos momentos magnéticos efetivos dos íons  $M^{n+}$  em função dos teores  $M(x)$  (símbolos). .... 74

# LISTA DE TABELAS

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 4.1 | Parâmetros obtidos a partir das medidas de DRX, TEM e UV-Vis .....  | 31 |
| 4.2 | Parâmetros obtidos a partir do ajuste das curvas $M \times H$ utilizando as Equações 4.2 e 4.3 .....                                  | 55 |
| 4.3 | Raios iônicos usados no calculo do parâmetro de rede ( $a$ ) .....  | 57 |
| 4.4 | Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das curvas $\chi \times T$ e $1/\chi \times T$ utilizando as Equações 4.12, 4.13 e 4.14. .... | 72 |

# LISTA DE ABREVIATURAS

Tc – Tamanho crítico

Ce – Cerio

Gd – Gadolinio

Co – Cobalto

Cu – Cobre

Zn – Zinco

Zr – Zircônio

$CeO_2$  – Óxido de cério

CVT – Catalisadores de três vias

FCC – Cúbica de face centrada

RMN – Ressonância magnética nuclear

ACs – Agentes de contrastes

NPs – Nanopartículas

MT – Metais de Transição

SOFC – Células de combustível de óxido sólido

COG - Geradores de oxigênio cerâmico

CGO – Cério – Gadolínio - Oxigênio

SMDs - Semicondutores Magnéticos Diluídos UV-Vis – Ultravioleta – Visível

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

DRX – Difração de raios – X

# Capítulo 1

## Introdução

Devido ao seu grande potencial de aplicação em novos dispositivos tecnológicos, materiais nanoestruturados têm atraído muita atenção de pesquisadores em diversas áreas do conhecimento científico e estão sendo estudados com crescente interesse, com o propósito de melhorar seu desempenho. Por exemplo, os sistemas nanoparticulados atraem o interesse de muitos pesquisadores há décadas, devido ao seu grande potencial para aplicações em sensores de gases, biossensores, materiais para baterias, catalisadores, administração de fármacos, agentes de contraste para ressonância magnética, entre outros [1]. Todas essas aplicações são possíveis porque as nanopartículas têm demonstrado uma estabilidade química e uma mudança no comportamento de suas propriedades físico-químicas [2]. Particularmente, as nanopartículas à base de óxidos metálicos desempenham um papel importante nesse contexto, pois possuem uma excelente combinação de atividade fotoquímica, estabilidade térmica e mecânica. Além disso, materiais sólidos com alta condutividade iônica e difusiva têm atraído grande interesse de pesquisadores, devido à ampla variedade de aplicações em células de combustível de óxido sólido, sensores de gás, baterias, membranas de separação de oxigênio e catalisadores [3]. Maior condutividade iônica e difusividade melhoram a eficiência de dispositivos eletroquímicos. O mecanismo de condução iônica e difusão iônica tem sido um tema central na ciência e tecnologia do estado sólido. Nesse sentido, sistemas nanoparticulados à base de óxido de cério ( $CeO_2$ ) têm se destacado devido ao seu grande *bandgap* ( $E_g = 3,19 \text{ eV}$ ), alta constante dielétrica ( $\epsilon = 24,5$ ) e por apresentarem superfícies altamente reativas em função de defeitos na rede cristalina, as quais proporcionam um grande potencial para reações de oxirredução, demonstrando possuir excelentes propriedades elétricas, catalíticas, físicas, químicas e mecânicas

[3].

As principais propriedades do óxido de cério incluem sua elevada mobilidade iônica superficial e sua capacidade de armazenar e liberar átomos de oxigênio, o que o torna um excelente catalisador. A presença de vacâncias na superfície do óxido de cério é essencial, uma vez que esses defeitos desempenham um papel crucial no processo reacional. A formação de uma vacância de oxigênio requer a aplicação de energia, a qual está diretamente correlacionada à atividade catalítica do material. Assim, é possível afirmar que o entendimento da população de vacâncias de oxigênio na superfície do óxido de cério possibilitaria a previsão da eficácia de sua ação catalítica [4].

A condutividade iônica da céria pura ( $CeO_2$ ) é muito baixa; contudo, quando dopada com terras raras ou metais de transição, essa propriedade melhora consideravelmente devido à formação de vacâncias de oxigênio em  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ , que são os portadores de carga da condução óxido-íon. Tais defeitos podem ser rapidamente formados e eliminados, dando origem a estados de elétrons  $4f$  localizados ou delocalizados [5].

Os cátions metálicos com raio iônico e eletronegatividade próximos aos do cério são considerados os modificadores mais apropriados das propriedades estruturais e químicas da céria [6]. A similaridade nos raios iônicos também é um critério para prever a formação de uma solução sólida. Assim, os elementos de terras raras e metais de transição são boas opções. A dopagem do óxido de cério com cátions de diferentes valências ou raios iônicos pode introduzir estresse na rede cristalina do óxido de cério, visando cumprir a neutralidade de carga e a compensação não estequiométrica da liga. Isso pode aumentar a mobilidade do oxigênio na rede em direção à sua superfície e diminuir a energia de ativação para a formação de vacâncias de oxigênio [7]. Assim, com essas dopagens, espera-se um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio na estrutura do óxido de cério, o que, por sua vez, promove a migração de íons de oxigênio através da rede do óxido e proporciona ao material uma alta condutividade iônica [8].

Outra aplicação potencialmente importante são os óxidos magnéticos diluídos com temperatura de Curie acima da temperatura ambiente, que representam uma nova classe para a spintrônica [9]. A ordenação magnética em um semicondutor depende de uma pequena proporção de dopantes de íons de metais de transição que preencham parcialmente as camadas  $d$ , permitindo que o elétron desemparelhado medie o ferromagnetismo [10].

Assim, o presente trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar as proprieda-

des estruturais, ópticas e magnéticas de nanopartículas de  $CeO_2$  dopadas com íons ( $M(x) = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Zr^{2+}$ ). Para isso, foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), absorção óptica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia Raman e um magnetômetro SQUID.

## Capítulo 2

# Revisão Bibliográfica

### 2.1 Semicondutores Magnéticos Diluídos

Os semicondutores magnéticos diluídos são uma nova classe de materiais avançados criados pela adição de uma pequena quantidade de elementos de transição na estrutura cristalina de semicondutores, visando combinar os portadores de carga e spin em um único material. Esses materiais apresentam muitas vantagens, tais como maior velocidade de processamento de dados, alta densidade de integração, compatibilidade e baixo consumo de energia elétrica. Essas características únicas dos semicondutores magnéticos diluídos os tornam candidatos promissores no campo dos dispositivos magneto-optoeletrônicos e dos meios de gravação magnética [9]. A literatura reporta que óxidos metálicos magnéticos diluídos, à base de óxidos de zinco, óxido de índio e dióxido de titânio, exibem comportamento ferromagnético à temperatura ambiente quando dopados com pequenas quantidades de elementos de transição [10]. Esses materiais apresentam propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas interessantes que podem ser combinadas em um único material. Essas propriedades podem ser adaptadas sob a influência de campo magnético ou elétrico e ondas eletromagnéticas. O ajuste dessas propriedades nos óxidos metálicos magnéticos diluídos abre oportunidades para o desenvolvimento de novos dispositivos magneto-ópticos, como diodos emissores de luz spin e interruptores ópticos operando em frequência terahertz. Portanto, um estudo sistemático dessas propriedades nos óxidos metálicos magnéticos diluídos abre um novo caminho para aplicações de semicondutores magnéticos na área de spintrônica.

Para obter essas propriedades na aplicação de spintrônica, é necessário que esses materiais

de óxidos metálicos apresentem ferromagnetismo à temperatura ambiente. Para alcançar tais propriedades, existem duas maneiras: I) dopagem com pequenas quantidades de metais de transição ou íons de terras raras apropriados na rede hospedeira, para produzir vacâncias de oxigênio/metálico; II) introduzir defeitos de oxigênio/metálico sem adicionar dopantes ao hospedeiro. Dentre os candidatos de óxidos de semicondutores magnéticos diluídos, como  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$ , os metais de transição e óxido de cério dopados com terras raras são considerados materiais promissores para a realização de dispositivos spintrônicos, pois o cério ( $Ce$ ) possui uma banda larga (3,4 eV) e exibe excelentes propriedades ópticas e elétricas [11].

É amplamente reconhecido que o ferromagnetismo em semicondutores depende de uma pequena quantidade de íons de metais de transição (MT) dopantes, que apresentam camadas parcialmente preenchidas de elétrons  $d$  ou  $f$ , responsáveis por mediar o ferromagnetismo. No entanto, certos sistemas DMS baseados em semicondutores dos grupos III-V e II-VI parecem ter sido identificados como possuidores de ferromagnetismo intrínseco (induzido por portadores), enquanto a situação dos sistemas baseados em óxidos ainda gera controvérsias. Diversos compostos promissores, como  $ZnO$  dopado com metais de transição (MT),  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $HfO_2$ , entre outros, têm sido observados apresentando ferromagnetismo em temperatura ambiente (TA-FM). Contudo, muitos resultados experimentais geraram questionamentos sobre a real origem desse ferromagnetismo. Alguns estudos indicam que o ferromagnetismo observado pode ser causado pela segregação de aglomerados metálicos ou pela presença de uma fase secundária, enquanto em outros casos, ele é atribuído ao estado de valência distinto dos íons MT. Embora o ferromagnetismo de alta temperatura de Curie (TC) em óxidos isolantes dopados com MT tenha sido explicado por diversos modelos, até mesmo dentro do mesmo sistema, por diferentes grupos de pesquisa, a origem do ferromagnetismo nos DMSs à base de óxidos foi inicialmente atribuída ao mecanismo de troca mediada por portadores [12].

Mais recentemente, Coey e colaboradores propuseram o modelo de troca por banda de impureza doadora para os DMSs. De acordo com esse modelo, a troca ferromagnética nos DMSs ocorre por meio dos elétrons doadores superficiais, que formam polarons magnéticos ligados, os quais se sobrepõem para gerar uma banda de impureza dividida por spin [13]. Além disso, a origem do ferromagnetismo de alta temperatura em óxidos isolantes tem sido explicada pelo mecanismo de ferromagnetismo mediado por vacâncias de oxigênio, ou ainda, pelo mecanismo de acoplamento de troca de centros F. Nesse processo, um elétron fica aprisionado em uma vacância de oxigênio, que

funciona como um centro de acoplamento, permitindo que os íons magnéticos dopados se alinhem em uma ordem ferromagnética.

Nos últimos anos, materiais contendo  $CeO_2$  têm recebido grande atenção devido à sua ampla gama de aplicações, como em catálise, células a combustível de óxido sólido, materiais cerâmicos e spintrônica. As nanopartículas de  $CeO_2$  têm sido sintetizadas por diferentes métodos, como síntese hidrotérmica, precipitação homogênea com hexametilenotetramina, co-precipitação e hidrólise forçada, entre outros. Embora existam diversos métodos para a síntese de nanopartículas de  $CeO_2$ , poucos estudos têm investigado o impacto da dopagem com MT nas propriedades magnéticas do  $CeO_2$ . A descoberta do ferromagnetismo no  $CeO_2$  abre caminho para o desenvolvimento de dispositivos de spintrônica. O  $CeO_2$  é um material isolante com alta constante dielétrica (26). Como o  $CeO_2$  apresenta uma estrutura FCC, similar à estrutura cristalina de fluoreto, e sua rede cristalina tem uma correspondência quase ideal com o silício, o ferromagnetismo em temperatura ambiente no  $CeO_2$  possibilitará a integração de dispositivos de spintrônica com a microeletrônica avançada baseada em silício [12].

## 2.2 Óxido de Cério

O estudo dos óxidos de lantanídeos, especialmente o óxido de cério ( $CeO_2$ ), desperta grande interesse devido ao seu amplo potencial em diversas aplicações tecnológicas, como: armazenamento de oxigênio em conversores catalíticos de três vias para a purificação de gases provenientes de motores a combustão, memórias de acesso aleatório (Re-RAM), sensores de gases e na oxidação direta de hidrocarbonetos em células de combustível de óxido sólido para geração de eletricidade, entre outras. [14, 15].

Entre os compostos de cério, o óxido de cério é o mais estável devido à sua estrutura cúbica do tipo fluorita (grupo espacial  $Fm - 3m$ ). O  $CeO_2$  pode ser sintetizado a partir de precursores por meio de calcinação em ar ou em uma atmosfera rica em oxigênio. Além disso, o óxido de cério não estequiométrico  $CeO_{2-x}$  (com  $x$  superior a 0,3) também pode ser produzido, utilizando-se dopantes, como metais de transição e outras terras raras, como ferro ( $Fe$ ), ítrio ( $Y$ ) ou lantânio ( $La$ ) [14]. Neste estudo, foram empregados os íons  $Gd$ ,  $Co$ ,  $Cu$ ,  $Zn$  e  $Zr$ .

A incorporação desses elementos na estrutura cristalina do  $CeO_2$  pode provocar um equi-

librio de cargas, resultando na formação de vacâncias de oxigênio, com a mobilidade do oxigênio sendo influenciada pelo tipo de dopante utilizado. Os compostos de cério apresentam grande potencial para diversas aplicações tecnológicas, principalmente devido a características como uma ampla faixa de potencial redox, elevada mobilidade do oxigênio na rede cristalina e forte afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre. [14].

Outro uso importante para os compostos de cério ocorre em processos metalúrgicos, nos quais esses materiais são incorporados ao aço para remover impurezas, principalmente oxigênio e enxofre, devido à sua forte afinidade em formar ligações com esses elementos. Esse processo resulta em uma melhoria significativa nas propriedades do aço, como aumento da resistência e ductilidade. Com os mesmos objetivos, esses compostos também podem ser adicionados a outras ligas metálicas, como as de cobalto ou níquel, sendo aplicados, por exemplo, em turbinas de aeronaves. Além disso, o  $CeO_2$ , a forma de sais, cloretos e nitratos, é utilizado para prevenir a corrosão de utensílios de alumínio e suas ligas, substituindo os íons cromatos, que apresentam riscos ambientais [14].

As propriedades catalíticas dos compostos de cério têm sido amplamente exploradas em diversas aplicações. Uma dessas utilizações é em sistemas destinados à purificação das emissões de gases automotivos, popularmente conhecidos como "catalisadores". A poluição do ar nas grandes cidades é um dos maiores desafios ambientais, com a queima de combustíveis fósseis no transporte sendo uma das principais fontes dessa poluição. Os catalisadores mais comumente usados são os do tipo três vias (CVT), que são compostos por diferentes materiais, incluindo metais preciosos como platina (Pt), paládio (Pd) e ródio (Rh), que desempenham o papel de sítios ativos nas reações de redução. As principais funções dos catalisadores CVT incluem a oxidação de hidrocarbonetos e monóxido de carbono  $CO$  para dióxido de carbono  $CO_2$ , além da redução de óxidos de nitrogênio  $NO_x$  para  $N_2$ . Nesses processos, o  $CeO_2$  atua como um reservatório de oxigênio e também como estabilizador térmico e estrutural. [14].

O  $CeO_2$  é um óxido de terra rara, não magnético e isolante, que cristaliza na estrutura cúbica de face centrada (FCC), similar à fluorita. Nessa estrutura, cada íon  $Ce^{4+}$  é rodeado por oito ânions  $O^{2-}$ , formando uma configuração cúbica. Por sua vez, cada ânion  $O^{2-}$  está cercado por um tetraedro composto por quatro íons  $Ce$ , como ilustrado na Figura 2.1. Assim, a célula unitária do  $CeO_2$  é composta por quatro átomos de cério e oito átomos de oxigênio, com um parâmetro de rede de 0,54 nm. [16, 17].

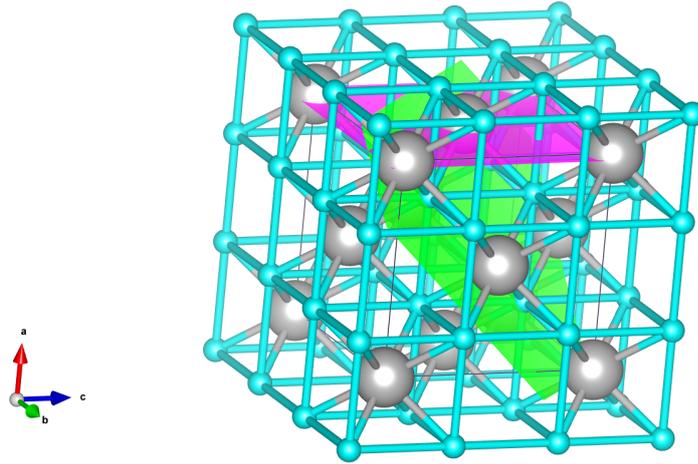


Figura 2.1: A estrutura ideal do  $CeO_2$ . Círculos cinza e círculos azuis estão representando átomos de  $Ce$  e  $O$ , plano rosa (111), plano verde (200), respectivamente.

Os óxidos de cério são materiais refratários, pois são transparentes à luz visível e apresentam alta absorção na região do ultravioleta. Além disso, a presença do íon trivalente  $Ce^{3+}$  é associada à redução da largura da faixa proibida *bandgap* [18].

As energias de formação das vacâncias de oxigênio desempenham um papel crucial e eficaz na modulação das atividades das reações catalíticas no óxido de cério. Pesquisas indicam que os catalisadores de óxido de cério, que possuem oxigênio superficial com baixa coordenação, demonstram maior atividade em processos de oxidação, como a conversão de  $CO$  em  $CO_2$ . Especificamente, a energia necessária para remover oxigênio de nanopartículas de céria foi calculada em  $+623 \text{ kJmol}^{-1}$  (para o óxido de cério em sua forma bulk) [19].

As principais aplicações do  $CeO_2$  estão associadas a reações de oxidação. Uma das propriedades mais relevantes do  $CeO_2$  para processos catalíticos é sua elevada mobilidade de oxigênio na estrutura cristalina, o que permite a transição entre os estados de oxidação  $Ce^{3+}$  e  $Ce^{4+}$  (sendo que o íon  $Ce^{4+}$  possui um forte poder oxidante). Além disso, o comportamento desse óxido pode ser modificado pela inserção de dopantes na matriz cristalina [20].

A tensão de tração é um fator relevante para gerar a energia necessária à extração de oxigênio da superfície. Lawrence (2011) e seus colaboradores mostram que a atividade catalítica do óxido de cério pode ser otimizada por meio da criação de vacâncias de oxigênio. Além desse defeito estrutural, o tamanho das partículas e a nanoestruturação são os principais fatores que impulsionam a atividade catalítica. [19, 21].

As vacâncias de oxigênio são defeitos predominantes na estrutura do  $CeO_2$ , e sua formação ocorre quando há uma redução na quantidade de oxigênio presente na rede. Considerando que o oxigênio tem valência -2 no  $CeO_2$  estequiométrico, esse tipo de defeito favorece o aumento da proporção de íons  $Ce^{3+}$  na matriz, de modo a manter a neutralidade elétrica do material [21].

A formação de vacâncias de oxigênio ocorre quando um átomo de oxigênio é removido de sua posição na rede cristalina, gerando elétrons que se localizam em dois átomos de cério, os quais se tornam reduzidos:  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ . Além disso, conforme Skoroduma e colaboradores [22], a densidade de estados do  $CeO_2$  revela uma banda estreita e vazia ( $4f$ ), originada pelos átomos de cério, que se localiza entre a banda de valência e a banda de condução. De acordo com os cálculos realizados por esses autores, a energia necessária para a formação de uma vacância de oxigênio no  $CeO_2$  puro é de 4,55 eV. No entanto, essa energia diminui para 0,26 eV quando a vacância está próxima a um par de íons  $Ce^{3+}$ . No modelo onde todos os átomos de cério são considerados com valência +3, a energia de formação da vacância é de 0,84 eV, o que demonstra a instabilidade do composto na forma  $Ce^{3+}O_2$ . Isso sugere que a formação de vacâncias é favorecida pela presença de íons  $Ce^{3+}$ , e, portanto, a configuração mais estável para os dois íons  $Ce^{3+}$  é próxima à vacância de oxigênio. Os autores indicam que o processo de localização e delocalização dos elétrons no orbital  $4f$  dos átomos de cério está intimamente relacionado à formação de vacâncias, sendo essa a base para a capacidade de armazenamento de oxigênio do material. Esse processo pode ser ilustrado na figura 2.2 [22].

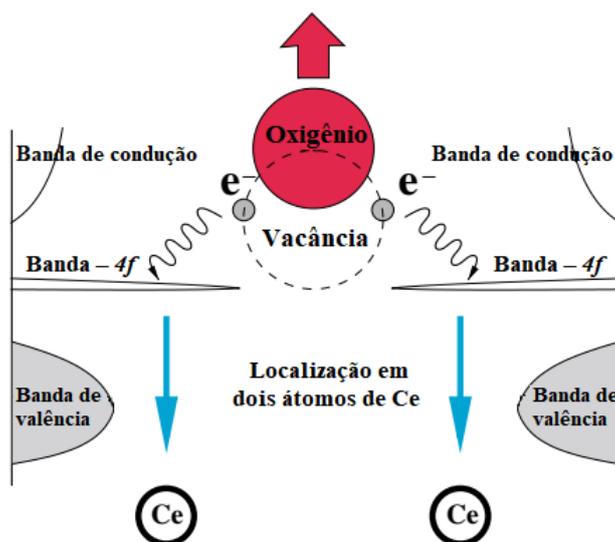


Figura 2.2: O processo de formação de vacância de oxigênio em céria. Um átomo de oxigênio se afasta de sua posição reticulada, deixando para trás dois elétrons, que se localizam em dois átomos de cério, transformando  $Ce^{4+}$  em  $Ce^{3+}$ .

Eganami e colaboradores [23] investigaram a formação de outro tipo de defeito: vacâncias de oxigênio geradas por átomos de oxigênio em posições intersticiais. Esses defeitos desaparecem após tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 800°C. Uma hipótese é que os íons de oxigênio intersticiais estejam na forma  $O^{2-}$ , sendo essas as espécies ativas responsáveis pela mobilidade do oxigênio, o que possibilita o uso do  $CeO_2$  como base para a zircônia ( $ZrO_2$ ). O defeito resultante da remoção dessa vacância não aprisiona elétrons. Os autores sugerem que a redução na concentração desse tipo de defeito a altas temperaturas contribui para a perda da capacidade de armazenamento de oxigênio, uma das características fundamentais do  $CeO_2$ .

Pushkarev e colaboradores [24] confirmam que os defeitos do tipo vacâncias de oxigênio podem carregar um ou dois elétrons. A vacância de oxigênio com dois elétrons é explicada por um modelo de interação do  $CeO_2$  com monóxido de carbono ( $CO$ ), no qual ocorre a formação de uma vacância adjacente a dois átomos de cério (como ilustrado na figura 2.3).

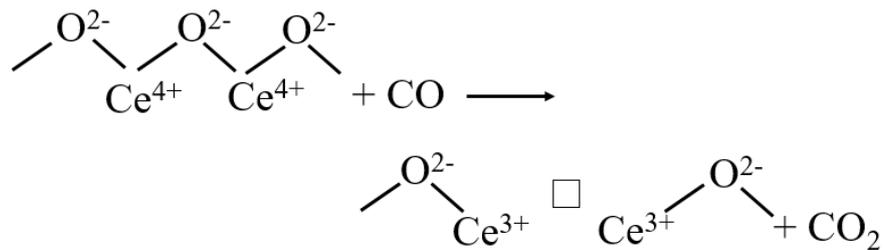


Figura 2.3: Formação de vacância de oxigênio com dois elétrons.

Hu e Metiu [25] investigaram os efeitos da dopagem com cátions de valência menor na estrutura do  $CeO_2$ . Segundo esses autores, a inserção de cátions com valência inferior, como  $La^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  e  $Gd^{3+}$ , reduz a energia de formação de vacâncias, tanto nas proximidades dos dopantes quanto em regiões mais distantes da rede. Isso ocorre porque o cátion dopante, ao ter uma valência menor, cria uma deficiência de elétrons na matriz, gerando um buraco no topo da banda de valência e, conseqüentemente, diminuindo o nível de Fermi. Quando um átomo de oxigênio é removido da rede, um dos elétrons deixados pelo oxigênio ocupa o buraco na banda de valência, enquanto o outro reduz o estado de oxidação do íon  $Ce^{4+}$ . A energia associada ao buraco é inferior à energia do estado criado pela presença do  $Ce$ , dentro do *bandgap*, o que resulta em uma diminuição da energia de ativação. Os autores sugerem que esses dopantes funcionam, assim, como reservatórios

aceitadores de elétrons.

A literatura contém uma vasta quantidade de estudos sobre a estrutura e as propriedades do  $CeO_2$ . Um exemplo significativo são os trabalhos de Deshpande et al. [26], nos quais os autores investigam a correlação entre a variação do parâmetro de rede do  $CeO_2$  e o estado de valência do cério. Nesse estudo, os pesquisadores observaram que esses parâmetros estão inter-relacionados. Além disso, foi constatado que a redução no tamanho das partículas ( $D$ ) resulta em um aumento no parâmetro de rede ( $a$ ), conforme descrito pela Equação 2.1.

$$\Delta a = 0,0031D^{-0,4763} \quad (2.1)$$

Esse fenômeno pode ser explicado pelo fato de que, à medida que o tamanho das partículas  $D$  diminui, o estado de oxidação dos íons  $Ce^{4+}$  é reduzido a íons  $Ce^{3+}$ . Os íons  $Ce^{3+}$  possuem um raio iônico maior (1,034 Å) em comparação aos íons  $Ce^{4+}$  (0,92 Å). Assim, a formação de vacâncias de oxigênio e a conversão para íons  $Ce^{3+}$  geram distorções na simetria local, resultando em uma alteração no comprimento da ligação  $Ce - O$  e, conseqüentemente, no parâmetro de rede. Para aliviar a tensão gerada pela deformação estrutural causada pelos defeitos, a rede se expande. Deshpande et al. [26] observam que, para cristalitos de maior tamanho, a perda de átomos de oxigênio não é suficiente para causar deformações significativas na estrutura. No entanto, para partículas com cerca de 3 nm, a remoção de apenas um átomo de oxigênio é suficiente para provocar uma deformação considerável na rede. Os autores também destacam que a concentração de íons  $Ce^{3+}$  é inversamente proporcional ao tamanho da partícula e diretamente proporcional ao aumento do parâmetro de rede ( $a$ ). Para partículas pequenas ( $\sim 3$  nm), altas concentrações de vacâncias de oxigênio resultam em grandes deformações estruturais, o que, por sua vez, aumenta a concentração de íons  $Ce^{3+}$  e expande o parâmetro de rede. Deshpande e colaboradores concluem que, para partículas muito pequenas, há uma dilatação do parâmetro de rede (cerca de 7%), o que está relacionado ao aumento da concentração de íons  $Ce^{3+}$  e à formação de vacâncias de oxigênio.

Segundo Tsunekawa et al. [27], a absorção na região do UV do  $CeO_2$  não ocorre devido a transições internas entre as bandas  $Ce 4f$  e  $Ce 5d$ , mas sim por uma transferência de carga entre as bandas ( $O$ )  $2p$  e ( $Ce$ )  $4f$ . Os autores sugerem que o deslocamento para o azul, observado na absorção da região UV-A ( $\sim 310 - 400$  nm), resulta da mudança de valência dos íons  $Ce^{4+}$  para  $Ce^{3+}$ . Essa mudança reduz a largura da faixa proibida (*bandgap*) devido à transferência de carga

entre as bandas de oxigênio ( $O$ )  $2p$  e ( $Ce$ )  $4f$ . Esses achados indicam que o  $CeO_2$  é um material promissor para a absorção de luz na região UV-A.

De acordo com a teoria de grupos, a estrutura do  $CeO_2$  apresenta 9 modos vibracionais, que podem ser representados como  $2F_{1u} + F_{2g}$ , sendo que esses modos são triplamente degenerados. Dentre os modos vibracionais, o modo  $F_{2g}$  é ativo no espectro Raman, enquanto um dos modos  $F_{1u}$  é ativo no infravermelho. O outro modo  $F_{1u}$  corresponde ao modo acústico. Para o  $CeO_2$  na forma bulk, a frequência do modo Raman ativo está em torno de  $465\text{ cm}^{-1}$ , enquanto a frequência do modo ativo no infravermelho é aproximadamente  $430\text{ cm}^{-1}$  [20, 28].

### 2.3 $CeO_2$ dopado com Metais de Transição

O óxido de cério dopado com metais de transição (cobre, ferro, manganês, cobalto e prata) ajuda a diminuir a energia do *bandgap* e a aumentar sua sensibilidade a esses metais incorporados em sua rede cristalina. O cobre ( $Cu$ ) é o íon mais aceitável, pois pode facilmente entrar nos interstícios da rede cristalina do óxido de cério e pode contribuir como doador ou aceitador entre as bandas de valência e condução, proporcionando melhor estabilidade química e sensoriamento. No entanto, o cobre causa distorção na rede ao substituir os íons de cério ( $Ce$ ), o que pode levar a alterações no tamanho das partículas e na energia do *bandgap* [29].

O óxido de cério dopado com esses metais de transição tem atraído atenção favorável devido às funcionalidades ópticas excessivamente induzidas pela transformação  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ . Essas propriedades têm sido exploradas para reações de oxidação a baixas temperaturas e na tecnologia de divisão de água. Além disso, as nanopartículas de  $CeO_2$  têm sido empregadas em tecnologias fotocatalíticas devido ao seu *bandgap* largo, produzindo espécies reativas de oxigênio sob radiação UV, associadas aos estados de defeitos de oxigênio na superfície e às alterações nos estados químicos superficiais [30].

Os materiais nanoestruturados de  $CeO_2$  são interessantes por sua natureza defeituosa, em especial as vacâncias de oxigênio, que desempenham um papel crítico. A origem do comportamento catalítico visível nos íons de metais de transição  $3d$  ( $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Br^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , etc.) na estrutura do  $CeO_2$  foi explicada pelo modelo de F-center [31, 32, 13, 33, 34, 35]. Um fato amplamente aceito é que a introdução de impurezas na estrutura do  $CeO_2$  por meio de dopantes

induz níveis de subbandas que possibilitam a mobilidade de portadores, promovendo a mobilidade eletrônica em sistemas baseados em óxidos. Dentre os vários métodos, a dopagem de íons metálicos de estados de valência inferior aos do  $CeO_2$  favorece a inserção de vacâncias de oxigênio, e essas vacâncias reduzem os íons de  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$ , além de expandir a rede da estrutura do  $CeO_2$ . Entretanto, as compreensões sobre as mudanças nos estados eletrônicos decorrentes dos procedimentos de dopagem podem fornecer novos insights sobre a assimilação das propriedades ópticas e catalíticas em estruturas confinadas. [30].

O óxido de cério dopado com cobalto ( $Co$ ) é utilizado como catalisador para a descontaminação da poluição do ar por meio da oxidação catalítica a baixa temperatura [36]. Além disso, apresenta características interessantes para aplicações em eletrólitos sólidos ou anódicos em células de combustível de óxido sólido, catalisador de deslocamento de água-gás, absorvedores ultravioletas, sensores de oxigênio e catalisadores para a desidrogenação de álcoois superiores [37]. A introdução dos átomos de cobalto na estrutura do óxido de cério promove a formação de vacâncias de oxigênio, melhorando a migração de espécies de oxigênio e a formação de oxigênio absorvido superficialmente com alta atividade, além de favorecer o estado redox de  $Co^{3+}/Co^{2+}$  e  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ . Portanto, catalisadores à base de óxido de metais de transição apresentam excelentes propriedades redox e capacidade de armazenamento de oxigênio, tornando-se promissores na atividade catalítica a baixa temperatura para compostos orgânicos voláteis, incluindo os aromáticos (tolueno, clorobenzeno, etc.) [36]. Ademais, catalisadores à base de óxido de cério dopados com cobalto têm sido utilizados em reações de evolução de hidrogênio eletrocatalítico (HER). O cobalto promove a formação de vacâncias de oxigênio na estrutura do óxido de cério e, por sua vez, otimiza a ligação de hidrogênio, a dissociação da água e o aumento dos sítios ativos, mostrando-se um catalisador promissor na produção de hidrogênio a partir da divisão de água, sendo uma forma de gerar energia sustentável [5].

## 2.4 $CeO_2$ dopado com $Gd$

O  $CeO_2$  puro apresenta uma condutividade iônica limitada; no entanto, essa condutividade melhora significativamente a  $700^\circ C$  quando íons metálicos de menor valência substituem os íons  $Ce^{4+}$ , sendo o  $Gd^{3+}$  o dopante mais utilizado. Quando o  $CeO_2$  é dopado com  $Gd^{3+}$ , ocorre a redução dos íons  $Ce^{4+}$  para  $Ce^{3+}$ , o que leva à formação de vacâncias de oxigênio ( $O$ ) na rede

cristalina do  $CeO_2$ , contribuindo para o aumento da condutividade iônica [38].

O  $CeO_2$  dopado com  $Gd$  tem se mostrado uma solução promissora para aplicações em células a combustível atualmente. Essas células se destacam como dispositivos eficientes para geração de energia, devido à sua alta eficiência na conversão de energia, à redução do impacto ambiental e à capacidade de converter diretamente a energia química em eletricidade. Além disso, elas oferecem flexibilidade quanto ao tipo de combustível utilizado, tornando-as ainda mais vantajosas em termos de sustentabilidade e desempenho [39].

O  $CeO_2$  dopado com  $Gd$  é amplamente utilizado em células de combustível de óxido sólido (SOFCs – Solid Oxide Fuel Cells) e geradores cerâmicos de oxigênio (COGs – Ceramic Oxygen Generators). Este material tem grande potencial para substituir a zircônia estabilizada com ítrio, que é comumente empregada como eletrólito, além de operar a temperaturas mais baixas devido à sua condutividade iônica significativamente superior. Em contrapartida, o  $CeO_2$  não dopado possui potencial para ser usado nos ânodos de SOFCs e COGs, já que, sob pressões parciais de oxigênio  $PO_2$ , apresenta condutividade iônica reduzida e funciona como catalisador na oxidação de combustíveis. Quando não dopado, o  $CeO_2$  se torna deficiente em oxigênio por meio da formação de vacâncias em altas temperaturas e baixos valores de  $PO_2$ , mantendo sua estrutura cristalina do tipo fluorita [39]. A presença de  $Gd$  ajuda a preservar essa estrutura e favorece a formação de vacâncias tanto intrínsecas quanto extrínsecas, o que resulta em um aumento na condutividade iônica do material [40].

O  $CeO_2$  dopado com metais terras raras é considerado um material promissor devido à sua alta condutividade iônica. Segundo a literatura, a dopagem do  $CeO_2$  com concentrações de  $Gd$  inferiores a 30% em mol assegura a formação de uma solução sólida entre os óxidos, sem ocorrer a segregação de uma segunda fase [40].

O óxido de gadolínio possui uma estrutura cúbica, e sua incorporação na rede cristalina do  $CeO_2$  ocorre conforme a seguinte equação:



Portanto, segundo a notação de Kröger e Vink,  $Gd'_{Ce}$  representa a substituição de um íon  $Ce^{4+}$  por um íon  $Gd^{3+}$ ,  $O^x_O$  indica o íon oxigênio na sua posição normal na rede cristalina, e  $V_{\ddot{O}}$

refere-se à vacância de oxigênio duplamente ionizada.

Os materiais de terras raras mostram grande potencial em células de combustível de óxido sólido (CCOS), que podem ser fabricadas em diferentes formas, como planares, cilíndricos, tubulares, entre outras. Os principais componentes dessas células incluem o cátodo, o eletrólito, o ânodo e os interconectores (ou placas separadoras), conforme ilustrado na Figura 2.4.

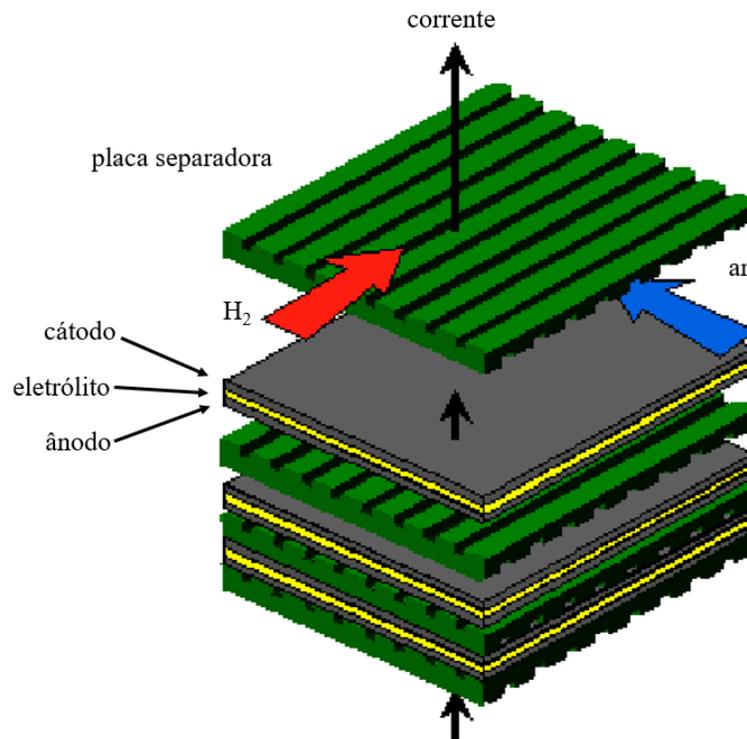


Figura 2.4: Esquema de uma CCOS planar.

Os eletrólitos sólidos à base de  $CeO_2$  têm atraído atenção devido à sua capacidade de operar em células de combustível em temperaturas intermediárias (450 °C - 600 °C). A principal vantagem dessa faixa de temperatura é o aumento da vida útil do sistema, além da redução dos custos operacionais. A substituição do íon  $Ce^{4+}$  por íons trivalentes provenientes de terras raras favorece a formação de vacâncias aniônicas, contribuindo para a manutenção do equilíbrio das cargas na estrutura.

Os eletrólitos sólidos utilizados em células de combustível são membranas altamente densas e exclusivamente condutoras de íons de oxigênio. A condutividade iônica, a estabilidade de fases e outras propriedades desses materiais condutores de íons de oxigênio estão intimamente relacionadas às características físico-químicas tanto dos materiais de partida quanto dos produtos sintetizados. Em uma estrutura do tipo fluorita, os números de coordenação do íon oxigênio e do

cátion da matriz (como *Ce*, *Zr*, *Hf* ou *Th*) são, respectivamente, 4 e 8 [41]. A dopagem da matriz com cátions de valência inferior resulta na formação de vacâncias de oxigênio para equilibrar a carga, o que implica que a condutividade iônica pode variar conforme o tipo de dopante utilizado. Em soluções sólidas, é comum que a célula unitária sofra uma contração ou expansão devido à alteração na composição.

A literatura indica que tanto a condutividade iônica quanto a estabilidade térmica dependem fortemente do tipo e da concentração do dopante [42, 43]. A condução iônica é facilitada pela presença de vacâncias de oxigênio, que surgem devido a defeitos na estrutura do material. Quando dopantes com valência semelhante ( $M_{1-x}$ ) à do íon a ser substituído, e com raio iônico próximo (variando até  $\pm 15\%$  do íon substituído), são introduzidos, ocorre a criação de vacâncias adicionais, o que contribui para um aumento da condutividade iônica. Esse efeito é evidenciado na equação a seguir:



O  $CeO_2$  dopado com gadolínio (CGO) surge como uma alternativa promissora para eletrólitos sólidos, pois permite operar em temperaturas mais baixas, na faixa de 500 °C e 600 °C, o que resulta em uma redução significativa nos custos operacionais [44].

A substituição parcial do gadolínio por óxidos trivalentes (co-dopagem) no  $CeO_2$  dopado com *Gd* tem mostrado um aumento significativo na condutividade iônica dos CGO, como exemplificado pelo composto  $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ , devido à formação conjunta de vacâncias.

## Capítulo 3

# Técnicas experimentais

Neste capítulo, serão apresentadas as técnicas de caracterização e o método de síntese para NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  com  $M(x) = (Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Zr^{4+}$  e  $Gd^{3+})$ .

### 3.1 Difração de Raio X

As medidas de difração de raios X serão realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Física da Universidade de Brasília. Será utilizado um difratômetro Panalytical modelo Empyrean na configuração  $\theta - 2\theta$ . A fonte de radiação utilizada será um tubo de cobre,  $K\alpha$  (médio = 1,5418 Å. As medidas serão realizadas, geralmente, no intervalo de 20° a 80°, com um passo de 0,05 e com uma velocidade de varredura de 0,5° por minuto.

Os dados de difração de raios X foram refinados por meio do Método de Rietveld. Para isso, uma amostra de silício cristalino foi utilizada como padrão (NIST 640d). O refinamento foi realizado com o software GSAS e a interface EXPOGUI [45, 46]. Para o ajuste do background, foi utilizada a função polinomial de primeiro tipo de Chebyshev. A função de perfil empregada foi a de número 1.

#### 3.1.1 Método de Rietveld

O método de Rietveld utiliza um algoritmo que otimiza uma curva teórica para minimizar a soma ponderada das diferenças ao quadrado entre os valores das intensidades observadas e calcu-

ladas,  $\sum_{i=1}^n \omega(Y_{Ci} - Y_{Oi})^2$ , onde a função de peso é  $\omega_i = 1/Y_{Oi}$ . Aqui,  $Y_{Oi}$  refere-se à intensidade observada e  $Y_{Ci}$  indica a intensidade calculada na posição  $2\theta_i$ . Valores que quantificam a qualidade do refinamento são importantes, pois esses parâmetros são chamados de fatores  $R$ . O Método de Rietveld é amplamente utilizado em diferentes tipos de análise e foi uma técnica desenvolvida na década de 60 por H.M. Rietveld, que enfrentava dificuldades no estudo de algumas estruturas cristalinas devido à sobreposição dos picos de reflexão obtidos nos estudos de difração de nêutrons. Foi a partir da década de 70 que esse método passou a ser aplicado para o refinamento de dados de difração de raios X. Diferente de outras abordagens, o método de Rietveld não busca medir intensidades integradas de picos individuais, mas sim, de todo padrão de difração. A medida da intensidade em cada passo de  $2\theta$  constitui um ponto e o conjunto inteiro de dados que é comparado com os calculados. Isto inclui as modificações do perfil devido a efeitos experimentais tais como a forma do pico, absorção, correções de polarização, fator de Debye - Waller, geometria da amostra, background, e entre outros parâmetros. Diferentemente de outras abordagens, o método de Rietveld não busca medir intensidades integradas de picos individuais, mas sim de todo o padrão de difração. A medida da intensidade em cada passo de  $2\theta$  constitui um ponto, e o conjunto inteiro de dados é comparado com os dados calculados. Isso inclui as modificações do perfil devido a efeitos experimentais, tais como a forma do pico, absorção, correções de polarização, fator de Debye-Waller, geometria da amostra, background e outros parâmetros. Um padrão de difração em um pó cristalino pode ser pensado como uma coleção de perfis individuais de reflexão, cada um dos quais possui um peso, uma posição de pico, uma largura, caudas que decaem gradualmente com a distância da posição de pico e uma área integrada que é proporcional à intensidade de Bragg,  $I_k$  onde  $K$  refere-se aos índices de Miller,  $h$ ,  $k$  e  $l$ .

Onde  $y_{ci}$  é dado por:

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 H(\Delta T) P_k A + y_{bi} \quad (3.1)$$

Em que  $s$  é um fator de escala,  $K$  representa os índices de Miller para uma dada reflexão,  $L_k$  contém o fator de polarização de Lorentz e o fator de multiplicidade,  $H(\Delta T)$  é o perfil de reflexão,  $P_k$  é uma função de orientação preferencial,  $A$  é o fator de absorção,  $F_k$  é o fator de estrutura para a  $k$ -ésima reflexão de Bragg e  $y_{bi}$  é a intensidade do background para o  $i$ -ésimo passo.

Algumas condições teóricas e experimentais precisam ser observadas para obter bons re-

sultados no uso do Refinamento de Rietveld. Primeiro, as informações estruturais de entrada (dimensões da célula unitária, posições atômicas, ocupação de sítios atômicos, entre outros) devem ser próximas àquelas que serão determinadas pelo refinamento. Em termos experimentais, é importante assegurar um alinhamento preciso do difratômetro, o posicionamento correto da amostra, a escolha adequada da fenda Soller (que limita a divergência lateral do feixe no difratômetro) e a eliminação dos efeitos de orientação preferencial, entre outros aspectos.

## **3.2 Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro modelo HORIBA Labram HR Evolution (RAMAN SPECTROMETER – HORIBA Scientific) do Laboratório de Espectroscopia Óptica do Instituto de Física da Universidade de Brasília (UnB). As medidas Raman foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando as linhas de 405 e 532 nm. O feixe de laser, com potência de 10 mW, foi focalizado na amostra por meio de uma objetiva de 50x. O sinal Raman foi detectado utilizando um detector CCD (Charge-Coupled Device).

## **3.3 Absorção no Ultravioleta – Visível (UV-Vis)**

Os espectros de absorção óptica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram obtidos em um espectrômetro SHIMADZU modelo UV-600, no Laboratório de Espectroscopia Óptica do Instituto de Física da Universidade de Brasília (UnB). As análises foram realizadas no intervalo de 200 a 1400 nm, utilizando um módulo de esferas integradoras.

## **3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e os feixes de elétrons foram obtidos em um microscópio JEOL modelo JSM-6610, no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

### 3.5 Medidas Magnéticas – (SQUID)

As caracterizações das propriedades magnéticas das NPs de óxido de cério dopadas com gadolínio (Gd) e os metais de transição (Co, Cu, Zn e Zr) foram realizadas utilizando um magnetômetro tipo SQUID, modelo MPMS 3, da Quantum Design, no Instituto de Física da Universidade de Brasília (UnB). As medidas de  $M \times H$  foram feitas a baixa temperatura (2 K) e à temperatura ambiente (300 K), com campo aplicado de 50 kOe. As medidas de susceptibilidade foram realizadas na faixa de 2 a 300 K, com campo aplicado constante de 1 kOe.

### 3.6 Sínteses das Nanopartículas (Precipitação Homogênea)

- Preparação das Nanopartículas

As nanopartículas de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  foram sintetizadas pelo método de precipitação homogênea [47, 48].

- Materiais e reagentes

Os materiais utilizados para a preparação das nanopartículas de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  foram papel alumínio, béquers de diferentes tamanhos, agitador magnético com aquecimento, barra magnética e termômetro. Os reagentes químicos utilizados incluíram octanol, amônia, nitrato de cério  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , nitrato de gadolínio  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , nitrato de cobalto, nitrato de cobre, nitrato de zinco, nitrato de zircônio e água ultra pura Milli-Q.

Em um béquer, foram adicionados 100 ml de água Milli-Q e nitrato de cério pesado em uma balança de precisão, sob um agitador magnético para a diluição. Em seguida, foram acrescentados 100 ml de octanol. Para elevar o pH a 11 e formar o precipitado, utilizou-se amônia, sendo adicionada gota a gota para obter uma melhor homogeneização das partículas. Todo o processo ocorreu sob agitação magnética, e a solução foi mantida por 2 horas a uma temperatura aproximada de 60°C. Após a formação do precipitado, o sobrenadante foi separado e o precipitado lavado pelo menos quatro vezes com água Milli-Q. Após as lavagens, as partículas obtidas foram secas em uma estufa a uma temperatura de 80°C, com o objetivo de evitar tratamento térmico excessivo. Assim, obteve-se as nanopartículas de óxido de cério. O processo de dopagem seguiu o mesmo método descrito. A Figura 3.1 esquematiza o processo de síntese.

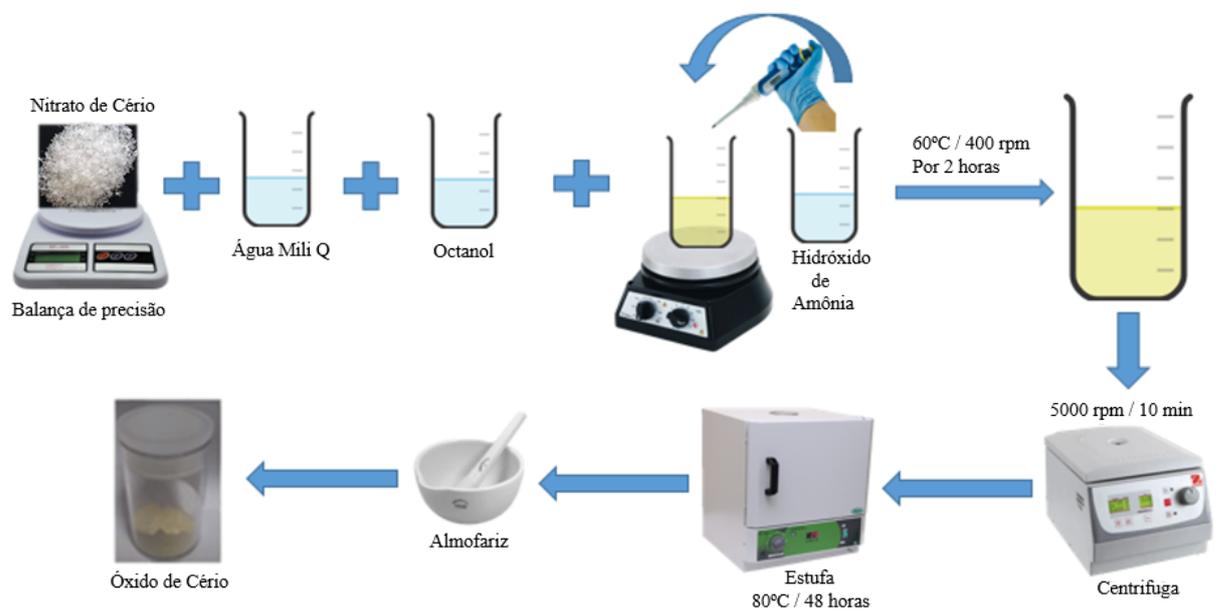


Figura 3.1: Esquema da s\~ıntese das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$

## Capítulo 4

# Resultados e Discussões

### 4.1 Caracterizações Estrutural e Morfológica

Com o objetivo de verificar a formação da solução sólida de  $Ce - M$  nas amostras de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  com  $M(x) = Gd^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$  e  $Zr^{4+}$ , foram realizadas análises específicas.

Os padrões de difração de raios X (DRX) das nanopartículas de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  com  $M(x) = (Gd^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$  e  $Zr^{4+})$  no intervalo  $0,00 < x < 0,20$  são mostrados na Figura 4.1. Os padrões de DRX de todas as amostras apresentam reflexões bem indexadas, caracterizando a estrutura cristalográfica cúbica do tipo fluorita, com grupo espacial (Fm — 3m), de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 34-0394 para  $CeO_2$  [49, 50]. Contudo, observa-se a presença de picos extras nos padrões de DRX das nanopartículas de  $Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$  ( $x \geq 0,06$ ) e  $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ , ( $x \geq 0,15$ ).

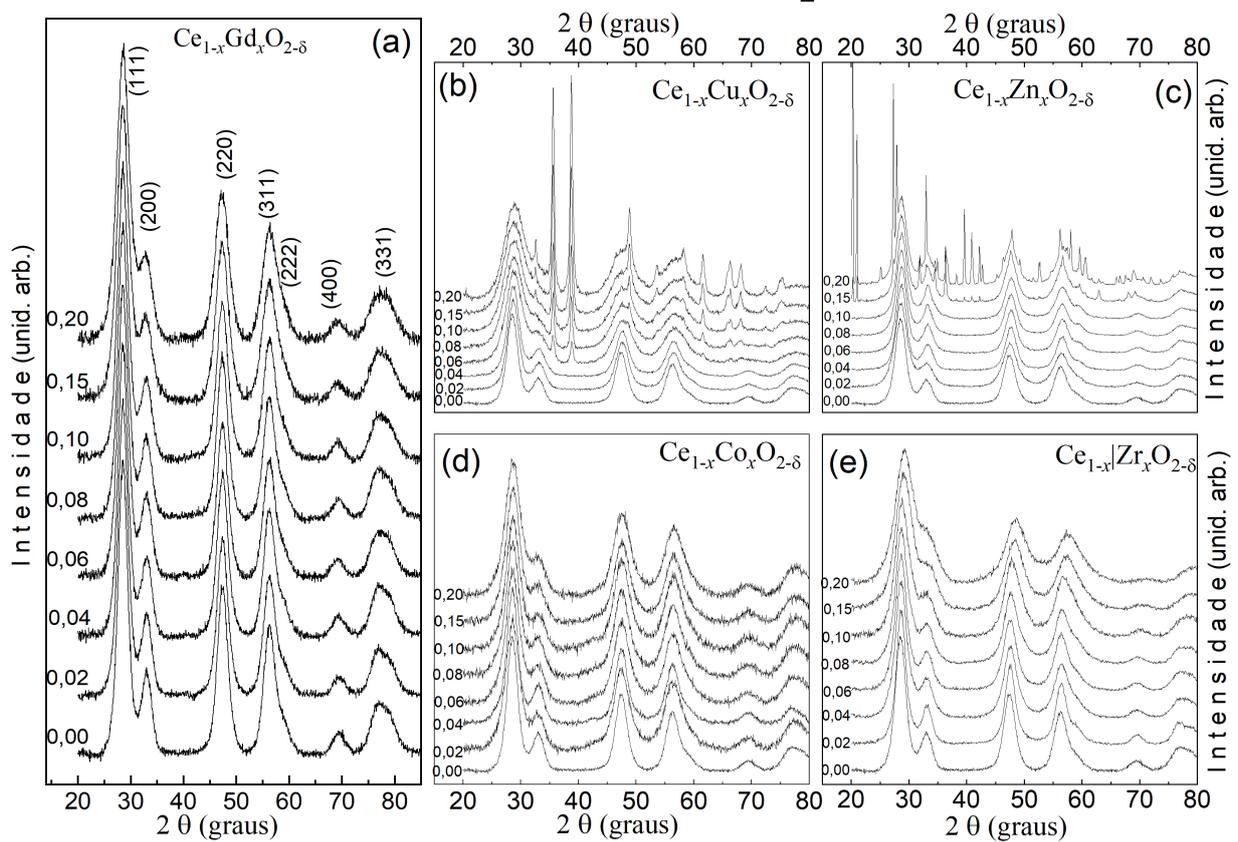


Figura 4.1: (a) Padrões de DRX das amostras de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ , dopadas os íons  $M(x) = Gd^{3+}$  (a),  $Cu^{2+}$  (b),  $Zn^{2+}$  (c),  $Co^{2+}$  (d) e  $Zr^{4+}$  (e) para  $0,00 < x < 0,20$

Os padrões de difração de raios X (DRX) das nanopartículas de óxido de cério puro e dopadas com  $x = 0,06$  de íons  $M(x) = Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$  e  $Gd^{3+}$  são mostrados na Figura 4.2 (a). É possível observar, nos difratogramas, pequenas variações nas intensidades relativas e nas posições angulares dos picos de difração com a alteração do íon dopante. No entanto, a mudança mais pronunciada é o alargamento dos picos de difração, como evidenciado na Figura 4.2 (b). Esse comportamento sugere que os diferentes íons dopantes resultam em tamanhos médios de cristalitos distintos para o mesmo teor de dopante.

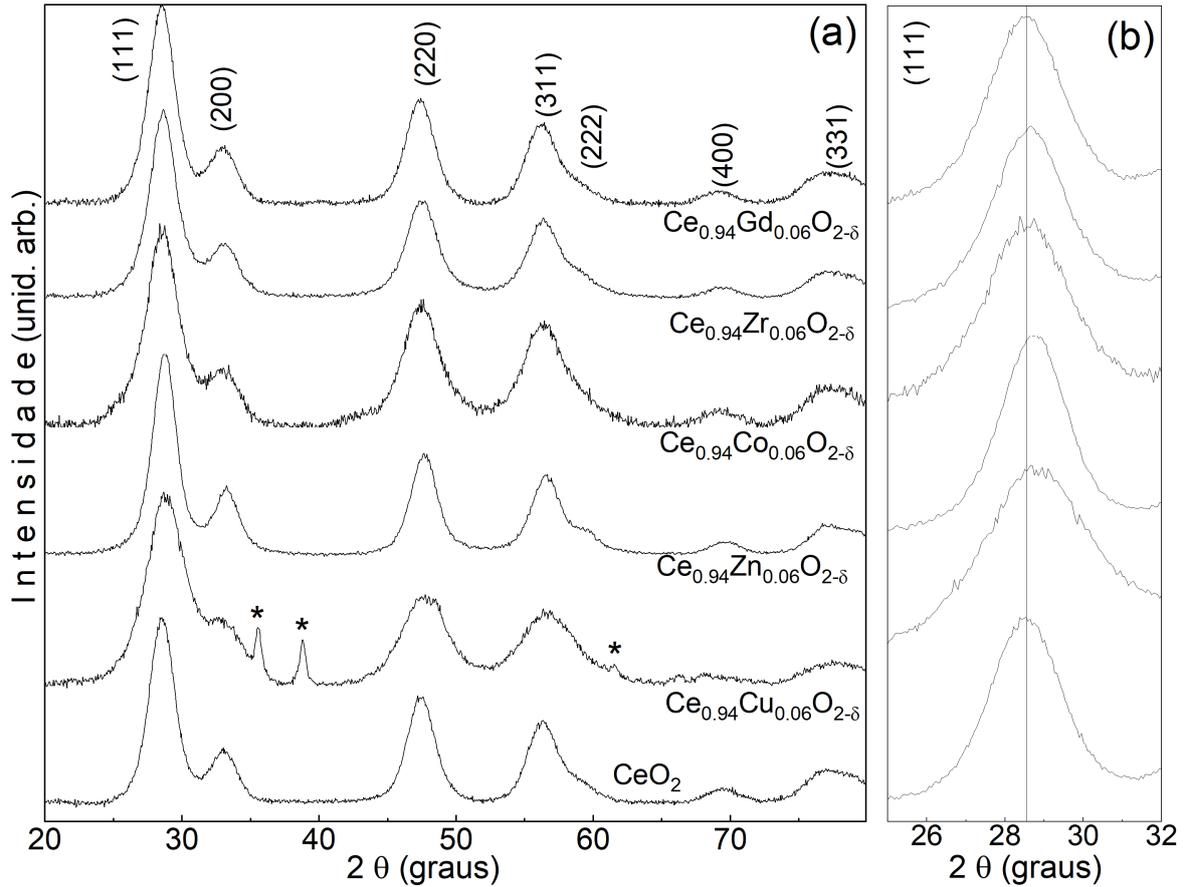


Figura 4.2: (a) Padrões de DRX das amostras de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ , dopadas com  $x = 0,06$  dos íons  $M(x) = Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$  e  $Gd^{3+}$ . Os picos marcados com o \*, da NPs dopadas com Cu, são atribuídos aos planos cristalográficos (002), (200) e (113) da fase  $CuO$ . Ampliação dos padrões de DRX mostrando detalhes da região em torno do pico (111).

Para investigar melhor o efeito da substituição dos íons de  $Ce^{4+}$  pelos íons dopantes  $M$  nos padrões de DRX das amostras de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ , os difratogramas de todas as amostras foram analisados utilizando o método de Rietveld. Para isso, foram utilizados o programa GSAS [45] e a interface EXPGUI [46]. A Figura 4.3 (a) apresenta em detalhes os resultados dos ajustes para as nanopartículas de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  com  $x = 0,00$ ,  $0,02$ ,  $0,08$ , e  $0,20$ .

Os refinamentos dos padrões de difração de raios X (DRX) pelo método de Rietveld, em conjunto com o software X'pert Highscore Plus, revelaram que, além dos picos de difração da fluorita cúbica, com grupo espacial ( $Fm - 3m$ ), os padrões de DRX das nanopartículas de  $Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$  e de  $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$  mostraram picos extras a partir de  $x \geq 0,06$  para o primeiro e  $x \geq 0,15$  para o segundo. Os picos extras nos padrões de DRX das nanopartículas de  $Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$  foram indexados com a fase tenorita do óxido de cobre ( $CuO$ ), que possui es-

estrutura monoclinica e grupo espacial  $C2/c$ . Já os picos extras encontrados nos padrões de DRX das nanopartículas de  $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$  devem-se às fases wurtzite do óxido de zinco ( $ZnO$ ) com estrutura hexagonal compacta e grupo espacial  $P63mc$ , ao trióxido de cério  $Ce_2O_3$  na estrutura hexagonal com grupo espacial  $P3m$ , e ao composto cério-zinco  $CeZn_2$ , que apresenta estrutura ortorrômbica com grupo espacial  $Imma$ . Foi verificado que, para as nanopartículas de óxido de cério dopadas com  $x = 0,20$  de íons  $Zn^{2+}$ , apenas 37% da massa da amostra está na fase fluorita cúbica, enquanto 10% e 53% estão nas fases  $ZnO$  wurtzite e  $CeZn_2$  ortorrômbica, respectivamente. Para as nanopartículas dopadas com 20% ( $x = 0,20$ ) de íons de  $Cu^{2+}$ , constatou-se que 48% das partículas estão na fase fluorita cúbica e 52% estão na fase monoclinica do  $CuO$ . Esses resultados estão em concordância com a variação do parâmetro de rede em função dos teores dos íons dopantes  $M$  ( $M = Cu^{2+}, Zn^{2+}$ ), como mostrado na Figura 4.3 (b). Note que, na Figura 4.3 (b), os parâmetros de rede das nanopartículas de  $Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$  e de  $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$  decrescem com o aumento de  $x$  até 0,06 para  $Cu^{2+}$  e 0,15 para  $Zn^{2+}$ . A partir desses pontos, o parâmetro de rede se mantém praticamente constante. Curiosamente, embora os padrões de DRX das nanopartículas de  $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$  não tenham mostrado a formação de fases extras, os parâmetros de rede para essas nanopartículas também se mantiveram constantes a partir de  $x = 0,10$ , sugerindo que, nas nanopartículas de óxido de cério dopadas com  $Co^{2+}$  ( $x \geq 0,10$ ), uma fração significativa de íons  $Ce^{4+}$  não foi substituída por íons  $Co^{2+}$ .

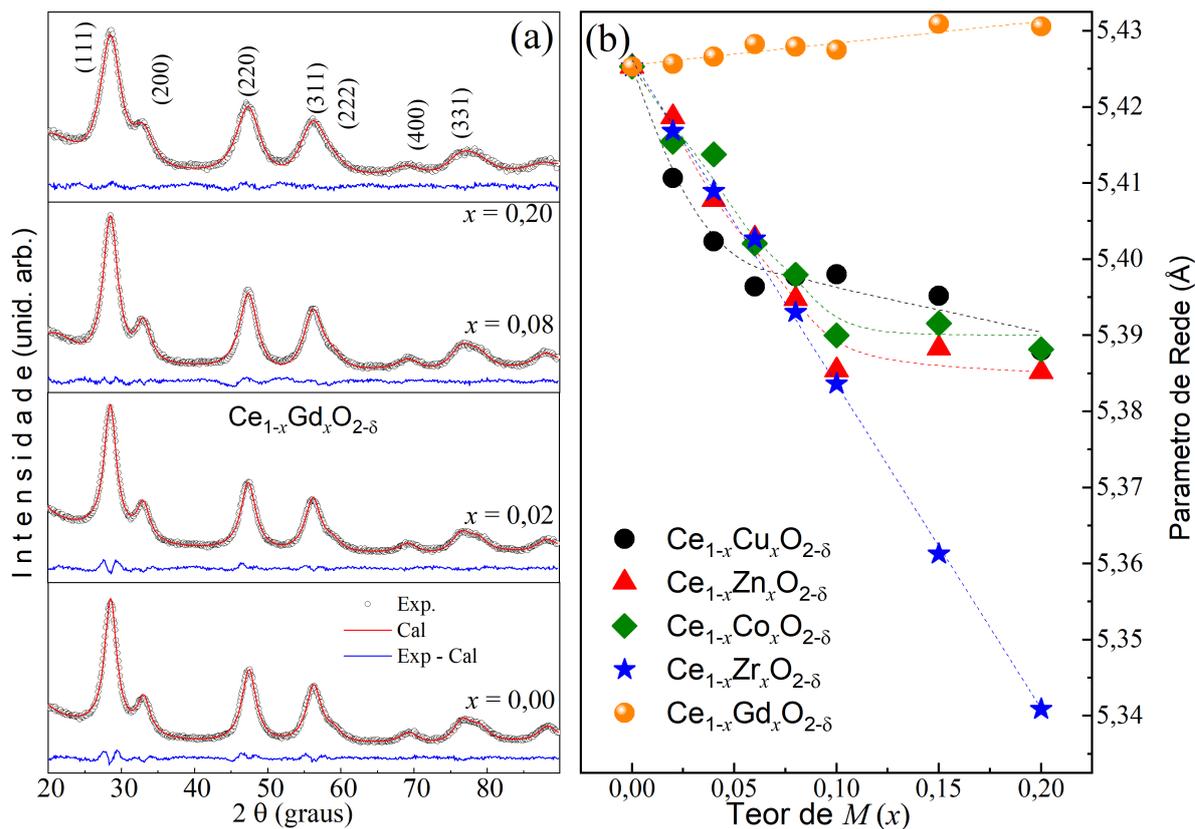


Figura 4.3: (a) Refinamentos de Rietveld dos padrões de DRX das amostras de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0,00, 0,02, 0,08$  e  $0,20$ ), usando a estrutura cristalográfica cubica do tipo fluorita, grupo espacial  $Fm - 3m$  – linhas vermelhas contínuas. (b) evolução do parâmetro de rede em função do teor de  $M(x)$  com  $M(x) = Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Zr^{4+}$  e  $Gd^{3+}$ .

A Figura 4.3 (b – esferas laranjas e estrelas azuis) mostra que os parâmetros de rede das nanopartículas dopadas com  $Gd^{3+}$  (crescente) e  $Zr^{4+}$  (decrecente) variam linearmente com o aumento do teor de  $M(x)$ . Considerando que os raios iônicos de  $Gd^{3+}$  (1,053 Å) e  $Zr^{4+}$  (0,84 Å) são, respectivamente, maiores e menores do que o do  $Ce^{4+}$  (0,970 Å), esses comportamentos sugerem que os íons dopantes  $Gd^{3+}$  e  $Zr^{4+}$  foram inteiramente inseridos na rede cristalina das nanopartículas de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  e  $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$  [51, 52, 53, 54, 55, 56, 57]. Por outro lado, o comportamento não linear observado para as nanopartículas de óxido de cério dopadas com os íons bivalentes  $Cu^{2+}, Zn^{2+}$  e  $Co^{2+}$  sugere que esses íons dopantes não foram inteiramente inseridos na rede cristalina dessas nanopartículas.

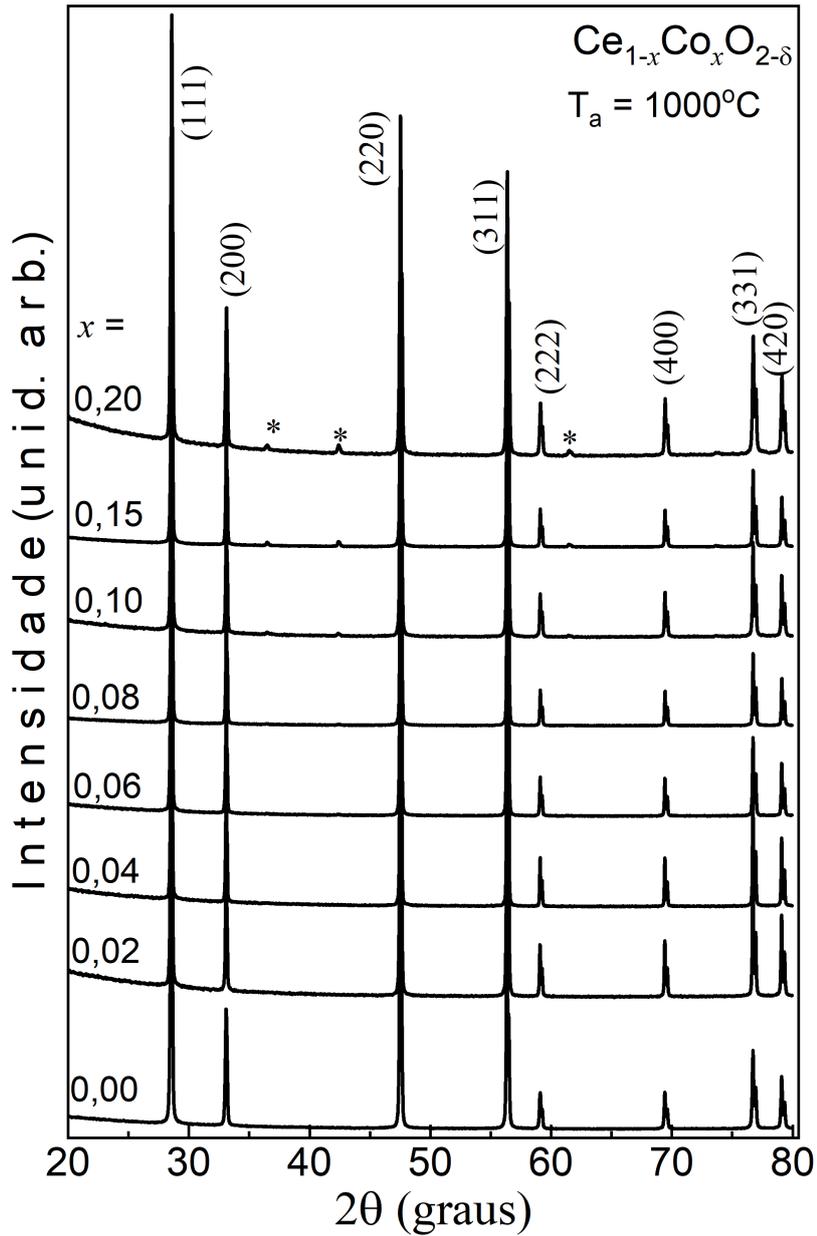


Figura 4.4: Padrões de DRX das NPs de  $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,20$ ) tratadas termicamente em atmosfera inerte de gás argônio por duas horas.

A substituição dos íons de  $Ce^{4+}$  por íons de diferentes raios iônicos resulta em expansões ou contrações da rede cristalina, levando a deformações nela. Assim, para avaliar a relação entre a microdeformação da rede ( $\epsilon$ ) e o teor de íons dopantes  $M(x)$ , foram elaborados gráficos de Williamson-Hall (ver Figura 4.5). De acordo com esse modelo, as larguras das linhas das reflexões estão relacionadas ao diâmetro médio dos cristalitos  $\langle D_{DRX} \rangle$  e às microdeformações da rede cristalina ( $\epsilon$ ) por meio da seguinte relação [14]:

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda k}{\langle D_{DRX} \rangle} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (4.1)$$

Onde  $\lambda$ ,  $\beta$  e  $k$  representam, respectivamente, o comprimento de onda dos raios X, as larguras a meia altura das linhas de difração (corrigidas em relação a uma amostra padrão) e o fator de forma. Neste trabalho, foi utilizado  $k = 0,9$  (para partículas esféricas). Dessa forma, o tamanho médio dos cristalitos é determinado pelo ponto de intersecção com o eixo das ordenadas ao se graficar  $\beta \cos \theta$  vs  $\sin \theta$ . Os resultados dessa análise são apresentados nas Figuras 4.6 (a) e (b), respectivamente, e na Tabela 1. Os dados referentes a  $\beta$  foram obtidos por meio do refinamento de Rietveld.

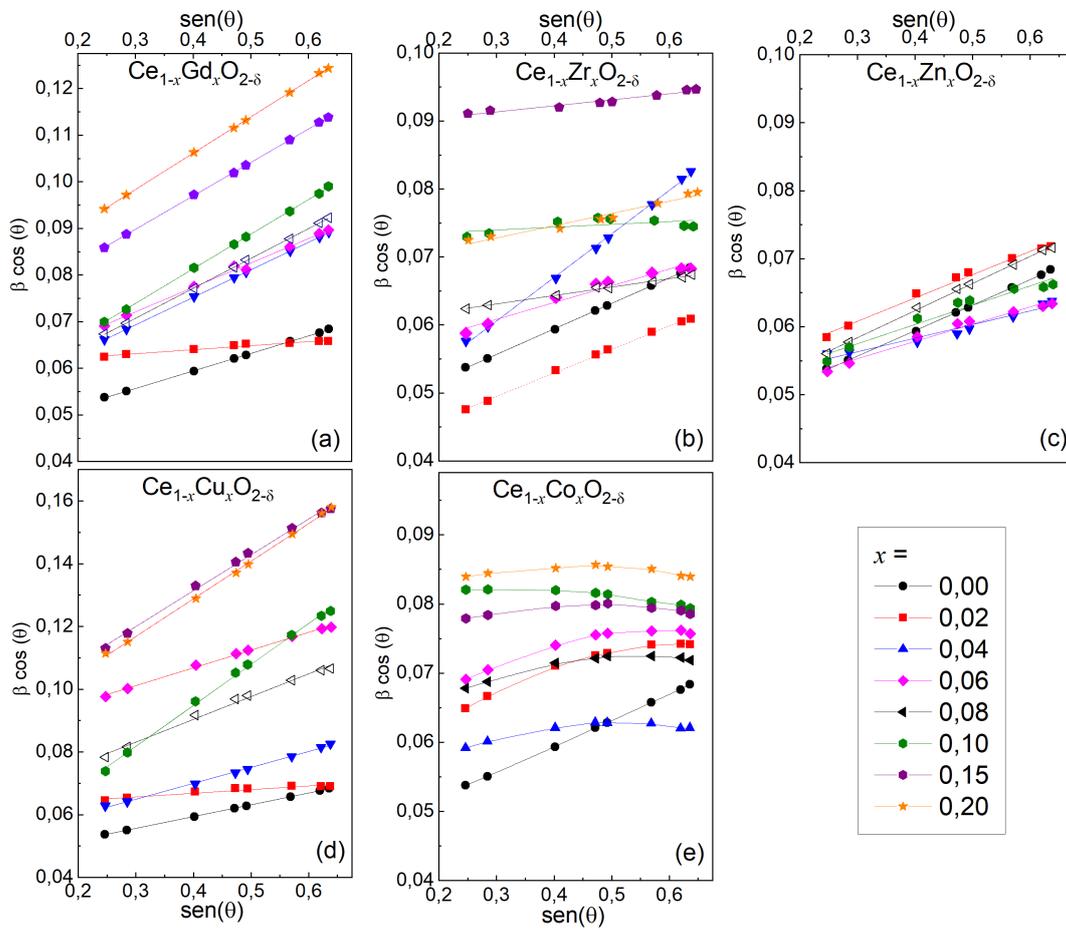


Figura 4.5: Gráficos de Williamson-Hall obtidos para as NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ ,  $M(x) =$  (a)  $Gd^{3+}$ , (b)  $Zr^{4+}$ , (c)  $Zn^{2+}$ , (d)  $Cu^{2+}$  e (e)  $Co^{2+}$ .

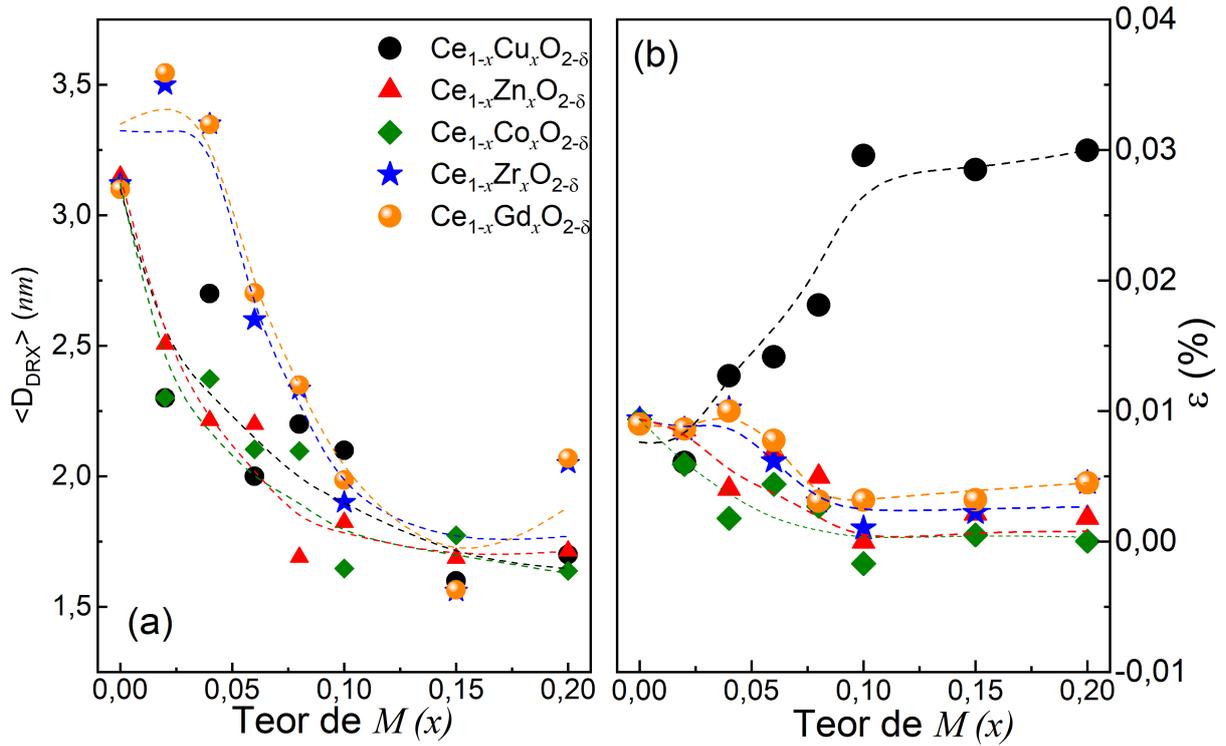


Figura 4.6: (a) Tamanho médio do cristalito, obtido por DRX ( $\langle D_{DRX} \rangle$ ) e (b) deformação residual da rede ( $\epsilon$ ) em função do teor  $M(x)$ .

Como observado na Figura 4.6 (a), os diâmetros médios dos cristalitos de todas as nanopartículas dopadas decrescem sistematicamente com o aumento do teor  $M(x)$ . Essa diminuição pode ser explicada pela redução da energia de superfície livre devido ao excesso de dopante na superfície da nanopartícula [58]. Além disso, como mostrado na Figura 4.6 (b), a deformação residual de todas as nanopartículas, com exceção das dopadas com  $Cu^{2+}$ , decresce levemente com o aumento do teor  $M(x)$ . Não está claro o motivo pelo qual a deformação residual das nanopartículas dopadas com  $Cu^{2+}$  aumenta com  $M(x)$ . Contudo, parece que essa alta deformação residual é responsável pelo surgimento da fase  $CuO$  a partir de  $x \geq 0,06$ .

A Figura 4.7 apresenta imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das nanopartículas de  $CeO_2$  (a - b) e  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  (c - f) dopados com  $x = 0,06$  para os íons  $M = Gd^{3+}$  ((c) e (d)),  $Zn^{2+}$  ((e) e (f)) e  $Zr^{4+}$  ((g) e (h)). Inserções nas imagens mostram os histogramas da distribuição de tamanho das respectivas nanopartículas. Ampliações que destacam detalhes dos planos cristalográficos (111) para  $x = 0,00$  e (111) para  $x = 0,06$ , bem como padrões de difração de elétrons que mostram as reflexões dos planos cristalográficos (111), (200), (220) e (311), estão apresentadas nas Figuras 4.7 ((b), (d) e (f)) e ((b), (d), (f) e (h)), respectivamente. As

imagens de todas as amostras indicam que as nanopartículas  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  estão aglomeradas, são bem cristalizadas e apresentam morfologia não uniforme. Os ajustes dos histogramas, utilizando a função lognormal, forneceram um tamanho médio de partícula  $\langle D_{MET} \rangle$  de  $3,3 \text{ nm}$  ( $\sigma = 0,25$ ) para as nanopartículas com  $x = 0,00$ . Por outro lado, observou-se que todas as nanopartículas dopadas com diferentes  $M(x)$ , para  $x = 0,06$ , possuem  $\langle D_{MET} \rangle$  menores quando comparadas às nanopartículas para  $x = 0,00$ , variando entre  $3,4 \text{ nm}$  ( $\sigma = 0,20$ ) para as dopadas com  $Zn$  e  $2,3 \text{ nm}$  ( $\sigma = 0,18$ ) para as dopadas com  $Cu$ . Esses valores são ligeiramente maiores que os tamanhos médios dos cristalitos encontrados por DRX  $\langle D_{DRX} \rangle$ . Uma comparação entre os valores dos tamanhos dos cristalitos obtidos por DRX e o tamanho médio das nanopartículas obtidos por MET é apresentada na Tabela 4.1. Imagens de Microscopia de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) mostraram que a distância interplanar entre os planos (111) é de aproximadamente  $0,313 \text{ nm}$ .

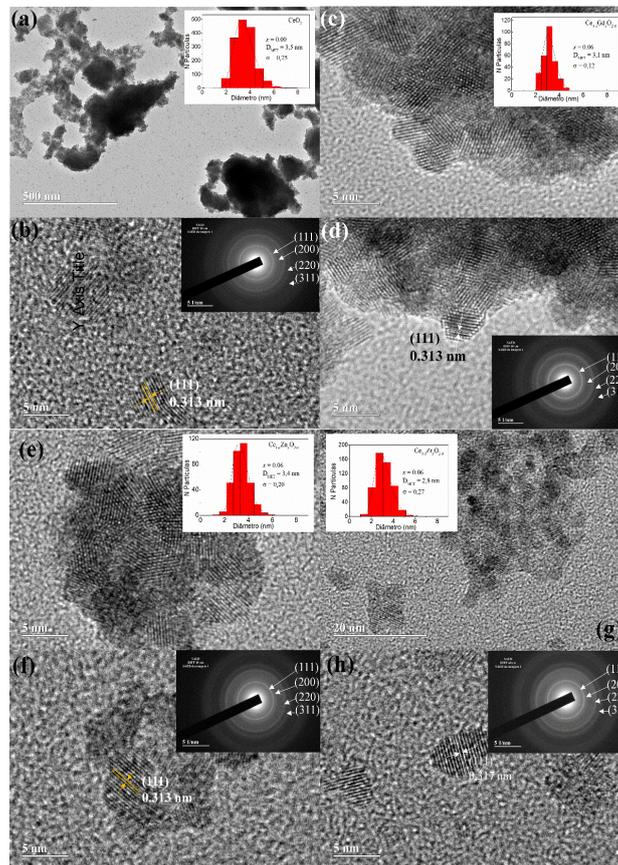


Figura 4.7: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das NPs de  $CeO_2$  (a) e (b) e das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0,06$ ) para  $M(x) = Gd^{3+}$  (c e d),  $M(x) = Zn^{2+}$  (e e f), e  $M(x) = Zr^{4+}$  (g e h). Os histogramas de tamanho das NPs são mostrados nas inserções em (a), (c) (e) e (g), respectivamente. A inserção em (b) mostra os padrões de espalhamento de elétrons (SAED) para as NPs de  $CeO_2$ , enquanto as inserções em (d), (f) e (h) mostram SAED para as NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0,06$ ) com  $M(x) = Gd^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Zr^{4+}$  respectivamente.

Tabela 4.1: Parâmetros obtidos a partir das medidas de DRX, TEM e UV-Vis

| $x$  | $Cu^{2+}$                         |                                   |               | $Zn^{2+}$                         |                                   |               | $Co^{2+}$                         |                                   |               | $Gd^{3+}$                         |                                   |               | $Zr^{4+}$                         |                                   |               |
|------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------|
|      | $\langle D_{DRX} \rangle$<br>(nm) | $\langle D_{TEM} \rangle$<br>(nm) | $E_g$<br>(eV) | $\langle D_{DRX} \rangle$<br>(nm) | $\langle D_{TEM} \rangle$<br>(nm) | $E_g$<br>(eV) | $\langle D_{DRX} \rangle$<br>(nm) | $\langle D_{TEM} \rangle$<br>(nm) | $E_g$<br>(eV) | $\langle D_{DRX} \rangle$<br>(nm) | $\langle D_{TEM} \rangle$<br>(nm) | $E_g$<br>(eV) | $\langle D_{DRX} \rangle$<br>(nm) | $\langle D_{TEM} \rangle$<br>(nm) | $E_g$<br>(eV) |
| 0,00 | 3,1                               | 3,3                               | 2,7           | 3,1                               | 3,3                               | 2,7           | 3,1                               | 3,3                               | 2,7           | 3,1                               | 3,3                               | 2,7           | 3,1                               | 3,3                               | 2,7           |
| 0,02 | 2,3                               |                                   | 2,1           | 2,7                               |                                   | 2,7           | 2,3                               |                                   | 2,3           | 2,3                               |                                   | 2,7           | 3,5                               |                                   | 2,7           |
| 0,04 | 2,7                               |                                   | 1,8           | 2,7                               |                                   | 2,8           | 2,4                               |                                   | 2,2           | 2,6                               |                                   | 2,7           | 3,3                               |                                   | 2,6           |
| 0,06 | 2,0                               | 2,3                               | 1,7           | 2,9                               | 3,4                               | 2,8           | 2,1                               | 3,2                               | 2,1           | 2,5                               | 3,1                               | 2,7           | 2,6                               | 3,1                               | 2,7           |
| 0,08 | 2,2                               |                                   | 1,5           | 2,9                               |                                   | 2,9           | 2,1                               |                                   | 2,0           | 2,6                               |                                   | 2,8           | 2,3                               |                                   | 2,6           |
| 0,10 | 2,1                               |                                   | 1,5           | 2,8                               |                                   | 2,9           | 1,6                               |                                   | 1,9           | 2,6                               |                                   | 2,7           | 1,9                               |                                   | 2,6           |
| 0,15 | 1,6                               |                                   | 1,4           | 2,6                               |                                   | 2,9           | 1,7                               |                                   | 1,7           | 2,6                               |                                   | 2,7           | 1,6                               |                                   | 2,6           |
| 0,20 | 1,7                               |                                   | 1,4           | 3,1                               |                                   | 2,9           | 1,6                               |                                   | 1,7           | 1,8                               |                                   | 2,7           | 2,0                               |                                   | 2,6           |

## 4.2 Caracterizações Ópticas

### 4.2.1 Espectroscopia de Absorção UV - Vis

A Figura 4.8 mostra os espectros de absorbância das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $M(x) = Gd^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, e Zr^{4+}$ ,  $(0,00 < x < 0,20)$ ), na região do UV-Vis. Observa-se que as NPs de  $CeO_{2-\delta}$  são transparentes na região de 500 a 1200 nm. Um comportamento semelhante é observado para as NPs dopadas com  $Gd^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Zr^{4+}$ . Em contrapartida, fortes absorções na região de 200 a 1200 nm são evidenciadas para as NPs dopadas com  $Cu^{2+}$  e  $Co^{2+}$ .

No óxido de cério puro, a banda de valência é formada pelos orbitais  $2p$  do oxigênio, enquanto a banda de condução é composta pelos orbitais  $5d$  do  $Ce$ , separados por uma banda de aproximadamente 6 eV. No entanto, entre esses dois estados, logo acima do nível de Fermi, encontra-se uma sub-banda vazia formada pelos orbitais  $4f$  do  $Ce$ . Os defeitos mais estáveis conhecidos no óxido de cério estão associados à presença de vacâncias de oxigênio. Nesse caso, quando os ânions de oxigênio ( $O^{2-}$ ) deixam a rede cristalina, forma-se uma espécie neutra ( $1/2 O$ ) e dois elétrons, que ficam aprisionados em dois sítios de  $Ce$ . Nesses sítios, os elétrons preferem ocupar os orbitais  $4f$  vazios, os quais se dividem em duas sub-bandas: uma completamente ocupada e outra vazia. Como consequência, a absorção óptica observada para o  $CeO_{2-\delta}$  é atribuída a três bandas centradas em  $\sim 255$ ,  $\sim 285$  e  $\sim 340$  nm. As duas bandas de maior energia ( $\sim 255$  e  $\sim 285$  nm) são associadas às transferências de carga da banda de valência  $2p$  do  $O^{2-}$  para os orbitais  $4f$  do  $Ce^{3+}$  e  $Ce^{4+}$ , respectivamente. A banda em  $\sim 340$  nm é atribuída a transições interbandas [59].

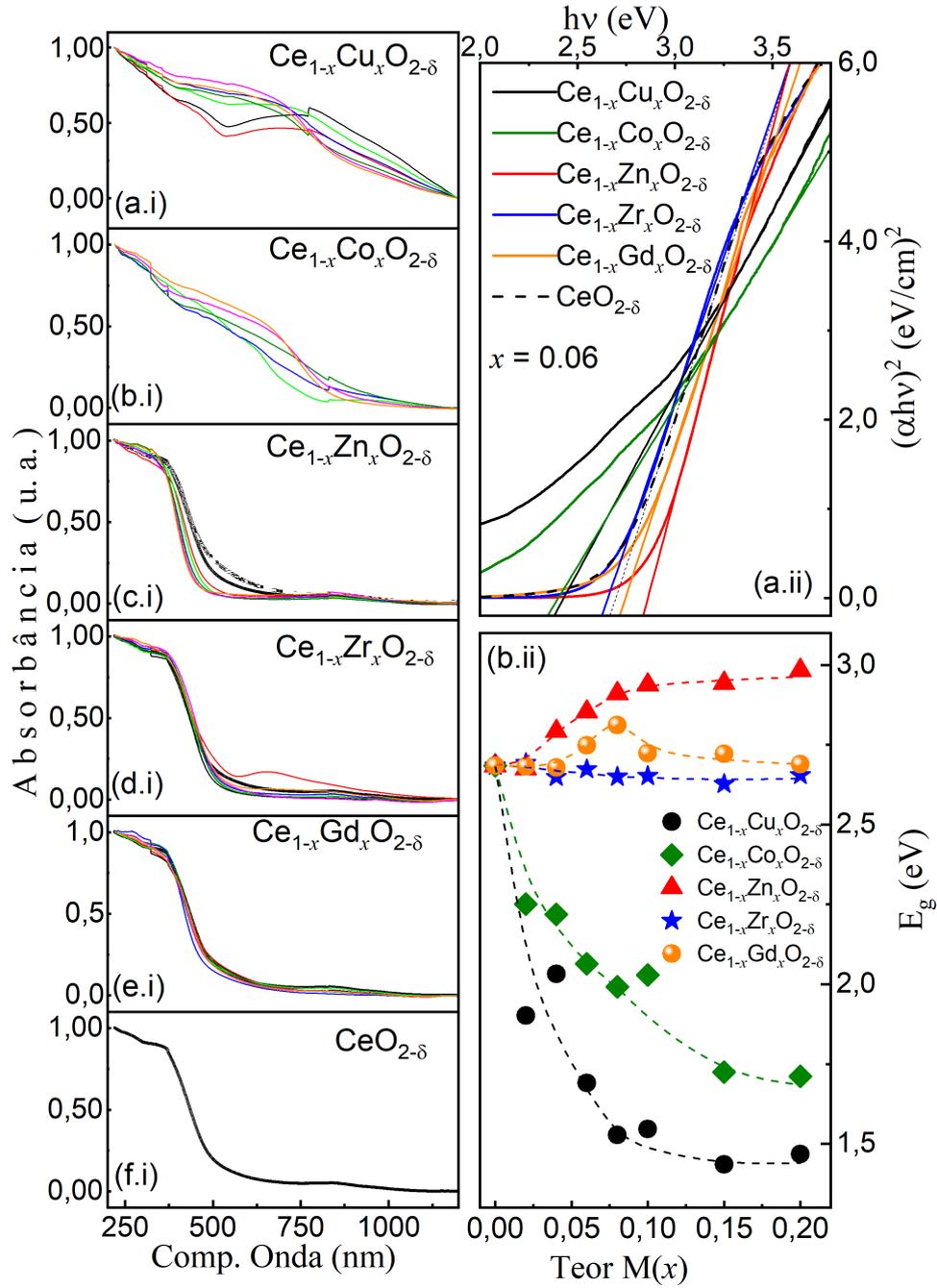


Figura 4.8: (a.i) – (f.i) espectros de absorção UV-Vis das NPs de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$   $M(x) = Gd^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}$ , e  $Zr^{4+}$ , ( $0,00 < x < 0,20$ ). (a.ii) Gráficos de Tauc utilizados para determinar o *bandgap* óptico ( $E_g$ ). (b.ii) Dependência do  $E_g$  em função do teor de íons dopantes  $M(x)$ .

A substituição de  $Ce^{4+}$  por cátions de menor valência, além de gerar novos níveis de energia desocupados, aumenta a deficiência de oxigênio na rede, promovendo a redução de  $Ce^{4+}$  para  $Ce^{3+}$ . Como consequência, alterações significativas no espectro UV-Vis podem ser observadas,

dependendo do íon dopante. Por exemplo, Bhabu e colaboradores observaram que o *bandgap* ótico do óxido de cério dopado com  $Zr$  ( $x = 0,2, 0,3$  e  $0,4$ ) foi reduzido para 3,28, 3,26 e 3,16 eV, respectivamente [60]. Já Kumari e colaboradores constataram que o *bandgap* ótico de NPs de  $Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$ , ( $0,00 \leq x \leq 0,20$ ), foi reduzido de 2,9 eV ( $x = 0,0$ ) para 1,15 eV ( $x = 0,2$ ) [61].

Para determinar o *bandgap* ótico das NPs  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  foram utilizados gráficos de Tauc, de acordo com a relação  $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$ , onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência do fóton,  $\alpha$ , é o coeficiente de absorção, e  $n = 2$  para transições de gap direto. Um exemplo desse procedimento é mostrado na Figura 4.8 (a.ii) para NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  com  $x = 0,06$ . Os valores de  $E_g$  foram extraídos a partir da extrapolação pelo segmento linear do gráfico  $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$ , como ilustrado na Figura 4.8 (a.ii). Conforme observado, o comportamento de  $E_g$  varia de acordo com os íons dopantes. Para NPs dopadas com  $Zr^{4+}$ , verificou-se um leve decréscimo de  $E_g$ , que variou de 2,69 eV para  $x = 0,02$  a 2,64 eV para  $x = 0,20$ . Apesar de os valores serem menores, a taxa de decréscimo de  $E_g$  é compatível com a relatada na literatura [60]. Já para as NPs dopadas com  $Cu^{2+}$  e  $Co^{2+}$ , foi observada uma taxa de decréscimo de  $E_g$  muito superior. Esse comportamento é consistente com o reportado para o óxido de cério dopado com  $Cu^{2+}$  [61]. Esse resultado pode ser explicado pela presença de uma alta concentração de níveis aceitadores localizados dentro do gap de energia do óxido de cério, gerados pela dopagem. Nesse caso, em vez de ocorrerem transições eletrônicas entre os orbitais  $2p$  do  $O^{2-}$  e os orbitais  $4f$  do  $Ce$ , as transições eletrônicas passam a ocorrer entre os orbitais  $2p$  da banda de valência e os níveis aceitadores no centro do *bandgap*.

Por outro lado, um comportamento oposto foi observado para  $E_g$  nas NPs dopadas com  $Zn^{2+}$ . Nesse caso, verificou-se que  $E_g$  aumenta de 2,69 eV para  $x = 0,00$  até 2,96 eV para  $0,20$ . Um comportamento semelhante foi observado em outros estudos [62]. O aumento de  $E_g$  observado pode ser explicado com base no efeito Burstein-Moss [63, 64]. Nesse fenômeno, o deslocamento do nível de Fermi em direção à banda de condução, devido ao aumento na concentração de portadores decorrente da absorção, bloqueia as transições de energia mais baixas. Assim, as transições eletrônicas ocorrem apenas para os níveis de energia mais altos, explicando o desvio para o azul do *bandgap* observado para as NPs de  $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ . Um comportamento intermediário foi observado para as NPs dopadas com  $Gd^{3+}$ . Observou-se um aumento de  $E_g$  no intervalo de  $0,00 \leq x \leq 0,08$ , seguido de um decréscimo para  $x \geq 0,10$ . Embora inusitado, esse comportamento já foi relatado na literatura em estudos envolvendo NPs de óxido de cério dopadas com  $Gd^{3+}$  [52, 65]. Assim como

no caso das NPs dopadas com  $Zn^{2+}$ , o aumento de  $E_g$  como função do aumento do teor de  $Gd^{3+}$ , observado no primeiro intervalo de dopagem, também pode ser explicado pelo efeito Burstein-Moss [66]. Assim como naquele caso, em baixas concentrações de  $Gd^{3+}$ , os estados aceitadores de mais baixa energia são rapidamente preenchidos com a excitação, fazendo com que as transições ocorram somente para os níveis de energia mais altos. Por outro lado, o desvio para o vermelho, observado para  $x > 0,10$ , pode ser explicado por um efeito Burstein-Moss inverso. Nesse caso, o aumento de  $Gd^{3+}$  leva ao aumento do número de níveis aceitadores, de modo que a densidade de excitação não é mais suficiente para preenchê-los, fazendo com que o nível de Fermi retorne à sua posição anterior.

#### 4.2.2 Espectroscopia Raman

A Figura 4.9 (a) mostra os espectros Raman, obtidos com lasers de comprimento de onda de 405 nm (na parte superior do painel) e 633 nm (na parte inferior do painel), para as NPs de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  com  $x = 0,00$  e  $x = 0,20$ . Para facilitar a comparação, todos os espectros Raman foram normalizados em relação à intensidade da banda em aproximadamente  $460\text{ cm}^{-1}$ . De maneira geral, todos os espectros apresentam uma banda intensa em torno de  $460\text{ cm}^{-1}$  e outras duas bandas, localizadas aproximadamente em  $550\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, é importante observar nas Figuras 4.9 (a) e (b) que as bandas em cerca de  $550\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  são menos intensas nos espectros obtidos com o laser de 633 nm, em comparação aos obtidos com o laser de 405 nm. Por outro lado, a Figura 4.9 (b) mostra que o perfil da banda Raman associada ao modo  $F_{2g}$  não varia com o comprimento de onda do laser de excitação.

A banda em torno de  $460\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo vibracional Raman ativo com simetria  $F_{2g}$  característico da estrutura do tipo fluorita, típica das soluções sólidas  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  [8]. Esse modo está relacionado às vibrações de estiramento simétrico dos oito íons de oxigênio que circundam os íons de  $Ce^{4+}$  ( $CeO_8$ ). Assim, a banda  $F_{2g}$  é altamente sensível à mudança no comprimento da ligação da sub-rede oxigênio-cátions, levando a alterações no modo  $F_{2g}$  dependendo da magnitude da distorção da rede induzida pelos cátions dopantes [67]. Além da banda em  $460\text{ cm}^{-1}$ , observa-se também uma banda em torno de  $600\text{ cm}^{-1}$  para a amostra com  $x = 0,00$ , e duas novas bandas em cerca de  $550\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  para a amostra com  $x = 0,20$ . A banda em  $600\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às vacâncias de oxigênio intrínsecas introduzidas na estrutura cristalina do óxido de

cério devido à presença de  $Ce^{3+}$ , já presentes na estrutura do óxido de cério puro [68]. Esse tipo de vacância será denominado “vacâncias intrínsecas de oxigênio” do tipo  $Ce^{3+} - V_o^{int}$ . Por outro lado, a banda em torno de  $550\text{ cm}^{-1}$  geralmente está associada às vacâncias de oxigênio criadas para manter a neutralidade de carga quando íons  $Ce^{4+}$  são substituídos por cátions trivalentes. Essas vacâncias serão chamadas de “vacâncias extrínsecas de oxigênio” do tipo  $M^{3+} - V_o^{ext}$  [69].

Para investigar o efeito do comprimento de onda do laser de excitação, os espectros Raman das NPs de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  com  $x = 0, 20$  foram adquiridos utilizando as linhas de laser de 405, 459, 488, 532 e 633 nm. Como mostrado na Figuras 4.9 (c) e (d), as intensidades relativas das bandas em torno de 550 e  $600\text{ cm}^{-1}$  dependem fortemente do comprimento de onda de excitação. Assim, a fim de investigar o efeito do íon dopante  $Gd(x)$  nos espectros Raman das NPs de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ , todos os espectros foram ajustados utilizando curvas lorentzianas. É importante mencionar que a banda em torno de  $460\text{ cm}^{-1}$  (marcada na cor cinza na inserção da Figura 4.9 (d)) foi ajustada por meio da função lorentziana.

A partir dos ajustes, verificou-se que a razão entre as intensidades integradas das bandas Raman em torno de  $550\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{ext}$ ) e  $600\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{int}$ ) em relação ao modo Raman  $F_{2g}$  ( $A_{ext}/F_{2g}$  e  $A_{int}/F_{2g}$ ) decai exponencialmente, com taxas semelhantes, à medida que o comprimento de onda de excitação aumenta (ver Figura 4.9). Esse comportamento pode ser explicado com base nas propriedades de absorção óptica das NPs de óxido de cério (ver discussão na sub-seção UV-Vis). Quando o laser de 405 nm é utilizado, a maior parte da luz de excitação e dispersão é absorvida pela superfície das NPs. Nessa condição, apenas informações da camada mais externa da superfície são captadas pela luz espalhada. Com o aumento do comprimento de onda do laser de excitação, a luz penetra mais profundamente, fornecendo informações das camadas internas das NPs. Dessa forma, as variações espectrais observadas para os diferentes comprimentos de onda sugerem que a concentração de vacâncias de oxigênio é mais elevada na superfície das NPs e diminui em direção ao centro [59].

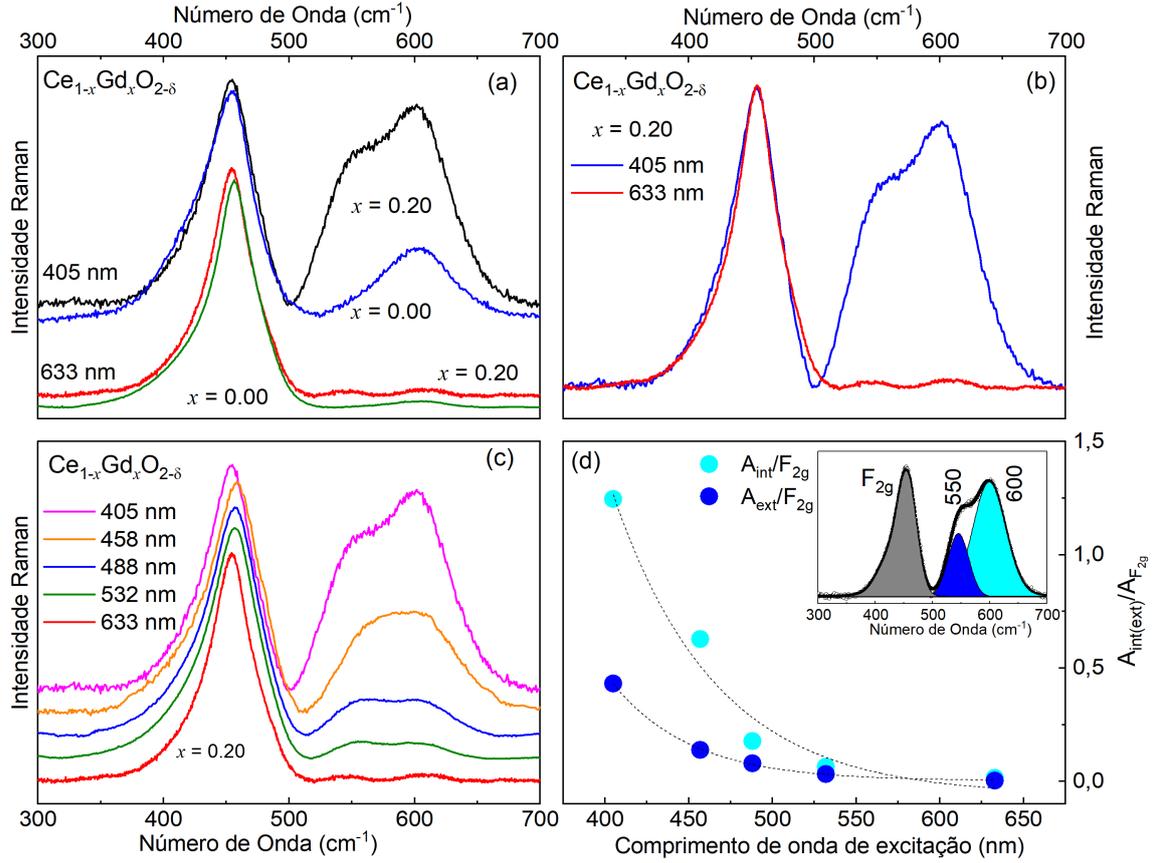


Figura 4.9: (a) e (b) Comparações entre os espectros de Raman das NPs de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0,00$  e  $0,20$ ) obtidos com excitações de comprimentos de onda de 405 e 633 nm. (c) Espectros de Raman das NPs de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0,20$ ) obtidos com excitações de diferentes comprimentos de onda. (d) Razões entre as intensidades integrais  $A_{int}/F_{2g}$  e  $A_{ext}/F_{2g}$  como função do comprimento de onda de excitação.

Além disso, com base na intensidade relativa das bandas em  $550$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ , infere-se que a concentração de vacâncias intrínsecas de oxigênio na superfície é cerca de 40% maior do que a das vacâncias extrínsecas, mas essa diferença diminui em direção ao núcleo das NPs. Adicionalmente, a constância do perfil da banda em  $460\text{ cm}^{-1}$  em relação ao comprimento de onda de excitação sugere que a presença do íon dopante causa mais desordem na rede do que as vacâncias de oxigênio, reforçando a hipótese de que o perfil do pico em torno de  $460\text{ cm}^{-1}$  é mais sensível à presença de íons dopantes do que à presença de vacâncias de oxigênio.

Os espectros Raman das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $M(x) = Gd^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$  e  $Zr^{4+}$ ), com  $0,00 < x < 0,20$ , ajustados utilizando curvas lorentzianas, são mostrados na Figura 4.10. Todos os espectros foram obtidos com laser de 405 nm. Com exceção da amostra  $Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$  para  $x = 0,20$ , que exhibe bandas características do óxido de cobre ( $CuO$ ) [70], to-

dos os espectros mostram uma banda intensa em torno de  $460 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo  $F_{2g}$ , típico da estrutura fluorita. Além disso, para  $x > 0,06$  em  $Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$  e  $x > 0,10$  em  $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-\delta}$ , observam-se os modos vibracionais associados ao  $CuO$  e ao  $ZnO$ , respectivamente, confirmando os dados de DRX, que indicam a presença dessas fases para esses intervalos de  $M(x)$ . Em geral, os espectros Raman das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  mostram bandas em torno de  $600 \text{ cm}^{-1}$  (marcadas em cor ciano na Figura 4.10), cujas intensidades aumentam com o teor de  $M(x)$ . No entanto, a amostra dopada com  $Zr^{4+}$  é uma exceção, pois, aparentemente, a intensidade integrada da banda em  $600 \text{ cm}^{-1}$  permanece aproximadamente constante em toda a faixa de  $Zr(x)$  estudada. Adicionalmente, uma nova banda surge em torno de  $550 \text{ cm}^{-1}$  (marcada em cor azul na Figura 4.10), cuja intensidade também aumenta com o teor de  $M(x)$  para as NPs dopadas com  $Gd^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ . Curiosamente, essa banda está ausente nos espectros Raman das nanopartículas dopadas com  $Co^{2+}$  e  $Zr^{4+}$ . A ausência da banda em torno de  $550 \text{ cm}^{-1}$  para as NPs dopadas com  $Co^{2+}$  também foi observada no trabalho de Kulal e colaboradores [71], embora nenhuma explicação tenha sido dada.

A ausência da banda em torno de  $550 \text{ cm}^{-1}$  nos espectros Raman das NPs dopadas com  $Zr^{4+}$  está associada à ausência de vacâncias extrínsecas de oxigênio, pois a substituição dos íons  $Ce^{4+}$  por  $Zr^{4+}$  elimina a necessidade de criação dessas vacâncias para manter a neutralidade da carga. Além disso, surgem duas novas bandas em torno de  $600$  e  $630 \text{ cm}^{-1}$ , associadas às ligações do tipo  $Ce^{3+} - V_o^{int}$  e ao complexo  $ZrO_8$ , respectivamente. A intensidade constante da banda em torno de  $600 \text{ cm}^{-1}$  indica que a substituição de  $Ce^{4+}$  por  $Zr^{4+}$  não induz a formação de novas vacâncias intrínsecas de oxigênio, enquanto o aumento da intensidade da banda em torno de  $630 \text{ cm}^{-1}$  com  $Zr(x)$  está relacionado à formação da solução sólida  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ , na qual íons  $Ce^{4+}$  são substituídos por  $Zr^{4+}$ .

É bem conhecido que o óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) a forma macroscópica (bulk) possui três polimorfismos, dependendo da temperatura e da pressão. À pressão ambiente, a fase monoclinica é termodinamicamente estável na faixa de temperatura ambiente até  $1150^\circ\text{C}$ , a fase tetragonal existe entre  $1150^\circ\text{C}$  e  $2370^\circ\text{C}$ , e a fase cúbica ocorre a temperaturas acima de  $370^\circ\text{C}$  [72]. Contudo, na forma nanoparticulada, as fases tetragonal e cúbica podem ser estáveis à temperatura ambiente, especialmente quando dopadas [73]. Os padrões de DRX das fases cúbica e hexagonal são quase idênticos, dificultando sua diferenciação por essa técnica [74]. No entanto, seus espectros Raman são bastante distintos, o que torna essa técnica valiosa para identificar as fases resultantes [75]. As-

sim, com base nas características espectrais Raman, pode-se afirmar que as NPs de  $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$  preservam a fase cúbica, mesmo para  $x = 0,20$ .

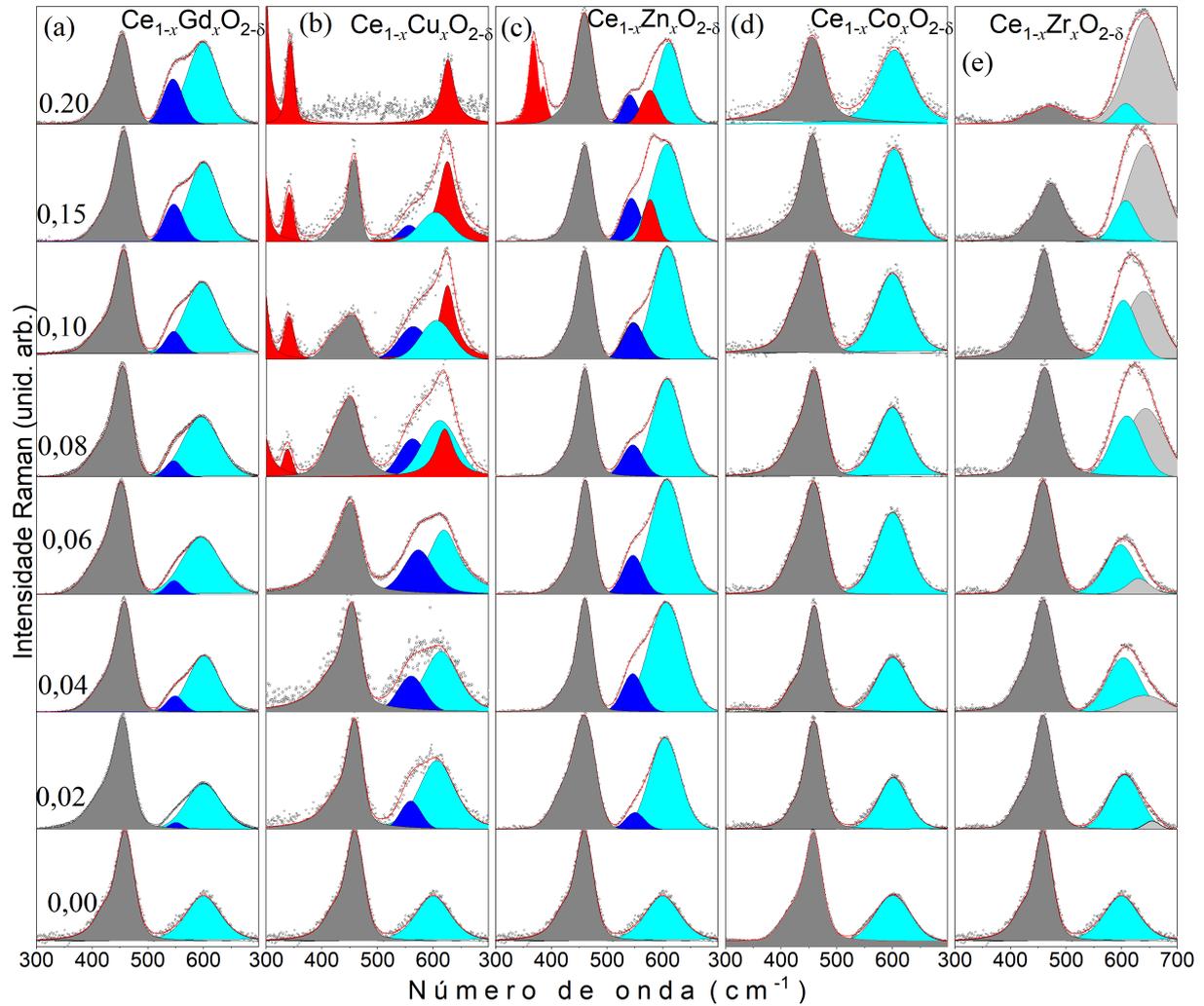


Figura 4.10: Espectros Raman das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $M = Gd^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Zr^{4+}$ ) ( $0,00 < x < 0,20$ ), ajustados usando curvas lorentzianas.

As Figuras 4.11 mostram a evolução dos deslocamentos Raman dos modos vibracionais em torno de  $460\text{ cm}^{-1}$  ( $F_{2g}$ ) (a),  $550\text{ cm}^{-1}$  ( $M^{n+} - V_o^{ext}$ ) (b) e  $600\text{ cm}^{-1}$  ( $Ce^{3+} - V_o^{int}$ ) (c) como função do teor de íons dopantes  $M(x)$ . Por sua vez, as Figuras 4.11 (d - f) mostram a dependência dos deslocamentos Raman dos mesmos modos vibracionais, agora como função dos parâmetros de rede das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ .

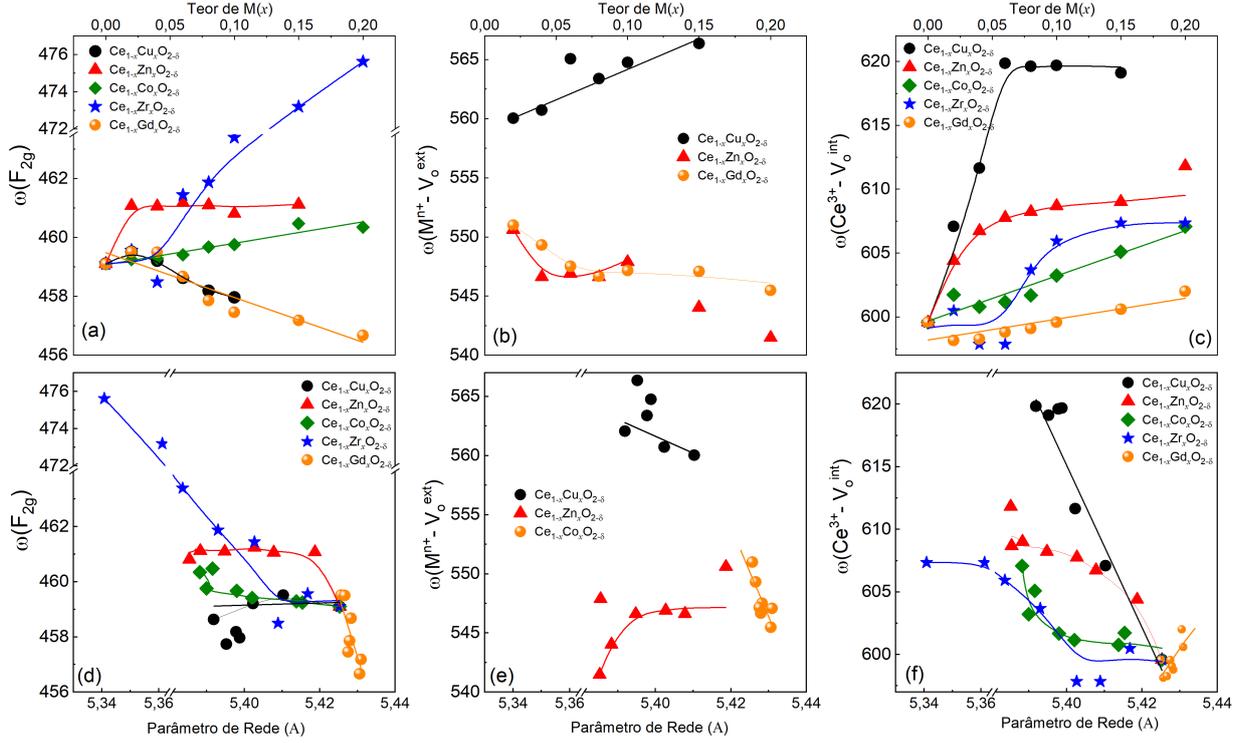


Figura 4.11: Dependência dos deslocamentos Raman dos modos vibracionais em torno de  $460\text{ cm}^{-1}$   $\omega(F_{2g})$  (a),  $550\text{ cm}^{-1}$   $\omega(M^{n+} - V_o^{ext})$  (b),  $600\text{ cm}^{-1}$   $\omega(Ce^{3+} - V_o^{int})$  (c) como função dos teores de íons dopantes  $M(x)$  e dos parâmetros de rede das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  (d - f) respectivamente.

As Figuras 4.11 (a) e (d) mostra como o comportamento da energia do modo vibracional  $F_{2g}$  varia conforme o tipo de íon dopante  $M(x)$ . Observam-se diferentes comportamentos desse modo dependendo do dopante. Para as NPs dopadas com  $Gd^{3+}$ , corre um deslocamento para o vermelho, indicando uma redução na energia vibracional do modo  $F_{2g}$  à medida que o teor de  $M(x)$  aumenta. Em contraste, para as NPs dopadas com  $Co^{2+}$  e  $Zr^{4+}$ , o deslocamento do modo  $F_{2g}$  é para o azul, indicando um aumento da energia vibracional com o teor de  $M(x)$ . Para as NPs dopadas com  $Zn^{2+}$ , o comportamento é peculiar: após um pequeno deslocamento inicial para o azul de aproximadamente  $2\text{ cm}^{-1}$  em relação ao óxido de cério não dopado, a energia vibracional do modo  $F_{2g}$  permanece praticamente constante, independentemente de novos aumentos no teor de  $Zn(x)$ . Já para as NPs dopadas com  $Cu^{2+}$ , ocorre um comportamento híbrido: a energia vibracional do modo  $F_{2g}$  desloca-se inicialmente para o azul ( $x < 0,02$ ) e, em seguida, passa a diminuir para valores de  $x > 0,02$ . Esses resultados sugerem que a energia vibracional do modo  $F_{2g}$  está fortemente associada ao parâmetro de rede da estrutura cristalina do óxido de cério.

A dependência entre a energia vibracional e o tipo de dopante pode ser explicada pela

influência que cada íon exerce sobre o tamanho e a distorção da rede cristalina. Íons dopantes de diferentes raios iônicos e valências alteram o parâmetro de rede ao serem incorporados na estrutura de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ , resultando em variações de compressão ou expansão da rede, o que impacta diretamente a energia do modo  $F_{2g}$ . Os comportamentos peculiares observados nas NPs dopadas com Zn e Cu podem ser explicados considerando a presença de fases cristalinas extras, como indicado pelos resultados de DRX.

Relatos na literatura confirmam deslocamentos para o vermelho do modo  $F_{2g}$  em nanopartículas de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  dopadas com íons como La, Pr, Nd, Eu, Gd e Tb [76], sugerindo uma relação direta entre o raio iônico do dopante e o deslocamento da energia vibracional do modo  $F_{2g}$ . Cátions com raios iônicos maiores causam a expansão da rede do  $CeO_2$ , levando à redução da energia do modo  $F_{2g}$  devido ao aumento no comprimento das ligações oxigênio-cátions. Por outro lado, cátions com raios iônicos menores comprimem a rede e aumentam a energia vibracional [77], o que está de acordo com os resultados observados para os íons dopantes utilizados neste estudo.

Além disso, outros fatores, como tensões na rede, distribuição média do tamanho das partículas, confinamento de fônons e relaxamento fônon-defeito, também contribuem para o deslocamento do modo  $F_{2g}$  [78], assim como a presença de vacâncias de oxigênio e outros aspectos estruturais [65]. Quando associadas a cátions dopantes com valência inferior a 4+, essas vacâncias reduzem o número médio de coordenação ao redor dos átomos de cério, enfraquecendo a constante de força e provocando um leve deslocamento para o vermelho do modo  $F_{2g}$ . No entanto, considerando a predominância do impacto estrutural, é razoável concluir que os deslocamentos observados nas Figuras 4.11 (a) e (d) estão mais diretamente associados às variações no parâmetro de rede do que a outros efeitos adicionais, como defeitos de superfície, confinamento de fônons ou deformações da rede. Ainda assim, a influência desses defeitos não pode ser completamente descartada, especialmente nas nanopartículas dopadas com  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , nas quais a presença de uma segunda fase é evidente, mesmo para baixos valores de  $M(x)$ .

A dependência das energias vibracionais dos modos Raman associados às vacâncias extrínsecas de oxigênio em  $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$  ( $M^{n+} - V_o^{ext}$ ) e intrínsecas de oxigênio em  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$  ( $Ce^{3+} - V_o^{int}$ ) é mostrada nas Figuras 4.11 (b) e (e) e nas Figuras 4.11 (c) e (f), respectivamente. Observa-se na Figura 4.11 (c) que a energia vibracional associada às vacâncias intrínsecas de oxigênio nas NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  aumenta com o teor de  $M(x)$ . Esse comportamento pode

ser explicado com base no número de coordenação ao redor dos íons  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ , o que indica a influência dos íons dopantes sobre a estrutura local e as propriedades vibracionais do sistema.

Achilling e colaboradores [79] demonstraram, por meio de cálculos de DFT, que as energias vibracionais dos octaedros  $Ce^{3+}O_8$  estão deslocadas para energias aproximadamente  $43\text{ cm}^{-1}$  acima da energia vibracional dos octaedros  $Ce^{4+}O_8$  ( $F_{2g}$ ). Adicionalmente, as energias vibracionais das ligações  $Ce^{3+}O_7V_o$  e  $Ce^{4+}O_7V_o$  apresentam deslocamentos para o azul em relação ao modo  $F_{2g}$ , de aproximadamente  $63$  e  $88\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Esses resultados indicam que o número de coordenação ao redor dos íons  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  influencia fortemente as propriedades espectrais do óxido de cério.

Embora os valores das energias vibracionais associadas com vibrações do complexo  $Ce^{3+} - V_o^{int}$  reportados por Achilling e colaboradores não coincidam exatamente com os valores observados neste estudo, é possível afirmar, com certo grau de certeza, que o aumento da energia vibracional observado para as bandas em  $\sim 600\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.11 (c)) está relacionado ao aumento do número de complexos do tipo  $Ce^{3+}O_7V_o$  e  $Ce^{4+}O_7V_o$  com o aumento de  $M(x)$ , resultando no aumento correspondente da energia vibracional associada a esses modos. Além disso, o comportamento da energia vibracional do complexo  $Ce^{3+} - V_o^{int}$ , em função do parâmetro de rede das NPs (ver Figura 4.11 (f)), mostra que a variação das energias vibracionais do complexo  $Ce^{3+} - V_o^{int}$  está diretamente correlacionada ao parâmetro de rede das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ . Esse resultado está de acordo com a hipótese defendida por Li e colaboradores [56], onde eles concluíram que a posição da banda em torno de  $600\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao raio iônico do íon dopante, enquanto a posição da banda em  $\sim 550\text{ cm}^{-1}$  estaria associada à diferença do estado de oxidação do íon dopante. Essa última hipótese, no entanto, não foi confirmada pelos nossos resultados. Como mostrado nas Figuras 4.11 (b) e (e), não há uma relação direta entre a valência  $n+$  dos íons dopantes e a variação da energia vibracional do complexo  $M^{n+} - V_o$ , tanto em função do teor de  $M(x)$  quanto do parâmetro de rede das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ .

Na espectroscopia Raman, é sabido que a intensidade integrada de um modo vibracional específico está relacionada ao número de osciladores responsáveis por esse modo. Assim, a técnica pode ser utilizada para determinar quantitativamente, ou pelo menos de forma semiquantitativa, o teor relativo de um elemento específico em uma dada amostra [80]. Com base nesse conceito, e com o objetivo de investigar o impacto do teor de dopante sobre o conteúdo de vacâncias intrínsecas

e extrínsecas de oxigênio, foram realizadas análises da evolução das razões entre as intensidades integradas das bandas Raman em torno de 550 e 600  $cm^{-1}$ , normalizadas em relação à banda do modo  $F_{2g}$  ( $A_{F_{2g}}$ ), em função do teor de íon dopante  $M(x)$ . As Figuras 4.12 (a) e 4.12 (b) apresentam a evolução, em função do teor de íon dopante  $M(x)$ , das somas das intensidades integradas das bandas Raman em torno de 550 e 600  $cm^{-1}$  ( $A_{int+ext}$ ) e das razões entre as intensidades integradas das bandas associadas às vacâncias intrínsecas ( $A_{int}/A_{F_{2g}}$ ) e extrínsecas de oxigênio ( $A_{ext}/A_{F_{2g}}$ ) para  $M(x) = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Gd^{3+}$ , respectivamente. Por fim, as razões  $A_{int}/A_{ext}$ , como função de  $M(x)$  (para  $M(x) = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Gd^{3+}$ ), são mostradas na Figura 4.12 (c). Esses resultados permitem avaliar a contribuição relativa dos modos associados às vacâncias intrínsecas e extrínsecas em relação ao modo  $F_{2g}$ , proporcionando uma visão sobre como o aumento do teor de dopante influencia a presença e o teor de vacâncias de oxigênio.

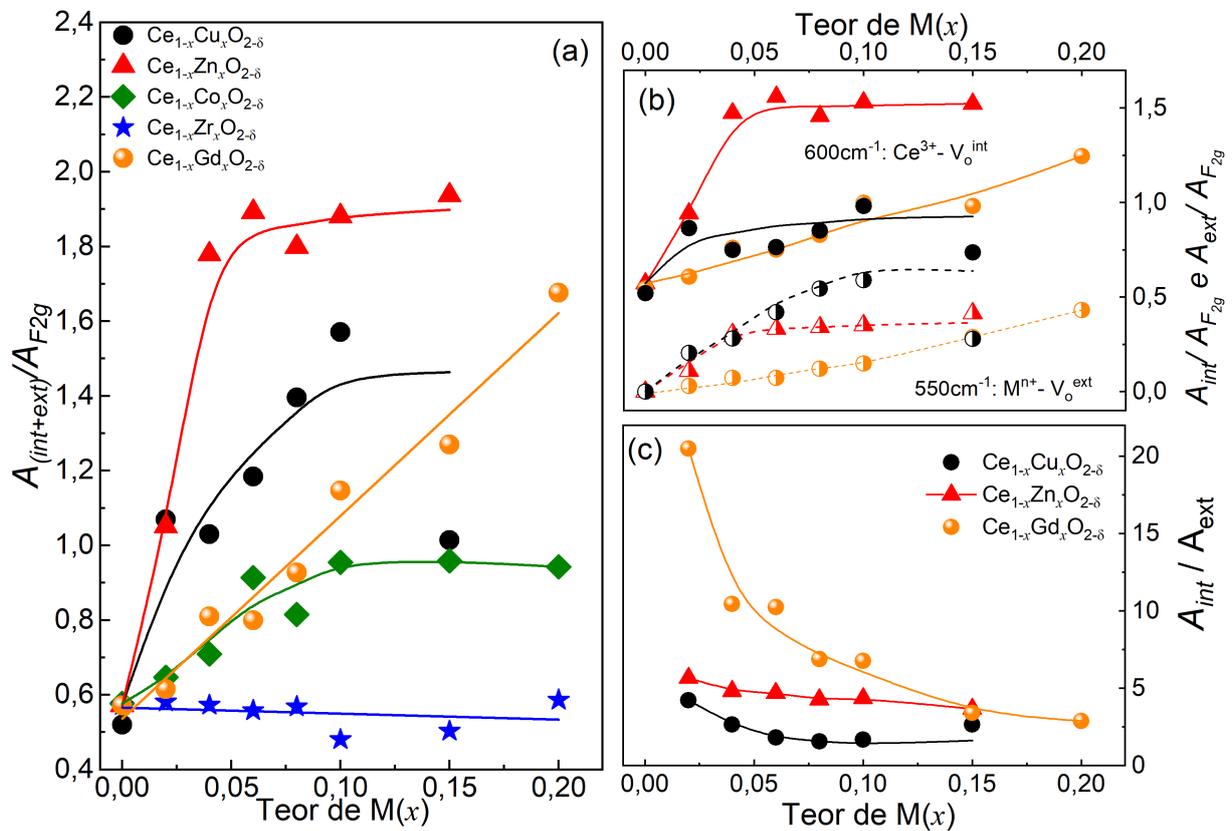


Figura 4.12: (a) Razões entre as intensidades integradas totais  $A_{ext+int}/A_{F_{2g}}$  como função do teor  $M(x)$ . (b) Razões entre as intensidades integradas totais  $A_{int}/A_{F_{2g}}$  ( $600\text{ cm}^{-1}$ ) e  $A_{ext}/A_{F_{2g}}$  ( $550\text{ cm}^{-1}$ ) como função do teor  $M(x)$ . Razões entre as intensidades integradas totais  $A_{int}/A_{ext}$  como função do teor  $M(x)$ .

Na Figura 4.12 (a), observa-se que, exceto para as NPs dopadas com  $Zr^{4+}$ , as ra-

zões  $A_{ext+int}/A_{F_{2g}}$  aumentam com o teor crescente de dopante  $M(x)$ . No caso das NPs de  $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$ , observa-se uma leve diminuição da razão  $A_{ext+int}/A_{F_{2g}}$  com o aumento do teor de  $Zr^{4+}$ . Nota-se ainda que, enquanto as razões  $A_{ext+int}/A_{F_{2g}}$  (Figura 4.12 (a)) e  $A_{ext}/A_{F_{2g}}$  e  $A_{int}/A_{F_{2g}}$  (Figura 4.12 (b)) aumentam linearmente para as NPs de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ , um comportamento de saturação é observado para as NPs dopadas com  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ . Por fim, verifica-se que as razões  $A_{ext+int}/A_{F_{2g}}$ ,  $A_{ext}/A_{F_{2g}}$  e  $A_{int}/A_{F_{2g}}$  são sempre superiores nas amostras dopadas com íons divalentes quando comparadas às dopadas com íons trivalentes.

Conforme discutido anteriormente, as bandas em torno de  $550$  e  $600\text{cm}^{-1}$  estão associadas, respectivamente, às vacâncias extrínsecas ( $M^{n+} - V_o$ ) e intrínsecas ( $Ce^{3+} - V_o^{int}$ ). Assim, os comportamentos observados nas Figuras 4.12 sugerem que a substituição de  $Ce^{4+}$  por íons dopantes  $M^{n+}$  (onde  $n \neq 4$ ) resulta em um aumento tanto das vacâncias intrínsecas quanto das extrínsecas de oxigênio. Em contraste, a leve diminuição de  $A_{ext+int}/A_{F_{2g}}$  com o aumento do teor de  $Zr^{4+}$  sugere que a introdução de  $Zr^{4+}$  na matriz de  $CeO_2$  leva à redução das vacâncias intrínsecas de oxigênio, que naturalmente estariam presentes no óxido de cério.

Estudos indicam que a inserção de dopantes com valência inferior a  $4+$  na matriz do  $CeO_2$  reduz a energia de formação de vacâncias de oxigênio, tanto nas regiões próximas quanto distantes do dopante. Por exemplo, dopar óxido de cério com  $La^{3+}$  reduz a energia de formação de vacância de oxigênio de  $3,00$  eV, para  $CeO_2$  não dopado, para  $1,35$  eV quando a vacância está próxima do dopante, e para  $1,63$  eV quando a vacância está a uma maior distância do dopante [25]. Isso ocorre devido ao déficit de elétrons gerado pelo cátion substituinte, que possui menor valência.

Esse déficit enfraquece a ligação dos átomos de oxigênio, criando um buraco no topo da banda de valência e, conseqüentemente, diminuindo o nível de Fermi. Além disso, quando a vacância é formada, um dos elétrons desemparelhados resultantes da remoção do átomo de oxigênio preenche o buraco na banda de valência, enquanto o outro reduz o estado de oxidação do íon  $Ce^{4+}$  para  $Ce^{3+}$  [25]. Assim, o aumento da intensidade integrada das bandas em  $\sim 550\text{cm}^{-1}$  ( $A_{ext}/A_{F_{2g}}$ ) está associado ao aumento do teor de vacâncias de oxigênio ligadas ao íon dopante, enquanto o aumento da banda em  $600\text{cm}^{-1}$  ( $A_{int}/A_{F_{2g}}$ ), em função de  $M(x)$ , pode ser explicado considerando que a substituição dos íons  $Ce^{4+}$  por íons de menor valência leva à redução de íons  $Ce^{4+}$  para  $Ce^{3+}$ .

O aumento linear das razões  $A_{ext+int}/A_{F_{2g}}$ ,  $A_{int}/A_{F_{2g}}$  e  $A_{ext}/A_{F_{2g}}$ , como função do teor

de  $Gd^{3+}$ , observado para as NPs de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ , sugere a completa inserção dos íons de  $Gd^{3+}$  na matriz do óxido de cério. Por outro lado, as saturações das razões  $A_{ext+int}/A_{F_{2g}}$ ,  $A_{int}/A_{F_{2g}}$  e  $A_{ext}/A_{F_{2g}}$  versus  $M(x)$ , observadas para as NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $M(x) = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}$ ), indicam que esses íons não são completamente inseridos na matriz do óxido de cério, pelo menos para  $x > 0,06$ . Esse resultado está de acordo com os dados de DRX observados para as NPs dopadas com  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , onde foi verificada a presença de fases cristalinas adicionais. É importante mencionar que tanto os dados de DRX quanto os de espectroscopia Raman não evidenciam a presença de uma segunda fase cristalina nas NPs de  $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ . Assim, o comportamento de saturação observado para essa amostra sugere que nem todos os íons de  $Co^{2+}$  substituíram íons  $Ce^{4+}$ , limitando a formação de vacâncias de oxigênio. A dificuldade de inserção dos íons divalentes na rede cristalina do óxido de cério pode estar relacionada à estabilidade do óxido de cério em acomodar um número crescente de vacâncias de oxigênio sem desestabilizar a matriz cristalina.

O fato de as razões  $A_{int}/A_{F_{2g}}$  e  $A_{ext}/A_{F_{2g}}$  (Figura 4.12 (b)) serem superiores nas amostras dopadas com íons divalentes ( $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ ) quando comparadas com as dopadas com íons trivalentes ( $Gd^{3+}$ ) pode ser explicado com base no equilíbrio de carga necessário para manter a neutralidade na matriz de  $CeO_2$ . Para íons trivalentes, como o  $Gd^{3+}$ , a neutralidade de carga é alcançada quando dois íons  $Ce^{4+}$  são substituídos por dois íons de  $Gd^{3+}$ , criando uma vacância de oxigênio. Em contraste, para íons divalentes como  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , basta a substituição de um íon  $Ce^{4+}$  por um íon divalente ( $M^{2+}$ ) para gerar uma vacância de oxigênio. Conseqüentemente, para o mesmo teor de  $M(x)$ , as amostras dopadas com íons divalentes apresentam um maior teor de vacâncias de oxigênio, o que explica a razão  $A_{ext}/A_{F_{2g}}$  ser mais elevada nessas amostras.

### 4.3 Caracterizações Magnéticas

As Figuras 4.13 (a.i – e.i) apresentam, respectivamente, as curvas de magnetização ( $M$ ) em função do campo magnético aplicado ( $H$ ) ( $M \times H$ ), obtidas à temperatura ambiente, para as NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ , dopadas com diferentes teores de  $M(x) = Gd^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$  e  $Zr^{4+}$ . Para fins de comparação, a curva  $M \times H$  das NPs de  $CeO_{2-\delta}$  é apresentada na Figura 4.13 (f.i). Ressalta-se que a contribuição magnética do porta-amostra foi devidamente subtraída dos dados brutos, resultando, assim, nos dados  $M \times H$  corrigidos.

À temperatura ambiente, as curvas de magnetização de todas as amostras exibem um

comportamento linear de  $M$  com o aumento de  $H$ , sugerindo a predominância de uma contribuição paramagnética (PM). No que diz respeito às propriedades magnéticas, espera-se que o  $CeO_2$  puro exiba comportamento diamagnético orbital, independente da temperatura, uma vez que é composto por íons com camadas nominalmente fechadas e sem elétrons desemparelhados [81]. Contudo, o comportamento paramagnético observado nas NPs de  $CeO_{2-\delta}$  pode ser explicado pela presença de íons  $Ce^{3+}$  associados a vacâncias de oxigênio, com um momento efetivo  $\mu_{eff} = 2,54 \mu_B$ . Esse valor corresponde ao multipiceto de estado fundamental previsto pela regra de Hund ( $Ce^{3+}$ :  $^2S_{5/2}$ ,  $S = 1/2$ ,  $L = 3$ ,  $J = 5/2$ ,  $g_{5/2}^2 = 6/7$ ).

Adicionalmente, uma análise mais detalhada das Figuras 4.13 (a.i – e.i) revela a presença de uma contribuição adicional ao paramagnetismo. Para avaliar essa contribuição extra, as curvas  $M \times H$  foram ajustadas com uma função linear na região de  $H > 20 kOe$ ; esse ajuste foi então subtraído dos dados experimentais. Esse procedimento revelou a clara presença de um fraco ordenamento ferromagnético (FM), cuja intensidade depende tanto do teor quanto do tipo de íon dopante. Além disso, observou-se que algumas amostras exibiram histerese magnética, reforçando a presença do ordenamento magnético.

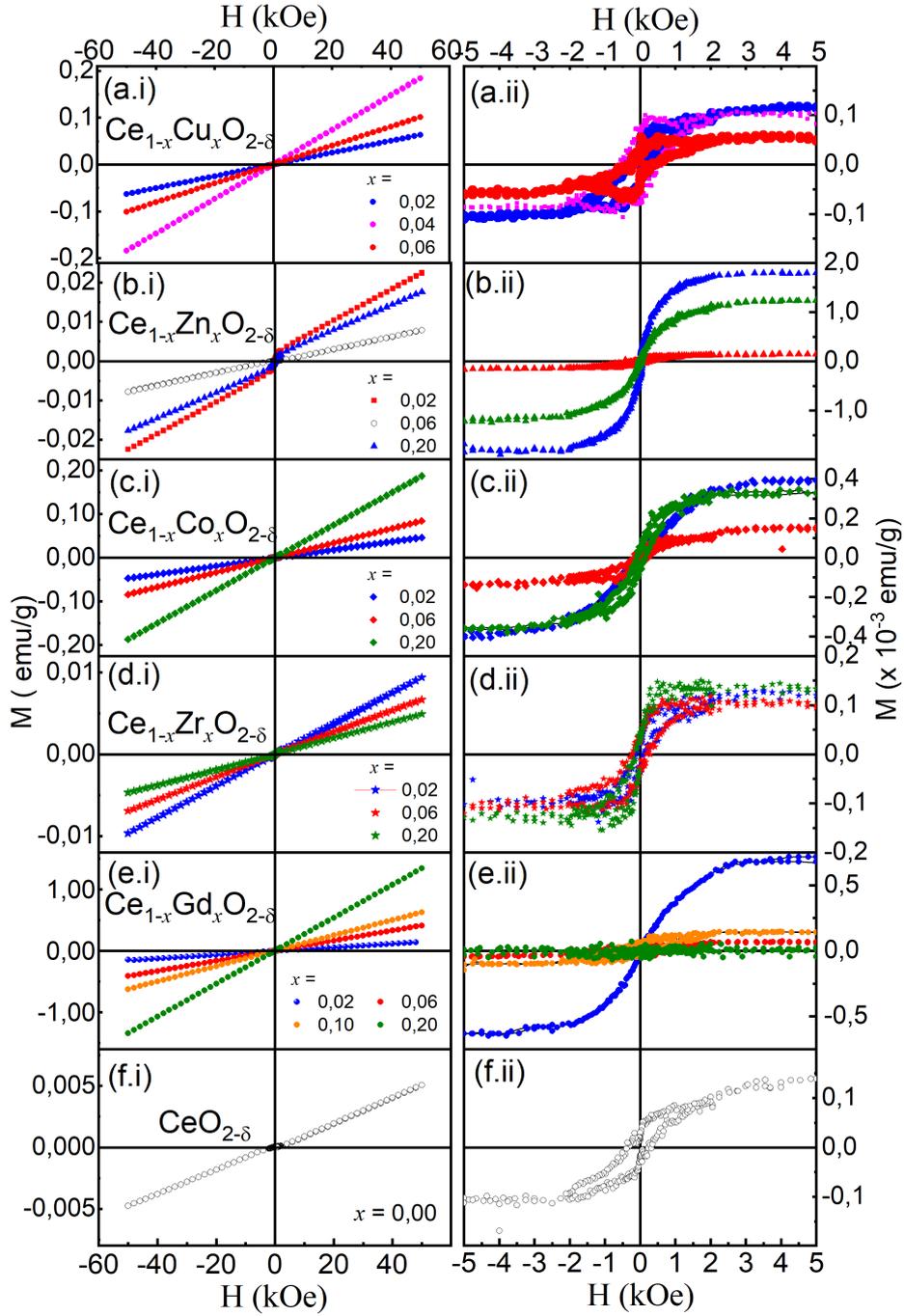


Figura 4.13: (a.i) – (f.i) Magnetização em função do campo magnético ( $H$ ) aplicado,  $M \times H$ , obtidas a 300 K para as NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $M_x = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Zr^{4+}, Gd^{3+}$ ). (a.ii) – (f.ii) Curvas  $M \times H$ , obtidas a 300 K após a subtração da contribuição linear.

Ao examinar a curva de  $M \times H$ , observa-se que as NPs de  $CeO_{2-\delta}$  (Figura 4.13 (f.ii)) exibem uma magnetização de saturação ( $M_S^{FM}$ ), à temperatura ambiente, da ordem de  $1,3 \times 10^{-4}$  emu/g. A presença de contribuições FM à temperatura ambiente em NPs de óxido de cério, tanto puro quanto dopadas, é amplamente reportada na literatura [82, 83]. A origem do ferromag-

netismo em  $CeO_2$  tem sido atribuída a defeitos cristalinos, particularmente às vacâncias de oxigênio ( $V_o$ ) e à formação subsequente de centros-F, que contribuem para o mecanismo de troca magnética em óxidos semicondutores magnéticos diluídos (DMSO, do inglês Diluted Magnetic Semiconductor Oxides) [13].

O conceito de acoplamento de troca de centro F baseia-se na formação de  $V_o$  e nos elétrons presos em seu orbital. Como discutido anteriormente, a criação de vacâncias de oxigênio na rede  $CeO_2$  libera dois elétrons, que podem assumir três configurações possíveis: (i) Formação do complexo  $Ce^{4+} - V_o - Ce^{3+}$ . Nesse caso, os elétrons se localizam no sítio  $Ce^{4+}$ , formando assim o centro  $F^+$ . Esse centro atua como um agente de acoplamento entre íons  $Ce^{3+}$ , resultando na formação de polarons magnéticos. Quando esses polarons se sobrepõem, ocorre uma ordenação ferromagnética de longo alcance [49, 82], (ii) Formação do complexo  $Ce^{3+} - V_o - Ce^{3+}$ . Nesse caso, ambos os elétrons se localizam nos sítios dos cátions, formando o centro  $F^{2+}$ . Como resultado, nenhum elétron fica no orbital do oxigênio vago e, portanto, o centro  $F^{2+}$  não contribui para o comportamento FM; e (iii) Formação do centro  $F^0$ , onde ambos os elétrons permanecem aprisionados na vacância de oxigênio ( $V_o$ ), formando o centro  $F^0$ . Nesse estado, os dois elétrons aprisionados possuem spin total  $S = 0$  (estado singlete), contribuindo apenas para interações fracas. Com base nessa análise, conclui-se que o comportamento FM observado nas amostras deste estudo pode ser atribuído ao acoplamento de troca do centro  $F^+$ , que atua como um agente de acoplamento entre os íons  $Ce^{3+}$ . Esses centros formam polarons magnéticos que, ao se sobreporem, promovem uma ordenação ferromagnética de longo alcance [49].

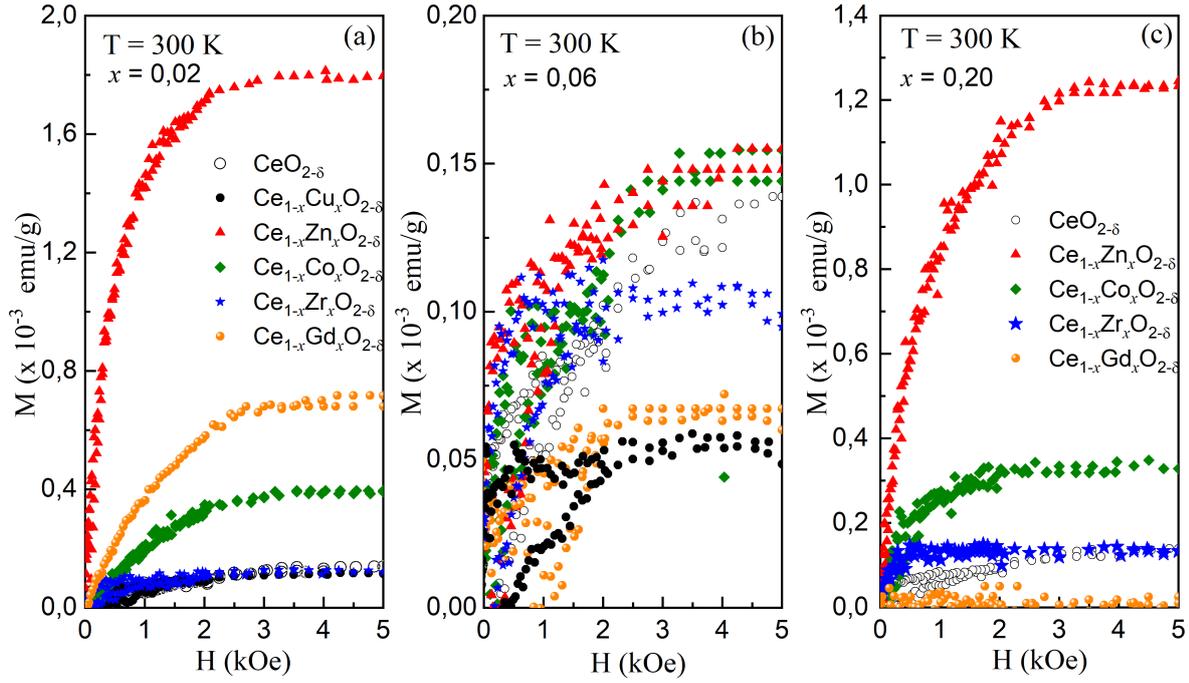


Figura 4.14: Curvas  $M \times H$ , obtidas a 300 K das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  dopadas com  $M_x = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Zr^{4+}, Gd^{3+}$ , onde  $x = 0,02$  (a),  $x = 0,06$  (b) e  $x = 0,20$  (c).

Espera-se que a substituição de  $Ce^{4+}$  por diferentes íons  $M(x)$  resulte em valores distintos de  $M_S^{FM}$  dependendo tanto do teor quanto do íon dopante, dado que essa substituição influencia os teores de vacâncias de oxigênio. Conforme ilustrado na Figura 4.14 (a), as NPs dopadas com  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , e  $Gd^{3+}$ , para  $x = 0,02$ , apresentam ferromagnetismo superior ao observado nas NPs dopadas com  $Zr^{4+}$  e  $Cu^{2+}$ . Estas últimas exibem valores de  $M_S^{FM}$  similares aos encontrados para as NPs de  $CeO_{2-\delta}$ . O maior valor de  $M_S^{FM}$  observado nas NPs dopadas com  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , e  $Gd^{3+}$  (para  $x = 0,02$  pode ser atribuído ao maior teor de vacâncias de oxigênio nessas amostras, como evidenciado pelos dados de espectroscopia Raman. No entanto, não está claro por que o valor de  $M_S^{FM}$  das NPs de  $Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$  é inferior ao das demais amostras dopadas com íons bivalentes e trivalentes. Esse comportamento pode estar associado à formação da fase  $CuO$ , mesmo para baixos teores de  $x$ . Além disso, os valores de  $M_S^{FM}$  observados para as NPs de  $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$ , ao longo de todo o intervalo de  $x$  estudado, são semelhantes aos das NPs de  $CeO_{2-\delta}$ . Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que a substituição de íons de  $Ce^{4+}$  por  $Zr^{4+}$  não gera novas vacâncias de oxigênio, como indicado pelos dados de espectroscopia Raman.

Para algumas amostras, como aquelas dopadas com  $Gd^{3+}$ , é também possível observar que

$M_S^{FM}$  inicialmente aumenta, atingindo um valor máximo de aproximadamente  $0,7 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$  em  $x = 0,02$  (ver Figura 4.14 (a), esferas laranja) e, em seguida, decresce para quase zero em  $x = 0,20$  [65] (ver Figura 4.14 (c)). Esse aumento inicial de  $M_S^{FM}$  pode ser atribuído à substituição de  $Ce^{4+}$  por  $Gd^{3+}$ , que eleva o teor de íons  $Ce^{3+}$  e, conseqüentemente, o número de vacâncias de oxigênio ( $V_o$ ). Esse aumento contribui para o crescimento de  $M_S^{FM}$ . No entanto, com o aumento adicional do teor de  $Gd$ , cresce também a probabilidade de encontrar íons magnéticos vizinhos mais próximos, favorecendo o acoplamento magnético de curto alcance mediado por oxigênio ( $Gd^{3+} - O^{2-} - Gd^{3+}$ ). Esse efeito reduz a população de polarons magnéticos responsáveis pelo ferromagnetismo, explicando a tendência de queda de  $M_S^{FM}$  à medida que o teor de  $Gd^{3+}$  aumenta [84].

Por outro lado, a constância de  $M_S^{FM}$  em torno de  $0,1 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$  para todo o intervalo de  $Zr(x)$  estudado sugere que, conforme indicado pelos dados de espectroscopia Raman, a densidade de vacâncias de oxigênio não varia significativamente com o aumento do teor de  $Zr^{4+}$ . Por fim, o comportamento de  $M_S^{FM}$  em função do teor de  $M(x)$  para as NPs dopadas com  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  não apresenta uma tendência regular. Esse comportamento pode estar associado à presença de fases cristalinas secundárias, como observadas nos dados de DRX, para as amostras dopadas com  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ .

Embora os dados de DRX e espectroscopia Raman não evidenciem a presença de fases cristalinas secundárias nas NPs de  $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ , essa hipótese não pode ser descartada a priori. Existe a possibilidade de íons de  $Co^{2+}$  segregados formarem a fase amorfa de  $CoO$ , sendo, portanto, não detectados nos experimentos de DRX e Raman. Para verificar essa hipótese, as amostras de  $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$  foram tratadas termicamente a  $1000^\circ\text{C}$ , em atmosfera de gás argônio, por duas horas. A utilização da atmosfera de argônio visou evitar a adição de oxigênio, garantindo que o tratamento térmico promovesse apenas a cristalização da fase amorfa de  $CoO$  já presente nas amostras. Embora os dados de espectroscopia Raman continuem não evidenciando a formação de fases extras nas amostras de  $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$  tratadas termicamente, para todo o intervalo de  $x$ , os resultados de DRX confirmaram a presença da fase  $CoO$  em proporções de 3%, 5% e 6% para  $x = 0,10, 0,15$  e  $0,20$ , respectivamente. Os padrões de difração de raios-X das amostras tratadas termicamente são mostrados na Figura 4.4.

As Figuras 4.15 (a.i – e.i) mostram, respectivamente, as curvas  $M \times H$ , obtidas a uma temperatura de 2 K, das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  dopadas com diferentes teores de  $M(x) = Gd^{3+}$ ,

$Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Zr^{4+}$ . Para efeito de comparação, a curva  $M \times H$  para as NPs de  $CeO_{2-\delta}$  é mostrada na Figura 4.15 (f.i). Conforme observado, todas as curvas exibem um comportamento fortemente paramagnético, sem evidências de contribuições ferromagnéticas. Isso indica que, a baixas temperaturas (2 K), a contribuição paramagnética se torna mais proeminente devido à dependência  $1/T$ . Portanto, nessa temperatura, a contribuição paramagnética supera a fraca contribuição ferromagnética, permitindo que a análise dos dados  $M \times H$  seja realizada considerando apenas a contribuição paramagnética.

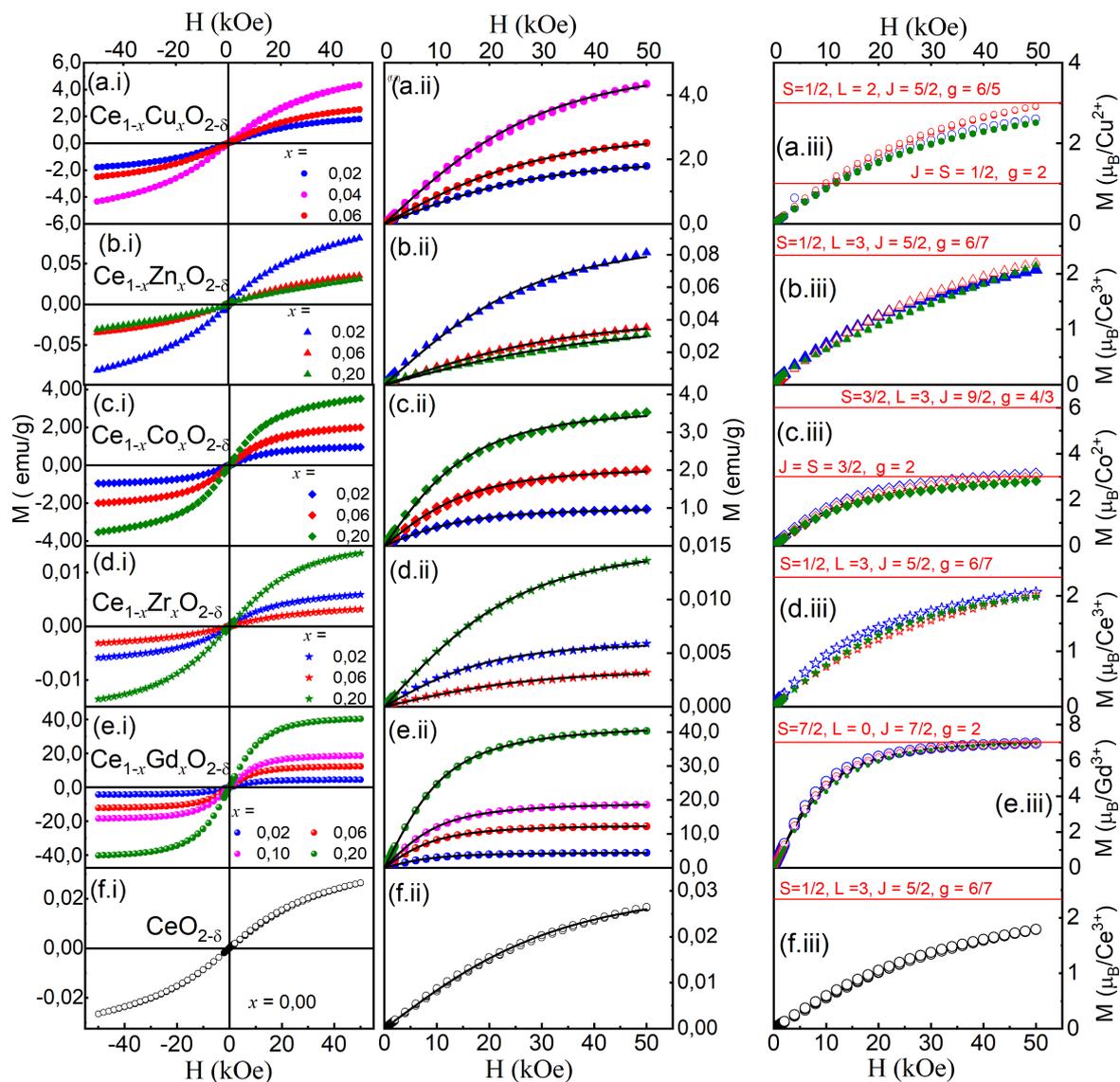


Figura 4.15: (a.i) – (f.i) Magnetização em função do campo magnético ( $H$ ) aplicado,  $M \times H$ , obtidas a 2 K para as NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $M^{n+} = Gd^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Zr^{4+}$ ). (a.ii) – (f.ii) Detalhes das curvas  $M \times H$  obtidas a 2 K (os símbolos representam os dados experimentais, e as linhas contínuas são ajustes teóricos de acordo com as Equações 4.2 e 4.3: função de Brillouin modificada). (a.iii) – (f.iii) Curvas  $M \times H$  normalizadas pelos teores de  $N^{Ce^{3+}}$  ou  $N^{M^{n+}}$ , em unidades de  $\mu_B$ .

Para descrever o comportamento paramagnético de todas as amostras, as curvas  $M \times H$  foram ajustadas por uma função de Brillouin modificada (MBF), expressa como [81, 65]:

$$M = \sum_i^2 N^i g_{J^i}^i J^i \mu_B B_{J^i}^i(x) \quad (4.2)$$

com

$$M = M_S^1 B_{J^1}^1(x) + M_S^2 B_{J^2}^2(x) \quad (4.3)$$

Onde  $x = g_{J^i}^i \mu_B H / K_B T$ .  $M_S^i = N^i g_{J^i}^i \mu_B J^i$  e  $B_{J^i}^i(x)$  representam, respectivamente, a magnetização de saturação devido ao íon  $i$  e a função de Brillouin para o momento angular total  $J^i$ . Aqui,  $i = 1$  e  $2$  correspondem aos íons  $Ce^{3+}$  e  $M^{n+}$ , respectivamente.  $N^i$  é o número de íons magnéticos por célula unitária ( $UC^{-1}$ ), e  $g_{J^i}^i$  é o fator de Landé do íon  $i$ . Os ajustes obtidos a partir das Equações 4.2 e 4.3 são apresentados nas Figuras 4.15 (a.ii – f.ii). Adicionalmente, as Figuras 4.15 (a.iii – f.iii) mostram curvas  $M \times H$  para as NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $M^{n+} = Gd^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$ ) e  $CeO_{2-\delta}$  (não dopadas). Nos gráficos, os eixos  $y$  descrevem a magnetização em unidades de magneton de Bohr por íon magnético ( $\mu_B/M^{n+}$  ou  $\mu_B/Ce^{3+}$ ), normalizadas em relação ao teor de  $M^{n+}$  e  $Ce^{3+}$  obtidos a partir dos ajustes das Equações 4.2 e 4.3. Observa-se nas Figuras 4.15 (a.iii – f.iii) que as curvas  $M \times H$ , em unidades de  $\mu_B$  por íon magnético, se sobrepõem de forma razoável. Esse resultado sugere que os valores de  $N^{(M^{n+})}$  e  $N^{(Ce^{3+})}$ , obtidos pelos ajustes das Equações 4.2 e 4.3, são consistentes.

Embora haja uma boa concordância, os resultados mostrados nas Figuras 4.15 (a.iii – f.iii) merecem uma análise mais detalhada para compreender melhor o comportamento observado. Para os íons dopantes  $Zn^{2+}$  e  $Zr^{4+}$ , que possuem configurações eletrônicas  $3d^{10}$  e  $4d^0$ , respectivamente, os subníveis  $d$  estão completamente preenchidos ou vazios. Como resultado, tanto o momento angular orbital ( $L$ ) quanto o momento de spin ( $S$ ) são iguais a zero. Consequentemente, o momento angular total ( $J$ ) também é nulo. Isso significa que esses íons não interagem com o campo magnético externo, não contribuindo para o paramagnetismo dessas amostras. Portanto, o comportamento paramagnético nas NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ , dopadas com  $Zn^{2+}$  e  $Zr^{4+}$ , bem como nas NPs de  $CeO_{2-\delta}$  (não dopadas), está associado exclusivamente aos íons  $Ce^{3+}$ . Essa exclusividade justifica o uso da unidade  $\mu_B/Ce^{3+}$  nos eixos das ordenadas das Figuras 4.15 (b.iii, d.iii e

f.iii). Adicionalmente, devido à ausência de comportamento magnético dos íons com  $Zn^{2+}$  e  $Zr^{4+}$ , não foi possível determinar os valores de  $N^{(Zn^{2+})}$  e  $N^{(Zr^{4+})}$  a partir dos ajustes das curvas  $M \times H$ . Nessas amostras, apenas os valores de  $N^{(Ce^{3+})}$  foram determinados.

O comportamento paramagnético observado nas NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  dopadas com  $M^{n+} = Gd^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$  resulta da combinação das contribuições magnéticas dos íons  $M^{n+}$  e  $Ce^{3+}$ . Os íons  $Ce^{3+}$  e  $Gd^{3+}$ , pertencentes à série dos lantanídeos, possuem elétrons desemparelhados em orbitais  $4f$ , com configurações  $4f^1$  e  $4f^7$ , respectivamente. Os momentos angulares ( $L$ ) e de spin ( $S$ ) desses íons são  $L = 3$  e  $S = 1/2$  para  $Ce^{3+}$ , e  $L = 0$  e  $S = 7/2$  para  $Gd^{3+}$ . Por outro lado, os íons dos metais de transição  $Co^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  apresentam configurações eletrônicas  $3d^7$  e  $3d^9$ , respectivamente. A configuração  $3d^9$  do  $Cu^{2+}$  apresenta um único elétron no orbital  $d$ , que gera os estados fundamentais  ${}^2D_{5/2}$  ou  ${}^2D_{3/2}$ , dependendo da interação spin-órbita. No estado fundamental  ${}^2D_{5/2}$ , os valores de  $S$ ,  $L$ ,  $J$  e  $g_J$  são, respectivamente,  $S = 1/2$ ,  $L = 2$ ,  $J = 5/2$  e  $g = 6/5$ . No estado  ${}^2D_{3/2}$ , os valores são  $S = 1/2$ ,  $L = 2$ ,  $J = 3/2$  e  $g = 4/5$ . Em geral, o estado fundamental favorece o maior valor de  $J$ , ou seja,  $J = 5/2$ . Para o  $Co^{2+}$ , com configuração eletrônica  $3d^7$ , a regra de Hund define  $S = 3/2$ ,  $L = 3$  e  $J = 9/2$  ( $L + S$ ) ou  $3/2$  ( $L - S$ ). O estado fundamental também favorece o maior valor de  $J$ , neste caso  $J = 9/2$ .

O cálculo do momento magnético líquido de átomos em sólidos é um processo complexo, principalmente porque os valores de  $J$ ,  $L$  e  $S$  são geralmente conhecidos apenas para átomos isolados. No entanto, conforme descrito na literatura [85], para os íons de terras raras em sólidos isolantes, o comportamento magnético pode ser tratado de forma similar ao dos íons isolados. Dessa forma, para os íons de  $Ce^{3+}$  e  $Gd^{3+}$ , é possível utilizar os números quânticos conhecidos: Para  $Gd^{3+}$ :  $S = 7/2$ ,  $L = 0$ ,  $J = 7/2$  e  $g_{7/2}^{Gd^{3+}} = 2$ ; Para  $Ce^{3+}$ :  $S = 1/2$ ,  $L = 3$ ,  $J = 5/2$  e  $g_{5/2}^{Ce^{3+}} = 6/7$ . Esses valores permitem descrever adequadamente o comportamento magnético desses íons, mesmo em um ambiente sólido.

Por outro lado, para os metais de transição, é amplamente aceito que o momento orbital é suprimido (um fenômeno conhecido como *quenching*), resultando em  $J = S$  [85]. Esse efeito é causado pelo campo cristalino gerado pelos átomos vizinhos no sólido, que altera as órbitas eletrônicas e as acopla à rede cristalina. Como consequência, os spins, menos acoplados, podem se alinhar com um campo magnético aplicado, fazendo com que o momento magnético no sólido seja dominado pelas contribuições de spins, enquanto as contribuições orbitais se tornam desprezíveis.

Esse fenômeno de *quenching* é observado, por exemplo, nas NPs de  $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ , onde todas as curvas de magnetização convergem para valores de  $M_S$  consistentes com os obtidos a partir da Eq.  $M_S^{Co^{2+}} = N^{Co^{2+}} g_{3/2}^{Co^{2+}} S^{Co^{2+}} \mu_B = 3N^{Co^{2+}} \mu_B$ , onde  $S = J = 3/2$  e  $g_{3/2}^{Co^{2+}} = 2$ . Os valores dos momentos  $J^i$ ,  $L^i$  e  $S^i$  para os íons  $Ce^{3+}$  e  $M^{n+}$ , utilizados no cálculo das Equações 4.2 e 4.3, estão listados na Tabela 4.2. Adicionalmente, os parâmetros  $N^i$ ,  $M_S^i$ ,  $M_S^{result}$  e  $\mu_{eff}^{M^{n+}}/M^{n+}$ , extraídos a partir dos ajustes das curvas  $M \times H$  (ver Figura 4.15), utilizando as Equações 4.2 e 4.3, também estão listados na Tabela 4.2.

Os momentos magnéticos efetivos por íon magnético ( $\mu_{eff}^* = \mu_{eff}/N^{M^{n+}}$ ), resultantes da contribuição dos íons de  $Ce^{3+}$  e  $M^{n+}$  para os diferentes teores  $N^i$ , podem ser obtidos pela seguinte relação:

$$\mu_{eff}^* = \sqrt{(\mu_{eff}^{M^{n+}})^2 + \left[ \left( \frac{N^{Ce^{3+}}}{N^{M^{n+}}} \right) \mu_{eff}^{Ce^{3+}} \right]^2} \quad (4.4)$$

Onde  $\mu_{eff}^i = g_J^i \sqrt{J^i(J^i + 1)} \mu_B$  e  $N^{Ce^{3+}}$  e  $N^{M^{n+}}$  são obtidos a partir da análise de  $M \times H$ , conforme descrito anteriormente. Os valores de  $\mu_{eff}^*$  obtidos da Equação 4.4 são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Parâmetros obtidos a partir do ajuste das curvas  $M \times H$  utilizando as Equações 4.2 e 4.3

| Íons<br>dopantes | $\mu_{eff}^i$<br>( $\mu_B$ ) | $x$            |             | $M^{n+}(CU)^{-1}$ |                 | $Ce^{3+}(CU)^{-1}$                    |  | $M_S(emu/g)$   |                 |                | Equação 4.4                         |                    |
|------------------|------------------------------|----------------|-------------|-------------------|-----------------|---------------------------------------|--|----------------|-----------------|----------------|-------------------------------------|--------------------|
|                  |                              | Massa<br>molar | $(CU)^{-1}$ | $N^{M^{n+}}$      | $NV_o^{M^{n+}}$ | $N^{Ce^{3+}}$<br>( $\times 10^{-3}$ ) | $NV_o^{Ce^{3+}}$<br>( $\times 10^{-3}$ ) | $M_S^{M^{n+}}$ | $M_S^{Ce^{3+}}$ | $M_S^{result}$ | $\mu_{eff}^*/M^{n+}$<br>( $\mu_B$ ) |                    |
| $Ce^{3+}$        | $S = 1/2$                    | 2,514          | 0,00        | 0,00              | -               | -                                     | 1,82                                     | 091            | -               | 0,03           | 0,031                               | 2,514 <sup>#</sup> |
|                  | $L = 3$                      |                |             |                   |                 |                                       |  |                |                 |                |                                     |                    |
|                  | $J = 5/2$                    |                |             |                   |                 |                                       |  |                |                 |                |                                     |                    |
|                  | $g = 6/7$                    |                |             |                   |                 |                                       |  |                |                 |                |                                     |                    |
| $Cu^{2+}$        | $S = 1/2$                    | 3,549          | 0,02        | 0,08              | 0,08            | 0,08                                  | 6,32                                     | 3,45           | 1,830           | 0,11           | 1,94                                | 3,555              |
|                  | $L = 2$                      |                | 0,04        | 0,16              | 0,16            | 0,16                                  | 7,32                                     | 3,66           | 3,920           | 0,13           | 4,05                                | 3,551              |
|                  | $J = 5/2$                    |                | 0,06        | 0,24              | 0,15            | 0,15                                  | 7,30                                     | 3,65           | 3,690           | 0,13           | 3,82                                | 3,553              |
|                  | $g = 6/5$                    |                |             |                   |                 |                                       |  |                |                 |                |                                     |                    |
| $Zn^{2+}$        | $S = 0$                      | 0,000          | 0,02        | 0,08              | 0,08*           | 0,08*                                 | 5,20                                     | 2,60           | -               | 0,09           | 0,09                                | 0,117 <sup>#</sup> |
|                  | $L = 0$                      |                | 0,06        | 0,24              | 0,34*           | 0,34*                                 | 1,92                                     | 0,96           | -               | 0,03           | 0,03                                | 0,031 <sup>#</sup> |
|                  | $J = 0$                      |                | 0,20        | 0,80              | 0,58*           | 0,58*                                 | 1,63                                     | 0,86           | -               | 0,03           | 0,03                                | 0,015 <sup>#</sup> |
|                  | $g = 0$                      |                |             |                   |                 |                                       |  |                |                 |                |                                     |                    |
| $Co^{2+}$        | $S = 3/2$                    | 3,873          | 0,02        | 0,08              | 0,038           | 0,038                                 | 22,9                                     | 1,31           | 0,926           | 0,045          | 0,971                               | 3,876              |
|                  | $L = 0$                      |                | 0,06        | 0,24              | 0,080           | 0,080                                 | 31,7                                     | 1,60           | 1,957           | 0,061          | 2,018                               | 3,874              |
|                  | $J = 3/2$                    |                | 0,20        | 0,80              | 0,130           | 0,130                                 | 83,0                                     | 4,50           | 3,451           | 0,155          | 3,606                               | 3,876              |
|                  | $g = 2$                      |                |             |                   |                 |                                       |  |                |                 |                |                                     |                    |
| $Zr^{4+}$        | $S = 0$                      | 0,000          | 0,02        | 0,08              | 0,08*           | 0,00                                  | 0,62                                     | 0,31           | -               | 0,006          | 0,006                               | 0,167 <sup>#</sup> |
|                  | $L = 0$                      |                | 0,06        | 0,24              | 0,24*           | 0,00                                  | 0,41                                     | 0,20           | -               | 0,004          | 0,004                               | 0,074 <sup>#</sup> |
|                  | $J = 0$                      |                | 0,20        | 0,80              | 0,80*           | 0,00                                  | 0,88                                     | 0,44           | -               | 0,016          | 0,016                               | 0,083 <sup>#</sup> |
|                  | $g = 0$                      |                |             |                   |                 |                                       |  |                |                 |                |                                     |                    |
| $Gd^{3+}$        | $S = 7/2$                    | 7,937          | 0,02        | 0,08              | 0,08            | 0,04                                  | 2,00                                     | 1,00           | 4,50            | 0,03           | 4,53                                | 7,937              |
|                  | $L = 0$                      |                | 0,06        | 0,24              | 0,22            | 0,11                                  | 5,30                                     | 2,15           | 12,37           | 0,04           | 12,41                               | 7,937              |
|                  | $J = 7/2$                    |                | 0,10        | 0,40              | 0,36            | 0,18                                  | 17,0                                     | 8,50           | 20,26           | 0,30           | 20,56                               | 7,937              |
|                  | $g = 2$                      |                | 0,20        | 0,80              | 0,75            | 0,38                                  | 33,0                                     | 15,0           | 42,00           | 0,52           | 42,52                               | 7,937              |

Os valores assinalados com o símbolo \* foram obtidos a partir dos ajustes das curvas  $M \times H$  (Figura 4.15) em conjunto com os dados dos parâmetro de rede  $(a) \times Teor\ de\ M(x)$  (Figuras 4.16 - 4.20). Os valores assinalados com o símbolo # foram obtidos a partir das contribuições dos íons de  $Ce^{3+}$ .

Curiosamente, as curvas  $M \times H$  obtidas para as NPs de  $Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$  não convergem, como esperado, para valores de  $M_S^{Cu^{2+}}$  compatíveis com  $J = S$  (condição associada ao *quenching* do momento angular orbital). Na Figura 4.15 (a.iii), observa-se que as magnetizações de saturação dessas NPs convergem para  $M_S^{Cu^{2+}} = N^{Cu^{2+}} g_{5/2}^{Cu^{2+}} J^{Cu^{2+}} \mu_B = 3N^{Cu^{2+}} \mu_B$ , assumindo  $J = L + S$ . Esse comportamento contradiz o esperado, dado que o íon  $Cu^{2+}$  (configuração eletrônica  $3d^9$ ) possui um elétron extra no orbital  $d$ , o qual ocupa uma posição antiparalela em relação aos outros elétrons. A tendência desse elétron é ocupar o orbital de menor energia disponível, minimizando a repulsão elétron-elétron e promovendo uma maior localização espacial. Como consequência, ocorre uma redução significativa do momento angular orbital, favorecendo o *quenching*. Por outro lado, o íon de  $Co^{2+}$  (configuração eletrônica  $3d^7$ ) possui três elétrons desemparelhados. Essa configuração permite maior flexibilidade na ocupação dos orbitais  $d$ , o que resulta em uma contribuição mais significativa do momento angular orbital para o momento magnético total.

A tendência de *quenching* do momento angular orbital em íons de metais de transição inseridos em redes cristalinas é influenciada por diversos fatores, incluindo a configuração eletrônica, a geometria do complexo e a natureza dos ligantes. Nesse contexto, os resultados de DRX e Raman apresentados nas Figuras 4.6 (b) e 4.11 (a) oferecem uma possível explicação para a divergência observada.

Os dados de DRX apresentados na Figura 4.6 (b) revelam que a deformação residual ( $\epsilon$ ) na rede cristalina das NPs de  $Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$  aumenta com o aumento do teor de  $Cu^{2+}$ . Em contrapartida, nas NPs dopadas com  $Co^{2+}$ , a deformação tende a zero à medida que a concentração de  $Co^{2+}$  aumenta. Por sua vez, a Figura 4.11 (a) mostra que a energia vibracional do modo  $F_{2g}$  segue um comportamento oposto: a energia vibracional desse modo decresce com o aumento do teor de  $Co^{2+}$ , enquanto cresce para  $Cu^{2+}$  conforme a concentração do íon dopante aumenta. Esses comportamentos distintos podem ser atribuídos às diferenças nos raios iônicos de  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Ce^{4+}$ , que são, respectivamente, 0,73, 0,82 e 0,97 nm. A substituição de íons de  $Ce^{4+}$  por  $Cu^{2+}$ , que possui um raio iônico muito menor em comparação ao  $Co^{2+}$  e ao próprio  $Ce^{4+}$ , tende a gerar uma distorção local na rede cristalina muito mais pronunciada do que a causada pelo  $Co^{2+}$ . Esse aumento de distorção resulta em um estresse mais elevado na rede cristalina, o que pode influenciar as interações magnéticas entre os íons dopantes. Essa modificação no estresse pode alterar o acoplamento magnético dos íons, impactando assim o comportamento magnético geral das nanopartículas, incluindo a magnetização de saturação.

Fisicamente,  $N^{M^{n+}}$  e  $N^{Ce^{3+}}$ , extraídos dos ajustes das curvas  $M \times H$ , representam os teores de íons  $N^{M^{n+}}$  e  $N^{Ce^{3+}}$  por célula unitária. Esses valores levam aos momentos de saturação  $M_S^{M^{n+}}$  e  $M_S^{Ce^{3+}}$ , caso os momentos magnéticos dos íons  $M^{n+}$  e  $Ce^{3+}$  estejam totalmente alinhados paralelamente ao campo magnético aplicado.

Para verificar a consistência física dos valores obtidos para  $N^{M^{n+}}$  e  $N^{Ce^{3+}}$ , esses parâmetros foram utilizados para calcular os parâmetros de rede ( $a$ ) das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ . Comparações entre os valores calculados e os valores experimentais obtidos por DRX são apresentadas nas Figuras 4.16 a 4.20.

Os parâmetros de rede das estruturas cristalinas das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  foram calculados a partir de uma modificação do modelo desenvolvido por Hong e Virkar (1995) [86]. No modelo original, os autores calcularam o parâmetro de rede ( $a$ ) do óxido de cério dopado com íons de  $Yb^{3+}$  e  $Er^{3+}$ , levando em consideração o efeito do raio iônico do íon dopante e a presença de vacâncias de oxigênio formadas pela substituição dos íons  $Ce^{4+}$  pelos íons de  $Yb^{3+}$  e  $Er^{3+}$ . Ou seja, no modelo original, foram consideradas apenas as vacâncias extrínsecas de oxigênio. No entanto, o modelo não levou em conta o efeito das vacâncias intrínsecas de oxigênio, que estão naturalmente presentes na rede cristalina do óxido de cério puro ou dopado. No caso do modelo de Hong e Virkar, os valores de  $a$  encontrados diferiram dos valores reportados na ficha cristalográfica JCPDS 34-0394 em aproximadamente 0,3 %. No presente estudo, levando em consideração o efeito das vacâncias intrínsecas, a diferença entre o valor calculado para o parâmetro de rede da amostra com  $x = 0,00$  foi de apenas 0,04 %.

Como o óxido de cério é um sólido iônico, a construção de sua rede cristalina requer que os raios iônicos das espécies constituintes estejam disponíveis. Os valores dos íons utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Raios iônicos usados no cálculo do parâmetro de rede ( $a$ )

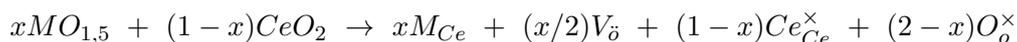
| Elemento  | $r_i$ (nm) | Referências |
|-----------|------------|-------------|
| $Cu^{2+}$ | 0,730      | [61]        |
| $Zn^{2+}$ | 0,740      | [87]        |
| $Co^{2+}$ | 0,820      | [88]        |
| $Zr^{4+}$ | 0,840      | [52]        |
| $Ce^{3+}$ | 1,283      | [50]        |
| $Ce^{4+}$ | 0,970      | [87]        |
| $Gd^{3+}$ | 1,053      | [52]        |
| $O^{2-}$  | 1,380      | [51]        |
| $V_o$     | 1,164      | [51]        |

É bem conhecido na literatura que os tamanhos dos cátions e ânions dependem do seu estado de oxidação e número de coordenação. A regra da razão cátion-ânion, formulada por Hüttig [89], estipula que os cátions e ânions devem estar em contato uns com os outros, respeitando valores geométricos específicos relacionados ao seu número de coordenação. Na estrutura da fluorita, típica do óxido de cério, os íons de oxigênio possuem número de coordenação 4, enquanto os íons de cério possuem número de coordenação 8. A alta simetria da estrutura da fluorita permite calcular o parâmetro de rede  $a$  a partir dos raios iônicos  $r$  e da diagonal do corpo da célula cúbica [90]. Mesmo que não esteja fisicamente presente no centro da célula cúbica, o cátion pode ser considerado como localizado na coordenada  $(1/2; 1/2; 1/2)$ , no centro do cubo formado pelos ânions. Assim, o parâmetro de rede  $a$  pode ser calculado a partir dos raios iônicos ( $r$ ) dos cátions e ânions, de acordo com a fórmula [86]:

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}(r_{\text{cátion}} + r_{\text{ânio}}) \quad (4.5)$$

Este valor de  $a$  está relacionado ao arranjo geométrico da rede cristalina e ajuda a estimar o impacto das substituições de cátions e a presença de vacâncias de oxigênio na estrutura do material.

A estrutura da fluorita é conhecida por formar soluções sólidas com facilidade [91, 92, 56], que, por definição, corresponde a uma distribuição de átomos, geralmente cátions, em uma única estrutura cristalina. Assim, nos casos em que o íon de cério é substituído por outro íon  $M^{3+}$ , a solução sólida é formada na seguinte reação [86]:



Esta reação implica que, à medida que  $x$  mols de  $MO_{1,5}$  são adicionados, os sítios  $Ce^{4+}$  são preenchidos com  $x$  mols de cátions dopantes  $M^{3+}$ , restando  $(1-x)$  mols de  $Ce^{4+}$ . Da mesma forma, os sítios  $O^{2-}$  são ocupados por  $0,5x$  mols de vacâncias de oxigênio e  $(2-x/2)$  mols de ânions  $O^{2-}$ . Essa reação sugere que  $M_{Ce}$ ,  $V_{\ddot{o}}$ ,  $Ce_{Ce}$  e  $O_o$  são as únicas espécies que participam da formação da solução  $Ce_{1-x}M_xO_{2-x/2}$ . Em outras palavras, os raios iônicos do cério ( $r_{Ce}$ ), do dopante ( $r_M$ ), do oxigênio ( $r_O$ ), e da vacância de oxigênio ( $r_{V_{\ddot{o}}}$ ) determinam o parâmetro de rede da célula unitária. Note que, da discussão acima, apenas as vacâncias extrínsecas de oxigênio foram consideradas.

Assim, para o cálculo do parâmetro de rede nominal da solução sólida, duas suposições são

feitas: (i) admite-se que  $r_{V_{\delta}}$  assume valor constante em relação à concentração de dopantes e ao raio do cátion dopante; (ii) a combinação linear do cátion hospedeiro e do cátion dopante substitucional determina o raio efetivo do cátion e do íon oxigênio, e a vacância de oxigênio determina o raio efetivo do ânion.

Assim, se uma fração dos íons  $Ce^{4+}$  for substituída por íons  $M^{n+}$ , a fórmula química do óxido de cério pode ser escrita como  $Ce_{1-x}^{4+}M_x^{n+}O_{2-cx}^{2-}$ , onde o parâmetro  $c$  é igual a 0,5, 1 e 0 para íons dopantes trivalentes, bivalentes e tetravalentes, respectivamente. Isso indica que, para cada dois íons trivalentes ou um íon divalente substituído, formam-se 0,5 ou 1,0 vacâncias extrínsecas de oxigênio. Adicionalmente, a substituição de  $Ce^{4+}$  por íons tetravalentes não leva à formação de vacâncias extrínsecas de oxigênio. Com isso, os raios dos cátions e dos ânions podem ser expressos da seguinte forma:

$$r_{\text{cátion}} = xr_M + (1-x)r_{Ce^{4+}} \quad (4.6)$$

$$r_{\text{ânion}} = (1-x)r_o + 0,25xr_{V_{\delta}} \quad (4.7)$$

Onde  $r_{Ce^{4+}}$ ,  $r_M$ ,  $r_o$  e  $r_{V_{\delta}}$  são os raios iônicos de  $Ce^{4+}$ , do cátion dopante ( $M^{n+}$ ), do íon de oxigênio ( $O^{2-}$ ) e da vacância de oxigênio ( $V_{\delta}$ ), respectivamente, e  $x$  é a fração molar de íons dopantes efetivamente introduzidos na estrutura cristalina das NPs. Assim, a equação 4.5 pode ser reescrita como:

$$a_x = \frac{4}{\sqrt{3}}[xr_M + (1-x)r_{Ce^{4+}} + (1-0,25x)r_o + 0,25xr_{V_{\delta}}] \quad (4.8)$$

Contudo, como foi mostrado nos ajustes das curvas  $M \times H$ , o teor de íons dopantes efetivamente inseridos na rede cristalina é uma fração  $f^M$  de  $x$  nominal na equação 4.8 será  $N^*M^{n+} = xN^{M^{n+}}/4 = xf^M$ , onde  $N^{M^{n+}}$  é obtido a partir dos ajustes das curvas  $M \times H$ . A divisão por 4 é justificada pelo fato de que, no ajuste das curvas  $M \times H$ ,  $N^i$  representa o número de íons magnéticos por célula unitária  $(UC)^{-1}$ , ou seja, quatro íons por célula unitária. Já na Equação 4.8, o parâmetro de rede é calculado considerando a fórmula química do óxido de cério. Além disso, como mencionado anteriormente, a Equação 4.8 leva em conta apenas a geração de

vacâncias extrínsecas de oxigênio. Contudo, como mostrado pelos dados de espectroscopia Raman, a substituição de  $Ce^{4+}$  por íons  $M^{n+}$  também leva à redução do estado de oxidação do íon  $Ce^{4+}$  para  $Ce^{3+}$ . Portanto, para uma estimativa correta de  $a$ , esse efeito deve ser considerado.

Assim, para levar em conta os efeitos acima descritos no cálculo de  $a$ , os raios iônicos  $r_{Ce^{4+}}$ ,  $r_M$ ,  $r_o$  e  $r_{V_{\delta}}$  devem ser reescritos como:

$$N^{*M^{n+}} = x f^M$$

$$r \rightarrow x f^M r_M$$

$$r_{Ce^{4+}} \rightarrow (1 - N^{*Ce^{3+}})r_{Ce^{4+}} + N^{*Ce^{3+}} r_{Ce^{3+}}$$

$$r_o \rightarrow (2 - N^{*Ce^{3+}})\frac{1}{2}r_o$$

$$r_{V_{\delta}} \rightarrow (1 + cN^{*Ce^{3+}})r_{V_{\delta}}$$

De modo que as equações 4.6 e 4.7 podem ser reescritas como:

$$r_{\text{cátion}}^* = x f^M r_M + (1 - x f^M r_M)[(1 - N^{*Ce^{3+}})r_{Ce^{3+}}] \quad (4.9)$$

$$r_{\text{ânion}}^* = (1 - 0,25x f^M)[(2 - N^{*Ce^{3+}})\frac{1}{2}r_o] + 0,25x f^M[(1 + cN^{*Ce^{3+}})r_{V_{\delta}}] \quad (4.10)$$

e conseqüentemente, o parâmetro de rede será dado por:

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}(r_{\text{cátion}}^* + r_{\text{ânion}}^*) \quad (4.11)$$

Com base nas equações 4.9, 4.10 e 4.11, nos raios iônicos listados na Tabela 4.3 e nos valores de  $N^i$  apresentados na Tabela 4.2, os parâmetros de rede ( $a$ ) das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ , foram calculados e comparados com os dados experimentais. Esses resultados estão mostrados nas Figuras 4.16 (a) - 4.20 (a). Nas figuras, os dados experimentais e calculados para  $a$  são representados por estrelas pretas e círculos vermelhos, respectivamente. As Figuras 4.16 (b) - 4.20 (b) mostram a evolução dos teores dos íons  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Gd^{3+}$  e  $Zr^{4+}$  (triângulos pretos) e dos íons  $Ce^{3+}$ , associados aos respectivos íons dopantes (triângulos vermelhos), em função dos

teores de  $x$ . Por sua vez, as Figuras 4.16 (c) - 4.20 (c) representam a variação dos teores de vacâncias extrínsecas ( $NV_o^{M^{n+}}$  - quadrado preto) e intrínsecas ( $NV_o^{Ce^{3+}}$  - quadrado vermelho) de oxigênio. É importante destacar que, devido à ausência de comportamento magnético dos íons  $Zn^{2+}$  e  $Zr^{4+}$ , não foi possível determinar, a partir dos ajustes das curvas  $M \times H$ , os valores de  $N^{Zn^{2+}}$  e  $N^{Zr^{4+}}$ , assim como suas respectivas vacâncias associadas ( $NV_o^{Zn^{2+}}$  e  $NV_o^{Zr^{4+}}$ ). Esses valores foram estimados com base na concordância entre os parâmetros de rede calculados e experimentais. Por essa razão, eles estão representados nas Figuras 4.16 e 4.20 por símbolos azuis e na Tabela 4.2 com um asterisco. Por fim, uma comparação entre as magnitudes dos teores de  $N^{M^{n+}}$ ,  $N^{Ce^{3+}}$ ,  $NV_o^{M^{n+}}$  e  $NV_o^{Ce^{3+}}$  para os diferentes íons dopantes é mostrada na Figura 4.21.

Observa-se, a partir das Figuras 4.16 (a) – 4.20 (a), que os valores calculados para os parâmetros de rede ( $a$ ) apresentam boa concordância com os valores experimentais, obtidos por DRX. Esses resultados evidenciam que os teores de íons dopantes ( $M^{n+}$ ) efetivamente incorporados na estrutura cristalina do óxido de cério foram estimados corretamente. Além disso, a concordância entre os valores experimentais e calculados de  $a$  sugere que o modelo desenvolvido para esse cálculo é relativamente preciso.

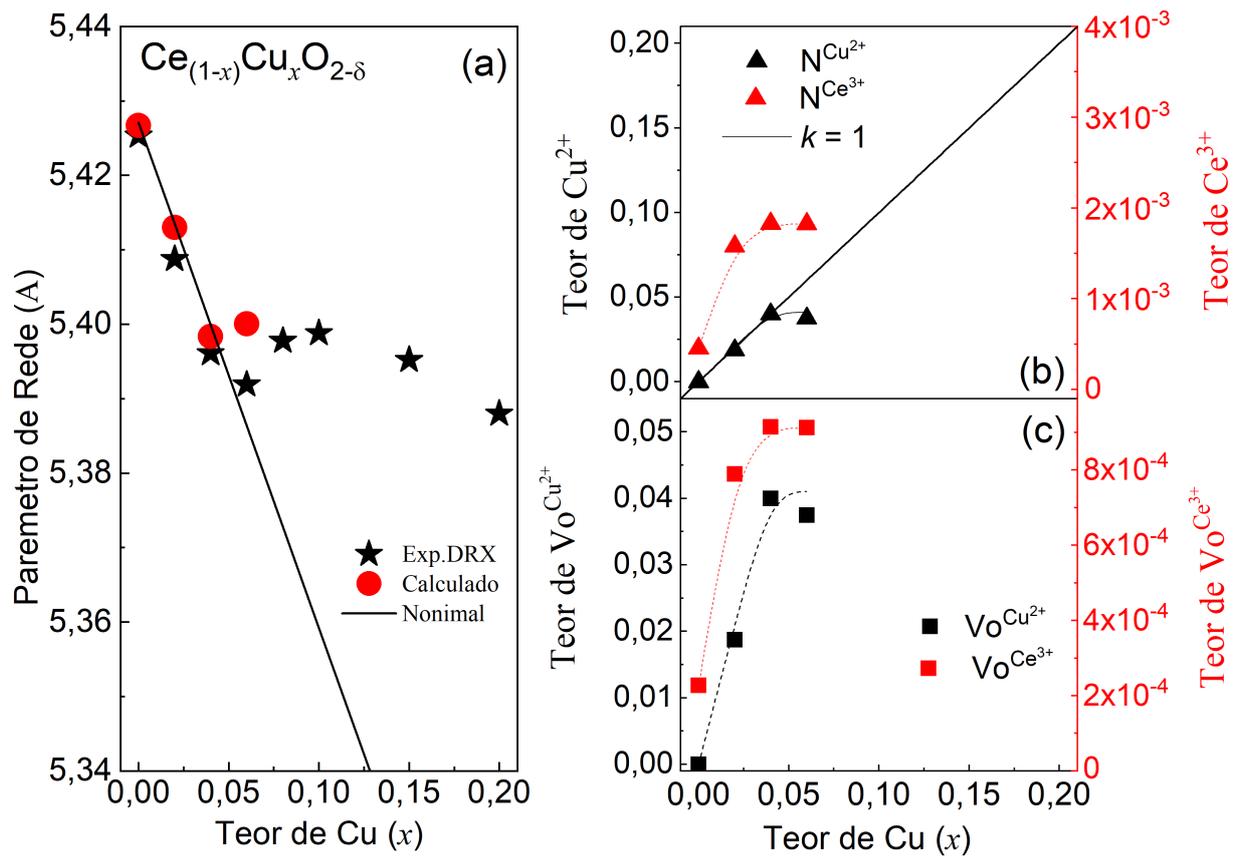


Figura 4.16: (a) Evolução dos parâmetros de rede ( $a$ ) obtidos por DRX (estrelas pretas) e calculados (círculos vermelhos) a partir da Equação 4.7 dos teores de  $Ce^{3+}$  e  $Cu^{2+}$  (b)  $V_o^{Ce^{3+}}$  e  $V_o^{Cu^{2+}}$  (c) em função dos teores nominais de  $Cu$  ( $x$ ). Os teores de  $Ce^{3+}$  e  $Cu^{2+}$  (b)  $V_o^{Ce^{3+}}$  e  $V_o^{Cu^{2+}}$  foram estimados a partir dos ajustes das curvas  $M \times H$ .

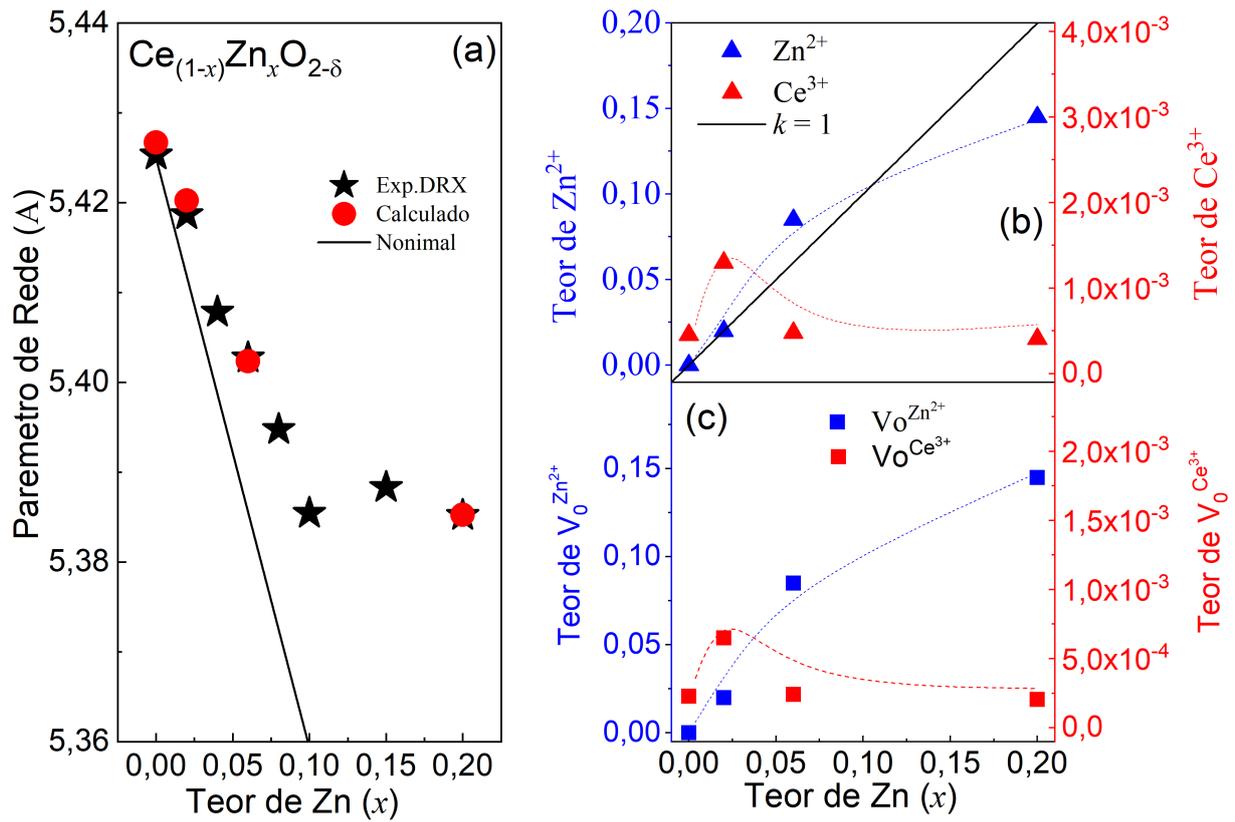


Figura 4.17: (a) Evolução dos parâmetros de rede ( $a$ ) obtidos por DRX (estrelas pretas) e calculados (círculos vermelhos) a partir da Equação 4.7 dos teores de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  (b)  $V_0^{\text{Ce}^{3+}}$  e  $V_0^{\text{Zn}^{2+}}$  (c) em função dos teores nominais de  $\text{Zn}$  ( $x$ ). Os teores de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $V_0^{\text{Ce}^{3+}}$  foram estimados a partir dos ajustes das curvas  $M \times H$ , enquanto os teores de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $V_0^{\text{Zn}^{2+}}$  foram estimados a partir da concordância de  $a$ .

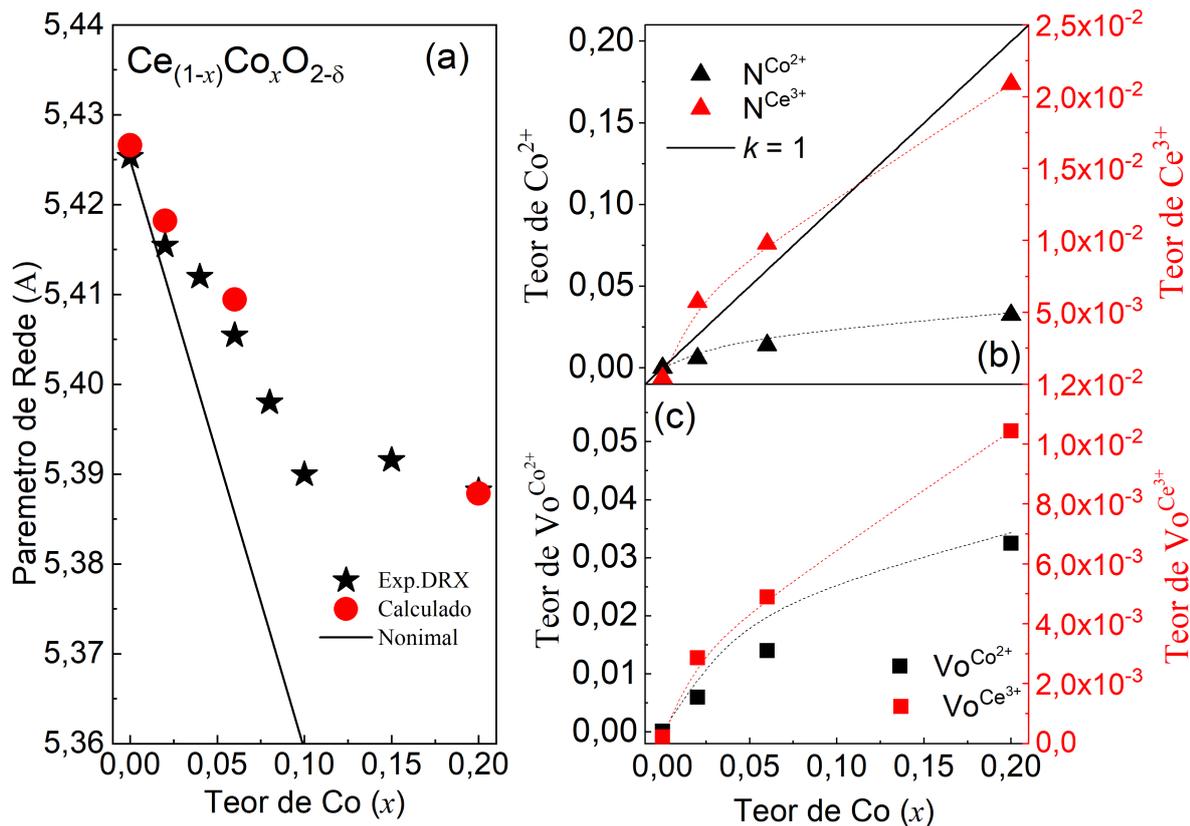


Figura 4.18: (a) Evolução dos parâmetros de rede ( $a$ ) obtidos por DRX (estrelas pretas) e calculados (círculos vermelhos) a partir da Equação 4.7 dos teores de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  (b)  $V_o^{\text{Ce}^{3+}}$  e  $V_o^{\text{Co}^{2+}}$  (c) em função dos teores nominais de  $\text{Co}$  ( $x$ ). Os teores de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  (b)  $V_o^{\text{Ce}^{3+}}$  e  $V_o^{\text{Co}^{2+}}$  foram estimados a partir dos ajustes das curvas  $M \times H$ .

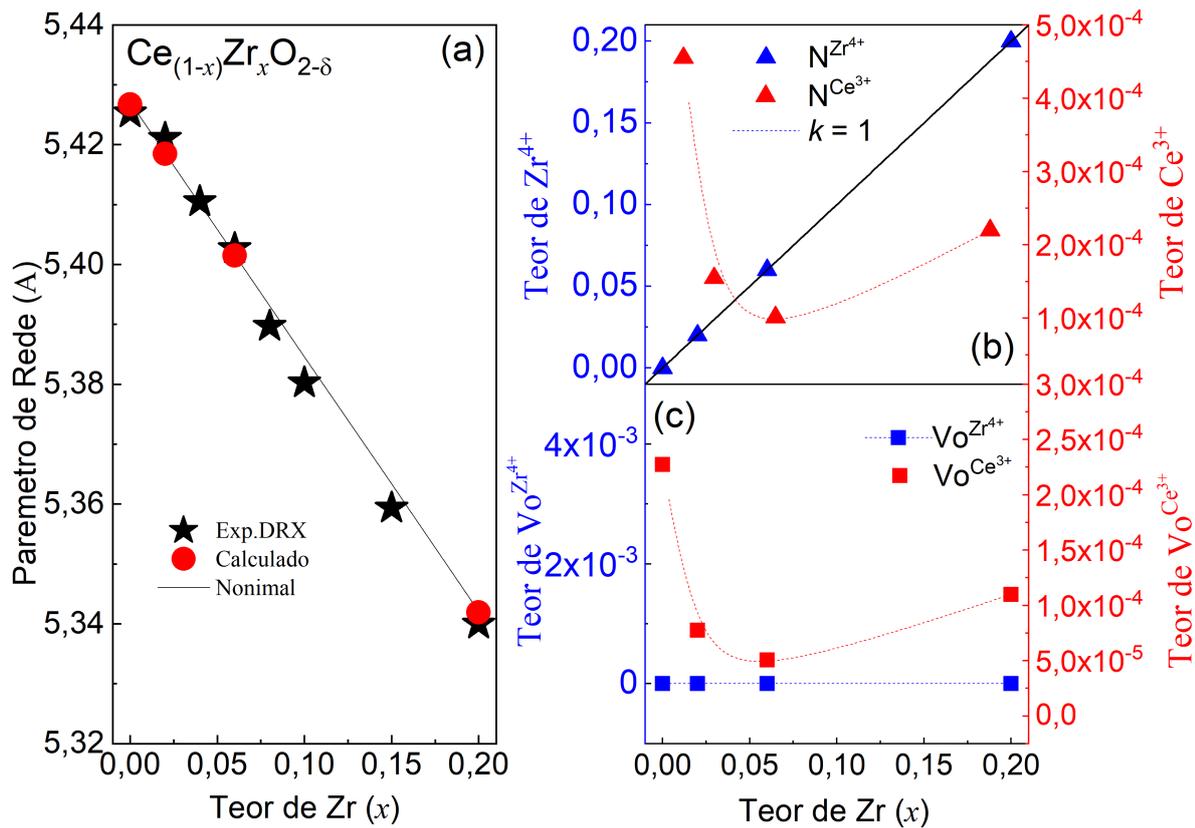


Figura 4.19: (a) Evolução dos parâmetros de rede ( $a$ ) obtidos por DRX (estrelas pretas) e calculados (círculos vermelhos) a partir da Equação 4.7 dos teores de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Zr}^{4+}$  (b)  $V_o^{\text{Ce}^{3+}}$  e  $V_o^{\text{Zr}^{4+}}$  (c) em função dos teores nominais de  $\text{Zr}$  ( $x$ ). Os teores de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $V_o^{\text{Ce}^{3+}}$  foram estimados a partir dos ajustes das curvas  $M \times H$ , enquanto os teores de  $\text{Zr}^{4+}$  e  $V_o^{\text{Zr}^{4+}}$  foram estimados a partir da concordância de  $a$ .

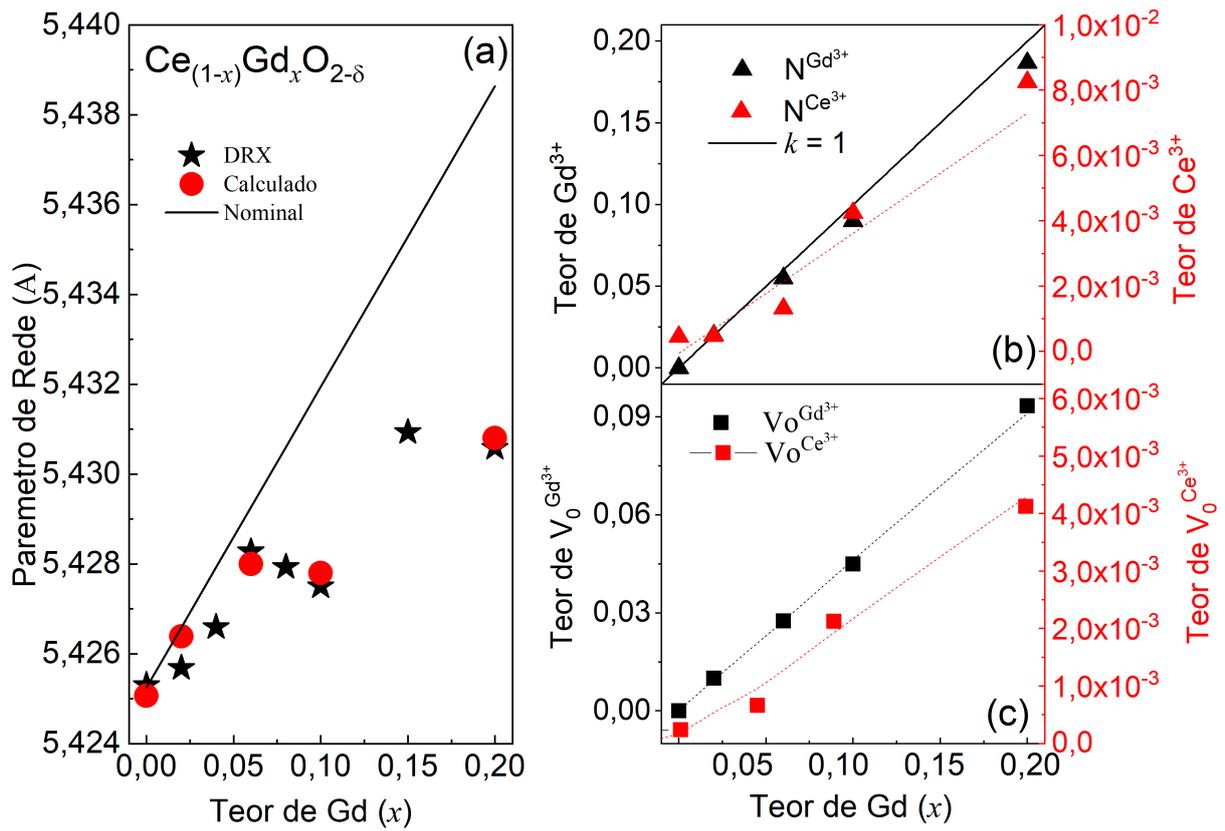


Figura 4.20: (a) Evolução dos parâmetros de rede ( $a$ ) obtidos por DRX (estrelas pretas) e calculados (círculos vermelhos) a partir da Equação 4.7 dos teores de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  (b)  $V_0^{\text{Ce}^{3+}}$  e  $V_0^{\text{Gd}^{3+}}$  (c) em função dos teores nominais de  $\text{Gd}$  ( $x$ ). Os teores de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  (b)  $V_0^{\text{Ce}^{3+}}$  e  $V_0^{\text{Gd}^{3+}}$  foram estimados a partir dos ajustes das curvas  $M \times H$ .

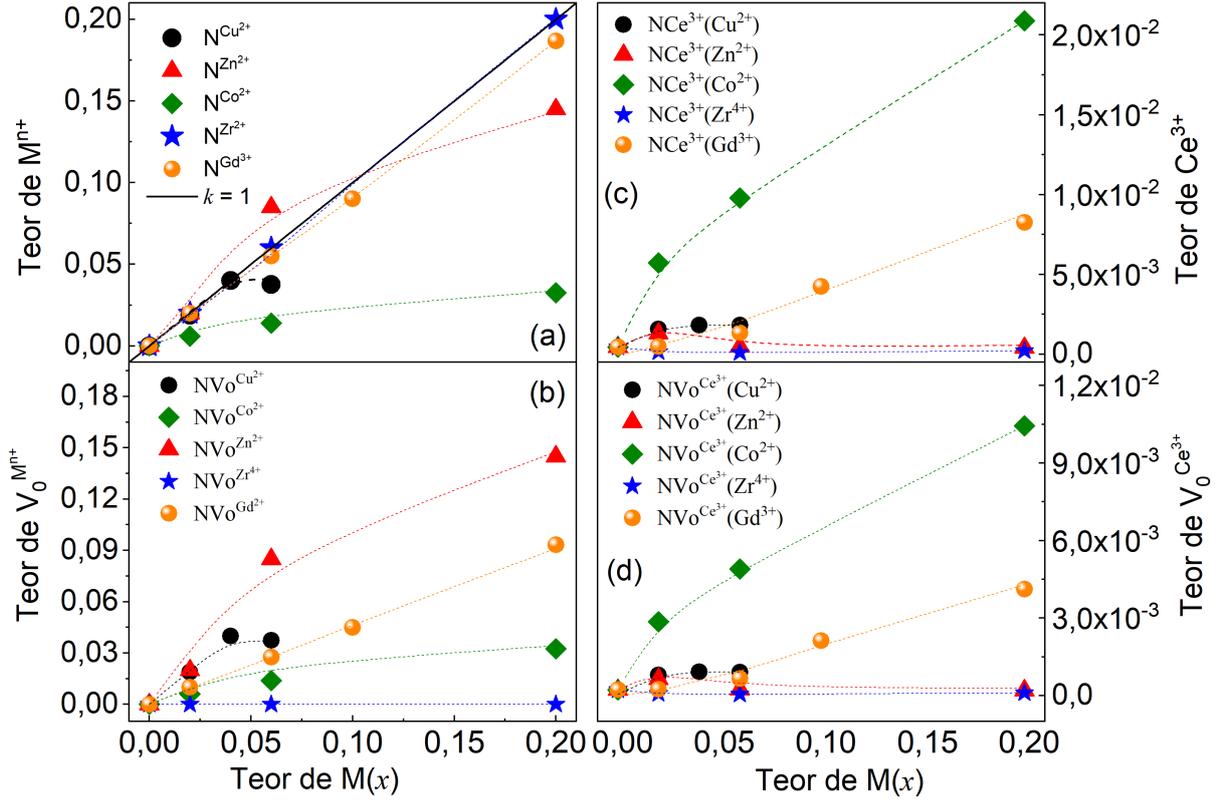


Figura 4.21: Comparação entre as evoluções dos teores dos íons  $N^{M^{n+}}$  (a) e  $N^{Ce^{3+}}$ , associadas aos íons  $M^{n+}$  (b) e dos teores de vacâncias extrínsecas  $NV_o^{M^{n+}}$  (c) e intrínsecas  $NV_o^{Ce^{3+}}$  (d) de oxigênio.

Adicionalmente, uma comparação entre a evolução das razões das intensidades integradas dos modos vibracionais Raman associados às vacâncias extrínsecas ( $A_{ext}/Fe_{2g}$ )  $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$  ( $M^{n+} - V_o^{ext}$ ) e às vacâncias intrínsecas de oxigênio ( $A_{int}/Fe_{2g}$ )  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$  ( $Ce^{3+} - V_o^{int}$ ), mostrada na Figura 4.12, com a evolução dos teores de  $N^{M^{n+}}$ ,  $N^{Ce^{3+}}$ ,  $NV_o^{M^{n+}}$  e  $NV_o^{Ce^{3+}}$ , apresentados na Figura 4.21, evidencia uma estreita correlação entre o comportamento das razões ( $A_{int+ext}/Fe_{2g}$ ) e ( $A_{int}/Fe_{2g}$ ) (Figura 4.12 (b)) e os teores de vacâncias extrínsecas ( $NV_o^{M^{n+}}$ ) e intrínsecas ( $NV_o^{Ce^{3+}}$ ) de oxigênio, mostrados na Figura 4.21 (b) e (d). Por exemplo, observa-se na Figura 4.12 (a) que, para  $x = 0,06$ , as magnitudes das razões ( $A_{int+ext}/Fe_{2g}$ ) seguem a seguinte ordem:  $Zn > Cu > Co > Gd > Zr$ . Essa mesma ordem é verificada para a soma dos teores ( $NV_o^{M^{n+}}$ ) e ( $NV_o^{Ce^{3+}}$ ), conforme mostrado na Figura 4.22. É interessante notar que o teor de vacâncias intrínsecas de oxigênio ( $NV_o^{Ce^{3+}}$ ) é duas ordens de magnitude inferior ao teor de vacâncias extrínsecas de oxigênio ( $NV_o^{M^{n+}}$ ), como mostrado nas Figuras 4.21 (b) e (d). Contudo, nos espectros Raman, as áreas integradas dos modos vibracionais associados a essas vacâncias de

oxigênio apresentam a mesma escala de magnitude. Esse comportamento pode estar associado a diferenças nas seções de choque de espalhamento Raman, sendo estas significativamente maiores para as vibrações do tipo  $(Ce^{3+} - V_o^{int})$  em comparação com as do tipo  $(M^{n+} - V_o^{ext})$ .

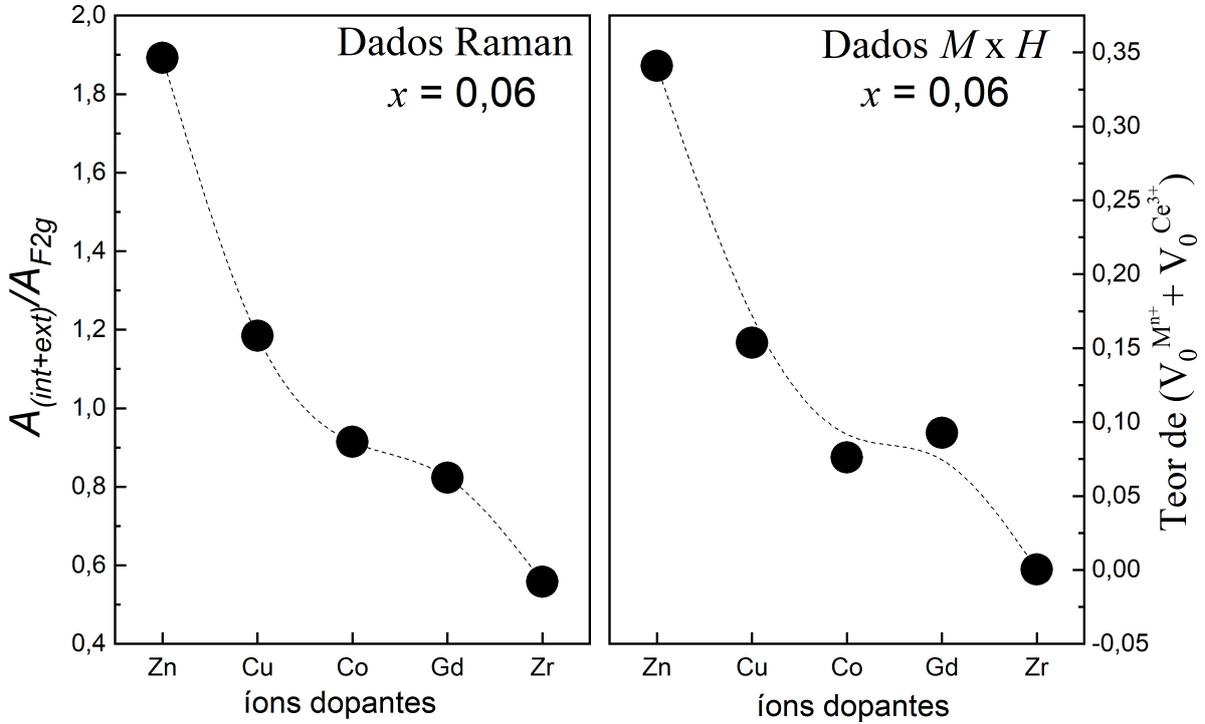


Figura 4.22: Evolução da razão  $(A_{int+ext}/A_{F2g})$  e do teor de vacâncias  $V_o^{M^{n+}} + V_o^{Ce^{3+}}$ , como função dos íons dopantes.

As Figuras 4.23 (a.i) – (e.i) apresentam as dependências da suscetibilidade magnética ( $\chi$ ) em função da temperatura ( $T$ ), obtidas com  $H = 1 \text{ kOe}$ , para as NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ , para diferentes teores de  $M(x)$ . A curva  $\chi \times T$  para as NPs de  $CeO_{2-\delta}$  é mostrada na Figura 4.23 (f.i). Idealmente, espera-se que o óxido de cério puro exiba um comportamento diamagnético, uma vez que os íons de  $Ce^{4+}$  não possuem elétrons desemparelhados ( $4f^0$ ). No entanto, a curva  $\chi \times T$  para as NPs de  $CeO_{2-\delta}$  revela uma dependência hiperbólica no intervalo de temperatura de 2 - 300K, indicando um comportamento paramagnético. Este resultado sugere fortemente a coexistência de íons de  $Ce^{3+}$  com íons de  $Ce^{4+}$  na matriz do óxido de cério [65].

A presença de íons de  $Ce^{3+}$  e  $Ce^{4+}$  também explica o comportamento semelhante observado nas curvas  $\chi \times T$  das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  dopadas com  $Zn^{2+}$  e  $Zr^{4+}$ , uma vez que esses íons dopantes também não possuem elétrons desemparelhados. Embora nenhuma dessas NPs contenha dopantes com elétrons desemparelhados, a magnitude da suscetibilidade magnética das NPs

de  $CeO_{2-\delta}$  é aproximadamente duas vezes maior que a das NPs dopadas com 2 % de  $Zr^{4+}$ . Por sua vez, esta última é cerca de dez vezes menor que a das NPs dopadas com o mesmo teor de  $Zn^{2+}$ . Essa diferença na magnitude de  $\chi$  pode ser atribuída às variações no teor de  $Ce^{3+}$  que depende do tipo e do teor de íon dopante. A dependência da suscetibilidade com a temperatura é ainda mais evidente nas NPs dopadas com  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Gd^{3+}$ , indicando que essas NPs apresentam um comportamento paramagnético associado tanto aos íons de  $Ce^{3+}$  quanto aos comportamentos paramagnéticos de seus respectivos íons dopantes.

Os comportamentos de  $\chi \times T$ , mostrados nas Figuras 4.23 (a.i) – (f.i), podem ser modelados pela lei de Curie-Weiss, conforme:

$$\chi = \frac{C(x)}{T - \theta(x)} - \chi_o \quad (4.12)$$

Onde  $x$  são os teores de  $N^{M^{n+}}$ ,  $N^{Ce^{3+}}$  e  $\theta_o$  é a temperatura de Curie-Weiss,  $\chi_o$  é a suscetibilidade magnética independente da temperatura e  $C(x)$  é a constante de Curie, dada por:

$$C(x) = C^t = C^{Ce^{3+}} + C^{M^{n+}} \quad (4.13)$$

Sendo que:

$$C^i = N^i \frac{(g_j^i \mu_B)^2 J^i (J^i + 1)}{3K_B} \quad (4.14)$$

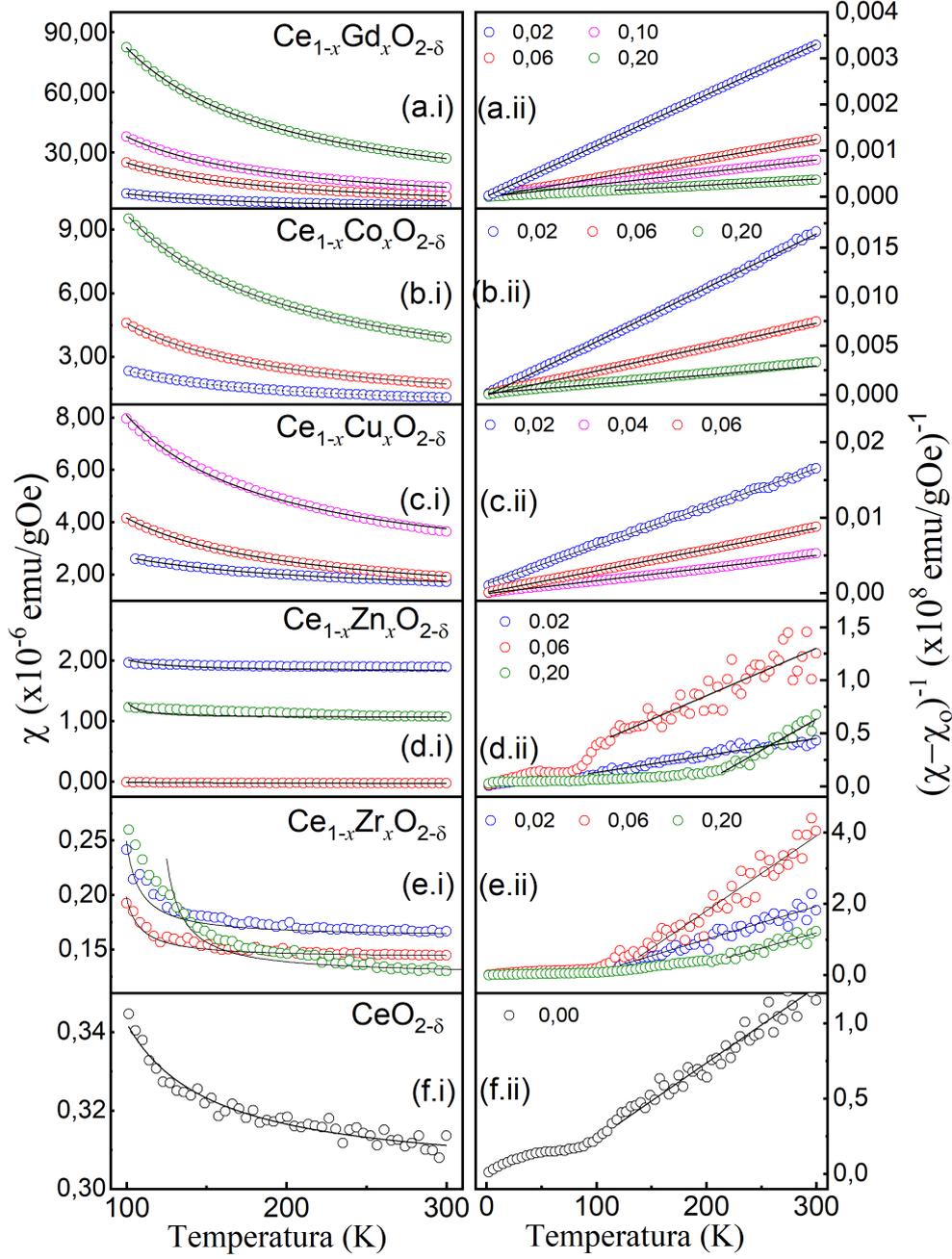


Figura 4.23: (a.i) – (f.i) Curvas de suscetibilidade magnética ( $\chi$ ) em função da temperatura ( $T$ ) ( $\chi \times T$ ) das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ , com  $M^{n+} = Gd^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Zr^{4+}$  e não dopadas, para diferentes teores de  $M(x)$ . Medidas obtidas com  $H = 1 \text{ kOe}$ . (a.ii) – (f.ii) Dependência do inverso da suscetibilidade em relação à temperatura. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas contínuas são os melhores ajustes de acordo com a Equação 4.12, combinada com a Equação 4.13.

Por essa razão, as curvas  $\chi \times T$  das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  foram ajustadas utilizando os valores dos teores  $N^{M^{n+}} e N^{Ce^{3+}}$ , obtidos a partir da análise das curvas  $M \times H$  (ver Tabela 4.2)

e das Equações 4.12, 4.13 e 4.14. Os termos  $\chi_o$  e  $\theta(x)$  foram usados como parâmetros de ajuste. Os valores obtidos para  $C^{Ce^{3+}}$ ,  $C^{M^{n+}}$ ,  $C^t$ ,  $\chi_o$  e  $\theta(x)$  estão apresentados na Tabela 4.5. Com os valores de  $\chi_o$  em mãos, as curvas de  $(\chi - \chi_o)^{-1} \times T$  foram plotadas no intervalo de temperatura de 100 a 300 K e ajustadas utilizando uma equação linear ( $y = ax + b$ ). Os coeficientes  $a$  e  $b$  foram usados para determinar os valores de  $C$  e  $\theta(x)$ . A dependência de  $C$  em função do teor  $M(x)$  é apresentada na Figura 4.24 (a). As comparações entre os valores de  $C$  e  $\theta(x)$ , obtidos com as curvas  $(\chi - \chi_o)^{-1} \times T$  e os obtidos a partir das curvas  $\chi \times T$ , são mostradas na Tabela 4.5. Observe que os valores de  $C$  calculados pela Equação 4.12 se ajustam muito bem aos valores de  $C$  determinados a partir das curvas  $(\chi - \chi_o)^{-1} \times T$ , comprovando mais uma vez a consistência do modelo.

Tabela 4.4: Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das curvas  $\chi \times T$  e  $1/\chi \times T$  utilizando as Equações 4.12, 4.13 e 4.14.

| Íons dopantes | $x$         |             | $\chi \times T$                       |                                      |                               |                 |                                  | $1/\chi \times T$           |                 | Equação 4.15               |
|---------------|-------------|-------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------|----------------------------|
|               | Massa molar | $(CU)^{-1}$ | $C^{Ce^{3+}}$<br>( $\times 10^{-6}$ ) | $C^{M^{n+}}$<br>( $\times 10^{-4}$ ) | $C^t$<br>( $\times 10^{-4}$ ) | $\theta$<br>(K) | $\chi_o$<br>( $\times 10^{-8}$ ) | $C$<br>( $\times 10^{-4}$ ) | $\theta$<br>(K) | $\mu_{eff}$<br>( $\mu_B$ ) |
| $Ce^{3+}$     | 0,00        | 0,00        | 2,11                                  | -                                    | 0,001                         | 0,50            | 0,52                             | 0,01                        | 53              | 0,01                       |
|               | 0,02        | 0,08        | 7,42                                  | 1,72                                 | 1,72                          | -24             | 112,0                            | 1,96                        | -24             | 3,62                       |
|               | 0,04        | 0,16        | 8,62                                  | 3,69                                 | 3,78                          | 8               | 245,0                            | 4,55                        | 2               | 3,57                       |
| $Cu^{2+}$     | 0,06        | 0,24        | 8,62                                  | 3,79                                 | 3,79                          | -5              | 77,6                             | 3,53                        | -5              | 3,56                       |
|               | 0,02        | 0,08        | 6,05                                  | -                                    | 0,06                          | 70              | 187,0                            | 0,06                        | 19              | 2,52 <sup>#</sup>          |
|               | 0,06        | 0,24        | 2,25                                  | -                                    | 0,02                          | 10              | -3,55                            | 0,02                        | 9               | 2,51 <sup>#</sup>          |
| $Zn^{2+}$     | 0,20        | 0,80        | 1,93                                  | -                                    | 0,02                          | 93              | 106,0                            | 0,02                        | 100             | 2,44 <sup>#</sup>          |
|               | 0,02        | 0,08        | 26,67                                 | 1,03                                 | 1,29                          | -6              | 47,0                             | 1,04                        | -5              | 4,09                       |
|               | 0,06        | 0,24        | 37,15                                 | 2,18                                 | 2,56                          | -6              | 20,5                             | 2,50                        | -5              | 4,08                       |
| $Co^{2+}$     | 0,20        | 0,80        | 98,87                                 | 3,59                                 | 4,58                          | -1              | 87,0                             | 4,63                        | -4              | 4,20                       |
|               | 0,02        | 0,08        | 0,73                                  | -                                    | 0,01                          | 91              | 16,1                             | 0,01                        | 91              | 2,53 <sup>#</sup>          |
|               | 0,06        | 0,24        | 0,48                                  | -                                    | 0,01                          | 91              | 14,2                             | 0,01                        | 113             | 2,52 <sup>#</sup>          |
| $Zr^{4+}$     | 0,20        | 0,80        | 1,00                                  | -                                    | 0,01                          | 100             | 3,6                              | 0,01                        | 160             | 2,52 <sup>#</sup>          |
|               | 0,02        | 0,08        | 2,22                                  | 9,10                                 | 9,10                          | -1              | 32,0                             | 12,6                        | -1              | 7,92                       |
|               | 0,06        | 0,24        | 6,13                                  | 25,0                                 | 25,0                          | 1               | 17,1                             | 24,0                        | 2               | 7,78                       |
| $Gd^{3+}$     | 0,10        | 0,40        | 19,70                                 | 41,0                                 | 41,0                          | -1              | 6,3                              | 37,4                        | 1               | 7,73                       |
|               | 0,20        | 0,80        | 38,14                                 | 84,6                                 | 84,6                          | 9               | 116,0                            | 75,1                        | 10              | 7,51                       |

Os valores assinalados com o símbolo # foram obtidos a partir das contribuições dos íons de  $Ce^{3+}$  utilizando a Equação 4.15.

Para verificar a coerência dos valores das constantes de Curie extraídos do modelo anterior, os momentos magnéticos efetivos por íon dopante ( $\mu_{eff}/M^{n+}$  observados nas NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  foram calculados a partir da relação:

$$\mu_{eff} = 2,828\sqrt{A\frac{C(x)}{x}}\mu_B \quad (4.15)$$

Onde  $x$  representa o teor de íons dopantes ( $N^{M^{n+}}$ ) e  $A$  a massa molar das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ . Os valores de ( $\mu_{eff}/M^{n+}$ , determinados pela Equação 4.15, estão apresentados na Figura 4.24 (b) e listados na Tabela 4.5. Observa-se que os valores de ( $\mu_{eff}/Zn^{2+}$  e ( $\mu_{eff}/Zr^{4+}$  ajustam-se muito bem aos momentos magnéticos efetivos do  $Ce^{3+}$ . Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que os íons de  $Zn^{2+}$  e  $Zr^{4+}$  não possuem elétrons desemparelhados, sendo a única contribuição para o comportamento magnético dessas NPs proveniente do  $Ce^{3+}$  gerado pela dopagem. Além disso, uma boa concordância entre os valores teóricos de  $\mu_{eff}$  esperados para os íons de  $Cu^{2+}$  e  $Gd^{3+}$  e os valores calculados pela Equação 4.15 também foi observada nas NPs dopadas com esses íons. Contudo, uma pequena divergência foi identificada nas NPs dopadas com  $Co^{2+}$ . Essa divergência pode estar associada à contribuição do momento magnético efetivo do  $Ce^{3+}$ , uma vez que os teores desses íons nessas amostras são significativamente superiores aos encontrados nas demais amostras.



# Capítulo 5

## Conclusões

A presente tese de doutorado realizou uma investigação abrangente sobre as propriedades estruturais, ópticas e magnéticas de nanopartículas (NPs) de óxido de cério dopadas com diferentes teores de gadolínio e metais de transição na composição  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ , com  $M(x) = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Zr^{2+}$  e  $Gd^{3+}$   $0,00 \leq x \leq 0,20$ . As NPs foram sintetizadas utilizando o método de precipitação homogênea e caracterizadas por meio de técnicas como Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Absorção Óptica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Espectroscopia Raman e magnetometria. Essas técnicas permitiram avaliar os efeitos da dopagem na estrutura cristalina, nas propriedades ópticas e no comportamento magnético das amostras.

As análises de DRX revelaram que as NPs apresentam uma estrutura cristalina do tipo fluorita cúbica, característica do  $CeO_2$ . De modo geral, observou-se que, enquanto o parâmetro de rede aumenta nas NPs dopadas com  $Gd^{3+}$ , nas demais amostras (dopadas com  $Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}$  e  $Zr^{4+}$ ) tanto o parâmetro de rede quanto o tamanho médio dos cristalitos diminuem com o aumento do teor de íons dopantes. Essa tendência foi confirmada por imagens obtidas via TEM. No aspecto óptico, a dopagem com  $Cu^{2+}, Co^{2+}$  e  $Zr^{4+}$  resultou em uma redução do *bandgap* óptico, conforme indicado pelas análises de absorção na região do UV-Vis. Esse comportamento foi associado à criação de novos estados eletrônicos dentro do *bandgap*, relacionados à criação de vacâncias de oxigênio e à conversão de  $Ce^{4+}$  e  $Ce^{3+}$ . Por outro lado, as NPs dopadas com  $Zn^{2+}$  apresentaram um comportamento oposto, com um aumento do *bandgap* óptico, enquanto as amostras dopadas com  $Gd^{3+}$  revelaram um comportamento híbrido. Esses resultados foram explicados com base no

efeito Burstein-Moss. Nesse efeito, o preenchimento dos níveis aceitadores, decorrentes da absorção óptica, bloqueia as transições para os níveis de energias mais baixas, deslocando o nível de Fermi em direção à banda de condução. No entanto, para as NPs dopadas com  $Gd^{3+}$ , para valores de  $x > 0,10$ , foi observado um comportamento inverso, associado ao efeito Moss-Burstein inverso. Nesse caso, o aumento do teor de  $Gd^{3+}$  leva à formação de um maior número de níveis aceitadores, de modo que a densidade de excitação torna-se insuficiente. Como consequência, o nível de Fermi retorna à sua posição original, ocasionando um desvio para o vermelho do *bandgap*.

Os dados de espectroscopia Raman revelaram que a substituição de íons  $Ce^{4+}$  por íons  $M^{n+}$  induziu a formação de vacâncias de oxigênio, tanto intrínsecas quanto extrínsecas, além da coexistência de íons  $Ce^{3+}$  e  $Ce^{4+}$  na estrutura cristalina das amostras. Essas vacâncias de oxigênio desempenham um papel fundamental em diversos aspectos das propriedades físicas das NPs, influenciando não apenas a estrutura cristalina, mas também as propriedades ópticas e magnéticas.

A análise das curvas de magnetização, utilizando o modelo de Brillouin, permitiu estimar os teores de íons  $Ce^{3+}$  e de vacâncias de oxigênio presentes por célula unitária, informações que foram utilizadas para calcular os parâmetros de rede das estruturas cristalinas das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ . A análise dos dados de magnetização das NPs revelou que todas as amostras apresentam um comportamento predominantemente paramagnético à temperatura ambiente, com uma contribuição ferromagnética residual de baixa intensidade. Esse ferromagnetismo residual foi atribuído aos centros-F, formados pelas vacâncias de oxigênio, que promovem acoplamentos magnéticos entre os momentos magnéticos locais não emparelhados. A substituição de íons  $Ce^{4+}$  por íons dopantes resultou em variações significativas nos valores de magnetização de saturação, dependendo do tipo e do teor do íon dopante. Por exemplo, íons dopantes como  $Gd^{3+}$  e  $Co^{2+}$ , que possuem momentos magnéticos intrínsecos, contribuíram para um aumento na magnetização. Já íons como  $Zn^{2+}$  e  $Zr^{4+}$ , que não possuem momentos magnéticos próprios, apresentaram contribuições limitadas, associadas principalmente aos íons de  $Ce^{3+}$ .

Os resultados magnéticos também indicaram que o comportamento paramagnético das NPs pode ser descrito pelo modelo de Curie-Weiss, com valores de constante de Curie ( $C$ ) e temperatura de Curie-Weiss ( $\theta$ ) que refletem as interações entre os íons dopantes e a matriz do óxido. Do ponto de vista técnico, a combinação de técnicas avançadas, como DRX, MET, UV-Vis, Raman e magnetometria, possibilitou uma caracterização abrangente das NPs, fornecendo uma visão de-

talhada dos mecanismos fundamentais que regem suas propriedades. A abordagem experimental adotada, aliada à análise crítica dos resultados, contribuiu para o entendimento das interações entre íons dopantes, vacâncias de oxigênio e a matriz de óxido de cério. Um aspecto relevante deste trabalho foi demonstrar como as propriedades físicas das NPs podem ser ajustadas de forma controlada pela escolha do tipo e da concentração dos íons dopantes. Esses resultados destacam o potencial das NPs de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  como materiais multifuncionais para aplicações em catálise, sensores magnéticos e dispositivos spintrônicos. Por fim, esta tese contribui significativamente para o avanço do conhecimento na área de materiais à base de óxidos dopados. Ao elucidar os efeitos da dopagem na estrutura e nas propriedades de NPs de óxido de cério, este trabalho não apenas amplia a compreensão fundamental desses sistemas, mas também oferece diretrizes práticas para o design de materiais funcionais com desempenho aprimorado.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KHAN, M. M. et al. Microstructural properties and enhanced photocatalytic performance of zn doped ceo<sub>2</sub> nanocrystals. *Scientific reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 7, n. 1, p. 12560, 2017.
- [2] ZARBIN, A. J. Química de (nano) materiais. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 30, p. 1469–1479, 2007.
- [3] TROVARELLI, A. *Catalysis by ceria and related materials*. [S.l.]: World Scientific, 2002.
- [4] MEA, G. B. D. et al. Tuning the oxygen vacancy population of cerium oxide (ceo<sub>2-x</sub>, 0 < x < 0.5) nanoparticles. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 422, p. 1102–1112, 2017.
- [5] JIANG, S. et al. Promoting formation of oxygen vacancies in two-dimensional cobalt-doped ceria nanosheets for efficient hydrogen evolution. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 142, n. 14, p. 6461–6466, 2020.
- [6] YASHIMA, M.; TAKIZAWA, T. Atomic displacement parameters of ceria doped with rare-earth oxide ce<sub>0.8r0.2o1.9</sub> (r= la, nd, sm, gd, y, and yb) and correlation with oxide-ion conductivity. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 114, n. 5, p. 2385–2392, 2010.
- [7] HE, D. et al. Synthesis and application of rare-earth elements (gd, sm, and nd) doped ceria-based solid solutions for methyl mercaptan catalytic decomposition. *Catalysis Today*, Elsevier, v. 281, p. 559–565, 2017.
- [8] HERNÁNDEZ, W. et al. Structural and catalytic properties of lanthanide (la, eu, gd) doped ceria. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 184, n. 11, p. 3014–3020, 2011.
- [9] MAHMOUD, W. E. et al. Structure and properties of the mn doped ceo<sub>2</sub> thin film grown on laalo<sub>3</sub> (0 0 1) via a modified sol–gel spin-coating technique. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 640, p. 122–127, 2015.
- [10] MAHMOUD, W. E. et al. Structural, magnetic and optical properties of a dilute magnetic semiconductor based on ce<sub>1-x</sub>co<sub>x</sub>o<sub>2</sub> thin film grown on laalo<sub>3</sub>. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 72, p. 154–159, 2015.

- [11] BHARATHI, R. N.; SANKAR, S. Effects of transition metal element (co, fe, ni) codoping on structural, optical and magnetic properties of ceo<sub>2</sub>: Er nanoparticles. *Superlattices and Microstructures*, Elsevier, v. 123, p. 37–51, 2018.
- [12] KUMAR, S. et al. Structural and magnetic study of a diluted magnetic semiconductor: Fe-doped ceo<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, American Scientific Publishers, v. 11, n. 1, p. 555–559, 2011.
- [13] COEY, J.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nature materials*, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 2, p. 173–179, 2005.
- [14] CONCEIÇÃO, E. J. F. d. Produção e caracterização óptica e estrutural de nanopartículas de Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>. 2019.
- [15] ARAGÓN, F. F. et al. Fe-doping effects on the structural, vibrational, magnetic, and electronic properties of ceria nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 122, n. 20, 2017.
- [16] FLOREA, I. et al. Three-dimensional tomographic analyses of ceo<sub>2</sub> nanoparticles. *Crystal growth & design*, ACS Publications, v. 13, n. 3, p. 1110–1121, 2013.
- [17] KANEKO, K. et al. Structural and morphological characterization of cerium oxide nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis. *Nano letters*, ACS Publications, v. 7, n. 2, p. 421–425, 2007.
- [18] PATSALAS, P. et al. Structure-dependent electronic properties of nanocrystalline cerium oxide films. *Physical Review B*, APS, v. 68, n. 3, p. 035104, 2003.
- [19] SAYLE, T. X. et al. Structure–activity map of ceria nanoparticles, nanocubes, and mesoporous architectures. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 28, n. 20, p. 7287–7295, 2016.
- [20] TROVARELLI, A. Catalytic properties of ceria and ceo<sub>2</sub>-containing materials. *Catalysis Reviews*, Taylor & Francis, v. 38, n. 4, p. 439–520, 1996.
- [21] LAWRENCE, N. J. et al. Defect engineering in cubic cerium oxide nanostructures for catalytic oxidation. *Nano letters*, ACS Publications, v. 11, n. 7, p. 2666–2671, 2011.
- [22] SKORODUMOVA, N. et al. Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria. *Physical Review Letters*, APS, v. 89, n. 16, p. 166601, 2002.
- [23] MAMONTOV, E. et al. Lattice defects and oxygen storage capacity of nanocrystalline ceria and ceria-zirconia. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 104, n. 47, p. 11110–11116, 2000.
- [24] PUSHKAREV, V. V.; KOVALCHUK, V. I.; D’ITRI, J. L. Probing defect sites on the ceo<sub>2</sub> surface with dioxygen. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 108, n. 17, p. 5341–5348, 2004.

- [25] HU, Z.; METIU, H. Effect of dopants on the energy of oxygen-vacancy formation at the surface of ceria: Local or global? *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 115, n. 36, p. 17898–17909, 2011.
- [26] DESHPANDE, S. et al. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 87, n. 13, 2005.
- [27] TSUNEKAWA, S.; FUKUDA, T.; KASUYA, A. Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse ceo<sub>2-x</sub> nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 87, n. 3, p. 1318–1321, 2000.
- [28] MAZALI, I. et al. Structural and vibrational properties of ceo<sub>2</sub> nanocrystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 68, n. 4, p. 622–627, 2007.
- [29] VIGNESELVAN, S. et al. Effect of copper substitution on structural, optical and humidity-sensing characteristics of cerium oxide nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 136, p. 109173, 2020.
- [30] RANJITH, K. S. et al. Evolution of visible photocatalytic properties of cu-doped ceo<sub>2</sub> nanoparticles: role of cu<sup>2+</sup>-mediated oxygen vacancies and the mixed-valence states of ce ions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, ACS Publications, v. 6, n. 7, p. 8536–8546, 2018.
- [31] RANJITH, K. S. et al. Enhanced room-temperature ferromagnetism on co-doped ceo<sub>2</sub> nanoparticles: mechanism and electronic and optical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 118, n. 46, p. 27039–27047, 2014.
- [32] THURBER, A. et al. Ferromagnetism in chemically synthesized ce o<sub>2</sub> nanoparticles by ni doping. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, APS, v. 76, n. 16, p. 165206, 2007.
- [33] BI, L. et al. Magneto-optical thin films for on-chip monolithic integration of non-reciprocal photonic devices. *Materials*, MDPI, v. 6, n. 11, p. 5094–5117, 2013.
- [34] DOHČEVIĆ-MITROVIĆ, Z. et al. Valence state dependent room-temperature ferromagnetism in fe-doped ceria nanocrystals. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 96, n. 20, 2010.
- [35] CHEN, X. et al. Synthesis and room-temperature ferromagnetism of ceo<sub>2</sub> nanocrystals with nonmagnetic ca<sup>2+</sup> doping. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 20, n. 11, p. 115606, 2009.
- [36] WANG, L. et al. Regulation of oxygen vacancies in cobalt-cerium oxide catalyst for boosting decontamination of vocs by catalytic oxidation. *Separation and Purification Technology*, Elsevier, v. 277, p. 119505, 2021.
- [37] ANSARI, A. A. et al. Effect of cobalt doping on structural, optical and redox properties cerium oxide nanoparticles. *Phase Transitions*, Taylor & Francis, v. 89, n. 3, p. 261–272, 2016.
- [38] CALDAS, F. R. R. et al. Efeito de óxidos de níquel na sinterização de nanopartículas de óxido de cério dopado com samário (sdc) para aplicação em pilhas a combustível. *Matéria (Rio de Janeiro)*, SciELO Brasil, v. 20, n. 2, p. 491–500, 2015.

- [39] BISHOP, S.; DUNCAN, K.; WACHSMAN, E. Defect equilibria and chemical expansion in non-stoichiometric undoped and gadolinium-doped cerium oxide. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 54, n. 5, p. 1436–1443, 2009.
- [40] SILVA, M. D.; VARELA, M. Caracterização de compósitos cerâmica-metal de níquel e óxido de cério dopado com gadolínio. 2016.
- [41] REY, J.; MUCCILLO, E. Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-ítria. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 48, p. 157–162, 2002.
- [42] ARAUJO, H.; SOUZA, D. de. Condutividade elétrica de ceo<sub>2</sub>-10 mol% gd<sub>2</sub>o<sub>3</sub>-x mol% sm<sub>2</sub>o<sub>3</sub> (0 < x < 2). *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 59, p. 235–241, 2013.
- [43] IKUMA, Y. et al. X-ray study of cerium oxide doped with gadolinium oxide fired at low temperatures. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 99, n. 1-3, p. 48–51, 2003.
- [44] OISHI, N. et al. Fabrication of an anode-supported gadolinium-doped ceria solid oxide fuel cell and its operation at 550° c. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 88, n. 6, p. 1394–1396, 2005.
- [45] LARSEN, A.; DREELE, R. V. *General Structure Analysis System (GSAS)*. Report LAUR 86-748. Los Alamos National Laboratory, New Mexico, USA. 2000.
- [46] TOBY, B. H. Expgui, a graphical user interface for gsas. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 34, n. 2, p. 210–213, 2001.
- [47] ERIKSSON, P. et al. Cerium oxide nanoparticles with antioxidant capabilities and gadolinium integration for mri contrast enhancement. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 8, n. 1, p. 6999, 2018.
- [48] LIU, Y. et al. Size dependent ferromagnetism in cerium oxide (ceo<sub>2</sub>) nanostructures independent of oxygen vacancies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 20, n. 16, p. 165201, 2008.
- [49] JAYAKUMAR, G. et al. Electrical and magnetic properties of nanostructured ni doped ceo<sub>2</sub> for optoelectronic applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 160, p. 110369, 2022.
- [50] CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A. Ce<sup>3+</sup> and oxygen vacancy mediated tuning of structural and optical properties of ceo<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 131, n. 3, p. 666–671, 2012.
- [51] GRÜNBACHER, M. et al. H<sub>2</sub> reduction of gd-and sm-doped ceria compared to pure ceo<sub>2</sub> at high temperatures: effect on structure, oxygen nonstoichiometry, hydrogen solubility and hydroxyl chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 34, p. 22099–22113, 2018.

- [52] SONI, S. et al. Electronic structure and room temperature ferromagnetism in gd-doped cerium oxide nanoparticles for hydrogen generation via photocatalytic water splitting. *Global Challenges*, Wiley Online Library, v. 3, n. 5, p. 1800090, 2019.
- [53] KUDO, T.; OBAYASHI, H. Oxygen ion conduction of the fluorite-type  $\text{ce}_{1-x}\text{ln}_x\text{o}_{2-x/2}$  (ln= lanthanoid element). *Journal of The Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 122, n. 1, p. 142, 1975.
- [54] TIANSHU, Z. et al. Ionic conductivity in the  $\text{CeO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$  system ( $0.05 \leq \text{gd}/\text{ce} \leq 0.4$ ) prepared by oxalate coprecipitation. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 148, n. 3-4, p. 567–573, 2002.
- [55] MUCCILLO, E. Condutores de íons oxigênio: uma breve revisão. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 54, p. 129–144, 2008.
- [56] LI, L. et al. Study of defect sites in  $\text{ce}_{1-x}\text{m}_x\text{o}_{2-\delta}$  ( $x= 0.2$ ) solid solutions using raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 115, n. 27, p. 7972–7977, 2011.
- [57] REDDY, P. N. et al. Selective aerobic oxidation of vanillyl alcohol to vanillin catalysed by nanostructured ce-zr-o solid solutions. *Catalysis Letters*, Springer, v. 149, p. 533–543, 2019.
- [58] OVERBURY, S.; BERTRAND, P.; SOMORJAI, G. Surface composition of binary systems. prediction of surface phase diagrams of solid solutions. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 75, n. 5, p. 547–560, 1975.
- [59] GUO, M. et al. Uv and visible raman studies of oxygen vacancies in rare-earth-doped ceria. *Langmuir*, ACS Publications, v. 27, n. 7, p. 3872–3877, 2011.
- [60] BHABU, K. A. et al. Enhanced electrochemical behavior of ceria based zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 27, p. 10980–10992, 2016.
- [61] KUMARI, K. et al. Engineering the optical properties of cu doped ceo2 ncs for application in white led. *Ceramics International*, Elsevier, v. 46, n. 6, p. 7482–7488, 2020.
- [62] RAMASAMY, V.; VIJAYALAKSHMI, G. Effect of zn doping on structural, optical and thermal properties of ceo2 nanoparticles. *Superlattices and Microstructures*, Elsevier, v. 85, p. 510–521, 2015.
- [63] SUWANBOON, S.; RATANA, T.; RATANA, T. Effects of al and mn dopant on structural and optical properties of zno thin film prepared by sol-gel route. *Walailak Journal of Science and Technology (WJST)*, v. 4, n. 1, p. 111–121, 2007.
- [64] HAO, Y.-M. et al. Structural, optical, and magnetic studies of manganese-doped zinc oxide hierarchical microspheres by self-assembly of nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, Springer, v. 7, p. 1–9, 2012.

- [65] CONCEIÇÃO, E. et al. Effects of gd doping on the structural, optical and magnetic properties of ce<sub>1-x</sub>gd<sub>x</sub>o<sub>2-δ</sub> nanoparticles and the impact of the oxygen vacancy. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 960, p. 170628, 2023.
- [66] KUMAR, C. S. P.; PANDEESWARI, R.; JEYAPRAKASH, B. Structural, morphological and optical properties of spray deposited mn-doped ceo<sub>2</sub> thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 602, p. 180–186, 2014.
- [67] PANDIYAN, A. et al. Scalable lattice-strain in preferentially oriented acceptor-doped cerium oxide film and its impact on oxygen ion transport kinetics. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 264, p. 203–215, 2018.
- [68] MORSHED, A. et al. Violet/blue emission from epitaxial cerium oxide films on silicon substrates. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 70, n. 13, p. 1647–1649, 1997.
- [69] SARTORETTI, E. et al. In situ raman analyses of the soot oxidation reaction over nanostructured ceria-based catalysts. *Scientific reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 9, n. 1, p. 3875, 2019.
- [70] SHA, M. S. et al. A hybrid photo-electro catalytic conversion of carbon dioxide using cuo–mgo nanocomposite. *Topics in Catalysis*, Springer, p. 1–9, 2022.
- [71] KULAL, N. et al. Integrated dft and experimental study on co<sub>3</sub>o<sub>4</sub>/ceo<sub>2</sub> catalyst for direct synthesis of dimethyl carbonate from co<sub>2</sub>. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, Elsevier, v. 67, p. 102323, 2023.
- [72] GAO, P. et al. Study of zro<sub>2-y</sub>o<sub>3</sub> films prepared by rf magnetron reactive sputtering. *Thin solid films*, Elsevier, v. 377, p. 32–36, 2000.
- [73] DAMYANOVA, S. et al. Study of the surface and redox properties of ceria–zirconia oxides. *Applied Catalysis A: General*, Elsevier, v. 337, n. 1, p. 86–96, 2008.
- [74] SOHN, J.-R.; LEE, C.-K. Effect of v<sub>2</sub>o<sub>5</sub> modification in v<sub>2</sub>o<sub>5</sub>/tio<sub>2</sub>-zro<sub>2</sub> catalysts on their surface properties and catalytic activities for acid catalysis. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Korean Chemical Society, v. 28, n. 12, p. 2459–2465, 2007.
- [75] BASAHEL, S. N. et al. Influence of crystal structure of nanosized zro<sub>2</sub> on photocatalytic degradation of methyl orange. *Nanoscale research letters*, Springer, v. 10, p. 1–13, 2015.
- [76] MCBRIDE, J. et al. Raman and x-ray studies of ce<sub>1-x</sub>re<sub>x</sub>o<sub>2-y</sub>, where re= la, pr, nd, eu, gd, and tb. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 76, n. 4, p. 2435–2441, 1994.
- [77] PIKALOVA, E. Y. et al. Ceo<sub>2</sub> based materials doped with lanthanides for applications in intermediate temperature electrochemical devices. *international journal of hydrogen energy*, Elsevier, v. 36, n. 10, p. 6175–6183, 2011.

- [78] RAMASAMY, V.; MOHANA, V.; RAJENDRAN, V. Characterization of ca doped ceo<sub>2</sub> quantum dots and their applications in photocatalytic degradation. *OpenNano*, Elsevier, v. 3, p. 38–47, 2018.
- [79] SCHILLING, C. et al. Raman spectra of polycrystalline ceo<sub>2</sub>: a density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 121, n. 38, p. 20834–20849, 2017.
- [80] NAKAGOMI, F. et al. Influence of the mg-content on the cation distribution in cubic mgxfe<sub>3-x</sub>o<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 182, n. 9, p. 2423–2429, 2009.
- [81] BERNARDI, M. I. B. et al. The role of oxygen vacancies and their location in the magnetic properties of ce<sub>1-x</sub>cu<sub>x</sub>o<sub>2-δ</sub> nanorods. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 5, p. 3072–3080, 2015.
- [82] PHOKHA, S.; PINITSOONTORN, S.; MAENSIRI, S. Structure and magnetic properties of monodisperse fe<sup>3+</sup>-doped ceo<sub>2</sub> nanospheres. *Nano-Micro Letters*, Springer, v. 5, p. 223–233, 2013.
- [83] GE, M. et al. On the origin of ferromagnetism in ceo<sub>2</sub> nanocubes. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 93, n. 6, 2008.
- [84] WANG, W.-C. et al. Towards understanding the electronic structure of fe-doped ceo<sub>2</sub> nanoparticles with x-ray spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 35, p. 14701–14707, 2013.
- [85] ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Solid State Physics (Fortworth, TX. [S.l.]: Harcourt Brace College Publishers) pp626-8*, 1976.
- [86] HONG, S. J.; VIRKAR, A. V. Lattice parameters and densities of rare-earth oxide doped ceria electrolytes. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 78, n. 2, p. 433–439, 1995.
- [87] SHARMA, P. K.; PANDEY, O. Enhanced photocatalytic activity with metal ion doping and co-doping in ceo<sub>2</sub> nanoparticles. *Solid State Sciences*, Elsevier, v. 126, p. 106846, 2022.
- [88] MURUGESAN, C.; CHANDRASEKARAN, G. Impact of gd<sup>3+</sup> substitution on the structural, magnetic and electrical properties of cobalt ferrite nanoparticles. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 90, p. 73714–73725, 2015.
- [89] HÜTTIG, G. F. Notiz zur geometrie der koordinationszahl. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH Weinheim, v. 114, n. 1, p. 24–26, 1920.
- [90] VAUCHY, R.; HIROOKA, S.; MURAKAMI, T. Ionic radii in fluorites. *Materialia*, Elsevier, v. 32, p. 101934, 2023.
- [91] GLUSHKOVA, V.; HANIC, F.; SAZONOVA, L. Lattice parameters of cubic solid solutions in the systems ur<sub>2</sub>o<sub>3</sub>-(1-u)mo<sub>2</sub>. *Ceramurgia International*, v. 4, n. 4, p. 176–178, 1978.

- [92] KATO, M.; KONASHI, K. Lattice parameters of (u, pu, am, np) o2- x. *Journal of Nuclear Materials*, Elsevier, v. 385, n. 1, p. 117–121, 2009.