

Universidade de Brasília

Instituto de Física

ESTUDO DA ORIGEM DO MAGNETISMO NÃO
CONVENCIONAL EM NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE ESTANHO DOPADAS COM METAIS

Fermín Fidel Herrera Aragón

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos à obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Antonio Huamaní Coaquira

Brasília

2013

Herrera Aragón, Fermín Fidel.
H565e Estudo da origem do magnetismo não convencional em
nanopartículas de óxido de estanho dopadas com metais
/ Fermín Fidel Herrera Aragón. -- 2013.
xi, 167 f. : il. ; 30 cm.

Tese (doutorado) - Universidade de Brasília, Instituto
de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013.

Inclui bibliografia.
Orientação: José Antônio Humaní Coaquira.

1. Estanho - Propriedades magnéticas. 2. Nanopartículas
- Propriedades magnéticas. I. Humaní Coaquira, José
Antonio. II. Título.

CDU 538.22

“Estudo da origem do magnetismo não convencional em nanopartículas de óxido de estanho dopadas com metais”

Por

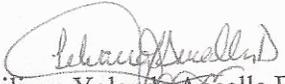
Fermín Fidel Herrera Aragón

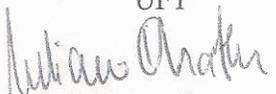
Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Aprovada por:


Prof. José A. H. Coaquira
IF/UnB


Prof. Nilo Mauricio Sotomayor Choque
UFT


Profa. Liliana Yolanda Ancalla Davila
UFT


Prof. Juliano A. Chaker
FCE/UnB


Prof. José Francisco da Rocha Neto
IF/UnB

Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

Dedico este trabalho
A Meu Deus e Pai por todas as
coisas na minha vida, e a toda
minha família.

Agradecimentos

Meus agradecimentos ao Prof. Dr. José Antonio Huamaní Coaquira pela acolhida como estudante de mestrado, doutorado, orientação, amizade, paciência, longas discussões e correções do presente trabalho.

Agradeço ao Dr. Sebastião William da Silva, Dra. Maria del Pilar Hidalgo Dr. Renato Cohen, Dra. Edi Mendes Guimarães, Dr. José Alves Dias e Dr. Leandro Figueiredo, pelas medidas realizadas no presente trabalho.

Agradeço a meus colegas Fabio Nakagomi, Leonardo Villegas, José André Filho Lizbeth Leon Felix, Marco Antonio Rodriguez Martinez, Juan Carlos Romero Aquino, Horácio Coelho Junior, Jesús Ernesto Ramos Ibarra e Marly Montero Muñoz.

Aos demais professores e funcionários do instituto de Física que de alguma forma contribuíram para a realização do presente trabalho.

À CAPES pela concessão de bolsa de estudos.

Resumo

Neste trabalho foi estudada a origem do magnetismo em óxidos nanoparticulados dopados com metais. Com este fim foram sintetizadas e estudadas as propriedades estruturais, vibracionais, magnéticas e interações hiperfinas de nanopartículas de óxido de estanho puro e dopado com três tipos de metais (i) com metais de transição *Fe* e *Cr* (ii) terras raras o *Er* (iii) metais não magnéticos o *Al*. Através do refinamento dos difratogramas de raios-X usando o método do Rietveld determinou-se a presença de uma única fase nas amostras sem dopagem. Esta fase persistiu nas amostras dopadas com metal. Medidas de espectroscopia Raman mostraram que o limite de solubilidade, no caso das amostras dopadas com *Fe*, é até 20%. Nos três tipos de dopante determinou-se um decrescimento no tamanho da nanopartícula com o aumento da concentração de dopante. Medidas magnéticas das nanopartículas de *SnO₂* puras e dopadas com *Al*, mostraram a ocorrência de um ferromagnetismo não convencional, atribuído a elétrons desemparelhados e armadilhados em vacâncias de oxigênio. Já as medidas magnéticas das nanopartículas de *SnO₂* dopadas com elementos magnéticos: metais de transição e terras raras, mostraram que independentemente do tipo de dopante o ferromagnetismo observado para baixas concentrações pode ser bem interpretado pelo modelo de pólarons magnéticos ligados; porém, observou-se que a intensidade da contribuição ferromagnética depende do tipo de dopante. Para altas concentrações e perto do limite de percolação de *SnO₂* ($x_p = 25\%$) observou-se a coexistência de ferromagnetismo, antiferromagnetismo e paramagnetismo, nas amostras dopadas com *Fe*. Curvas de ZFC e FC destas amostras mostraram evidências de relaxação térmica associada com superparamagnetismo ou vidro de spin. Por outro lado, medidas de espectroscopia Mössbauer usando como sonda o *Sn* mostraram que o ingresso do dopante modifica a densidade eletrônica tipo *s* devido à substituição de íons *Sn⁴⁺* com íons de menor estado de valência. Os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer ajudaram a confirmar os resultados das propriedades estruturais determinadas por DRX e espectroscopia Raman nas séries *Sn_{1-x}Al_xO₂*, *Sn_{1-x}Fe_xO₂* e *Sn_{1-x}Er_xO₂*.

Abstract

In this work, the origin of the magnetism of nanoparticulated oxide systems has been studied. In order to get this goal, the structural, vibrational, magnetic properties and hyperfine interactions of tin dioxide nanoparticles pure and doped with three metal types : i) transition metals such as Fe and Cr, ii) rare earths such as *Er* and iii) nonmagnetic elements such as *Al*. X-ray diffraction patterns of undoped SnO_2 nanoparticles were refined by the Rietveld refinement method and the formation of the rutile type phase has been determined. This type of phase has been also formed in metal doped SnO_2 nanoparticles. Raman spectroscopy measurements showed that the solubility limit of *Fe*-doped samples is around 20%. For the three types of dopants, the particles size showed a decrease with the increase of dopant concentration. The magnetic measurements of the undoped and *Al*-doped SnO_2 nanoparticles showed a nonconventional ferromagnetism, which was attributed to the unpaired electrons trapped in oxygen vacancies. On the other hand, the magnetic measurements of SnO_2 nanoparticles doped with magnetic elements such as transition metals and rare earths showed that independent of the dopant type, the ferromagnetism determined for low-doping samples can be well interpreted within the bound magnetic polarons model. However, in the high concentration region, near to the percolation limit of SnO_2 ($x_p=0.25$), it was determined the coexistence of ferromagnetic, antiferromagnetic and paramagnetic phases. ZFC and FC curves showed evidences of thermal relaxation of magnetic moments, likely related to superparamagnetic or spin glass behavior. On the other hand, Mössbauer spectroscopy measurements using *Sn* as the probe showed that the entrance of dopant atoms into the SnO_2 matrix modifies the s-type electronic density which visits the nucleus of *Sn* atoms. Moreover, the Mössbauer spectroscopy results confirm the structural modifications determined from other techniques for the $Sn_{1-x}Al_xO_2$, $Sn_{1-x}Fe_xO_2$ and $Sn_{1-x}Er_xO_2$ nanoparticulated systems.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Considerações iniciais	1
1.2	Objetivo Geral	2
1.3	Objetivos Específicos	3
2	Fundamentos Teóricos	4
2.1	Pesquisa de semicondutores magnéticos diluídos	4
2.1.1	Modelo de interação de troca dupla	5
2.1.2	Modelo de campo médio de Zener	8
2.1.3	Modelo de interação magnética via pólarons	10
2.2	Estrutura cristalina de SnO_2	12
2.3	Modos vibracionais da estrutura de SnO_2	14
2.4	Interações hiperfinas	15
3	Materiais e métodos experimentais	20
3.1	Preparação das Nanopartículas	20
3.2	Caracterização estrutural	23

3.2.1	Difração de raios-X (DRX)	23
3.3	Caracterização morfológica e determinação da composição química	24
3.3.1	Microscopia eletrônica de transmissão	24
3.3.2	Espectroscopia de raios-X de energia dispersa	24
3.4	Caracterização vibracional por espectroscopia Raman	25
3.5	Medidas magnéticas	26
3.6	Espectroscopia Mössbauer	28
4	Resultados experimentais e discussões	30
4.1	Estudo das propriedades físicas de nanopartículas semicondutoras de SnO_2 .	30
4.1.1	Estudo da cinética do crescimento dos grãos em SnO_2	31
4.1.2	Magnetismo em nanopartículas de SnO_2	52
4.1.3	Estudo das propriedades vibracionais por espectroscopia Raman em nanopartículas de SnO_2	60
4.1.4	Efeito do tamanho nas propriedades hiperfinas de SnO_2	66
4.2	Efeitos da dopagem nas propriedades estruturais em nanopartículas de SnO_2	70
4.3	Estudo das propriedades físicas de nanopartículas de SnO_2 dopadas com metais não magnéticos	73
4.3.1	Caracterização Estrutural de $Sn_{1-x}Al_xO_2$	73
4.3.2	Estudo das propriedades magnéticas em sistemas de SnO_2 dopados com Al	78
4.3.3	Efeitos do dopante nas propriedades hiperfinas	79
4.4	Estudo das propriedades físicas de nanopartículas de SnO_2 dopadas com metais de transição	82

4.4.1	Nanopartículas de SnO_2 dopadas com Fe	82
4.4.2	Nanopartículas de SnO_2 dopadas com Cr	105
4.5	Estudo das propriedades físicas de nanopartículas de SnO_2 dopadas com Ter- ras raras	115
4.5.1	Caracterização estrutural	115
4.5.2	Caracterização por espectroscopia Raman	121
4.5.3	Magnetismo em nanopartículas de SnO_2 dopadas com Terras raras	129
4.5.4	Propriedades hiperfinas de nanopartículas de SnO_2 dopadas com Er	133
5	Conclusões	138
A	Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica	150
B	Cálculo da contribuição da rede do GCE	153
C	Lista de Publicações	155

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações iniciais

O dióxido de estanho (SnO_2), também conhecida como cassiterita, na sua forma natural é diamagnética, tem um grau de dureza relativamente alto e um brilho bastante forte e, por isso, muito apreciada por colecionadores e joalheiros. A cassiterita é o principal mineral de estanho explorado no mundo [1]. No Brasil a exploração do minério se iniciou nos anos de 50 e, hoje em dia, as reservas brasileiras de cassiterita estão localizadas nos estados do Amazonas e Rondônia, em um $\sim 92\%$. Também, esses estados agregam a quase totalidade da produção do país [1]. Por outro lado, a produção de cassiterita artificial vem sendo realizada para diversas aplicações, sendo que, grandes esforços estão centrados em melhorar as suas propriedades. Grande parte nas variações das propriedades físicas surge quando as dimensões do material atinge valores nanométricos. Diversos estudos vem sendo feitos nestes nanomateriais, tendo sido determinadas diferenças importantes nas propriedades físicas com relação às propriedades do mesmo material volumoso (bulk); por exemplo, a capacidade sensorial é altamente incrementada com a redução do tamanho [2].

O dióxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor intrínseco tipo-n, amplamente estudado devido a que pode se combinar excelentemente as suas propriedades ópticas e elétricas junto com a sua relativa estabilidade mecânica e química [3] [4] [5] [6]. Materiais semicondutores com "gap" de energia (banda proibida) largo, tais como SnO_2 , TiO_2 , ZnO dopados com metal de transição (Mn, Fe, Co, Cr, Ni, etc.), são de crescente interesse tanto do ponto

de vista tecnológico quanto de pesquisa fundamental [7]. Tal dopagem é realizada com o objetivo de produzir os chamados semicondutores magnéticos diluídos com temperatura ferromagnética (T_C) acima da temperatura ambiente. Estes novos materiais são de grande interesse para aplicações na área da eletrônica que combina as características elétricas com a ordem dos momentos magnéticos do metal de transição ou terra rara (spintrônica). Reportes indicam que a dopagem de SnO_2 com concentrações de metais de transição (MT) inferiores a 10% é suficiente para obter-se ordem ferromagnética à temperatura ambiente [8] [9]. No entanto, em outros trabalhos tanto experimentais como teóricos não se reporta a ocorrência de ferromagnetismo; por exemplo cálculos de primeiros princípios indicam que quando o semicondutor é dopado com Mn, o sistema se comporta como um paramagneto [7]. Apesar da intensa pesquisa sobre os semicondutores magnéticos diluídos existem ainda muitas controvérsias, principalmente sobre a origem intrínseca do magnetismo observado nestes materiais. Por outro lado, quando se reduz as dimensões do material para produzir sistemas nanoscópicos (nanopartículas) espera-se que estas propriedades mudem em comparação às do material "bulk". O sistema SnO_2 em dimensões nanométricas apresenta propriedades catalíticas e sensoriais muito interessantes. Neste caso, a dopagem com Ni, por exemplo, muda drasticamente a resposta sensorial do sistema por conta da redução do tamanho da partícula induzida pela presença do metal de transição [10]. Sabe-se que quando se produz nanopartículas de SnO_2 dopadas com metal de transição, a distribuição dos íons metálicos não é uniforme, mas acontece de forma tal que uma concentração maior de íons metálicos se localiza na superfície das partículas [10] [11]. Esta peculiar distribuição de íons magnéticos pode estar relacionada com o método de preparação e deve ter efeitos profundos nas propriedades magnéticas do sistema de SnO_2 :MT.

1.2 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho é estudar a origem do magnetismo em óxidos nanoparticulados, isto devido a que trabalhos publicados recentemente, tanto experimentais como teóricos [12] [7] [13] [14] [15], mostram evidências de que a origem do magnetismo neste tipo de sistemas não depende diretamente do tipo de metal (magnético ou não). Para este fim, estudaremos as propriedades estruturais, vibracionais, magnéticas e interações hiperfinas de nanopartículas de óxido de estanho puro e dopado com três tipos de elementos: (i) com metais de transição Fe e Cr (ii) o terra rara Er (iii) e metais não magnéticos como o Al.

1.3 Objetivos Específicos

Sintetizar nanopartículas de SnO_2 , puras e dopadas com metais: É bom salientar que a síntese de amostras assim como a reprodutibilidade das mesmas, é de grande importância no presente trabalho, para o qual se usou o método dos precursores poliméricos (método de Pechini) para síntese.

Caracterizar estruturalmente as nanopartículas de SnO_2 puras e dopadas: Devido à relação da estrutura cristalina com as propriedades magnéticas é necessário primeiramente o bom entendimento das propriedades estruturais. Para isto, faremos uso das técnicas de difração de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de transmissão (MET), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia Raman.

Estudar a evolução da ordem magnética com o tamanho em partículas de SnO_2 não dopadas: Com o objetivo de estudar a evolução da ordem magnética observada em nanopartículas de SnO_2 não dopadas e a sua relação com a ocorrência de vacâncias de oxigênio, pretende-se sintetizar nanopartículas de SnO_2 controlando o tamanho médio através de tratamentos térmicos específicos. Neste caso, espera-se obter partículas na faixa de 11 a ~ 100 nm de diâmetro médio.

Estudar a localização do dopante na matriz de SnO_2 : Medidas magnéticas preliminares das nanopartículas de SnO_2 dopadas com metais de transição indicam a ocorrência de mistura de fases magnéticas: paramagnetismo, antiferromagnetismo e/ou ferromagnetismo. Sabe-se que estas fases magnéticas estão correlacionadas à geração de vacâncias de oxigênio e/ou à localização dos íons magnéticos, os quais podem estar (i) como solução sólida (ii) segregados na superfície ou (iii) intersticialmente; conseqüentemente, é importante o estudo da sua localização.

Estudar a variação das interações hiperfinas em nanopartículas de SnO_2 em função do tamanho e da quantidade de dopante: Sabemos que as vacâncias produzidas devido às dimensões pequenas originam distorções na rede, especificamente na superfície da nanopartícula. Estas distorções estão correlacionadas com o desdobramento quadrupolar, o qual pode ser mensurado por espectroscopia Mössbauer. Por outro lado, efeitos de dopagem além de ocasionar distorções na rede originam uma diferença de carga com relação ao material não dopado devido à diferença de carga do íon dopante com o Sn^{+4} . Isto pode originar mudanças na densidade de carga, conseqüentemente no deslocamento isomérico observado por espectroscopia Mössbauer

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1 Pesquisa de semicondutores magnéticos diluídos

O campo dos chamados semicondutores magneticamente diluídos (DMS, dilute magnetic semiconductor) originou-se na década de 1970 e foi desenvolvido na década de 1980 com trabalhos sobre semicondutores tipo II-VI, quando se percebeu que uma pequena porcentagem de impurezas magnéticas, que não deterioravam as propriedades ópticas ou as de transporte eletrônico da matriz hospedeira, e que simultaneamente, introduziam grandes efeitos magnéticos [16]. O sistema (Ga,Mn)As tornou-se o centro do palco em 1996, quando o grupo de H. Ohno demonstrou ordem ferromagnética neste composto com um T_C de 110K [17], que com melhorias no controle da qualidade do material, foi posteriormente aumentado para 190K [18]. Seguidamente, Dietl propôs o modelo de campo médio de Zener para explicar ferromagnetismo, segundo o qual a ordem ferromagnética entre os spins dos átomos isolados do metal de transição (Mn) é mediada por buracos. Mesmo após anos de intensa investigação, o consenso sobre a origem do ferromagnetismo em (Ga,Mn)As não foi atingido [19]. O modelo de Zener explica a maioria das características de destaque, mas alguns dos aspectos fundamentais ainda são controversos. Em todos estes materiais o ferromagnetismo foi mediado por cargas interagentes, o qual ocasiona que o magnetismo pudesse ser controlado, através da manipulação destas cargas. Isso tem motivado a busca contínua por materiais ainda com maior T_C , o que levou a encontrar nos óxidos, potenciais candidatos. Neste contexto, o inovador foi a descoberta de ferromagnetismo a temperatura ambiente em óxidos não dopados como CeO_2 , Al_2O_3 , ZnO , InO_3 , atribuindo que o ferromagnetismo nestes sis-

temas é originado pelas pequenas dimensões nestes materiais [12]. Por outro lado, óxidos dopados com metais de transição e terras raras são na atualidade de grande interesse, para desenvolver dispositivos spintrônicos, tema de pesquisa da presente tese.

No presente capítulo apresentaremos uma breve revisão dos modelos que podem-ser utilizados para explicar o magnetismo nestes materiais, seguido por uma discussão sobre a validade e limitação destes modelos.

2.1.1 Modelo de interação de troca dupla

Este modelo foi proposto por Clarence Zener [20] para explicar a empírica correlação encontrada por Jonker e Santen [21] entre a condutividade elétrica do material e o ferromagnetismo em $LaMnO_3$ puro e dopado com pequenas quantidades de Ca , Sr ou Ba (até 10%), os quais substituem o La . $LaMnO_3$ tem ausência de condutividade a baixas temperaturas e é explicado pela exigência de que cada íon de Mn tenha valência +3. Por outro lado, a condutividade a elevadas temperaturas ocorre devido à ionização de alguns íons de Mn^{3+} . Quando alguns íons de La^{3+} são substituídos por íons de Ca^{2+} , é necessário que um correspondente número de íons de $Mn^{3+}(d^4)$ sejam substituídos por íons de $Mn^{4+}(d^3)$. Como foi sugerido por Jonker e Santen, é esta migração de íons Mn^{4+} , realizada pela captura de um elétron por Mn^{4+} de um vizinho Mn^{3+} , que da origem à condutividade elétrica. O mecanismo preciso pelo qual essa transferência de um elétron ocorre não é trivial. No entanto, desde que os íons de Mn^{3+} estejam o suficientemente distantes para ter sobreposição, este problema pode ser explicado, tal como se verá a seguir.

Primeiramente observaremos o problema simples de transferência de um elétron de um átomo de Na para um adjacente íon de Na^+ , através Cl^- .

Para este fim, as funções de onda ψ_1 e ψ_2 representam a configuração do sistema antes e depois da transferência eletrônica:

$$\psi_1 : NaCl^- Na^+ \quad (2.1)$$

$$\psi_2 : Na^+ Cl^- Na \quad (2.2)$$

Onde ψ_1 e ψ_2 são funções degeneradas e podem ser obtidas como uma combinação linear de:

$$\psi_+ = \psi_1 + \psi_2 \quad (2.3)$$

$$\psi_- = \psi_1 - \psi_2 \quad (2.4)$$

A diferença de energia dessas duas combinações lineares é 2ϵ . Se, inicialmente, localizamos o elétron de valência num dos átomos de Na , este oscilará entre os núcleos de Na com uma frequência.

$$\nu = 2\epsilon/h \quad (2.5)$$

onde h é a constante de Planck. A energia de troca ϵ é dada explicitamente pela integral

$$\int \psi_1^*(H - \epsilon_0)\psi_2 d\tau \quad (2.6)$$

Onde H é o hamiltoniano total do sistema, ϵ_0 é a energia associada com o estado inicial do sistema ψ_1 e ψ_2 , e a integral estende-se sobre todas as coordenadas e spins de todos os elétrons. O termo dominante no integrando envolve o seguinte produto de funções de onda

$$(A | 1) * (B | 1)(B | 2) * (C | 2) \quad (2.7)$$

Aqui $(A |)$, $(C |)$, são as funções de onda do electron de valência sobre o núcleo de Na , esquerda e direita respectivamente, enquanto que $(B |)$ é a função de onda do íon Cl^- que tem um momentum angular nulo. A equação (2.7) representa a transferência do elétron desde um íon de Na^+ para o adjacente íon Na^+ . Esta transferência se chama processo de troca dupla.

Retornando ao problema original de dois íons de Mn separados por um íon de O^{2-} , definindo as funções de onda como:

$$\psi_1 = Mn^{3+}O^{2-}Mn^{4+} \quad (2.8)$$

$$\psi_2 = Mn^{4+}O^{2-}Mn^{3+} \quad (2.9)$$

Em conformidade com a regra de Hund, vamos supor que cada íon de Mn está em sua configuração de maior multiplicidade. O estado de menor energia de nosso sistema corresponde, assim, a um alinhamento em paralelo dos spins dos dois íons de metal de transição. Este acoplamento indireto, através do íon de oxigênio, por meio de uma permuta dupla não deve ser confundido com o acoplamento indireto introduzido pela chamada "supertroca". No nosso caso, o sistema é inerentemente degenerado, devido à presença de íons de Mn com estados de valência distintos. A troca dupla, assim, leva a um alinhamento ferromagnético de spins. No caso da interação de supertroca apenas os estados excitados são degenerados levando a um alinhamento antiferromagnético.

Dessa forma, encontramos uma relação entre a condutividade elétrica e o magnetismo. Nomeadamente, vimos que o alinhamento dos spins adjacentes com camada-d incompleta serão acompanhadas de um aumento da taxa de migração dos íons de Mn^{4+} e, conseqüentemente, um aumento da condutividade elétrica. Resta agora estabelecer uma relação quantitativa entre a condutividade elétrica e o ferromagnetismo. Como a equação 2.5 é a taxa com que um elétron salta desde um íon Mn^{3+} , através do íon intermediário O^{2-} para um íon adjacente Mn^{4+} , o coeficiente de difusão para o íon Mn^{4+} é dado por:

$$D = a^2\epsilon/h \quad (2.10)$$

Onde a é o parâmetro de rede. Usando a relação de Einstein, temos que

$$\sigma = ne^2D/kT \quad (2.11)$$

onde σ é a condutividade elétrica, D o coeficiente de difusão, kT a energia térmica, n o número de íons Mn por unidade de volume. Da equação 2.10, 2.11 e considerando uma célula cúbica ($n = x/a^3$) pode-se obter:

$$\sigma = xe^2\epsilon/ahkT \quad (2.12)$$

Aqui x é a fração de íons de Mn com carga $4+$. Por outro lado, a temperatura de Curie é aproximadamente [20]:

$$kT_C = \epsilon \quad (2.13)$$

Usando as equações 2.12 e 2.13, temos:

$$\sigma = (xe^2\epsilon/ah)(T_C/T) \quad (2.14)$$

Esta última equação concorda perfeitamente com os dados de Jonker e Van Santen, relacionando a condutividade elétrica com o magnetismo. É claramente evidente que este modelo pode explicar uma variação de T_C com a condutividade para átomos com estados de valências diferentes. Porém este modelo não explica variações quando o íon é monovalente.

2.1.2 Modelo de campo médio de Zener

Baseados na descoberta do ferromagnetismo em $(In, Mn)As$ [22] e $(Ga, Mn)As$ [17], Dietl et al. [23] propuseram um modelo que considera que o ferromagnetismo encontra-se correlacionada com os defeitos originados devido à presença de spins localizados no DMS. Os íons magnéticos de Mn ocupam os sítios dos cátions (Ga) na rede zinc-blende $Ga_{1-x}Mn_xAs$, estes fornecem spins localizados e ao mesmo tempo atuam como aceptores de elétrons. Zener propôs o modelo onde o ferromagnetismo poderia ter origem na interação de troca, entre as cargas livres e os spins localizados. No entanto, este modelo foi depois abandonado, já que nem as características itinerantes dos elétrons nem as oscilações quânticas (Friedel) dos elétrons polarizados em torno ao spin localizado foram considerados; sendo que agora essas duas características são essenciais para a teoria do magnetismo em metais. Salientamos que no caso de semicondutores, a média das oscilações Friedel é zero, porque as distâncias médias entre as cargas é maior que a distancia entre os spins. Em tal caso, o modelo de Zener torna-se equivalente à abordagem desenvolvido por Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida (RKKY), na qual a presença das oscilações é tomado em consideração explicitamente.

Iniciaremos determinando como o funcional de energia livre de Ginzburg-Landau (F_S), de-

pende da magnetização M dos spins localizados, e é dado por:

$$F_S[M] = \int_0^M dM_o H(M_o) \quad (2.15)$$

Onde $H(M_o)$ é a inversa da função magnetização em função do campo ($M_o = N\mu_B gJB(H)$), esta dependência é convenientemente parametrizada pela função de Brillouin ($B(H)$). Nesta teoria, duas condições relacionadas com os parâmetros empíricos são necessários para a presença de interações de supertroca antiferromagnética. Primeiro, é necessário que a concentração de dopante (x) seja maior que a concentração efetiva de spin (x_{eff}), ou seja, $x_{eff}N_o < xN_o$, onde N_o é a concentração de sítios catiónicos, e que a temperatura efetiva (T_{eff}) seja maior que a temperatura, $T_{eff} > T$, tal como é sugerido por Dielt et al. [23]. x_{eff} determina a magnitude da constante de Curie e $T_{AF} = T_{eff} - T$ é a temperatura antiferromagnética que descreve a contribuição das interações antiferromagnéticas na lei de Curie-Weiss. Ao minimizar $F_C - F_S$ ¹ com respeito a M numa temperatura T e uma concentração de buracos p , os autores determinaram T_C dentro da aproximação de campo médio, uma abordagem que é quantitativamente válida para interações de longo alcance. O modelo acima implica que a temperatura de Curie seja determinada por uma competição entre as interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas, $T_C = T_F - T_{AF}$, onde $T_{AF}(x)$ é uma função conhecida [23] para $(Ga, Mn)As$.

A partir da temperatura ferromagnética normalizada (T_F^{nor}), a temperatura de Curie pode ser calculada de acordo com:

$$T_C(x) = A_F(x_{eff}/0.05)(\beta N_o[eV])^2 [N_o(GaAS)/N_o] T_F^{nor} - T_{AF}(x) \quad (2.16)$$

Onde, A_F é o parâmetro de líquido de Fermi (Fermi-liquid), β é a integral de troca p-d e N_o é a concentração dos cátions. Os resultados confirmam uma esperada forte dependência de T_C com a quantidade de dopante (x). Por outro lado, este modelo prevê altos valores de T_C para semicondutores tipo-p (III-V) que contem uma grande quantidade de defeitos e íons magnéticos. Porém, não explica os resultados teóricos e experimentais em óxidos nanoparticulados, onde é observado um alto ferromagnetismo com pequenas quantidades de

¹Onde F_C e F_S são os funcionais de energia livre das cargas e dos spins, respectivamente.

dopante, a qual é aniquilado para altos valores de dopante [24] [25] [26].

2.1.3 Modelo de interação magnética via pólarons

Para explicar a alta temperatura de Curie (T_C) obtida experimentalmente em DMS tipo-n, Coey et al. [27] propuseram um modelo para explicar o magnetismo nestes materiais, baseando-se na ocorrência de pólarons magnéticos ligados². A fórmula geral para óxidos pode ser representado por:

$$(A_{1-x}M_x)(O\Box_{\delta})_n \quad (2.17)$$

Onde A é o cátion não magnético, M é o cátion magnético, \Box representa o defeito doador, δ é a fração de defeito, e $n=1$ ou 2 . Um elétron associado com um defeito pode ser confinado num orbital hidrogenoide de radio $r_H = \varepsilon(m^*/m)a_0$ onde ε é a constante dielétrica de alta frequência, m é massa do elétron, m^* é a massa efetiva do elétron doador e a_0 é o raio de Bohr (53 pm). Valores destes parâmetros para o SnO_2 são listados na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Parâmetros de SnO_2 . n_c densidade de cations, ε constante dielétrica de alta frequência, $\gamma = \varepsilon(m/m^*)$, $r_H = \varepsilon(m/m^*)a_0$ raio de hidrogênio, ν_c , número de cátions dentro de r_H , δ_p limite de percolação dos pólarons, x_p limite de percolação de cátions. Valores reproduzidos da referencia [27].

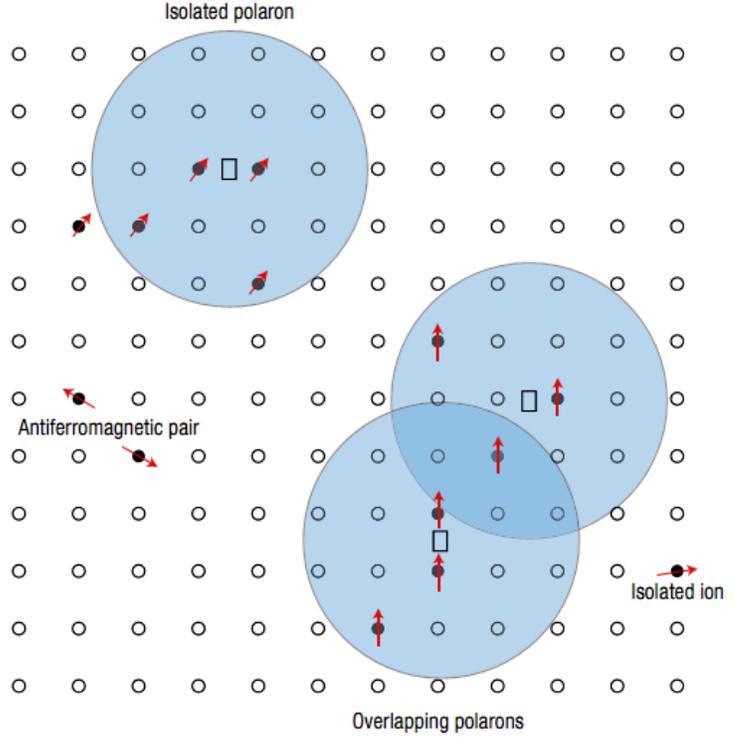
Material	Estrutura	n_c ($10^{28}m^{-3}$)	ε	m^*/m	γ	r_H (nm)	ν_c	δ_p (10^{-3})	x_p
SnO_2	rutile	2.80	3.9	0.24	16	0.86	75	1.0	0.25

Com o aumento da concentração de doadores, δ , os orbitais $\psi(r) = (\pi r_H)^{-1/2} \exp(-r/r_H)$, onde r é a distância desde o núcleo, se sobrepõem para formar uma banda de impureza. Em baixas concentrações, os elétrons permanecem localizados numa banda de impureza estreita. Quando a concentração é aumentada acima de uma concentração critica n_{\Box}^{crit} , os elétrons da banda de impureza ficam deslocalizados e surge uma condução metálica. Esta concentração limite cumpre a seguinte relação $(n_{\Box}^{crit})^{1/3} r_H \approx 0.26$. Pode definir-se uma δ^{crit} dado por $\delta^{crit} = n_{\Box}^{crit}/n_0$, onde n_0 é a densidade de oxigênios para SnO_2 ($n_0 \approx 6 \times 10^{28} m^{-1}$). Consequentemente temos que:

²Elétrons provenientes de dopantes doadores confinados em defeitos (vacâncias) num semiconductor magnético diluído.

$$\gamma^3 \delta^{crit} \approx 2.2 \quad (2.18)$$

Figura 2.1: Representação dos pólarons magnéticos. Um elétron doador na sua órbita hidrogenoide tem seu spin acoplado aos spins de impurezas $3d$. As posições dos cátions são representados por pequenos círculos, átomos de oxigênio não são representados no esquema; os oxigênios não ocupados (vacâncias de oxigênio) são representados por quadrados. Figura reproduzida da referencia [27].



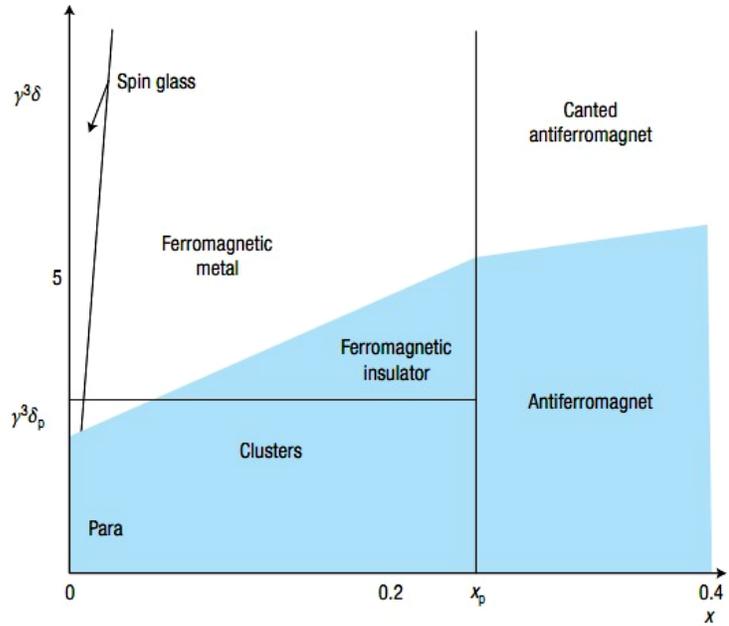
Consideremos agora a interação dos cátions magnéticos (M) com os elétrons armadilhados nos defeitos doadores, os quais formam pólarons magnéticos interagindo entre si através de suas órbitas. As impurezas cationicas apresentam um potencial aleatório extra, os quais estendem a região localizada ao incrementar-se x . Como o raio da órbita é suficientemente grande ($\gamma > 4$), a sobreposição entre o elétron hidrogenóide e os cátions magnéticos dentro da sua órbita leva ao acoplamento ferromagnético entre eles. A ideia básica é ilustrada na figura 2.1. Esta interação pode ser escrita em termos da constante de troca J_{sd} .

$$- J_{sd} \mathbf{S} \cdot \mathbf{s} |\psi(r)| \Omega \quad (2.19)$$

onde \mathbf{S} é o spin dos cátions $3d$ que têm um volume Ω , e \mathbf{s} é o spin do elétron doador. O número de sítios cationicos ν_C dentro de uma esfera de raio r_H encontra-se no intervalo de 10 a 100, dependendo de γ . O número destes sítios ocupados por um cátion magnético é $\nu = x\nu_C$. A medida que a densidade de defeitos n_{\square} aumenta, os orbitais hidrogenóides relacionados com os defeitos aleatoriamente posicionados se sobrepõem. A percolação ocorre quando eles preenchem cerca de 16% dos espaços [28]. Expressando em termos de $\delta = n_{\square}/n_0$, o limite

de percolação para o surgimento de ordem ferromagnética de longo alcance é $\gamma^3\delta^{crit} \approx 4.3$. O limite de percolação de pólarons (δ_p) e o limite de percolação de cations (x_p) são duas grandezas importantes para montar o diagrama de fases apresentada na figura 2.2. Como ν é grande o suficiente o ferromagnetismo ocorre quando $\delta > \delta_p$ mesmo que $x < x_p$, tal como pode observar-se na figura 2.2. Como é de esperar o antiferromagnetismo ou ferrimagnetismo aparece na região acima de x_p onde existem caminhos contínuos em todo o cristal ligando cations magnéticos mais próximos. Quando $x < x_p$, o antiferromagnetismo devido à interação de super troca não pode dar origem a ordenamento de longo alcance; no máximo ela vai agir dentro de pequenos grupos de cátions mais próximos produzindo aglomerados de spins antiferromagneticamente acoplados, como $\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\uparrow, \dots$, os quais reduzem o momento magnético médio por cátion.

Figura 2.2: Diagrama de fases de um semiconductor magnético diluído (DMS). Figura reproduzida da referencia [27].



2.2 Estrutura cristalina de SnO_2

O dióxido de estanho (SnO_2) é um semiconductor que tem uma estrutura cristalina tetragonal, tipo rutilo, com grupo espacial D_{4h}^{14} ($P4_2/mnm$) e que em sua célula unitária tem dois átomos de estanho, posicionados em $(\vec{r}_{Sn_1} = 0\hat{i} + 0\hat{j} + 0\hat{k})$, $(\vec{r}_{Sn_2} = 1/2a\hat{i} + 1/2a\hat{j} + 1/2c\hat{k})$ e quatro átomos de oxigênio posicionados em $(\vec{r}_{O_1} = ua\hat{i} + ua\hat{j} + 0\hat{k})$, $(\vec{r}_{O_2} = -ua\hat{i} - ua\hat{j} - 0\hat{k})$, $(\vec{r}_{O_3} = (1/2 + u)a\hat{i} + (1/2 - u)a\hat{j} + 1/2c\hat{k})$ e $(\vec{r}_{O_4} = -(1/2 + u)a\hat{i} - (1/2 - u)a\hat{j} - 1/2c\hat{k})$ [29], onde u é um parâmetro próprio da estrutura rutilo. A estrutura é ilustrada na figura

2.3, que mostra as posições dos átomos e as distâncias $Sn - O$ dentro da célula unitária.

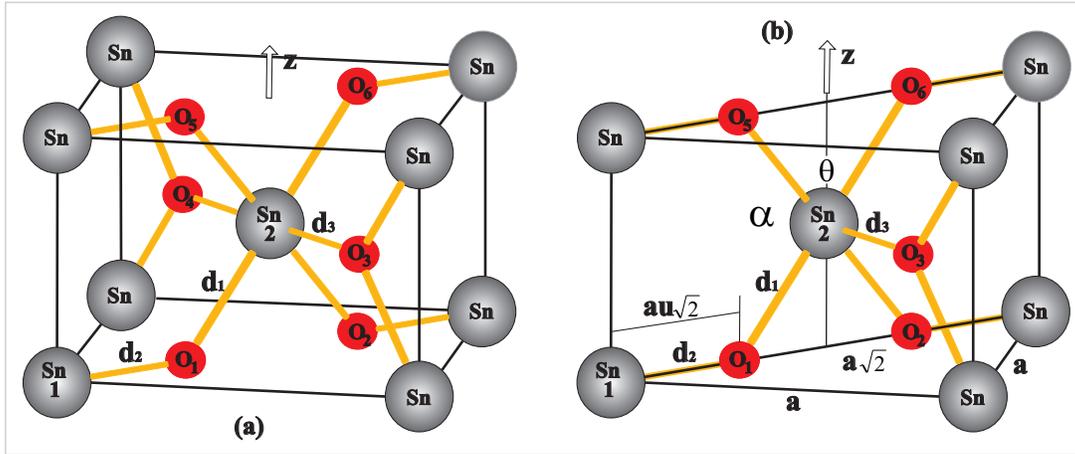


Figura 2.3: Representação da célula unitária do SnO_2 . (a) Vista completa. (b) Vista da metade, onde pode ser apreciado os comprimentos de ligação no plano basal (d_1), o comprimento de ligação do oxigênio apical ($d_2 = d_3$) e os ângulos $O - Sn - O$.

De acordo com a geometria pode obter-se os valores das distâncias interatômicas d_1 e d_2 dados por:

$$d_1 = |\vec{r}_{Sn_2} - \vec{r}_{O_1}| = \sqrt{(1/2a - ua)^2 + (1/2a - ua)^2 + (1/2c)^2} = a\sqrt{2(1/2 - u)^2 + (c/2a)^2} \quad (2.20)$$

$$d_2 = |\vec{r}_{Sn_2} - \vec{r}_{O_3}| = \sqrt{(1/2a - (1/2 + u)a)^2 + (1/2a - (1/2 + u)a)^2 + (1/2c - 1/2c)^2} = ua\sqrt{2} \quad (2.21)$$

O plano basal do octaedro achatado formado pelas os átomos de oxigênio $O_1-O_2-O_6-O_5$ contém quatro distancias de ligação iguais, d_1 . Os outros dois átomos de oxigênio (oxigênios apicais, no octaedro SnO_6) estão ligados ao átomo de estanho central, com uma distância de ligação, d_3 , observe-se que $d_2 = d_3$. Outro parâmetro importante a ser considerado é o ângulo de ligação $O-Sn-O$ (α) que é formado por dois átomos de oxigênio localizados no plano basal do octaedro (O_1 e O_5) e o centro do átomo de estanho (Sn_2), como é mostrado na figura 2.3b. Este ângulo é obtido da seguinte relação:

$$\cos\alpha = \frac{2a^2(1 - 2u)^2 - c^2}{2a^2(1 - 2u)^2 + c^2} \quad (2.22)$$

O ângulo de ligação $\theta = \pi - \alpha$. Finalmente, o ângulo de ligação formado pelo átomo de central Sn , o átomo de oxigênio apical e oxigênio posicionado no plano basal é $\pi/2$.

2.3 Modos vibracionais da estrutura de SnO_2

Durante os últimos anos, a espectroscopia Raman foi uma técnica de referência para o estudo de SnO_2 [30]. Sua principal vantagem em relação a outras técnicas é uma alta sensibilidade para determinar modos de superfície, fornecendo valiosas informações sobre segregação superficial [31].

A representação irreduzível dos modos vibracionais de SnO_2 é dada por:

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + B_{2g} + E_g + A_{2u} + 2B_{1u} + 3E_u \quad (2.23)$$

Dos quais dois são modos ativos por infravermelho (o A_{2u} e o triplamente degenerado E_u), quatro são modos ativos Raman (três modos não degenerados A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} , e um duplamente degenerado E_g), finalmente dois são silenciosos (A_{2g} , e B_{1u}) [30].

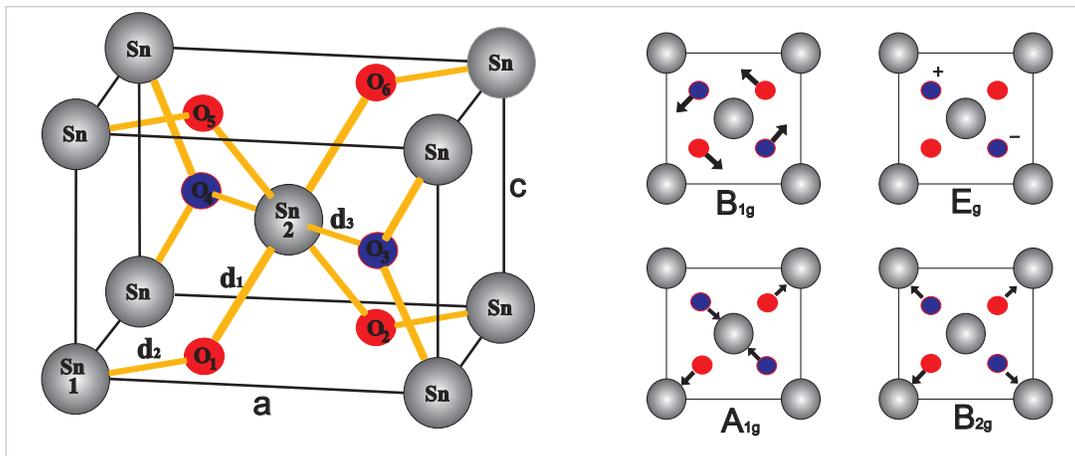


Figura 2.4: Modos ativos Raman de SnO_2 , vistos ao longo do eixo c .

Em condições ambientais de temperatura e pressão, foram obtidos espectros Raman e infravermelho para um cristal de SnO_2 , no qual foram determinados 11 dos 15 modos referenciados pelos autores [32]. Por outro lado, efeitos de pressão e temperatura podem variar as posições dos modos, variações que são relacionadas com os parâmetros Grüneisen [33]. Os

Principais modos ativos Raman, são apresentados na figura 2.4. Dos quais, o modo principal é o modo A_{1g} que representa a vibração entre os íons Sn-O.

2.4 Interações hiperfinas

O estudo das propriedades hiperfinas no sistema SnO_2 dopado com metais é de grande importância para complementar o estudo estrutural e magnético das mesmas, pois através deste pode obter-se informações de pequenas variações ou defeitos na rede. A distribuição de cargas na estrutura não cúbica do SnO_2 dá origem a um Gradiente de Campo Elétrico (GCE) diferente de zero. Na prática, a medida do GCE pode ser efetuada usando-se diversas técnicas, tais como Ressonância Nuclear Quadrupolar; Correlação Angular Perturbada e Efeito Mössbauer.

Para uma melhor compreensão do significado do GCE, podemos nos localizarmos no cenário de um núcleo rodeado por elétrons. A energia total da interação eletrostática entre um núcleo com carga Ze e as cargas em torno deste núcleo pode ser expressa em termos clássicos como (a constante de Coulomb $k = 1/4\pi\epsilon_0$, não é tomada em conta nesta descrição):

$$E_{elet} = \int \rho(\vec{r}) \cdot V(\vec{r}) d^3r \quad (2.24)$$

com

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = Ze \quad (2.25)$$

a carga nuclear. Expandindo-se o potencial elétrico em séries de Taylor ao redor de $r=0$

$$V(r) = V_0 + \sum_{n=1}^3 (\partial V / \partial x_n)_0 x_n + \frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^3 (\partial^2 V / \partial x_n \partial x_m) x_n x_m + \dots \quad (2.26)$$

encontra-se:

$$E_{elet} = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (2.27)$$

O primeiro termo, dado por $E^{(0)} = V_0 \int \rho(\vec{r}) \cdot d^3r$, representa apenas a energia eletrostática

total do núcleo (considerado como uma carga pontual) e não tem influência relevante para a presente análise.

O segundo termo:

$$E^{(1)} = \sum_{n=1}^3 (\partial V / \partial x_n)_0 \int \rho(\vec{r}) x_n d^3r \quad (2.28)$$

representa a interação dipolar elétrica entre um campo elétrico $\vec{E} = \nabla\varphi$ em $r = 0$ e o momento de dipolo elétrico da distribuição de cargas. O valor quadrático médio do momento de dipolo elétrico nuclear é zero, pois os estados nucleares tem paridade definida, implicando, então, $E^{(1)} = 0$.

Finalmente, o terceiro termo da equação 2.27

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^3 (\partial^2 V / \partial x_n \partial x_m)_0 \int \rho(\vec{r}) x_n x_m d^3r \quad (2.29)$$

é dado em função da matriz simétrica 3x3 $((\partial^2 V / \partial x_n \partial x_m) = V_{nm})$, onde V_{nm} representa o tensor de gradiente de campo elétrico.

A integral sobre a distribuição da carga nuclear na equação 2.29 pode ser dividida em uma parte isotrópica e uma anisotrópica ao adicionar e subtrair $r^2 = \sum x_n^2$, que origina

$$\int \rho(\vec{r}) x_n x_m d^3r = \frac{1}{3} \int \rho(\vec{r}) r^2 d^3r + \frac{1}{3} \int \rho(\vec{r}) (3x_n x_m - \delta_{nm} r^2) d^3r \quad (2.30)$$

O primeiro termo nesta equação depende unicamente da distribuição radial de carga nuclear e é chamado termo de momento nuclear do monopolo, que depende apenas do raio nuclear quadrático médio. Este termo dá origem apenas a um deslocamento, mas não desdobra os níveis de energia nucleares. Este termo é responsável pelo deslocamento isomérico. O segundo termo da equação 2.30 da origem à interação quadrupolar elétrica.

Deslocamento Isomérico (IS)

A parte isotrópica da distribuição da carga nuclear (equação 2.30), descrita como momento nuclear do monopolo $(\int \rho(\vec{r}) r^2 d^3r)$, não pode ser avaliada exatamente porque a distribuição

da carga nuclear exata não é conhecido. Em vez disso, por simplicidade, o núcleo pode ser aproximada por uma esfera uniformemente carregada Ze . Tendo que $\rho(r)$ é uma constante e é igual a $3Ze/4\pi r^3$, temos que

$$\frac{3Ze}{4\pi r^3} \int r^2 d^3r = \frac{3Ze}{4\pi r^3} \int r^2 (4\pi r^2 dr) = \frac{3Ze}{r^3} \int_0^r r^4 dr = \frac{3Ze r^2}{5} \quad (2.31)$$

Quando introduzimos este termos na equação 2.27 temos que multiplicar pelo tensor de gradiente de campo elétrico (V_{nm}). Felizmente, o procedimento pode ser restrito aos elementos da diagonal V_{nn} , porque o tensor é simétrico e, conseqüentemente, num sistema de eixos principais no qual os elementos fora da diagonal principal são nulos, $V_{n \neq m} = 0$. Seguidamente, os elementos da diagonal podem ser determinados por meio da equação diferencial de Poisson para um potencial eletrônico em $r=0$ com densidade de carga $\rho_e(0)$, o que produz $V_{nn} = 4\pi\rho_e(0)$. A densidade de carga eletrônica em $r=0$, $\rho_e(0) = -e |\psi(0)|^2$, é essencialmente proveniente da capacidade que os elétrons "s" tem de penetrar o núcleo com uma probabilidade $|\psi(0)|^2$. Como foi mencionado acima o momento nuclear do monopolo da equação 2.30 fica assim.

$$E_I = -\frac{2\pi}{5} Ze^2 r^2 |\psi(0)|^2 \equiv \delta E \quad (2.32)$$

O termo provoca um deslocamento uniforme dos estados de energia nucleares. Este termo é conhecido como deslocamento isomérico (IS³)

Interação Quadrupolar Elétrica (QS)

Na equação 2.30, a integral do segundo termo $\int \rho(\vec{r})(3x_n x_m - \delta_{nm} r^2) d^3r$ representa o momento quadrupolar denotado por Q_{nm} . A densidade de carga ρ_n no núcleo pode escrever-se como

$$\rho_n = e \sum_k \delta(\vec{r}' - \vec{r}'_k) \quad (2.33)$$

³As siglas IS provem do nome original em inglês Isomer Shift.

para o qual, o somatório é sobre todos os prótons (carga $+e$). O correspondente operador momento quadrupolar, fica expressado como:

$$Q_{nm} = \int \rho(\vec{r})(3x_n x_m - \delta_{ij} r^2) d^3 r = e \sum_{\text{protons}} \int (3x_n x_m - \delta_{ij} r^2) \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) d^3 r \quad (2.34)$$

$$Q_{nm} = e \sum_{\text{protons}} (3x_{nk} x_{mk} - \delta_{ij} r_k^2) \quad (2.35)$$

Então, a contribuição da energia devido a este termo fica expressada da seguinte forma:

$$E_Q = \frac{1}{6} \sum_{n,m}^3 V_{nm} Q_{nm} \quad (2.36)$$

A interação quadrupolar leva ao desdobramento dos estados degenerados com números quânticos de spin nuclear $I > 1/2$ e se manifesta na espectroscopia Mössbauer como o desdobramento quadrupolar. Segundo a equação 2.11 e a equação 2.29, $E^{(2)} = E_I + E_Q$ [34].

Interação Dipolar magnética

Um núcleo com spin $I > 0$, tem um momento dipolar magnético μ , o qual pode interagir com o campo magnético H . A interação é descrita pelo Hamiltoniano, $\mathcal{H}(m_I) = -\mu \cdot H = -g_N \beta_N I \cdot H$, onde g_N é o fator nuclear de Landé, e $\beta_N = e\hbar/2M$ é o magneton nuclear de Bohr (M é a massa do núcleo). Usando a teoria de perturbações de primeira ordem, determinou-se os autovalores de $\mathcal{H}(m_I)$, dados por:

$$E_I(m_I) = -\mu H m_I / I = -g_N \beta_N H m_I \quad (2.37)$$

Da equação anterior, é obvio que a interação dipolar magnética, desdobra os estados de $|I\rangle$ em $2I+1$ subestados igualmente espaçados, cada um deles sendo caracterizado pelo número quântico de spin magnético nuclear $m_I = I, I-1, \dots, -I$ (efeito nuclear Zeeman). Na figura 2.5 é mostrada o desdobramento dipolar magnético para ^{57}Fe com $I_e = 3/2$ e $I_g = 1/2$. Estes estados tem um momento de dipolo magnético, e por conseguinte, serão desdobrados

pela interação magnética. Transições entre os subníveis do estado fundamental (I_g) e o estado excitado (I_e) devem satisfazer a regra de seleção. Para a radiação dipolar magnética, unicamente transições com $\Delta I = 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$ são permitidas, dando como resultado seis transições (observe-se a figura 2.5).

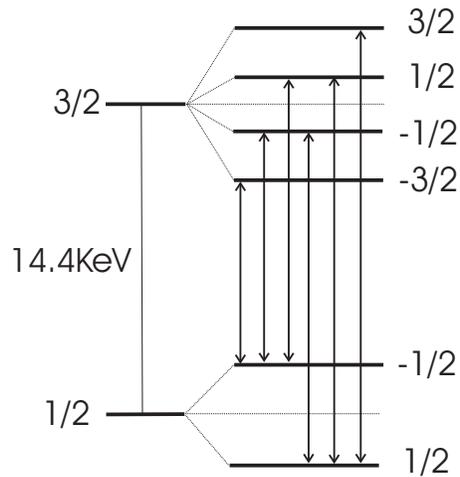


Figura 2.5: Transições dos níveis de energia para o ^{57}Fe , divididos pelo efeito Zeeman nuclear.

Capítulo 3

Materiais e métodos experimentais

3.1 Preparação das Nanopartículas

A preparação de nanopartículas de SnO_2 puras e dopadas com diferentes tipos de elementos, foi realizada usando o método de precursores poliméricos [35], derivado do método de Pechini [36]. A preparação é dividida em etapas. (i) Preparação do citrato de estanho, que é usado como o precursor das nanopartículas, (ii) Preparação da resina, (iii) Processo de dopagem e (iv) Tratamentos térmicos, os quais serão mostrados em detalhe neste capítulo.

Materiais e reagentes

Os materiais utilizados para a preparação de nanopartículas de SnO_2 puras e dopadas foram: kitasato, funil, papel filtro, bomba de vácuo, béquers de diferentes tamanhos, agitador magnético com aquecimento, barra magnética, etc. Os reagentes químicos foram: etileno glicol $HOCH_2CH_2OH$ (Synth); ácido cítrico $HOC(CH_2CO_2H)_2CO_2H$ (Synth); cloreto de estanho $SnCl_2 \cdot H_2O$ (Synth); solução de amônia NH_4OH_2N (Synth P.A.); ácido nítrico HNO_3 (Synth P.A.); dopantes preferencialmente na forma de nitrato e água destilada preferencialmente deionizada.

A preparação do citrato de estanho

Prepara-se uma solução aquosa com ácido cítrico (0.25mol/L) e cloreto de estanho (0.5mol/L) solubilizado com um agitador magnético. Adiciona-se amônia lentamente monitorando o pH. A precipitação do citrato ocorre em $\text{pH} = 3.0$ (se o pH for maior ou menor ocorre dissolução, deve tomar-se cuidado no ajuste), resultando em um pó branco. O precipitado de citrato de estanho é então filtrado e lavado abundantemente (3 L de água para cada 100g de sólido), sendo seco em estufa a 60°C , durante 24h. As reações química envolvidas na obtenção do precursor polimérico são apresentados a seguir (Figura 3.1).

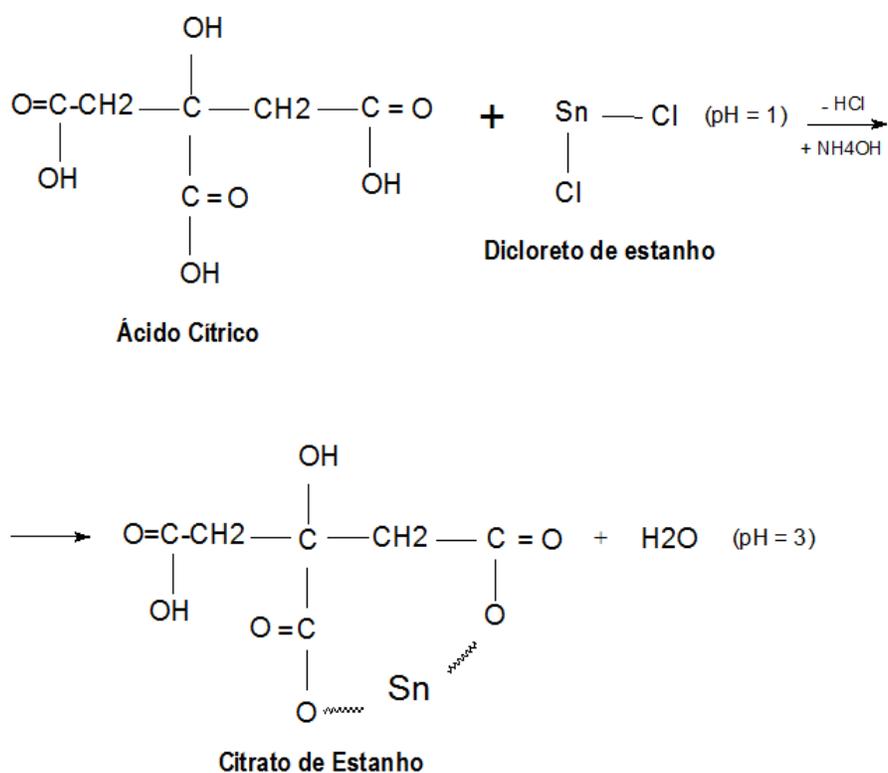
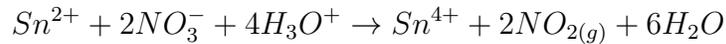


Figura 3.1: Reação química para obtenção do citrato de estanho.

A preparação do precursor polimérico (resina)

O ácido cítrico foi introduzido lentamente no etileno glicol, previamente aquecido à aproximadamente 70°C . A dissolução deve ser completa, mas sem o início da reação de polimerização a qual é evitada mantendo a solução a temperaturas inferiores a 70°C . O citrato de estanho (II) foi então introduzido lentamente (adição de água com uma pisseta, se for necessário para ajudar a dissolução e evitar transbordamento na reação) na solução em quantidade de 20,6% em massa, sendo dissolvido em uma mistura de 47,7% em massa de ácido cítrico e 31,7% em massa de etileno glicol. Como ele é pouco solúvel no etileno glicol, uma solução concentrada

de HNO_3 foi adicionada lentamente para se obter a dissolução completa. Quando necessário, pequenas quantidades de água foram adicionadas devido à reação exotérmica. Neste ponto, vapores de gás NO_2 são observados. Desta forma a emissão deste gás pode estar associada à oxidação do estanho (II) em estanho (IV). A equação correspondente é:



A temperatura foi mantida a aproximadamente $120^\circ C$ durante a dissolução formando um polímero viscoso, quanto maior o tempo mais viscoso fica o polímero, então deve verificar-se quando ocorreu a polimerização (a polimerização ocorre quando existe muita eliminação de gases). Armazenar em embalagem plástica, pois pode ocorrer contaminações de silício se ficar muito tempo em bêquer de vidro. O rendimento pode ser verificado através de um tratamento térmico a $600^\circ C$ a uma taxa de $2^\circ C/min$ por 10h.

Processo de dopagens

Uma vez feito o cálculo molar requerida do dopante e do precursor polimérico. A porcentagem de dopante (na forma de nitrato) é dissolvida em água destilada. Esta solução é adicionada à resina. A mistura é colocada no agitador por ~ 10 min, para a total homogeneização da solução. Finalmente, a solução é levada ao forno para realizar o tratamento térmico da transformação do precursor líquido em pós de SnO_2 com e sem aditivo foi realizado em duas etapas: (i) Tratamento prévio a $400^\circ C$ por 4h para pirólise do polímero; imediatamente o pó foi desaglomerado num almofariz de ágata. (ii) Em seguida o produto foi submetido a calcinação de $500^\circ C$ por 15h, tratamentos descritos na Figura 3.1.

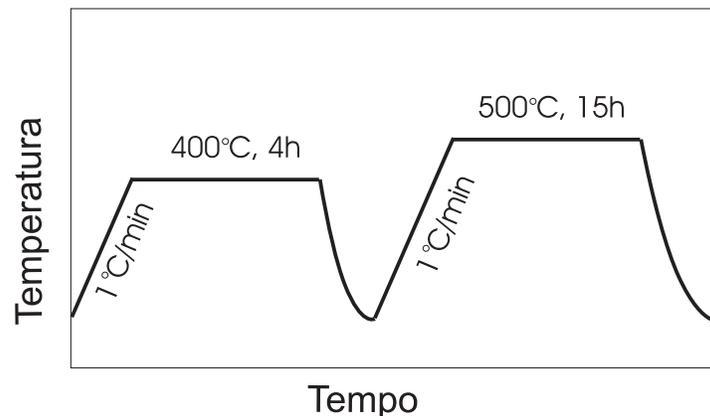


Figura 3.2: Ciclos de tratamento térmico utilizados para a preparação das nanopartículas de SnO_2 em forma do pó.

3.2 Caracterização estrutural

A caracterização estrutural é a primeira etapa a ser realizada no estudo dos materiais, sendo um passo fundamental para garantir a estrutura desejada. Com esse fim, a difração de raios-X (DRX) pelo método de pó é utilizada no presente trabalho.

3.2.1 Difração de raios-X (DRX)

Após a síntese foram realizadas medidas de difração de raios-X. Estas medidas foram feitas no laboratório multiusuário do Instituto de Química-UnB, o qual conta com um difratômetro comercial (Bruker, modelo D8 advanced). Também se usou o difratômetro do laboratório de raios X do instituto de Geociências UnB, Rigaku, modelo Ultima IV.

A técnica de difração de raios-X, consiste em que um feixe monocromático de raios-X atinge a amostra, em forma de pó. Este feixe atinge os planos interatômicos do cristal que difratam os raios-X, satisfazendo a relação entre o comprimento de onda, distância interplanar e ângulo de difração, conhecida como lei de Bragg. Os difratogramas obtidos são um conjunto de valores de intensidades medidas em função da transferência de momento específico (Q), usualmente expressado em função de 2θ . No presente trabalho, a técnica é utilizada para obter informações estruturais importantes¹, para o qual primeiramente os difratogramas são comparados com uma base de dados cristalográficos, para determinar fase ou fases cristalinas. Seguidamente, conhecendo a fase/fases realiza-se um refinamento² dos dados usando o método de Rietveld. Este método usa um algoritmo que otimiza uma curva teórica para minimizar a soma ponderada das diferenças ao quadrado dos valores das intensidades observadas e calculadas ($\sum_{i=1}^n \omega_i (Y_{Ci} - Y_{Oi})^2$), onde a função de peso é $\omega_i = 1/Y_{Oi}$, 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 durante o refinamento, estes parâmetros são chamados de fatores-R.

¹Fase ou fases na amostra, parâmetros de rede, posições atômicas, volume, densidade, tamanho médio dos cristalitos e estresse residual.

²Entenda-se por refinamento a obtenção de uma curva teórica para reproduzir os difratogramas experimentais.

3.3 Caracterização morfológica e determinação da composição química

Adicionalmente, utilizaremos a Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET), utilizada para determinar tamanhos e polidispersão das nanopartículas. Além disso, se usou a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada ao sistema EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), a qual ajuda a confirmar a dopagem desejada e possibilita a determinação da composição química das amostras.

3.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET), consiste basicamente em que um feixe de elétrons, emitido por aquecimento de um filamento de tungstênio, e aceleradas através de uma diferença de potencial na direção da amostra, interagindo com ela enquanto a atravessa. A partir da interação dos elétrons transmitidos com a amostra é possível formar uma imagem usando os elétrons detectados, a qual é logo visualizada num computador. Cabe salientar, que todo o mecanismo é realizado num ambiente de alto vácuo para melhorar a resolução de detecção. A MET fornece informações importantes sobre a morfologia, diâmetro médio e polidispersão de tamanho das nanopartículas. No presente trabalho foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão modelo JEOL 1011, do Instituto de Ciências Biológicas da UnB.

3.3.2 Espectroscopia de raios-X de energia dispersa

Espectroscopia de raios-X de energia dispersa (EDS ou EDX) é uma técnica analítica utilizada para determinar a composição química de um determinado material. É uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raio-X. Baseia-se no princípio fundamental de que cada elemento tem uma única estrutura atômica permitindo um único conjunto de picos no seu espectro de raios-X. A EDS consiste basicamente em que um feixe de raios-X atinge a amostra. Nesta interação excitam-se elétrons das camadas internas, criando-se buracos, os quais são preenchidos por elétrons de camadas externas, emitindo um fóton com energia característica na região de raios-X, o qual pode ser detectado pelo detector. No pre-

sente trabalho, utilizou-se o EDS montado no microscópio eletrônico de varredura (MEV) do Instituto de Ciências Biológicas da UnB.

3.4 Caracterização vibracional por espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que pode proporcionar, em poucos minutos, informação química e estrutural de quase qualquer material, composto orgânico ou inorgânico permitindo assim sua identificação. Trata-se de uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz, a qual ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é elástico e é chamada de espalhamento Rayleigh, no segundo caso existem duas possibilidades: que a energia espalhada seja menor que a energia da luz incidente, ou que a energia da luz espalhada seja maior que a incidente, sendo chamadas de espalhamento Stokes e anti-Stokes, respectivamente. O sinal utilizada na espectroscopia Raman, é o espalhamento inelástico do qual é possível obter informações estruturais importantes.

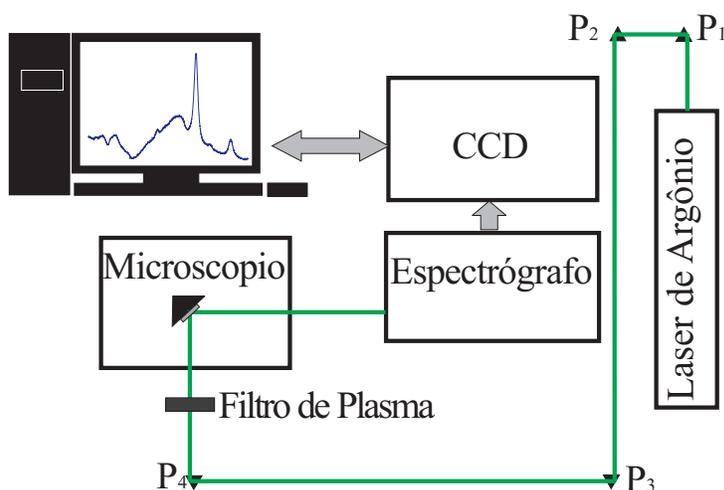


Figura 3.3: Diagrama de blocos ilustrando o sistema de espectroscopia Raman.

As medidas Raman foram medidas no espectrômetro triplo Jobin-Yvon, modelo T64000 do instituto de Física da UnB. Na Figura 3.3, apresenta-se o diagrama de blocos para a obtenção das medidas Raman a temperatura ambiente. Primeiramente, a linha monocromática do laser (a linha utilizada foi a de 514.5nm com uma potência de saída de $\sim 100\text{mW}$) é levada

até a amostra por um conjunto de espelhos (P_1 , P_2 , P_3 e P_4). Antes de chegar à amostra, a linha do laser atravessa um filtro de plasma (filtro dependente da linha); seguidamente, o feixe de luz monocromática atravessa o microscópio óptico, focalizando a amostra pela objetiva (objetiva 50X) do microscópio. O sinal Raman espalhado na amostra, é coletado e focalizado na entrada da fenda do espectrômetro. Finalmente, o sinal Raman é detectada utilizando um detector CCD (Charge-Coupled Device), refrigerado com nitrogênio e transformado em sinal elétrico e lido através de um computador.

3.5 Medidas magnéticas

As medidas magnéticas DC em função do campo e temperatura foram feitas com o sistema de medidas de propriedades Físicas (PPMS) da Quantum Design, modelo 6000, do Instituto de Física da UnB. Este sistema é usado para medir entre outras, as propriedades magnéticas na faixa de temperaturas 2-900K e campos magnéticos na região de -9T e 9T. Para as medidas DC usa-se o modulo VSM (magnetômetro de amostra vibrante).

O principio básico de funcionamento é o seguinte: uma mudança no fluxo magnético induz uma voltage nas bobinas detectoras (pick-up coils). A voltage induzida é dependente do tempo, e é dada pela seguinte equação:

$$V_{coil} = \frac{d\Phi}{dt} = \frac{d\Phi}{dz} \frac{dz}{dt} \quad (3.1)$$

Na equação 3.1, Φ é o fluxo magnético fechado pela bobina detectora, z é a posição vertical da amostra com respeito à bobina, e t é o tempo. Para uma oscilação sinusoidal da amostra, a voltage obtida nas bobinas detectoras é expressada pela seguinte equação:

$$V_{coil} = 2\pi f C m A \sin(2\pi f t) \quad (3.2)$$

Onde C é uma constante de acoplamento (V/emuHz), m é o momento magnético DC da amostra (emu) , A é a amplitude de oscilação, e f é a frequência de oscilação (43Hz).

Um esquema da montagem do VSM no PPMS é mostrado na figura 3.4. Primeiramente

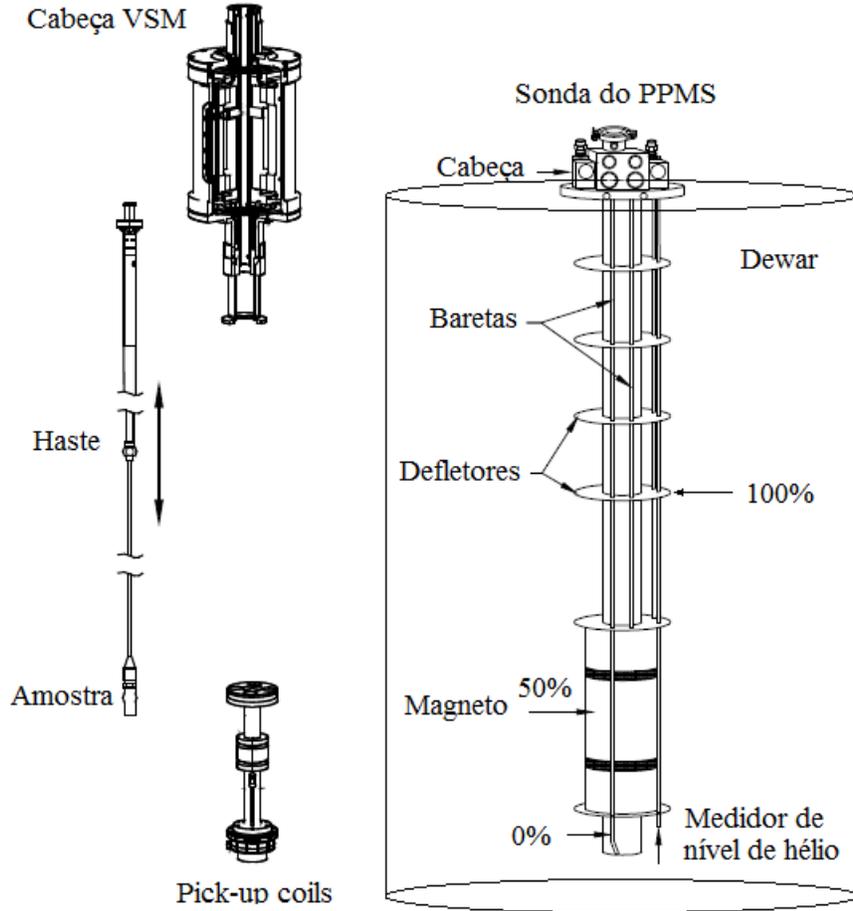


Figura 3.4: Partes do magnetômetro de amostra vibrante (VSM) do PPMS, cabeça do VSM, haste, bobinas detectoras (pick-up coils), sonda do PPMS e dewar

a sonda do PPMS (composta com uma bobina supercondutora, a câmara da amostra, os controladores de temperatura, o medidor de nível de hélio (He) e os conectores para a bobina detectora) é imersa dentro do dewar, o qual contém o hélio líquido. A camada externa do dewar tem um superisolamento reflector desenhado para ajudar a minimizar o consumo de hélio. O nível de He é continuamente monitorado, já que para o adequado funcionamento na utilização de altos campos ($|B| = 9\text{T}$) é necessário que esse nível esteja pelo menos acima de 60% de He. O controle de fluxos de gás, termometria e campo magnético é realizado com o programa Multivu. A amostra é colocada num porta amostra, a qual é inserida numa vareta de cobre, tal como é mostrado na figura 3.5. De modo seguido a vareta é aparafusada ao extremo da haste, e colocada no interior do dewar.

A posição exata e amplitude de oscilação é controlada pelo motor do VSM, isto é feito através da operação de centragem (observe-se a figura 3.6). A voltagem induzida na bobina

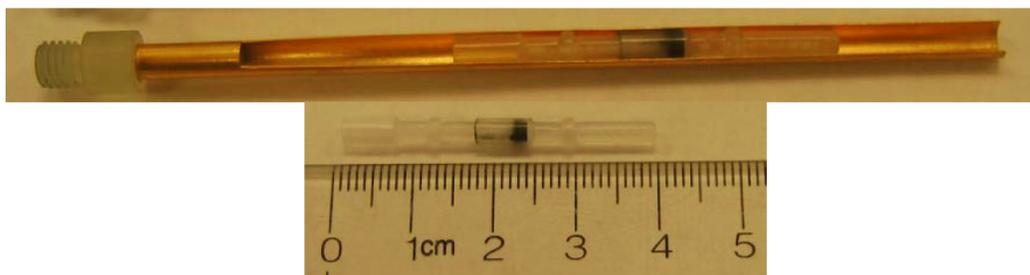


Figura 3.5: Porta amostra inserida na vareta de cobre, utilizada para a realização das medidas magnéticas.

detectora, expressada pela equação 3.1, alimenta a entrada de um amplificador lock-in, e o sinal obtido é proporcional ao momento magnético (equação 3.1) tal como pode apreciar-se na figura 3.6. A saída do amplificador lock-in vai para uma interface de aquisição do PPMS, e é levada ao computador.

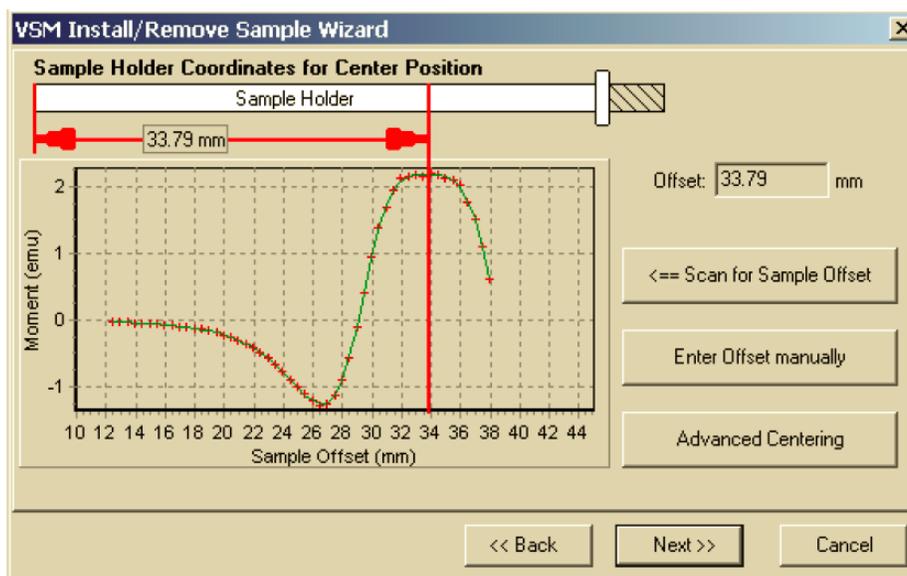


Figura 3.6: Centragem da amostra na bobina detectora, na qual pode apreciar-se o momento magnético (emu), que é proporcional a voltagem gerado na bobina detectora.

3.6 Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizados no laboratório de espectroscopia Mössbauer do Instituto de Física da USP. Uma vez colocada a amostra no porta amostra, feita de acrílico, esta é colocada a uma distância intermediária entre a fonte radioativa e o detector. No caso de medidas em diferentes temperaturas (4.2-300K) esta é colocada num

criostato específico para este propósito.

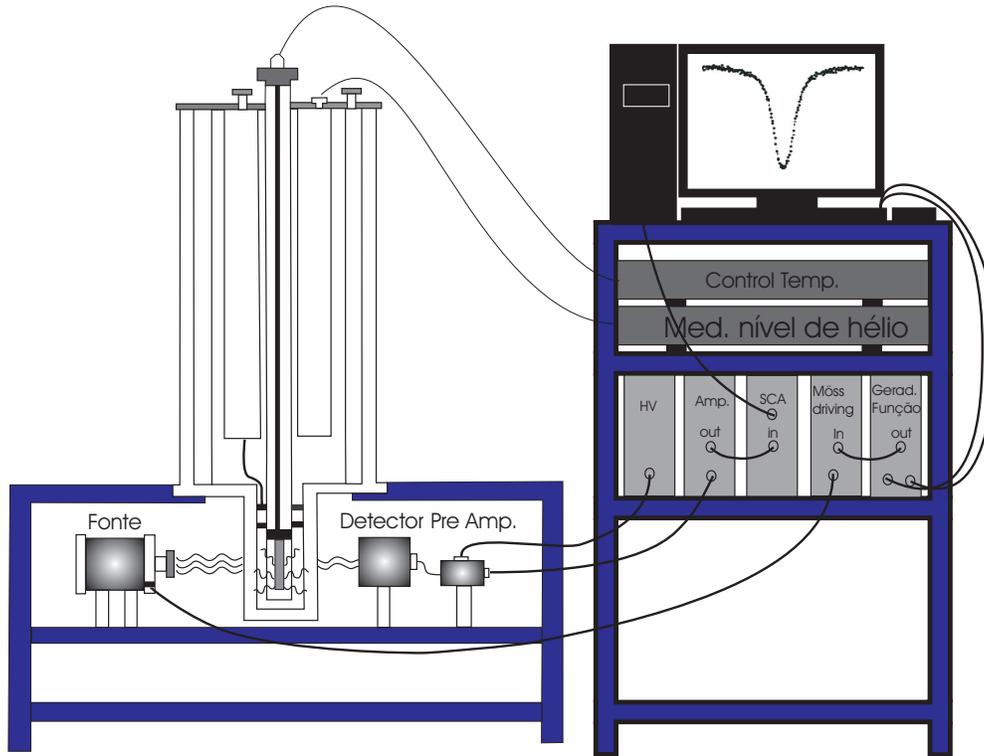


Figura 3.7: Esquema da montagem experimental do espectrômetro Mössbauer.

O arranjo experimental é mostrado na figura 3.7. Para as medidas usando como sonda Sn foi usado a fonte emissora de raios gamma $Ca^{119m}SnO_3$ a qual encontra-se presa a um haste ligada a um transdutor que executa movimentos periódicos na direção horizontal. Este movimento é controlado por um "Mössbauer driving unit" que passa ao transdutor a informação recebida de um gerador de função (no presente trabalho utilizou-se a onda triangular, periódica e acelerada). A detecção da radiação γ , que sobrevive à absorção da amostra, é feita com um contador proporcional, alimentado por uma fonte de alta tensão (HV) de aproximadamente 1.8 kV. O sinal coletado pelo contador é amplificado usando um pré-amplificador e é discriminado para energias em torno de 14.37 keV por meio de um analisador monocanal (SCA). Seguidamente, o sinal é armazenado em 512 canais através da placa do analisador multicanal (MCA), acoplada a um ordenador. O analisador MCA recebe também um sinal de referência, fornecido pelo gerador de função para realizar a sincronização entre os canais e o movimento da fonte radioativa no transdutor. A aquisição dos dados é realizada por intermédio do software chamado MCS.

Capítulo 4

Resultados experimentais e discussões

Os resultados apresentados no presente capítulo serão divididos em duas partes. (i) Estudo das propriedades físicas de nanopartículas semicondutoras de SnO_2 , na qual faremos um estudo da dependência das propriedades estruturais, vibracionais, magnéticas e hiperfinas no tamanho da partícula. (ii) Estudo das propriedades físicas de nanopartículas semicondutoras de SnO_2 dopadas com metais, na qual estudaremos os efeitos dos dopantes nas propriedades estruturais, vibracionais, magnéticas e hiperfinas em função da quantidade de dopante.

4.1 Estudo das propriedades físicas de nanopartículas semicondutoras de SnO_2

Na presente seção estudaremos os efeitos que a variação de tamanho produz, nas propriedades físicas de sólido nanocristalino de SnO_2 , candidato promissor para múltiplas aplicações como optoeletrônica [37] e sensores de gás [38].

Sólidos nanocristalinos são definidos como o conjunto de grãos (nanopartículas) com tamanho médio menor que ~ 100 nm, os quais encontram-se separados pelos contornos de grão. Devido à grande área superficial dos nanocristais, comparado com os mesmos materiais em tamanho volumoso (bulk), num mesmo composto podem encontrar-se propriedades físicas novas. Estas novas propriedades podem ser de grande utilidade em diversas aplicações, devido a que certas propriedades físicas e/ou químicas dependem da área superficial. As

fascinantes possibilidades que surgem destes materiais podem ser controladas simplesmente ajustando as dimensões da partícula de forma adequada durante o processo de produção.

4.1.1 Estudo da cinética do crescimento dos grãos em SnO_2

Num sistema real, é conhecida a presença de uma polidispersão nos tamanhos, as quais obedecem geralmente uma distribuição log-normal. A amostra de SnO_2 como sintetizada é a base para nosso estudo de crescimento do grão.

a) Modelos que explicam o crescimento de grão das nanopartículas

As bases para o entendimento do crescimento de grão foram estabelecidas na década de 50, no artigo escrito por Smith [39], quem deduziu a equação da cinética de crescimento do grão através do movimento das fronteiras do grão. Smith assumiu que uma pressão chamada de condução (P_{drive}), que está presente nas fronteiras, leva à coalescência dos grãos. Esta pressão resulta da redução da energia de superfície associada aos contornos de grão dos materiais. A energia da partícula, durante o processo de coalescência, pode ser escrita como [40]:

$$E = N_W[\varepsilon_b(0) + c_v T_P] + \sigma_S a_p \quad (4.1)$$

O primeiro termo representa a contribuição da parte volumosa (bulk), onde N_W é a massa equivalente de N átomos das duas partículas durante a coalescência (kg), $\varepsilon_b(0)$ é a energia fundamental do bulk a temperatura 0K (J), c_v o calor específico a volume constante (J/kgK) e T_P é a temperatura da partícula. O segundo termo representa a contribuição superficial onde σ_S é a tensão superficial e a_p a área superficial. A equação 4.1 indica que o crescimento da nanopartícula diminui a área superficial, e conseqüentemente, a energia da partícula também decresce tal como é esperado no modelo.

Na figura 4.8, observa-se que à medida que os grãos crescem, outros são reduzidos e alguns completamente consumidos, a área total do contorno de grão diminui e, como conseqüência, a energia total de contorno de grão decresce com o aumento da temperatura.

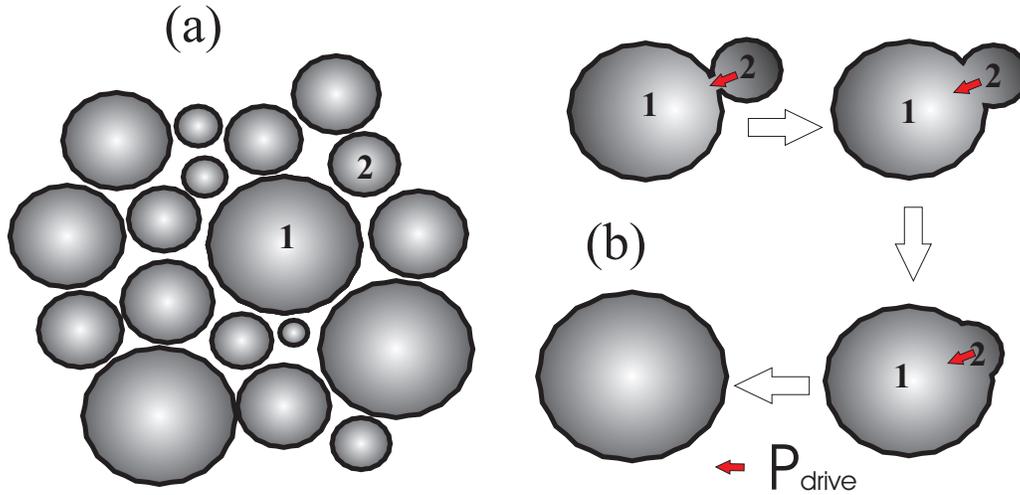


Figura 4.1: (a) Esquema que mostra a polidispersão das nanopartículas de SnO_2 antes do tratamento térmico. (b) Formação do pescoço entre as partículas 1 e 2 logo depois, devido à pressão de condução (P_{drive}), gerado pelo tratamento térmico, elas coalescem.

No processo de crescimento de grão, e antes da coalescência é formado um pescoço entre as partículas [41]. Seguidamente, devido à pressão de condução¹ (P_{drive}), a partícula menor coalesce com a maior, tal como mostrado na figura 4.1. A pressão de condução é proporcional ao inverso do tamanho do grão (D) e é expressada pela seguinte equação:

$$P_{drive} = \alpha \frac{4\gamma}{D} \quad (4.2)$$

Onde α é uma constante geométrica e γ (Jm^{-2}) é a energia específica interfacial, assumida a mesma para todos os contornos de grão e constante durante todo o processo de crescimento. Por outro lado, a velocidade das fronteiras do grão, dD/dt é proporcional ao produto da mobilidade da fronteira do grão (M) e a P_{drive} .

$$\frac{dD}{dt} \propto MP_{drive} \quad (4.3)$$

Foram propostos, vários modelos para explicar o crescimento do grão na literatura, os quais serão apresentados posteriormente usadas na discussão dos nossos resultados.

¹A pressão de condução é gerado pelas tensões superficiais, a qual atua sobre os limites de grão, e obriga as fronteiras de grão avançar no sentido do centro de curvatura.

Modelo parabólico generalizado (Modelo 1)

Este foi o primeiro modelo proposto para explicar o crescimento de grão, o qual relaciona a velocidade de crescimento com²:

$$\frac{dD(t)}{dt} = \frac{a_1}{D(t)} \quad (4.4)$$

Onde

$$a_1 \propto \alpha M \gamma \quad (4.5)$$

Integrando a equação 4.4 obtém-se:

$$\frac{D(t)^2}{2} = a_1 t + C \quad (4.6)$$

Quando $t = 0$, $D(t) = D_0$, que representa o limite mínimo de tamanho durante o crescimento do grão.

$$D(t)^2 = D_0^2 + k_1 t \quad (4.7)$$

Onde $k_1 = 2a_1$. A última equação é frequentemente escrita de uma forma mais geral, como:

$$D(t)^n = D_0^n + k_1 t \quad (4.8)$$

Onde n é o expoente de crescimento de grão. De acordo com trabalhos encontrados na literatura, o valor de n depende da estrutura dos grãos e do mecanismo de crescimento. Para um crescimento normal de fase única é esperado $n=2$. Por outro lado, $n=3$ e 4 é esperado para o crescimento de grão na presença de solutos e poros, respectivamente [42]. Porém, experimentalmente valores de $n > 10$ também foram reportados na literatura em crescimento de nanocristais de SnO_2 [42].

A constante k_1 pode ser expressada por uma equação do tipo Arrhenius: $k_1(T) = A \exp(-E/RT)$, onde A é um fator pre-exponencial, E é a energia de ativação para cresci-

² Equação que surge através da substituição da equação 4.2 na equação 4.3

mento isotérmico de grão, R é a constante universal dos gases ($8.314 \times 10^{-3} J/molK$). Após a substituição na equação 4.8, temos:

$$D(t)^n = D_0^n + A \exp(-E/RT)t \quad (4.9)$$

Modelo de crescimento de grão com limite de crescimento (Modelo 2)

No modelo de crescimento de grão com limite de crescimento levou-se em conta observações experimentais do limite de tamanho de grão (Grey et al. [43]). Neste modelo, é considerado que os mecanismos que originam o crescimento cristalino desaparecem em algum momento do tratamento térmico, onde parâmetros como a temperatura de tratamento e o tempo são os fatores fundamentais do crescimento. Este modelo é descrito pela seguinte equação diferencial:

$$\frac{dD(t)}{dt} = \frac{a_2}{D(t)} - b_2 \quad (4.10)$$

Onde b_2 , é um parâmetro que quantifica a desaceleração do crescimento do grão; ou seja $P_{drive} \approx 0$. Para tempos muito grandes, pode-se obter a relação entre as constantes a_2 , b_2 e o tamanho máximo (D_{max}):

$$t \rightarrow \infty \implies \frac{dD(t)}{dt} = 0 \implies \frac{a_2}{D_{max}} = b_2 \quad (4.11)$$

Rearranjando a equação diferencial e integrando:

$$\int \frac{D(t)}{a_2 - b_2 D(t)} dD(t) = \int dt \quad (4.12)$$

$$\int \frac{D(t)}{a_2 - a_2 D(t)/D_{max}} dD(t) = \int dt \quad (4.13)$$

$$D_{max} \int \frac{D(t)}{D_{max} - D(t)} dD(t) = a_2 \int dt \quad (4.14)$$

Integrando temos:

$$D_{max}(-D(t) - D_{max}\ln(D_{max} - D(t))) = a_2t + C \quad (4.15)$$

dividindo por D_{max}^2

$$-\frac{D(t)}{D_{max}} - \ln(D_{max} - D(t)) = \frac{a_2}{D_{max}^2}t + \frac{C}{D_{max}^2} \quad (4.16)$$

Fazendo que $a_2/D_{max}^2 = k_2$ e $C/D_{max}^2 = C_2$, temos:

$$-\frac{D(t)}{D_{max}} - \ln(D_{max} - D(t)) = k_2t + C_2 \quad (4.17)$$

tendo que em $t = 0 \implies D(t) = D_0$, onde D_0 é o tamanho inicial do crescimento do grão.

$$C_2 = -\frac{D_0}{D_{max}} - \ln(D_{max} - D_0) \quad (4.18)$$

Substituindo C_2 na equação anterior temos:

$$k_2t = \frac{D_0 - D(t)}{D_{max}} + \ln\left(\frac{D_{max} - D_0}{D_{max} - D(t)}\right) \quad (4.19)$$

A constante k_2 pode ser expressada por uma equação tipo de Arrhenius: $k_2(T) = A_2\exp(-E/RT)$, onde A_2 é um fator pre-exponencial.

Modelo de crescimento de grão com impedimento dependente do tamanho (Modelo 3)

Michels et al. [44] sugerem que a constante de retardamento no modelo 2 deve ser também uma função do tamanho dos grãos. Assim, no modelo de crescimento de grão com impedimento dependente do tamanho, a equação diferencial é dada pela relação:

$$\frac{dD(t)}{dt} = \frac{a_3}{D(t)} - b_3 D(t) \quad (4.20)$$

Para um tempo muito grande, temos que:

$$t \rightarrow \infty \implies \frac{dD(t)}{dt} = 0 \implies \frac{a_3}{D_{max}} = b_3 D_{max} \quad (4.21)$$

Rearranjando a equação diferencial:

$$\int \frac{D(t)}{a_3 - b_3 D(t)^2} dD(t) = \int dt \quad (4.22)$$

$$\int \frac{D(t)}{a_3 - a_3 D(t)^2 / D_{max}^2} dD(t) = \int dt \quad (4.23)$$

$$D_{max}^2 \int \frac{D(t)}{D_{max}^2 - D(t)^2} dD(t) = a_3 \int dt \quad (4.24)$$

Integrando, temos:

$$-\frac{1}{2} D_{max}^2 \ln(D_{max}^2 - D(t)^2) = a_3 t + C \quad (4.25)$$

tendo que em $t = 0 \implies D(t) = D_0$, onde D_0 é o tamanho inicial do crescimento do grão.

$$C = -\frac{1}{2} D_{max}^2 \ln(D_{max}^2 - D_0^2) \quad (4.26)$$

Substituindo C na equação anterior, temos:

$$\frac{1}{2} D_{max}^2 \ln\left(\frac{D_{max}^2 - D(t)^2}{D_{max}^2 - D_0^2}\right) = -a_3 t \quad (4.27)$$

$$\ln\left(\frac{D_{max}^2 - D(t)^2}{D_{max}^2 - D_0^2}\right) = -\frac{2a_3}{D_{max}^2} t \quad (4.28)$$

Fazendo que $2a_3/D_{max}^2 = k_3$, temos

$$\ln\left(\frac{D_{max}^2 - D(t)^2}{D_{max}^2 - D_0^2}\right) = -k_3t \quad (4.29)$$

$$D_{max}^2 - D(t)^2 = (D_{max}^2 - D_0^2)\exp(-k_3t) \quad (4.30)$$

$$D(t)^2 = D_{max}^2 - (D_{max}^2 - D_0^2)\exp(-k_3t) \quad (4.31)$$

A constante k_3 pode-se expressar por uma equação tipo Arrhenius $k_3(T) = A_3\exp(-E/RT)$, onde A_3 é um fator pre-exponencial.

Modelo de relaxação estrutural das componentes das interfaces (Modelo 4)

Zhang et al. [45], propuseram um mecanismo alternativo para o crescimento de grão em nanocristais de Si_3N_4 , baseado em processos de relaxação estrutural nas interfaces do nanocristal. Este modelo também foi aplicado no estudo de crescimento de grão em nanopartículas de SnO_2 [42], para grandes períodos de tempo de tratamento ~ 42 dias. Onde é evidente supor que após ter atingido um rápido crescimento de grão nas ~ 2 primeiras horas de tratamento, surge um crescimento de grão governado pelo ordenamento superficial, através de processos de relaxação estrutural ao aumentar-se o tempo numa temperatura pre-estabelecida. Neste caso, tem-se que as vacâncias de ânions ou cátions são abatidas durante o processo. O crescimento de grão por relaxação estrutural é governada pela seguinte relação:

$$X = 1 - \exp(-k_4t^m) \quad (4.32)$$

Onde o expoente m determina a ordem de relaxamento. Este expoente é igual a 1 para uma relaxação linear e encontra-se relacionado com o expoente n do modelo 1 através de $m = 1/n$. Assim, as constantes k_1 e k_4 estão relacionadas por $k_4 = k_1^{1/n}/D_{max}$ [46], e X é o parâmetro de relaxação definido como:

$$X = \frac{D(t) - D_0}{D_{max} - D_0} \quad (4.33)$$

A constante k_4 pode ser expressada por uma equação tipo de Arrhenius $k_4(T) = A_4 \exp(-E/RT)$, onde A_4 , ao igual que nos outros modelos mencionados, é um fator pre-exponencial.

b) Dependência do tamanho do cristalito na temperatura dos tratamentos térmicos

Com a finalidade de controlar o tamanho de grão das nanopartícula foram feitos tratamentos térmicos na amostra de SnO_2 como preparada, no qual se controlou dois parâmetros importantes: a temperatura (T) e o tempo de tratamento térmico (t). O procedimento esta descrito no esquema mostrado na figura 4.2.

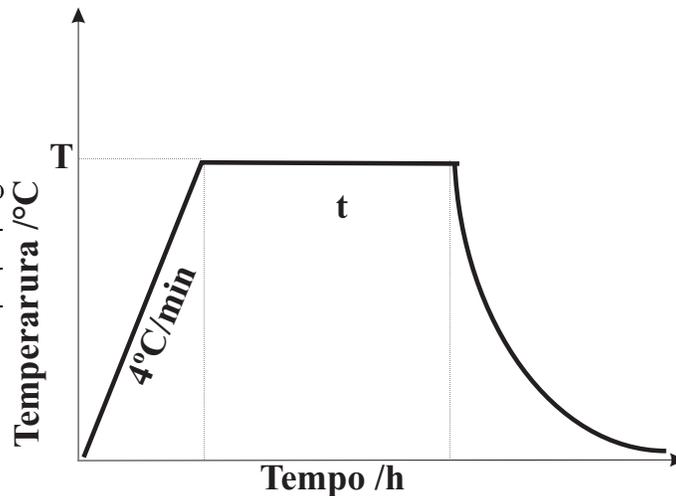


Figura 4.2: Ciclo de tratamento térmico, controlando-se dois parâmetros importantes: a temperatura (T) e o tempo de tratamento (t).

Nas figuras de 4.3 até 4.7 são mostrados os difratogramas das nanopartículas tratadas a 500°C, 700°C, 900°C, 1050°C e 1200°C, em diferentes faixas de tempo.

Os difratogramas mostram que quando se aumenta o tempo de tratamento, observa-se uma diminuição da largura a meia altura (FWHM, Full width at half maximum), tal como pode observar-se na figura 4.8. Esta diminuição na largura fica mais evidente nas amostras tratadas a temperaturas maiores. Por outro lado é evidente uma variação da posição do pico 110 com a concentração de dopante, o que evidencia mudanças na célula unitária.

Para quantificar estas mudanças nas larguras dos picos de reflexão e outras propriedades

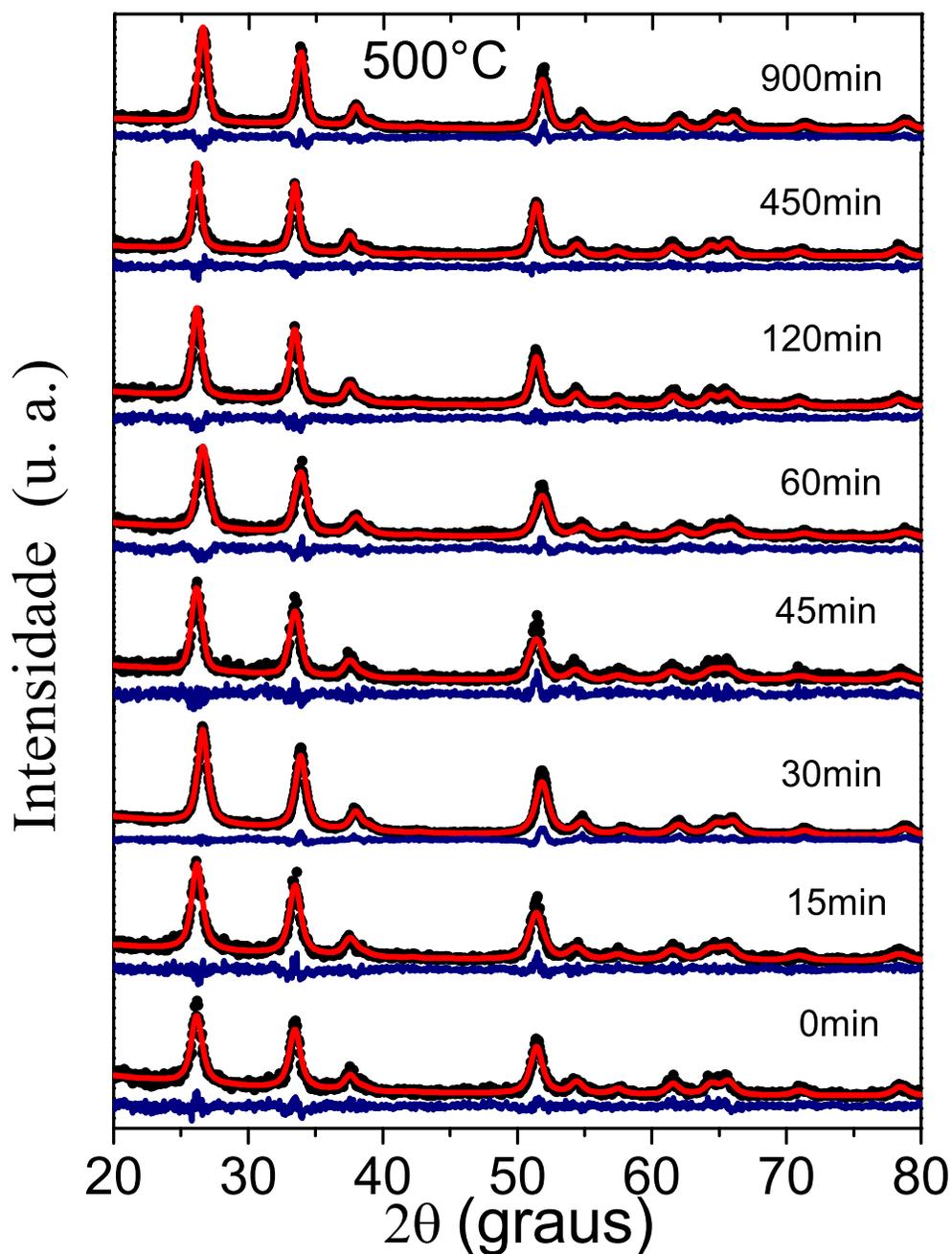


Figura 4.3: Difratogramas de raios X de nanopartículas de SnO_2 tratadas a 500°C em diferentes tempos de tratamento térmico. Os pontos representam os dados experimentais, as linhas vermelhas representam os refinamentos e as linhas azules, a diferença entre os dois conjuntos de dados.

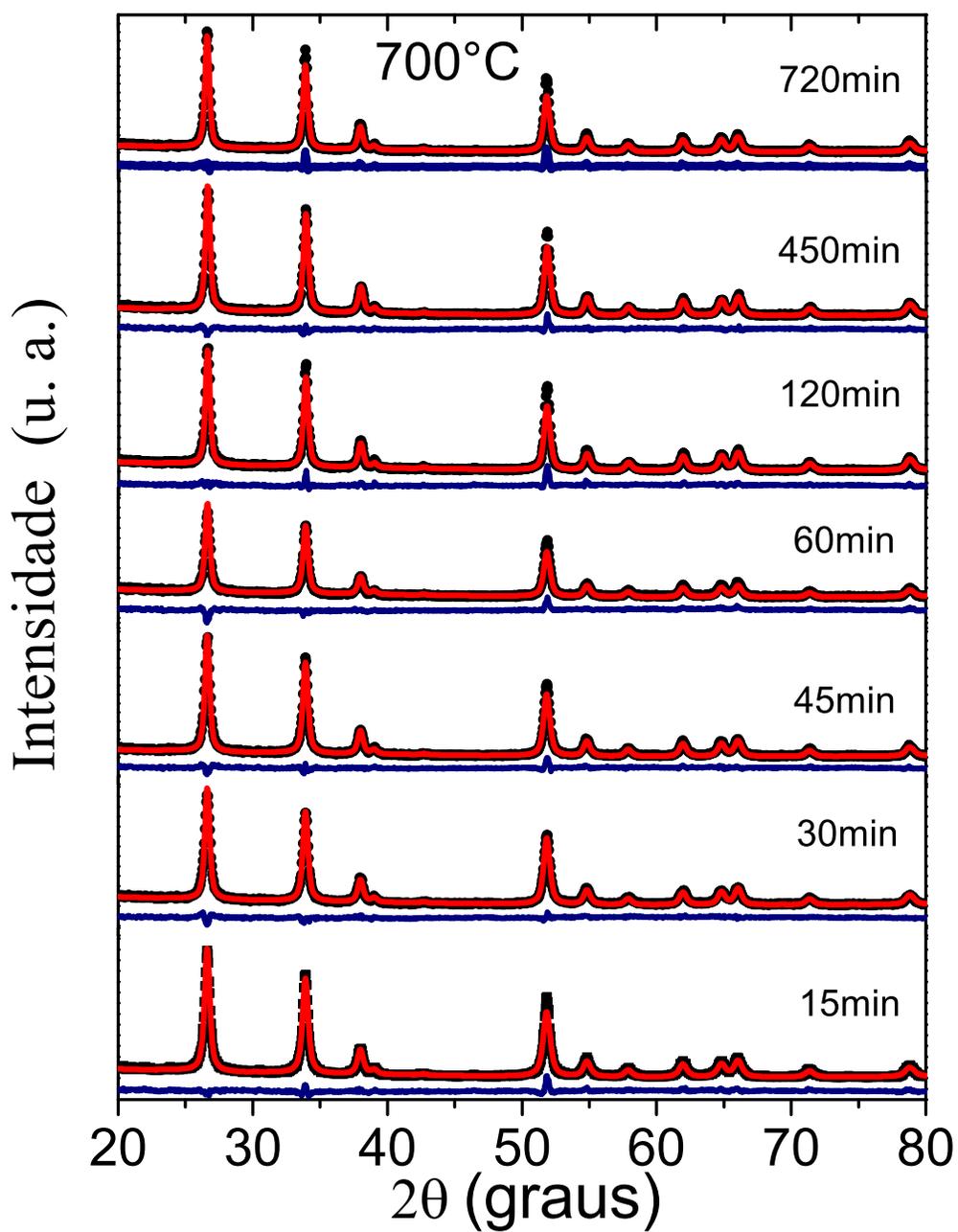


Figura 4.4: Difratogramas de raios X de nanopartículas de SnO_2 tratadas a 700°C em diferentes tempos de tratamento térmico. Os pontos representam os dados experimentais, as linhas vermelhas representam os refinamentos e as linhas azuis, a diferença entre os dois conjuntos de dados.

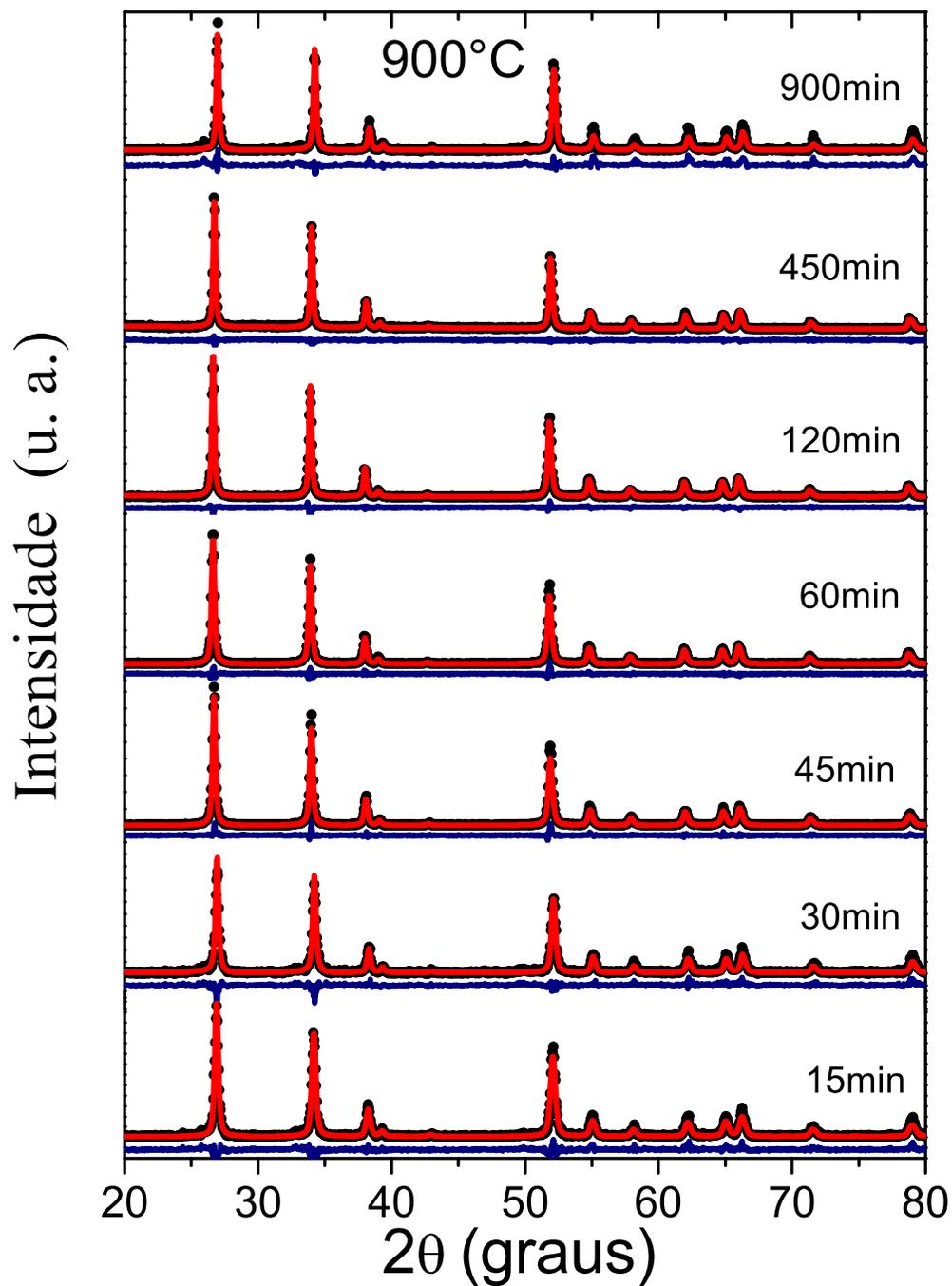


Figura 4.5: Difratoogramas de raios X de nanopartículas de SnO_2 tratadas a 900°C em diferentes tempos de tratamento térmico. Os pontos representam os dados experimentais, as linhas vermelhas representam os refinamentos e as linhas azuis, a diferença entre os dois conjuntos de dados.

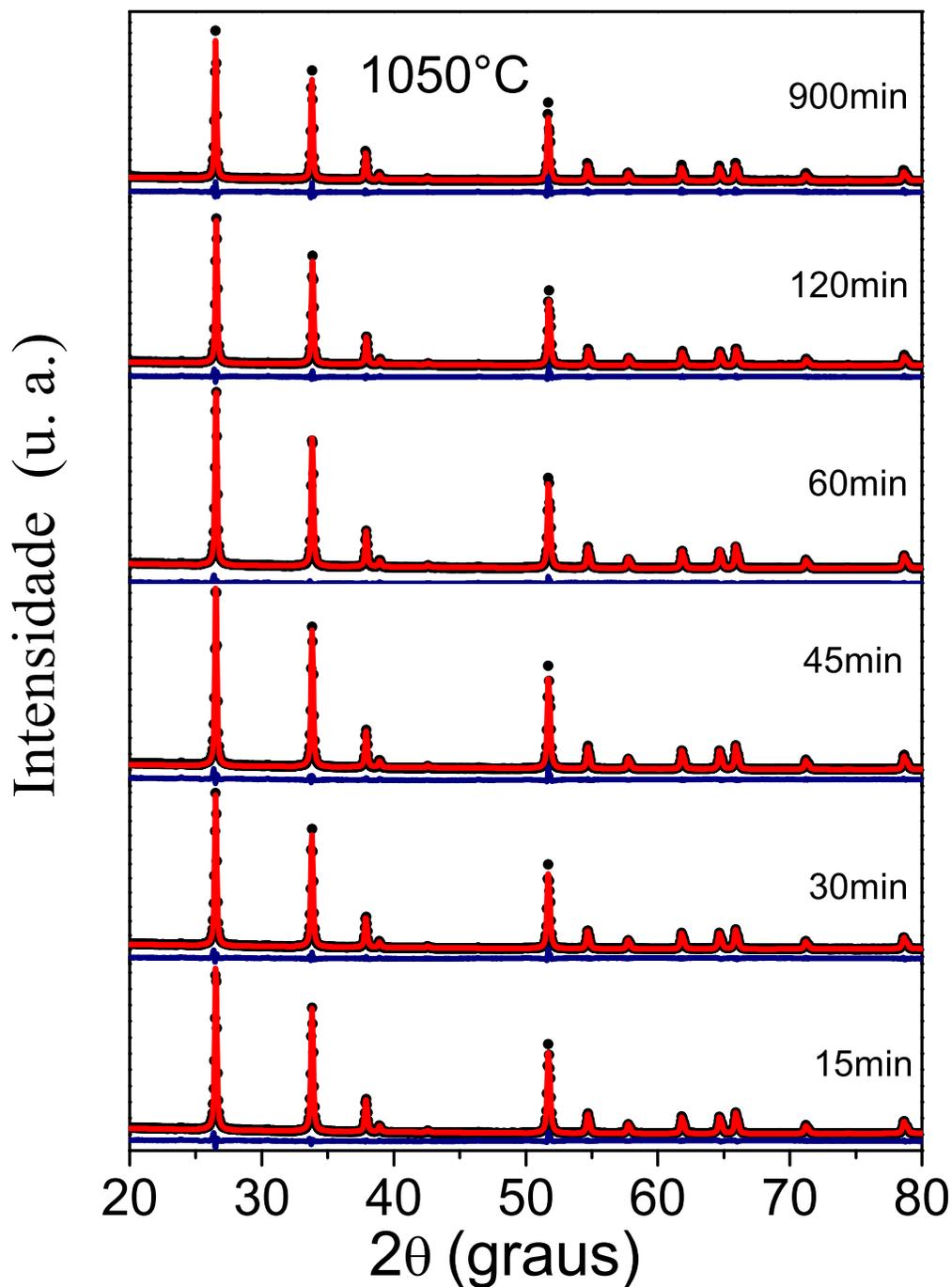


Figura 4.6: Difractogramas de raios X de nanopartículas de SnO_2 tratadas a 1050°C em diferentes tempos de tratamento térmico. Os pontos representam os dados experimentais, as linhas vermelhas representam os refinamentos e as linhas azuis, a diferença entre os dois conjuntos de dados.

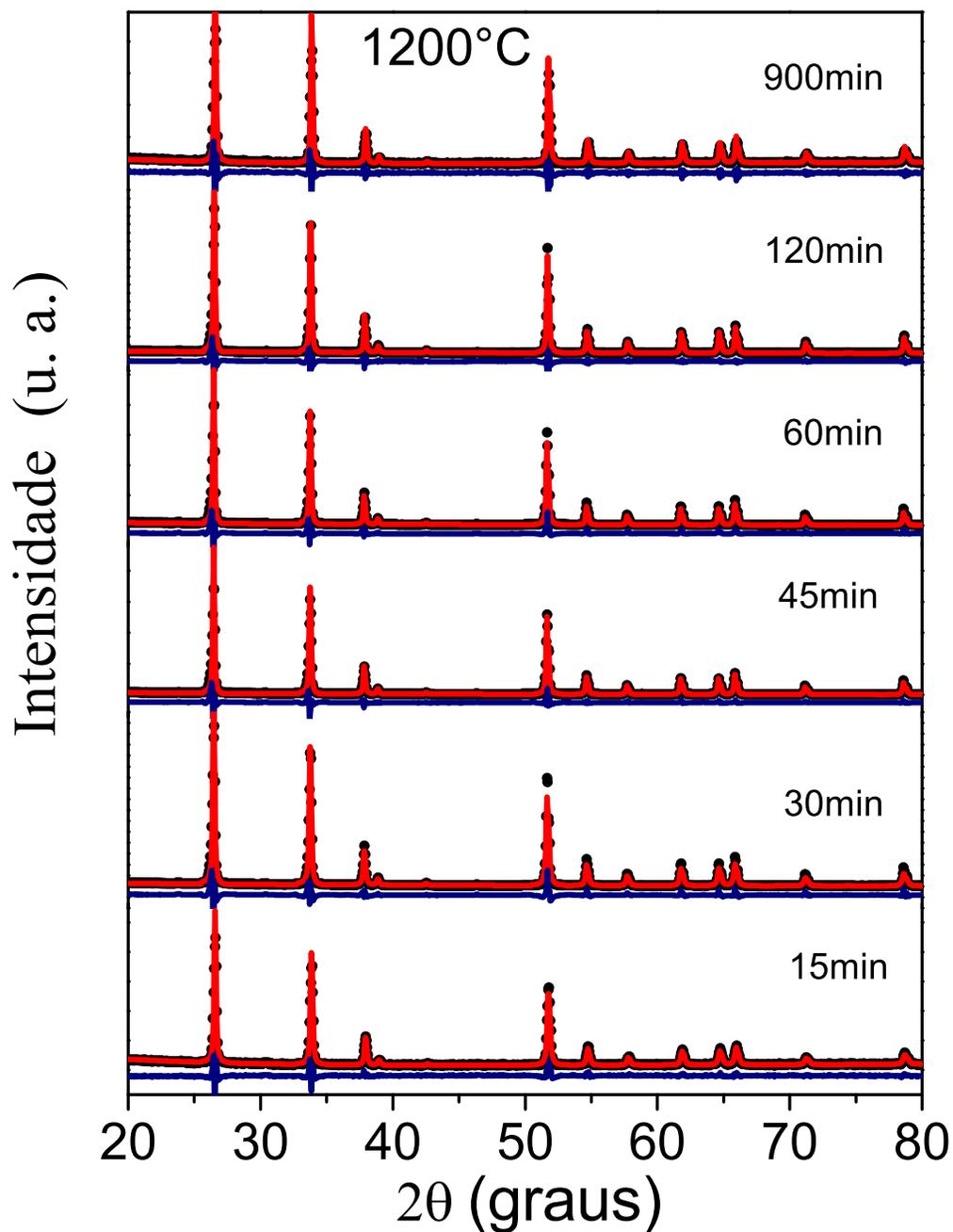


Figura 4.7: Difratogramas de raios X de nanopartículas de SnO_2 tratadas a 1200°C em diferentes tempos de tratamento térmico. Os pontos representam os dados experimentais, as linhas vermelhas representam os refinamentos e as linhas azuis, a diferença entre os dois conjuntos de dados.

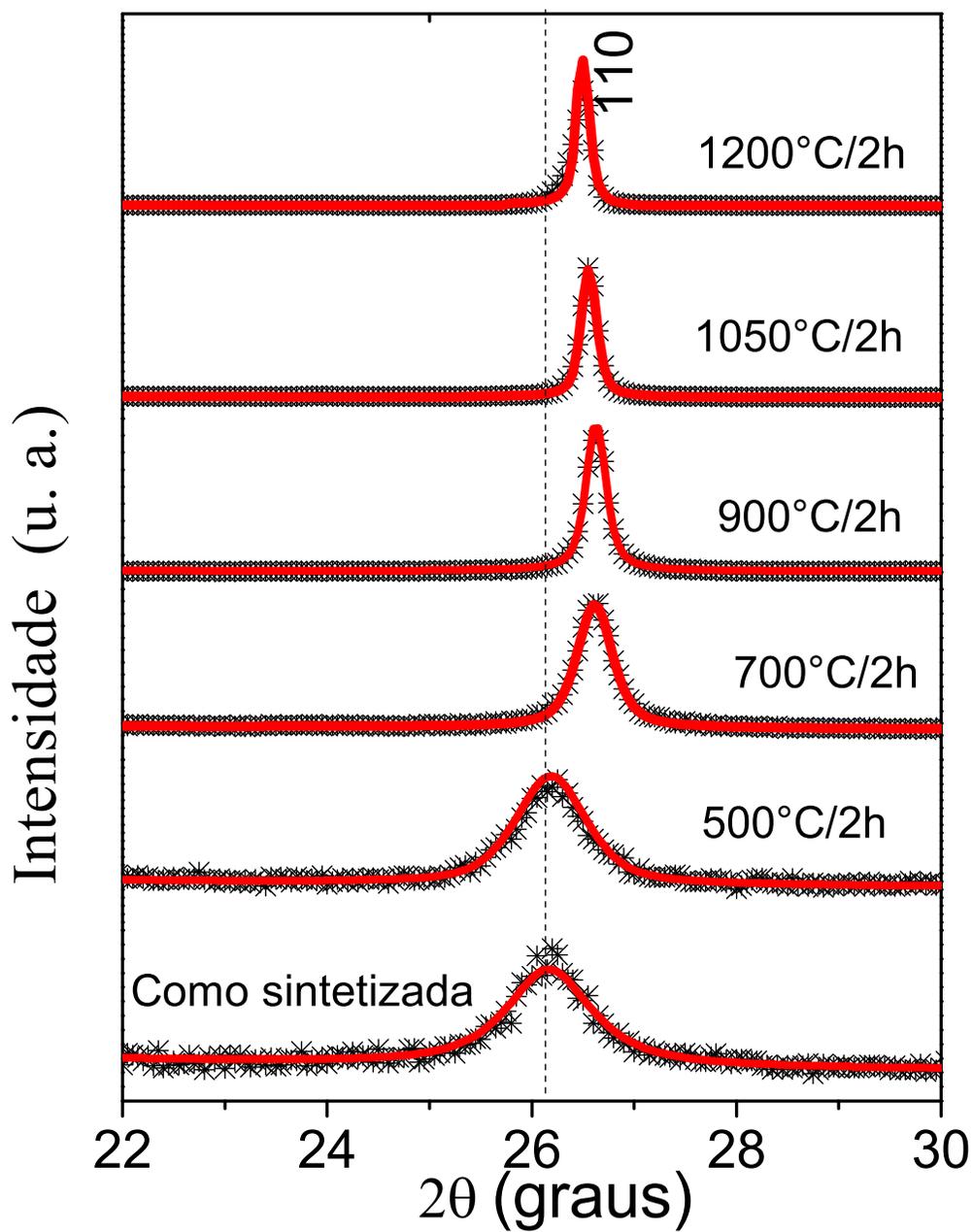


Figura 4.8: Ampliação do pico 110 dos difratogramas de raios X das amostras tratadas a diferentes temperaturas por 120min.

Tabela 4.1: Lista dos parâmetros obtidos dos refinamentos do Rietveld dos difratogramas. Parâmetros de rede, parâmetro interno (u), volume, densidade e valores de $S=R\text{-wp}/R\text{-expected}$, que representam a qualidade do refinamento, para as amostras tratadas termicamente a 500°C, 700°C, 900°C, 1050°C e 1200°C em diferentes faixas de tempos. Os valores entre parênteses representam os erros.

T (°C)	t (min)	Tamanho (nm)	Estresse (%)	a (Å)	c (Å)	u	Volume (Å ³)	Densidade (g/cm ³)	S (%)
400	0	6.0(1.5)	0.7666	4.7282	3.1811	0.2953	71.116	7.03	1.12
500	15	6.7(1.5)	0.6254	4.7344	3.1855	0.2988	71.402	7.00	1.16
500	30	8.9(1.5)	0.6421	7.7356	3.1865	0.3044	71.460	7.00	1.63
500	45	9.4(1.5)	0.8465	4.7353	3.1832	0.3004	71.377	7.01	1.17
500	60	9.5(1.5)	0.9232	4.7352	3.1874	0.3080	71.468	7.00	1.26
500	120	9.8(1.5)	0.3946	4.7322	3.1865	0.2979	71.372	7.01	1.32
500	450	10.6(1.5)	0.4452	4.7335	3.1861	0.3065	71.388	7.00	1.18
500	900	10.7(1.5)	0.4912	4.7339	3.1855	0.3039	71.386	7.00	1.45
700	15	17.8(1.5)	0.2876	4.7350	3.1850	0.3029	71.408	7.00	1.61
700	30	17.9(1.5)	0.1735	4.7350	3.1850	0.3031	71.408	7.00	1.67
700	45	18.9(1.5)	0.1987	4.7355	3.1854	0.3005	71.432	7.00	1.68
700	60	20.2(1.5)	0.2408	4.7355	3.1856	0.3004	71.437	7.00	1.99
700	120	20.0(1.5)	0.1932	4.7359	3.1856	0.2996	71.445	7.00	1.64
700	450	20.6(1.5)	0.2017	4.7363	3.1854	0.3016	71.457	7.00	1.71
700	720	22.0(1.5)	0.2357	4.7350	3.1850	0.3029	71.408	7.00	1.80
900	15	25.0(1.5)	0.1134	4.7404	3.1883	0.3099	71.646	6.98	1.23
900	30	25.3(1.5)	0.0683	4.7402	3.1884	0.2991	71.642	6.98	1.26
900	45	30.9(1.5)	0.0704	4.7389	3.1857	0.3053	71.582	6.99	1.34
900	60	30.5(1.5)	0.0583	4.7374	3.1869	0.3029	71.523	6.99	1.47
900	120	37.9(1.5)	0.0581	4.7374	3.1869	0.3030	71.524	6.99	1.73
900	450	37.4(1.5)	0.0188	4.7374	3.1869	0.3034	71.523	6.99	1.12
900	900	37.4(1.5)	0.0664	4.7415	3.1889	0.3011	71.694	6.97	1.23
1050	15	45.9(1.5)	0.0237	4.7358	3.1855	0.3036	71.444	7.00	1.92
1050	30	46.5(1.5)	0.0215	4.7358	3.1855	0.3037	71.444	7.00	1.04
1050	45	50.1(1.5)	0.0228	4.7361	3.1856	0.3035	71.455	7.00	1.48
1050	60	50.6(1.5)	0.0244	4.7363	3.1858	0.3048	71.466	7.00	1.33
1050	120	53.5(1.5)	0.0257	4.7368	3.1861	0.3047	71.487	6.99	1.34
1050	900	53.0(1.5)	0.0257	4.7359	3.1855	0.3043	71.447	7.00	1.98
1200	15	72.6(1.5)	0.0779	4.7356	3.1857	0.3034	71.442	7.00	1.25
1200	30	70.7(1.5)	0.0614	4.7336	3.1838	0.3033	71.339	7.01	1.58
1200	45	73.5(1.5)	0.0262	4.7342	3.1845	0.3028	71.373	7.01	1.05
1200	60	76.5(1.5)	0.0256	4.7343	3.1845	0.3026	71.376	7.01	1.17
1200	120	76.5(1.5)	0.0236	4.7340	3.1843	0.3036	71.363	7.01	1.76
1200	900	76.4(1.5)	0.0263	4.7361	3.1856	0.3019	71.455	7.00	1.14

como os parâmetros de rede, posições atômicas, volume e densidade, foram realizados refinamentos dos difratogramas usando o método de Rietveld. Estes refinamentos são mostrados

nas figuras 4.3 até 4.7. Na tabela 4.1 são apresentados os valores obtidos dos refinamentos. Também são apresentados o tamanho médio dos cristalitos e o estresse residual. Estas últimas grandezas foram calculadas usando as larguras (Γ) de todos os picos observados. Foram montados também o gráfico de Williamson-Hall. Este gráfico se baseia na relação seguinte:

$$\beta \cos\theta = \frac{K\lambda}{\langle D \rangle} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (4.34)$$

Onde β é a largura integrada, $\langle D \rangle$ é o tamanho médio do cristalito, K é uma constante adimensional dependente da forma da partícula ($K \sim 0.9$ para uma forma esférica), e ε é o estresse residual. A partir deste gráfico foram estimados $\langle D \rangle$ e ε , mostrados na tabela 4.1 (Os detalhes do refinamento, assim como da obtenção dos parâmetros estruturais, tamanhos dos cristalitos e estresse foram apresentados na dissertação do mestrado [47]).

Com o intuito de comparar o tamanho do cristalino obtido por DRX, com o tamanho físico, foram obtidas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Na figura 4.9(a) apresentamos uma imagem MET da amostra tratada em uma temperatura 1050°C por duas horas. Após a contagem de ~ 103 partículas foi montado o histograma, usando o método de Sturges [48], onde a largura do bin (W) é obtida da relação $W = (D_{Max} - D_{Min})/k$, $k = 1 + 3.322 \log(N)$. Seguidamente, o histograma foi ajustado com a distribuição log-normal, dada por:

$$f(D) = (\sigma D \sqrt{2\pi})^{-1} \exp(-\ln[D/D_0]/2\sigma^2) \quad (4.35)$$

Onde, $\ln D_0$ é o valor médio de $\ln D$ ($\langle \ln D \rangle$) e σ representa a polidispersão. Numa distribuição log-normal o tamanho médio é dado por $\langle D \rangle = D_0 \exp(\sigma^2/2)$. Usando os dados do ajuste se obtém um tamanho médio de ~ 61 nm. Este valor é maior que o valor de ~ 54 nm, obtido por DRX o que sugere a ocorrência de regiões amorfas, provavelmente localizadas nas superfícies das nanopartículas.

Nos processos do crescimento do grão na faixa de temperaturas entre 500°C e 1200°C, observa-se as seguintes características:

- O tamanho de grão aumenta rapidamente durante o tratamento até $t \sim 45$ min, em

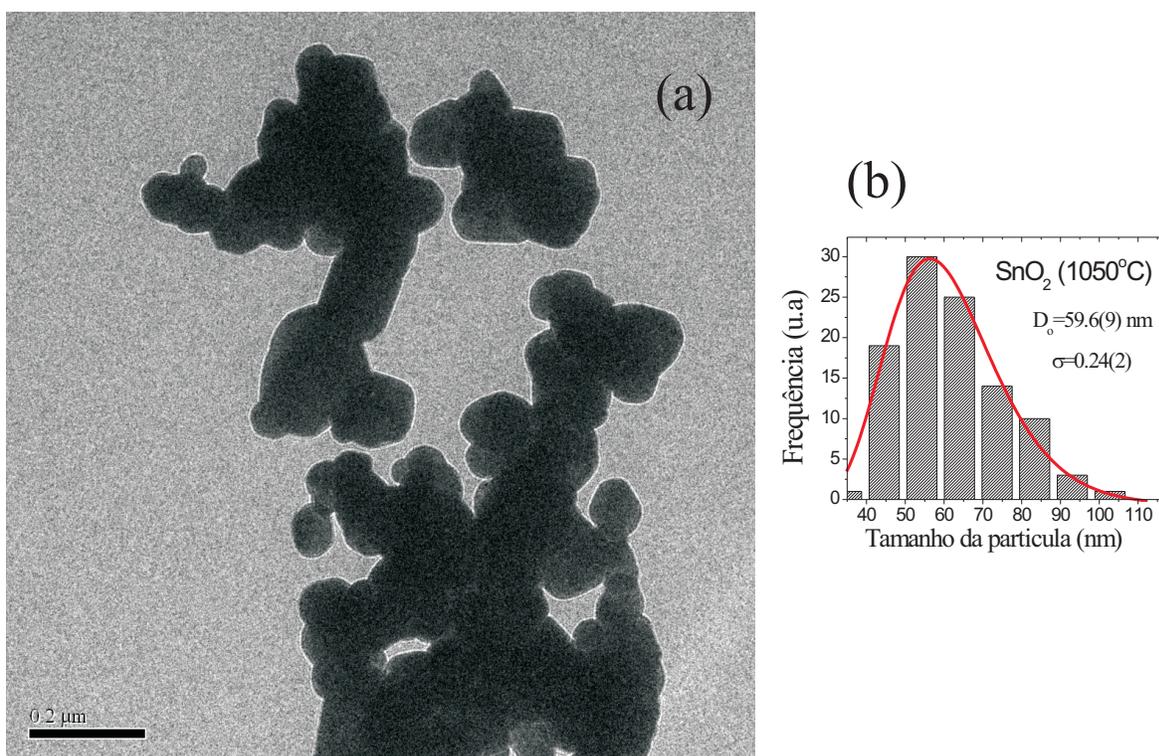


Figura 4.9: (a) Imagem do MET da amostra de SnO_2 tratada termicamente a 1050°C , por duas horas. (b) O histograma montado e utilizada para determinar o tamanho médio da partícula.

seguida, continua a crescer a uma taxa muito menor.

- Nos primeiros minutos, o crescimento dos grãos é muito rápido, o que implica um processo de crescimento com baixa energia de ativação.
- Para tempos longos, o crescimento de grão apresenta uma tendência à saturação, o que corresponde a uma energia de ativação maior.

Os tamanhos médios dos cristalitos obtidos por DRX, foram ajustados (ver figuras 4.10 até 4.13), utilizando os modelos propostos. Os valores dos ajustes, obtidos para cada modelo, são mostrados nas tabelas 4.2 até 4.5.

Como pode inferir-se dos gráficos, os ajustes dos dados experimentais usando o modelo 1 não reproduzem bem os dados experimentais para altas temperaturas de tratamento, principalmente na região de tempos longos (ver figura 4.10). Tal como é observado na tabela 4.2, os valores de n são exageradamente altos. Segundo Natter et al. [49], unicamente valores entre 2 e 4 são considerados ter significado físico. Por outro lado, este modelo, segundo a literatura consultada, valores baixos de energia de ativação (E) para óxidos. Isto foi mos-

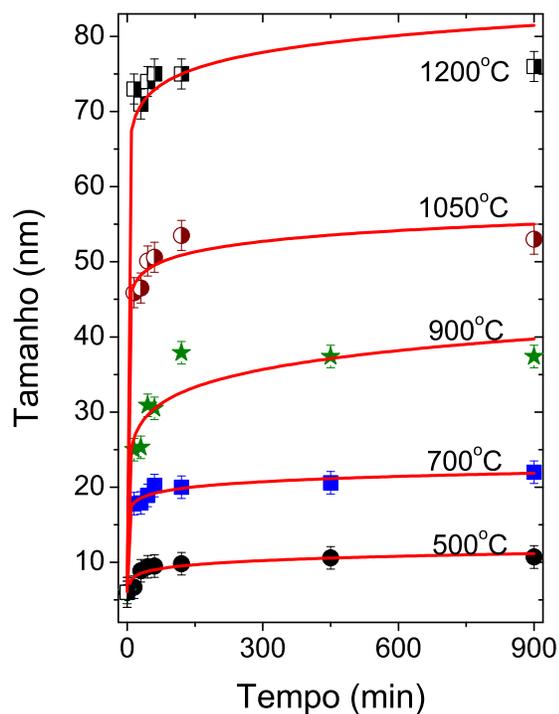


Figura 4.10: Ajuste dos tamanhos dos cristalitos em função de t usando o modelo 1.

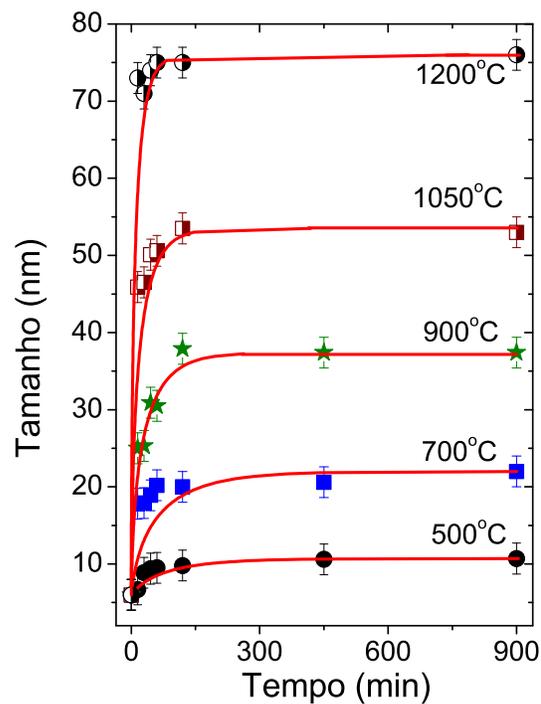


Figura 4.11: Ajuste dos tamanhos dos cristalitos em função de t usando o modelo 2.

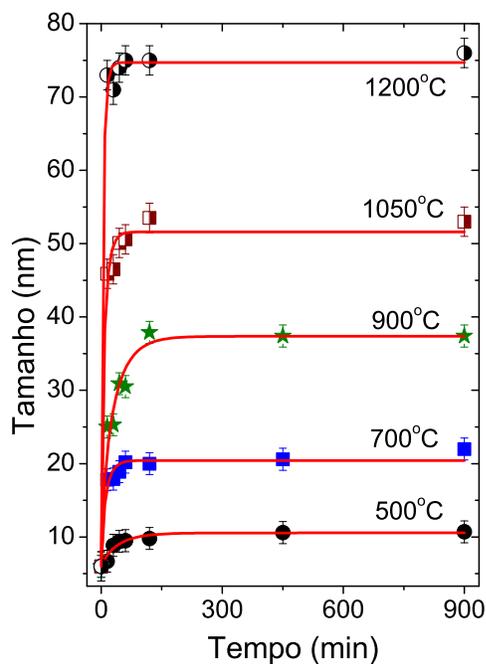


Figura 4.12: Ajuste dos tamanhos dos cristalitos em função de t usando o modelo 3.

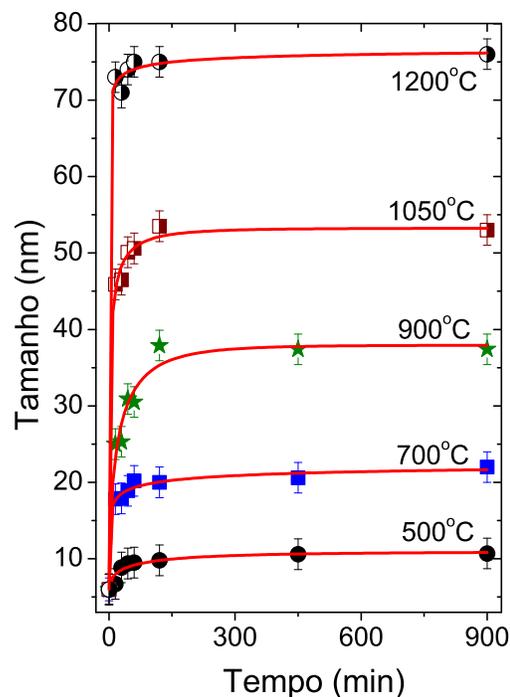


Figura 4.13: Ajuste dos tamanhos dos cristalitos em função de t usando o modelo 4.

Tabela 4.2: Resultados obtidos do ajuste dos dados experimentais usando o modelo 1 (O valor médio do Chi-quadrado é 0.921).

T. T. (°C)	n	$A_1(nm^n/min)$	E(kJ/mol)	χ^2
500	12.6	3.5×10^{12}	34.7	0.756
700	20.7	5.1×10^{26}	35.1	0.982
900	10.2	1.0×10^{15}	38.0	0.894
1050	25.9	5.8×10^{43}	42.0	0.990
1200	25.0	6.2×10^{45}	44.0	0.984

Tabela 4.3: Resultados obtidos do ajuste dos dados experimentais usando o modelo 2 (O valor médio do Chi-quadrado é 0.900).

T. T. (°C)	D_{max}	$A_2(min^{-1})$	E(kJ/mol)	χ^2
500	11(1)	3.2	38(1)	0.976
700	22(1)	3.2	48(3)	0.847
900	37(1)	3.2	53(15)	0.808
1050	54(1)	3.2	52(12)	-
1200	76(1)	3.2	52(6)	0.969

Tabela 4.4: Resultados obtidos do ajuste dos dados experimentais usando o modelo 3 (O valor médio do Chi-quadrado é 0.967).

T. T. (°C)	D_{max}	$A_3(min^{-1})$	E(kJ/mol)	χ^2
500	11(1)	28.2	47(1)	0.934
700	22(1)	28.2	49(2)	0.956
900	37(1)	28.2	69(2)	0.962
1050	52(1)	28.2	66(2)	0.982
1200	75(1)	28.2	64(2)	0.995

Tabela 4.5: Resultados obtidos do ajuste dos dados experimentais usando o modelo 4 (O valor médio do Chi-quadrado é 0.962).

T. T. (°C)	D_{max}	$A_4(min^{-1})$	M	E(kJ/mol)	χ^2
500	11(1)	103	0.4	47(1)	0.861
700	23(3)	103	0.2	41(2)	0.987
900	38(2)	103	0.6	63(5)	0.966
1050	53(2)	103	0.4	56(3)	0.996
1200	76(1)	103	0.2	49(5)	0.998

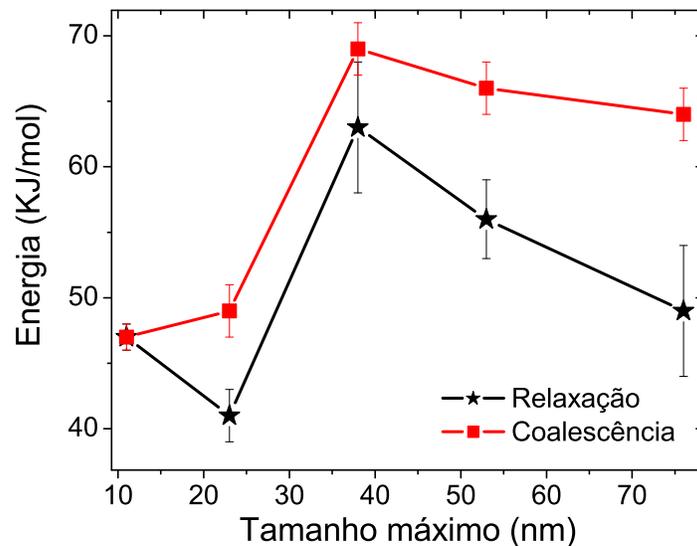
trado em nanocristais de TiO_2 [50], Mn_2O_3 [51], SnO_2 [52], e através deste trabalho. Como se observa na tabela 4.2, as energias de ativação crescem à medida que a temperatura de tratamento térmico é incrementada. Similares resultados foram obtidos através dos ajustes usando os modelos 2 e 3, os quais consideram que o crescimento do grão é retardado por atingir um tamanho crítico. Ao comparar os χ^2 , podemos afirmar que o modelo que melhor descreve os dados experimentais é o modelo 3, como pode observar-se na figura 4.12 e cujos parâmetros são listados na Tabela 4.4. Este modelo foi usado excitosamente para interpretar os resultados obtidos no estudo de crescimento de partículas de ouro [53].

Com relação ao modelo 4, este modelo é diferente dos anteriores, no fato de que ele considera a relaxação estrutural; ou seja, o reajuste dos comprimentos de ligação $Sn-O$ e dos ângulos de ligação $O-Sn-O$. Porém, ao usar este modelo foram reportados valores baixos de energia de ativação na literatura, quando comparado com os modelos de coalescência (modelo 1-3) [51] e [52]. Como foi mencionado na introdução deste modelo, o processo de relaxação elimina vacâncias, e provavelmente seja o mecanismo de crescimento majoritário em nanopartículas extremamente pequenas, onde a contribuição superficial chega a ser maior do que 50%, quando comparado ao caroço da partícula.

Dentre os modelos usados na nossa análise, podemos afirmar que os modelos 3 e 4 reproduzem melhor os nossos resultados. Devido à ausência de reportes na literatura para comparar, a última afirmação se baseou nos valores χ^2 obtidos nos ajustes como se observa nas tabelas 4.4 e 4.5.

Devemos mencionar que não podemos excluir a possibilidade de coexistência de processos de crescimento de grão por coalescência e por relaxação estrutural em nanopartículas de SnO_2 , já que como se sabe a ocorrência de vacâncias é uma propriedade intrínseca deste material. Na figura 4.14 pode-se observar a dependência da energia de ativação no incremento do tamanho (energias obtidas a partir dos modelos 3 e 4). Estes valores encontram-se entre os valores do sistema bulk de SnO_2 de ~ 200 kJ/mol [54], e em nanocristais de SnO_2 32-44 kJ/mol [42], 53.46 kJ/mol [2].

Figura 4.14: Energia de ativação em função do tratamento térmico obtida através do ajuste dos dados experimentais com os modelos 3 e 4.



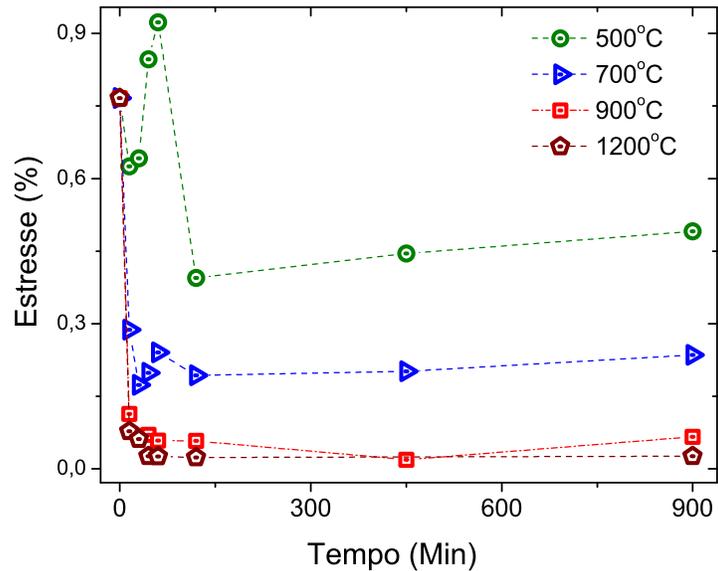
Como mostrado na figura 4.14, menores valores de energia de ativação foram obtidas com uso do modelo de relaxação estrutural com respeito ao de coalescência. Isto é esperado e mostra a ocorrência de uma região grande de desordem na superfície devido a defeitos produzidos por vacâncias de Sn e/ou O , tanto na partícula como nas interfaces. Com o aumento do tempo de tratamento térmico, a relaxação estrutural rearranja a superfície.

De modo geral, o aumento da energia de ativação com o incremento de temperatura, observado no nosso sistema, mostra explicitamente uma característica associada com o tamanho das nanopartículas. A facilidade das nanopartículas de coalescer e aniquilar defeitos (ou seja menor energia de ativação) é inversamente proporcional ao tamanho da nanopartícula. Resultados similares da energia de ativação foram reportados na literatura para amostras de ítria-estabilizada com zircônia (YSZ). Nesse trabalho se reportou uma energia de ativação de 13kJ/mol para nanopartículas de 15-20nm [55] e 4-5kJ/mol para nanopartículas de 6-10nm [56]. Esses valores estão em contraste com a energia de ativação de 580kJ/mol para o sistema volumoso (bulk) [55]. Isto mostra que a energia de ativação depende fortemente do tamanho. Essa dramática redução da energia de ativação foi atribuída ao incremento da concentração das vacâncias de oxigênio com a diminuição de tamanhos das nanopartículas.

Por outro lado, um fato interessante demonstrado experimentalmente é que na região de forte crescimento do tamanho (durante aproximadamente os primeiros 120 min de tratamento térmico) o estresse residual, mostra uma diminuição. Isto ser observado nas figuras dos tamanhos médios acima apresentados e do estresse residual na figura 4.15. Acreditamos que isto seja devido a que os tratamentos térmicos originam um crescimento de grão por movimento de fronteiras (crescimento de contorno), tal como se considera nos modelos teóricos. Isto origina um reordenamento cristalino levando a uma diminuição do estresse residual. Após os 120 primeiros minutos, uma constância tanto no tamanho como do estresse residual é observado, como se mostra na figura 4.15.

Cabe aqui salientar que as medidas feitas no presente trabalho foram feitas numa atmosfera de ar e que tratamentos térmicos em atmosferas diferentes teriam uma forte influencia no crescimento do grão, já que uma atmosfera determinada teria uma influência na pressão de condução, e nos coeficientes de difusão. Isto foi observado em experimentos preliminares de crescimento de grão, em nanopartículas de SnO_2 dopadas com Fe , onde obteve-se um maior crescimento quando a amostra foi tratada termicamente em vácuo, seguido do crescimento no ar e um menor crescimento em atmosfera de oxigênio. Porém, precisam ser feitas análises

Figura 4.15: Estresse residual obtida para diferentes temperaturas em função do tempo de tratamento térmico.



mais detalhados em diferentes temperaturas e atmosferas de tratamento na amostra pura (SnO_2), a que pretende-mos realizar em trabalhos futuros.

4.1.2 Magnetismo em nanopartículas de SnO_2

Nos últimos anos, os estudos do magnetismo, tanto teóricos como experimentais, em óxidos nanométricos tem crescido rapidamente. Um dos primeiros trabalho reportados na literatura foi o de Venkatesan et al. em 2002 [57], onde mostrou-se que filmes finos insulates de dióxido de háfnio (HfO_2) apresentam um ferromagnetismo (FM) não convencional à temperatura ambiente. Este fato mudou a forma de enxergar o magnetismo neste tipo de materiais, já que nem o Hf^{4+} nem O^{2-} são íons magnéticos e as camadas d e f do Hf estão totalmente preenchidas. Sundaresan et al. em 2006 [12] afirmaram que o ferromagnetismo observado em nanopartículas de CeO_2 , Al_2O_3 , In_2O_3 , ZnO e SnO_2 , com tamanhos de $\sim 7-30$ nm, seriam propriedades universais destes materiais e que o ferromagnetismo estaria correlacionado com suas pequenas dimensões. Neste capítulo, com o intuito de estudar a origem do magnetismo em óxidos nanoparticulados de SnO_2 e a sua correlação com o tamanho, faremos uso de nanopartículas com tamanhos na faixa de ~ 6 a ~ 76 nm.

Na figura 4.16 mostra-se a dependência da magnetização (M) da amostra como foi preparada mais o porta amostra (SnO_2+PA) e do porta amostra (PA) em função do campo magnético (H) obtida a 300K. É claramente evidente a diferença entre as duas medidas e pode-se

concluir que o sinal ferromagnético vem da amostra. Este fato é evidenciado pela forma de uma S observada na parte central da curva. Acima de $|H| \sim 1\text{kOe}$, podemos observar um comportamento linear e oposto ao campo magnético. Esta dependência linear é atribuída ao diamagnetismo da amostra e do porta amostra (PA). A origem do ferromagnetismo (FM) observado pode ser atribuído a elétrons desemparelhados e armadilhados em vacâncias de oxigênio e/ou outros defeitos, os quais podem interagir através da superposição das suas funções de onda, polarizando-se e gerando um sinal ferromagnético. Devido ao tamanho pequeno das partículas, a probabilidade de se gerar vacâncias de oxigênio na sua superfície é alta. Porém, estes elétrons armadilhados podem estar localizados na superfície da nanopartícula. Este fato é interessante no sentido que tratamentos térmicos³, poderiam modificar a sua superfície, e por conseguinte, as suas propriedades magnéticas. No entanto, devido a que na parte central da partícula não se espera a ocorrência de defeitos, o comportamento magnético será o de um diamagneto.

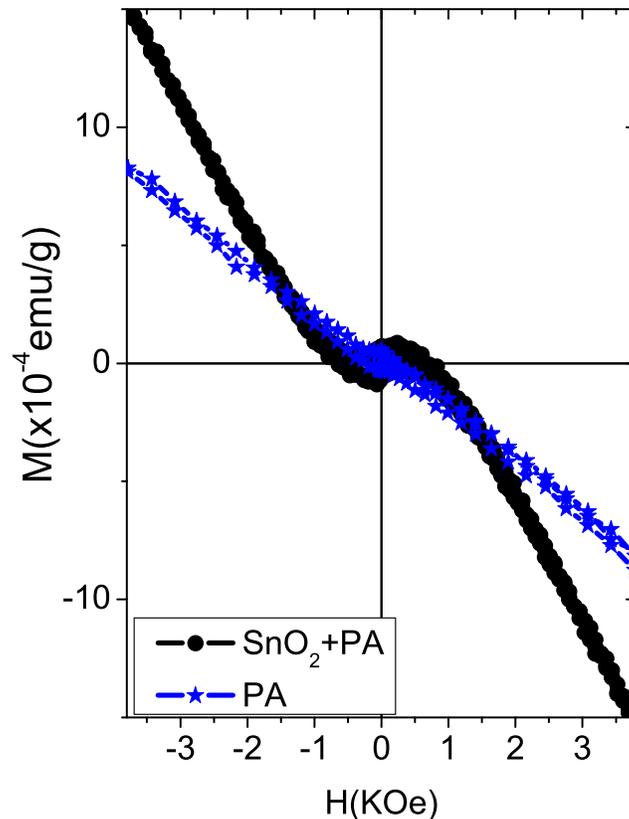


Figura 4.16: Curvas de magnetização (M) em função do campo magnético (H) obtidas a 300K para a amostra de SnO_2 como foi preparada e para o porta amostra (PA).

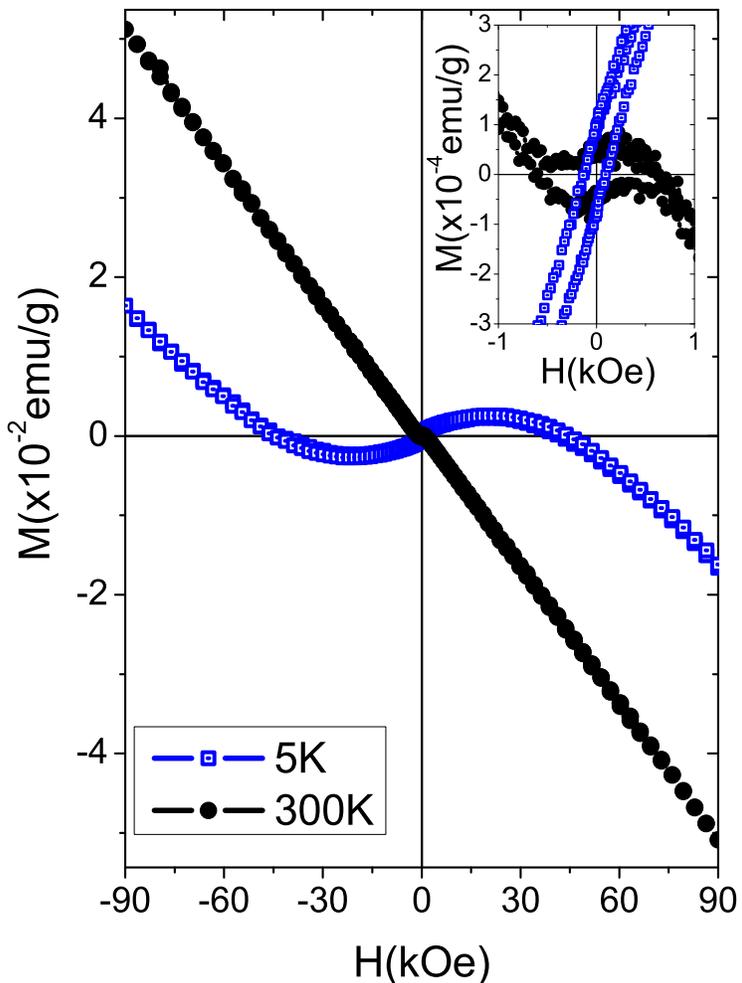
Na figura 4.17 mostra-se a magnetização em função do campo magnético (M vs. H) para

³Tratamentos térmicos originam crescimento do grão, com diminuição de área superficial.

a amostra como foi preparada obtidas em duas temperaturas: 5K e 300K. Como pode-se observar existe uma dependência da magnetização com o campo e a temperatura. Para poder explicar este fenômeno situamo-nos no cenário proposto por Sundaresan [12] onde os momentos dos spins dos elétrons localizados⁴ têm de se alinhar paralelamente com o campo magnético aplicado⁵. Por outro lado, o diamagnetismo observado na região de campos maiores de $|H| \sim 1\text{kOe}$, para a curva a 300 K e acima de $|H| \sim 30\text{kOe}$ na curva obtida em 5K, pode ser assinado à resposta da parte central da partícula, onde não se espera a ocorrência de vacâncias.

Na parte superior direita da figura é apresentada a ampliação da curva a baixos campos. Observe-se que as curvas apresentam campo coercivo tanto a 5K como a 300K, o que evidencia uma ordem ferromagnética.

Figura 4.17: Curvas de magnetização (M) em função do campo magnético (H) obtido a 300K e a 5K para as nanopartículas de SnO_2 como preparadas. Na parte superior direita mostra-se a ampliação na região de baixo campo.



⁴Resultado das vacâncias de oxigênio na superfície da nanopartícula.

⁵ Spins localizados, em condições específicas podem interagir ferromagneticamente.

Na figura 4.18 mostra-se as curvas de M vs. H para vários valores de temperatura (entre 5K e 300K). A presença do sinal ferromagnética é observado em todas as temperaturas, além da contribuição diamagnética. Por outro lado observa-se a partir do gráfico uma dependência da magnetização na temperatura, fato que será claramente confirmado nas medidas de susceptibilidade em função da temperatura.

Para estudar com maior detalhe essa ordem magnética e a sua dependência com o tamanho da partícula foram obtidas medidas a 2K.

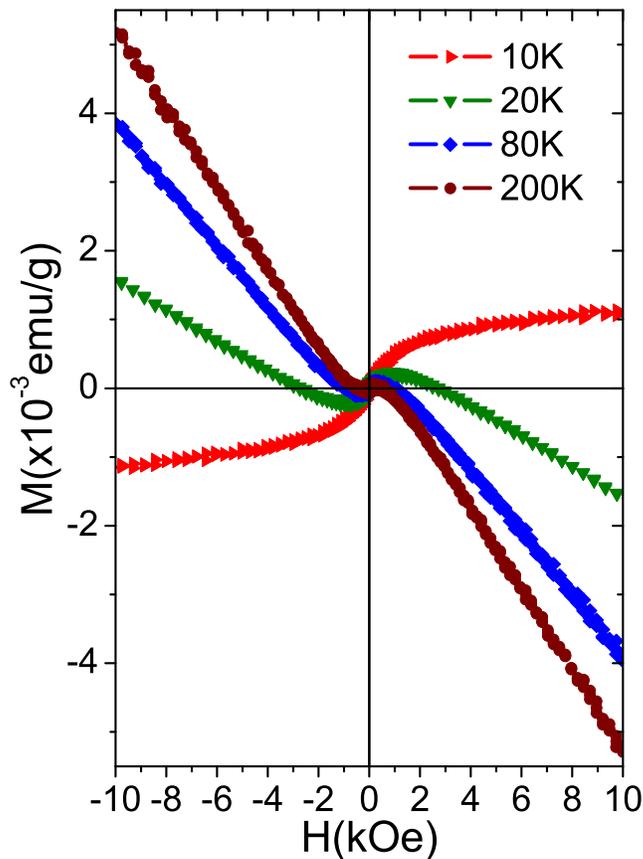


Figura 4.18: (a) Curvas de magnetização (M) em função do campo magnético (H) obtidas a varias temperaturas (entre 5K e 300K) para a amostra de SnO_2 como foi preparada.

Na figura 4.19 mostra-se as curvas a M vs. H a 2K para as amostras tratadas termicamente após subtrair a contribuição diamagnética. Observou-se que o comportamento das curvas foram bem modeladas com a função de Brillouin dada por $M = MsB(y)$, onde $B(y)$ é a função de Brillouin, $y = gJ\mu_B H/k(T - T_0)$ e T_0 é um parâmetro fenomenológico que representa possíveis interações entre as entidades magnéticas. Para o presente estudo, as entidades magnéticas são elétrons ($J=1/2$) localizados em vacâncias de oxigênio. Os valores de T_0

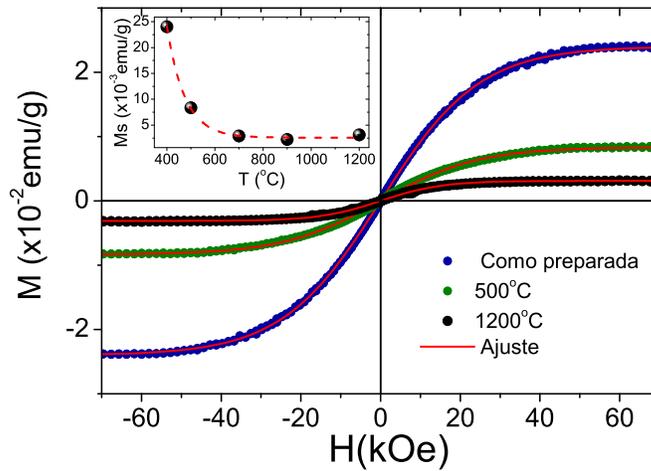
Tabela 4.6: Valores de T_0 obtidos do ajuste das curvas de M vs. H a 2K com a função de Brillouin.

Amostras	Como foi preparada	500°C	700°C	900°C	1200°C
T_0 (K)	3.3	3.4	3.8	3.7	4.0

obtidos do ajuste são todos positivos e mostram um ligeiro crescimento com a temperatura de tratamento térmico, como se mostra na tabela 4.6.

Os valores positivos confirmam a ocorrência de interações ferromagnéticas entre os elétrons armadilhados nas vacâncias de oxigênio. Por outro lado, o comportamento da magnetização de saturação (M_s) é decrescente com a temperatura de tratamento térmico (observe-se o gráfico inserido na figura 4.19), o que pode ser interpretado como uma diminuição da densidade de vacâncias de oxigênio, e conseqüentemente, diminuição dos elétrons armadilhados.

Figura 4.19: Curvas de M vs. H obtidas a 2K e corrigidas da contribuição diamagnética para as amostras tratadas em diferentes temperaturas. Na figura inserida observe-se a descendência de M_s em função da temperatura de tratamento térmico.



Na figura 4.20(a) mostra-se as curvas de susceptibilidade em função da temperatura (χ vs. T) para o porta amostra (PA) e para o PA+ SnO_2 obtidas em um campo de 5kOe. Como se observa existe uma diferença entre as curvas na região abaixo de $\sim 100K$; acima desta temperatura é observado praticamente o diamagnetismo do PA. A diferença entre as curvas PA+ SnO_2 e PA é também apresentada nessa figura. Os picos ruidosos abaixo de $\sim 100K$ foram associados ao sinal do oxigênio na câmara da amostra, já que o oxigênio molecular sofre uma transição antiferromagnética nessa região. Assim, as medidas magnéticas com o sistema PPMS podem facilmente detectar a presença de uma pequena quantidade de oxigênio condensado na câmara da amostra.

Abaixo de $\sim 40K$, a susceptibilidade obtida em 5kOe apresenta um comportamento paramagnético, tal como é mostrado na diferença dos sinais na figura 4.20 (a), é própria do material

e é assumida aos elétrons armadilhados nas vacâncias de oxigênio provavelmente localizadas na superfície da nanopartícula, ($Sn\Box_{\gamma}O_{2-\gamma}$, onde \Box representa uma vacância de oxigênio onde um elétron pode ser armadilhado). Consequentemente, nessa região os dados foram modelados usando a lei de Curie-Weiss⁶, expressada como: $\chi = C/(T-\theta) + \chi_0$ e corroborado pela linearidade de $1/(\chi - \chi_0)$ em função da temperatura (ver figura 4.20(b)). O momento efetivo é determinado da relação $\mu_{eff} = 2.828\sqrt{CA/\gamma}$, e sabendo que o momento efetivo do electron é $1.73\mu_B$, podemos estimar um valor para o γ . Este valor representa a concentração de elétrons desemparelhados e armadilhados nas vacâncias de oxigênio. O cálculo nos proporcionou um valor de 0.11(5)%. Estes elétrons se comportam paramagneticamente e são responsáveis pela alta susceptibilidade observada abaixo de 40K.

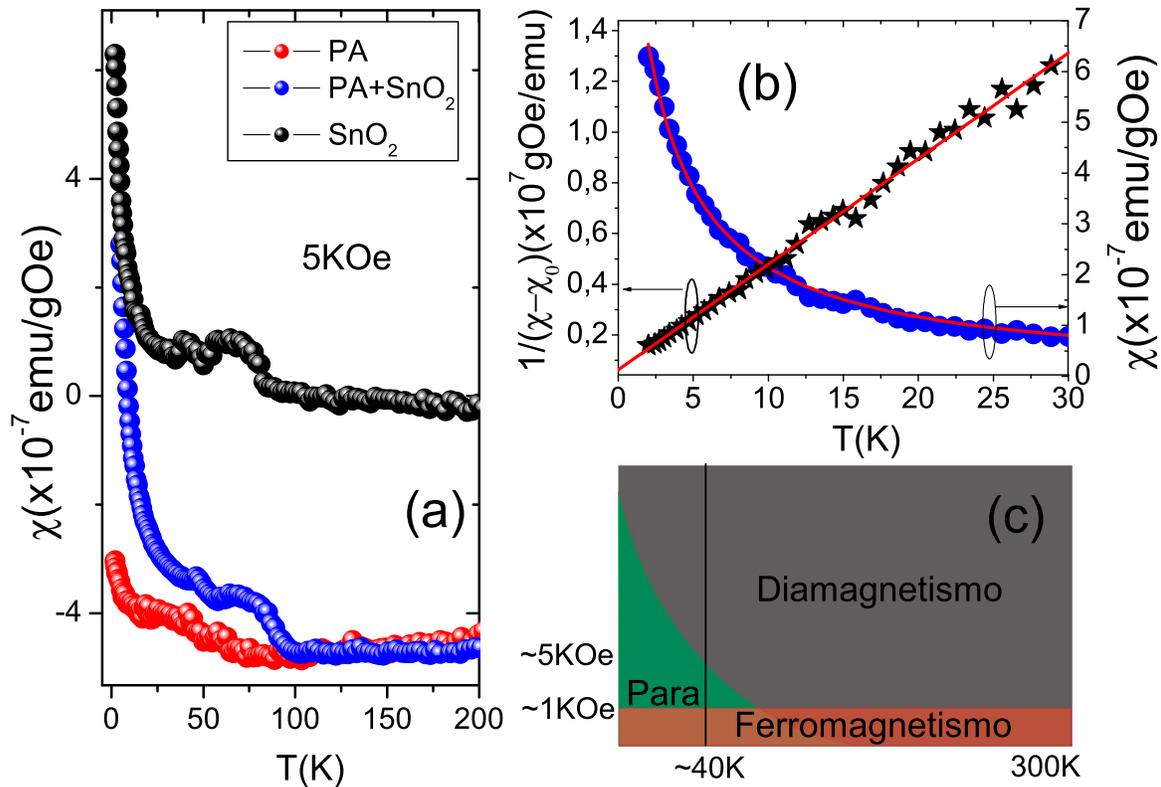


Figura 4.20: (a) Magnetização em função da temperatura (M vs. T) para o PA, PA+ SnO_2 e a diferença entre as duas.

Com o intuito de mostrar as diferentes contribuições magnéticas observadas nas nanopartículas de SnO_2 como preparadas, na figura 4.20(c) apresentamos um diagrama de fases. Como

⁶Os valores obtidos do ajuste são: $C=2.54 \times 10^{-6} (12) \text{ emuK/gOe}$, $\theta=-1.9(2) \text{ K}$ e $\chi_0=1.2 \times 10^{-9} \text{ emu/gOe}$.

pode observar-se, a amostra mostra um comportamento ferromagnético abaixo de $\sim 1\text{kOe}$, na faixa de temperaturas de 5K até 300K. Para temperaturas baixas e campos acima de $\sim 1\text{kOe}$ se determinou um comportamento paramagnético. Fora dessa região o diamagnetismo é único comportamento observado.

É importante salientar que o SnO_2 apresenta reações óxido-redutoras na superfície da nanopartícula quando é exposta a gases redutores, característica amplamente utilizada na aplicação como sensor de gás. Esta propriedade está fortemente correlacionada com os defeitos intrínsecos (vacâncias de oxigênio), e conseqüentemente com as propriedades magnéticas do material. Assim, foram feitas medidas magnéticas após um tempo expostas no médio ambiente e observou-se uma diminuição considerável no sinal magnético. Logo depois, foi feita uma limpeza na superfície com um tratamento térmico a 200°C , por 2h e se observou o ressurgimento do magnetismo, o que confirma a hipótese de que o magnetismo esteja ligado com os elétrons armadilhados em vacâncias de oxigênio na superfície da partícula.

Na figura 4.21 apresentamos a magnetização (M) em função do campo (H) após a subtração da contribuição diamagnética, para as amostras como foi preparada e tratadas termicamente a 500°C , 700°C , 900°C e 1200°C , por duas horas. Lembramos que com esse tempo, os tamanhos atingem seu valor máximo tal como foi observado no estudo do crescimento do grão. Como se mostra, é evidente a ocorrência de ferromagnetismo na amostra como preparada, e este ferromagnetismo diminui abruptamente, tal como pode apreciar-se no gráfico inserido da figura 4.21.

A magnetização de saturação (M_s) para a amostra como foi preparada foi de $\sim 6 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$, e é praticamente suprimida na amostra tratada a 1200°C . Acreditamos que este fato seja devido a que os tratamentos térmicos aplicados após a síntese originam uma recristalização da nanopartícula eliminando uma grande quantidade de vacâncias de oxigênio na superfície da nanopartícula, às quais estão associadas ao ferromagnetismo observado.

Por outro lado, foi determinado a partir das medidas magnéticas em nanopartículas de SnO_2 que a maior contribuição é a diamagnética. Seguidamente, com o intuito de estudar esta contribuição em função do tamanho da nanopartícula. Na figura 4.22 são apresentadas as curvas M vs. H obtidas a 300K, após a subtração da contribuição do porta amostra, para as amostras submetidas a diferentes tratamentos térmicos (conseqüentemente, nanopartículas de diferentes tamanhos).

Figura 4.21: Curvas de M vs. H para as seguintes amostras: como foi preparada, tratada termicamente a 500°C , 700°C , 900°C e 1200°C , por duas horas. Na figura inserida observe-se a evolução da magnetização de saturação (M_s) em função da temperatura de tratamento térmico.

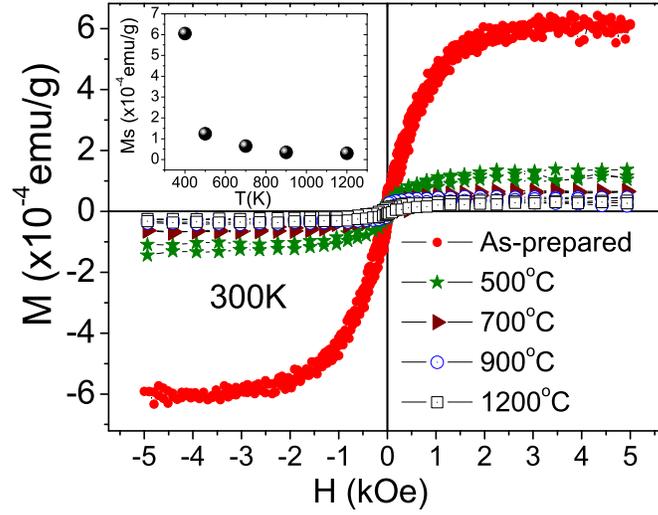
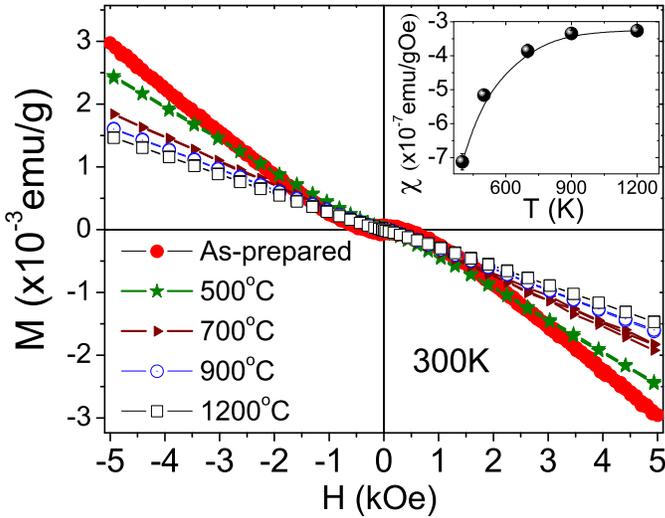


Figura 4.22: M vs. H para as amostras com diferentes tratamentos térmicos a 300K . Na figura inserida observe-se a evolução da susceptibilidade em função da temperatura de tratamento.



Na região de campos altos pode observar-se uma dependência da inclinação em função da temperatura de tratamento, a qual é quantificada determinando a susceptibilidade (χ) da parte linear (analisada para valores de campo maiores que $\sim |1|$ [kOe]). Tal como pode ser apreciado no gráfico inserido na figura 4.22, à medida que o tamanho da nanopartícula aumenta o valor da χ aproxima-se ao valor esperado para SnO_2 bulk ($-4 \times 10^{-7} \text{emu/gOe}$) [58]. Para entender este resultado usamos a equação de Langevin do diamagnetismo, dado por:

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 E_0}{\partial H^2} = -\frac{Z_i e^2}{6mc^2} \frac{N}{V} \langle r^2 \rangle \quad (4.36)$$

Esta equação evidencia uma dependência da susceptibilidade diamagnética com o número de electrons no íon (Z_i). Assumindo que o raio iônico médio ao quadrado $\langle r^2 \rangle$ permanece constante, teríamos, conseqüentemente evidências de que o número de elétrons é maior quando o tamanho do grão é menor, decaindo conforme o tamanho da nanopartícula aumenta. Este fato mostra uma maior quantidade de elétrons em nanopartículas menores, os quais podem facilmente armadilhar-se em vacâncias de oxigênio, produzindo um sinal magnético quando menor seja a nanopartícula, o que é coerente com o observado no presente trabalho e o reportado na literatura [12].

4.1.3 Estudo das propriedades vibracionais por espectroscopia Raman em nanopartículas de SnO_2

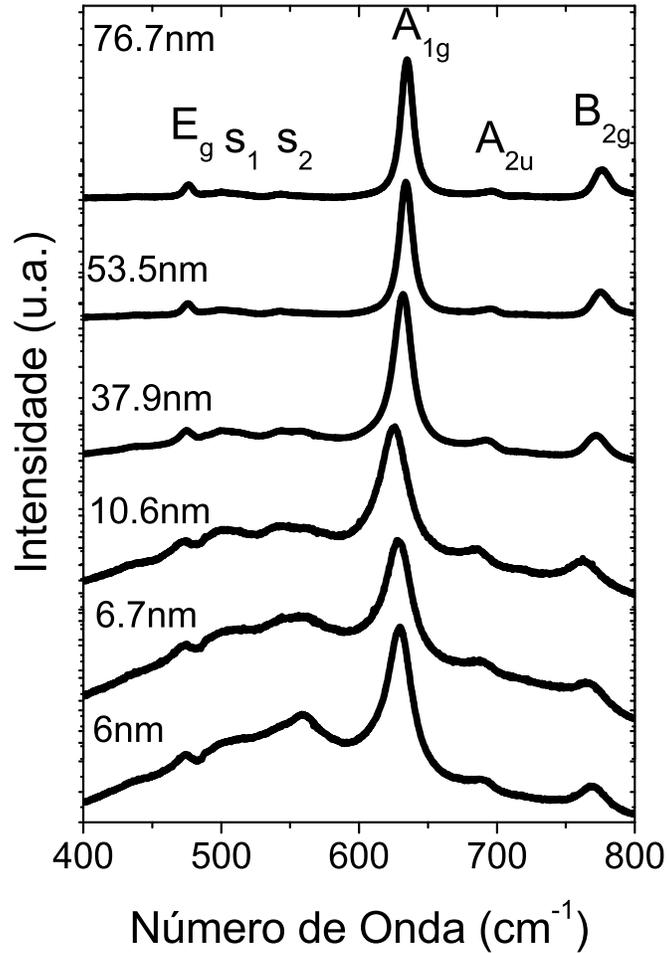
É importante observar que as propriedades magnéticas descritas na seção precedente encontram-se fortemente relacionadas com as propriedades superficiais das partículas, conseqüentemente com o tamanho da nanopartícula, as quais apresentam uma maior relação superfície/volume comparado com tamanhos de grão volumosos (bulk). Espectroscopia Raman é uma ferramenta importante no estudo de superfície, por conseguinte, a importância do uso desta técnica no presente trabalho. Na figura 4.23 apresentamos os espectros obtidos a temperatura ambiente de amostras representativas com diferentes tamanhos de grão excitado com uma linha de $\lambda = 514.5\text{nm}$, de um laser de argônio.

É claramente observado na figura os modos clássicos Raman E_g , A_{1g} , A_{2u} e B_{2g} da estrutura de SnO_2 . Também foram observadas as bandas S_1 e S_2 , as quais foram associadas a modos vibracionais ativados pela desordem superficial, em consistência com o reportado na Ref. [30]. Estes modos são observados devido à desordem introduzida pela quebra de ligações químicas dos átomos na superfície das nanopartículas, cuja influência é maior quanto menor for a nanopartícula, tal como é observado na figura 4.23. Estas bandas (S_1 e S_2) são quase completamente suprimidas com o aumento do tamanho confirmando a origem destas bandas.

Com o intuito de quantificar as informações que podem ser tiradas dos espectros Raman, os espectros foram ajustadas com picos com forma Lorentziana com auxílio do programa Peakfit. As posições dos picos obtidas dos ajustes são apresentados na tabela 4.7.

Na figura 4.24 apresentamos a evolução da razão das áreas integradas das bandas $S_1 + S_2$

Figura 4.23: Espectros Raman obtidos para nanopartículas de SnO_2 com tamanhos de grão entre ~ 6 e $\sim 77nm$, onde pode observar-se os modos clássicos Raman E_g , A_{1g} , A_{2u} e B_{2g} da estrutura de SnO_2 , assim como as bandas S_1 e S_2 associadas à desordem superficial.



e do modo clássico A_{1g} com o tamanho da partícula. Esta razão decresce rapidamente, até quase ser suprimida nas amostras cujos tamanhos das partículas são maiores que ~ 50 nm. Por outro lado, através desta razão é possível determinar a espessura da camada superficial. Isto pode ser feito assumindo que a razão $(S_1 + S_2)/A_{1g}$ é proporcional ao volume da camada de desordem (Shell) em relação ao volume do núcleo da partícula (Core), como é visto na equação 4.37.

$$\frac{A_{S1} + A_{S2}}{A_{A1g}} \propto \frac{V_{Shell}}{V_{Core}} = K \left(\left(\frac{r}{r-d} \right)^3 - 1 \right) \quad (4.37)$$

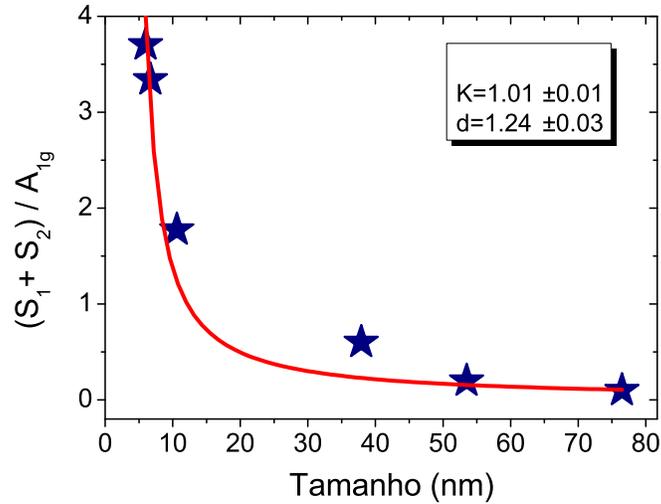
Onde r é o radio da nanopartícula e d é a espessura da camada de desordem. Através do ajuste pode-se obter o valor da espessura da camada de desordem, $d \sim 1.2nm$, este valor é comparável com o obtido no estudo de medidas Raman de nanopartículas de SnO_2

Tabela 4.7: Posições dos picos obtidos dos ajustes dos espectros Raman

Tamanho	E_g	S_1	S_2	A_{1g}	A_{2u}	B_{2g}
Tamanho	nm	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
6.0	474.7	504.5	555.3	629.1	691.7	768.5
6.7	474.0	495.7	556.8	628.4	695.2	766.4
10.6	473.8	498.7	549.6	625.2	686.2	762.7
37.9	475.1	500.5	554.7	631.6	691.6	772.1
53.5	475.8	501.8	548.0	634.1	692.7	775.9
76.7	476.3	503.3	544.1	634.8	695.0	776.1

($d \sim 1.1nm$) [30]

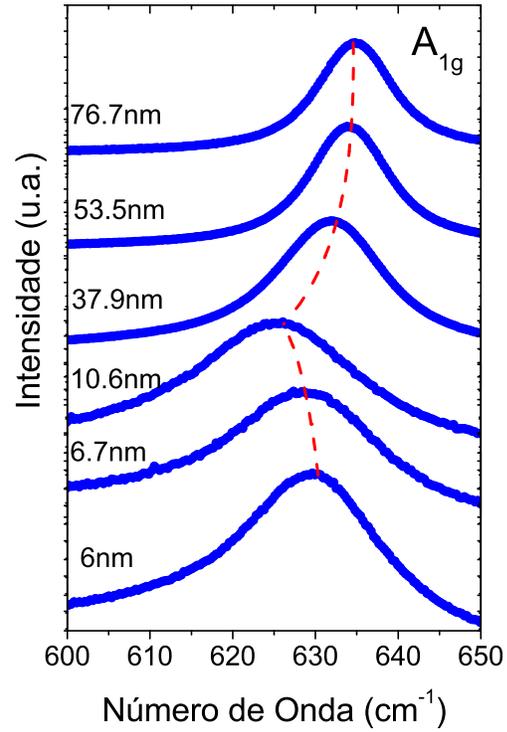
Figura 4.24: Evolução da razão de áreas das bandas ($S_1 + S_2$) dividida pela área do modo Raman A_{1g} . A linha representa o ajuste feito com o modelo teórico proposto na equação 4.37.



Também foram estudados os efeitos que o aumento de tamanho origina nas propriedades estruturais durante o crescimento do grão através da espectroscopia Raman. Efeitos que podem ser correlacionados com os obtidos por DRX. Para o qual fazemos uso da evolução do modo principal A_{1g} . Na figura 4.25 mostre-se a evolução deste modo Raman.

Como pode perceber-se, quando o tamanho da nanopartícula diminui de $\sim 77nm$ até $\sim 10nm$ é observado um deslocamento da posição do pico para menores valores de número de onda (redshift). Este fato encontra-se em concordância com o modelo de confinamento de fônons (PCM, Phonon Confinement Model) proposto por Richter et al. [59], que se baseia no fato de que num cristal infinito a conservação do momento limita a observação de fônons no centro da primeira zona de Brillouin ($q \approx 0$). Entretanto, num cristal imperfeito, fônons podem ser confinados num espaço dado pelas fronteiras do microcristalito ou defeitos, permitindo que fônons com momento $q > 0$ contribuam com o sinal Raman. Assim, em pequenas nanopartículas existe uma alta densidade de defeitos, nas quais fônons de toda a zona de Brillouin contribuem com o sinal Raman.

Figura 4.25: Evolução do modo principal Raman A_{1g} . A linha vermelha descontinua representa a evolução da posição em função do tamanho médio da nanopartícula.



Desta forma, a função de onda de um fônon com vetor de onda q_0 , num cristal infinito é dado por:

$$\Phi(q_0, r) = u(q_0, r)e^{iq_0 \cdot r}, \quad (4.38)$$

onde, $u(q_0, r)$ tem a periodicidade da rede. Se o fônon é confinado numa esfera de diâmetro L , a função de onda do fônon é dado por

$$\Psi(q_0, r) = W(r, L)\Phi(q_0, r) = \Psi'(q_0, r)u(q_0, r), \quad (4.39)$$

onde $W(r, L)$ descreve o confinamento e $\Psi'(q_0, r) = W(r, L)e^{iq_0 \cdot r}$ a função do fônon confinado, que pode ser expressado como uma série de Fourier.

$$\Psi'(q_0, r) = \int d^3q C(q_0, q)e^{iq_0 \cdot r}, \quad (4.40)$$

onde o coeficiente de Fourier $C(q_0, q)$ é dados por:

$$C(q_0, q) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r \Psi'(q_0, r) e^{-iq_0 \cdot r} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r W(r, L) e^{-i(q-q_0) \cdot r} \quad (4.41)$$

A função de onda do fônon confinado é uma superposição de ondas planas com vetores de onda q , centradas entorno de q_0 . A forma de linha do modo Raman é construída da superposição de linhas de forma Lorentziana (com a largura de linha do material cristalino infinito), centradas em $\omega(q)$, ponderada pela incerteza de vetor de onda causado pelo confinamento:

$$I(w) \cong \int \frac{d^3q |C(0, q)|^2}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \quad (4.42)$$

onde $\omega(q)$ é a curva de dispersão de fônons, Γ_0 é a largura natural de linha, e o espalhamento Raman centrado em $q_0 = 0$ é integrado em toda a zona de Brillouin. Neste trabalho utilizamos um confinamento Gaussiano, dado por:

$$|C(0, q)|^2 \cong \exp\left[-\frac{q^2 L^2}{4}\right] \quad (4.43)$$

com q em unidades de $2\pi/\langle a \rangle$ onde $\langle a \rangle$ é a constante de rede ($\langle a \rangle = (2a + c)/3 = 0.422nm$, para o caso de SnO_2) e L é expressado em unidades de $\langle a \rangle$. A integral tridimensional (3D) na zona de Brillouin da equação 4.42 pode ser aproximada por uma integral unidimensional numa zona de Brillouin esférica:

$$I(w) \cong \int_0^1 \frac{dq \exp\left[-\frac{q^2 L^2}{4}\right] 4\pi q^2}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \quad (4.44)$$

Esta equação foi utilizada para determinar a evolução da posição do pico principal A_{1g} , o qual é apresentada no gráfico inserida da figura 4.26 (a).

Como pode observar-se, o modelo prediz o deslocamento para menores valores de número de onda quando o tamanho da nanopartícula diminui; porém não considera efeitos de estresse, o qual origina um deslocamento para maiores valores de número de onda (blueshift) no modo A_{1g} [33]. Isto leva a uma divergência quando o efeito de estresse é apreciável, tal como podemos observar nos resultados, onde na região de $\sim 11nm$ até $\sim 6nm$ é observado um blueshift coerente com os valores altos de estresse determinados por DRX, tal como

pode observe-se na Fig. 4.26 (b). Por outro lado, no modelo de confinamento de fônons a largura a meia altura (Γ) é esperada ser proporcional ao inverso do tamanho da partícula [60], o que é observado na Fig. 4.26(c). Realizando um ajuste linear nesta região se obtém $\Gamma(\text{cm}^{-1}) = 9.5 + 182.2/D(\text{nm})$.

Por outro lado, para a região de tamanhos menores das partículas, o modelo de PCM não descreve corretamente os dados experimentais. Isto foi associado aos altos valores de estresse determinado nestas amostras. O efeito do estresse chega a ser o termo dominante, se sobrepondo ao efeito de confinamento e determinando um deslocamento da posição do modo A_{1g} para maiores números de onda como se mostra na figura.

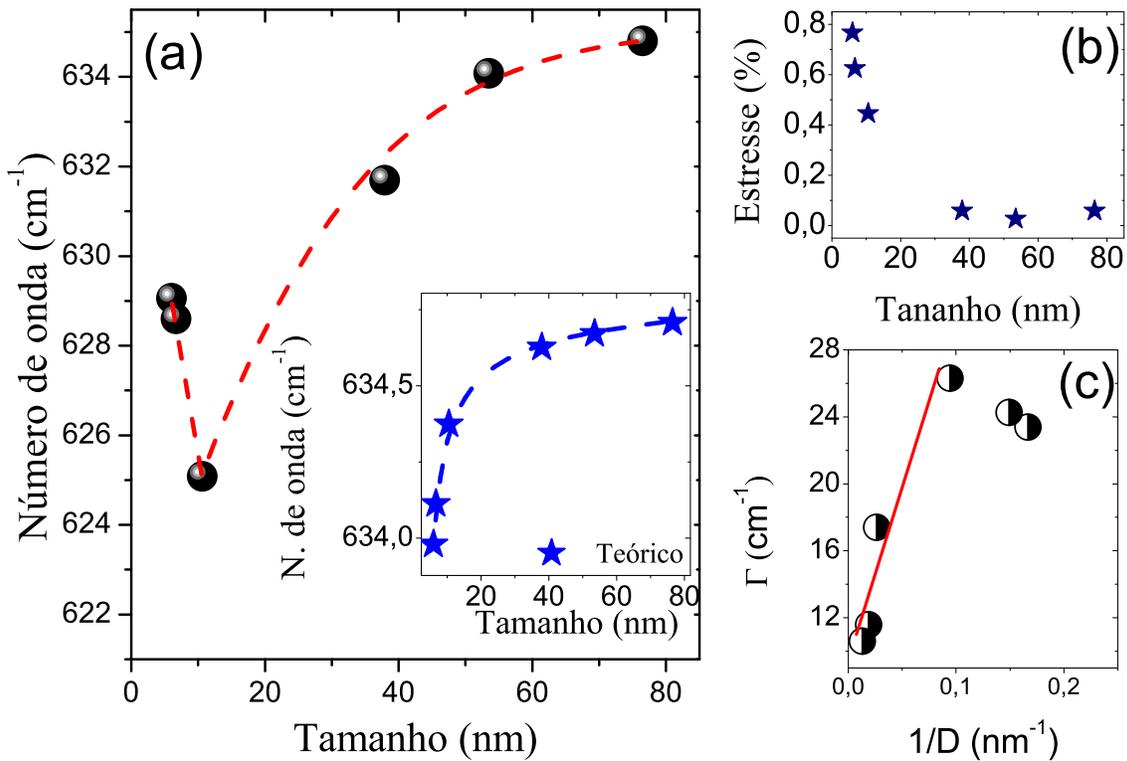
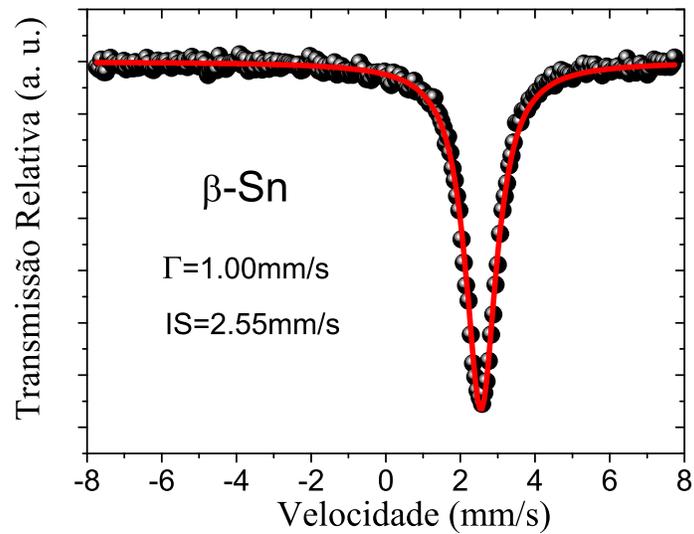


Figura 4.26: (a) Dependência do modo principal Raman A_{1g} no tamanho médio da nanopartícula. Na parte inferior direita são apresentadas os valores teóricos obtidos com o modelo de confinamento de fônons. (b) Estresse em função do tamanho médio obtido por DRX. (c) Largura a meia altura do modo clássico Raman A_{1g} em função do inverso do tamanho médio da nanopartícula.

4.1.4 Efeito do tamanho nas propriedades hiperfinas de SnO_2

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer, cujas medidas foram realizadas no Instituto de Física da universidade de São Paulo, utilizando o espectrômetro Mössbauer com uma fonte de $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ à temperatura ambiente. Para a calibração da velocidade foi utilizada uma folha de $\beta\text{-Sn}$ (figura 4.27), a qual apresenta um desvio isomérico (IS) de 2.55mm/s à temperatura ambiente, com relação a CaSnO_3 .

Figura 4.27: Espectro Mössbauer da folha de $\beta\text{-Sn}$ usada para a calibração da velocidade (Γ representa a largura de linha).



Na figura 4.28 pode-se observar os espectros obtidos à temperatura ambiente das amostras tratadas em diferentes temperaturas e, conseqüentemente, diferentes tamanhos médios. A presença unicamente de dubletos evidencia a ausência de fases magnéticas (ausência de sextetos). O pequeno IS dos espectros, demonstra que o estado de oxidação do estanho é unicamente Sn^{4+} , já que a presença de Sn^{2+} modificaria os espectros e se observaria um duplete no lado direito, com um IS $\sim 2.8\text{mm/s}$ [61] [62]. Isto confirma a formação da fase tetragonal tipo rutilo em conformidade ao obtido por DRX.

Os espectros foram ajustados usando o programa NORMOS com picos de forma Lorentziana. Uma análise preliminar dos espectros mostrou que estes são bem modelados com um único doubleto; porém, foram obtidas larguras $\Gamma \sim 1.7\text{mm/s}$ para todas as amostras. Estes valores são maiores ao esperado para cristais de SnO_2 (bulk) [62] [63], o que sugere a ocorrência de distribuição de desdobramentos quadrupolares (QS's) [64].

Consequentemente, os espectros foram ajustados com uma distribuição de QS's, tal como pode observar-se na figura 4.28. Para cada espectro é observada a presença de dois picos na distribuição, sendo a contribuição majoritária para valores baixos de QS. Um desvio isomérico (IS) de $\sim 0.011\text{mm/s}$ e um valor médio de QS para a distribuição de $\sim 0.83\text{mm/s}$ foram obtidos para amostra com menor tamanho. Estes valores são ligeiramente maiores que os reportados par cristais de SnO_2 (bulk) [65] [62]. Quando o tamanho de grão é incrementado por tratamentos térmicos, o valor médio de QS mostra uma flutuação estatística e nenhuma tendência é determinada. No entanto, Os valores de IS mostram um comportamento decrescente quando o tamanho do grão é aumentado, tal como pode observar-se na Fig. 4.29. Como os resultados da variação de IS em função do tamanho médio é relativamente pequena, a reprodutibilidade foi testada medindo pelo menos duas vezes cada amostra. Os pontos experimentais representados na Fig. 4.29 são os valores médios de IS.

A dependência no tamanho do IS é inesperado uma vez que nenhuma dependência do tamanho do IS foi reportada em sistemas nanoparticulados [66]. No entanto, estudos preliminares de nanopartículas de SnO_2 dopado com Ni [31] [25] sugerem a presença de vacâncias de oxigênio, mesmo no sistema não dopado. Estas vacâncias estão provavelmente localizadas na superfície da partícula. Sabe-se que quando vacâncias de oxigênio são geradas no sistema de SnO_2 , elétrons de caráter p são transformados para caráter s , excitados da banda de valência para a banda de condução ⁷ [62]. Portanto, vacância de oxigênio fornecem mais elétrons s ao sistema, os que podem chegar até os núcleos de Sn .

Como o desvio isomérico mede diretamente a densidade de elétrons s no núcleo, o incremento nas vacâncias de oxigênio induz um aumento no IS. Assumindo que o IS é composto por dois termos: (i) Uma contribuição associada com a densidade de elétrons s como no sistema volumoso (bulk) e (ii) uma contribuição associada à densidade de elétrons s vindo de vacâncias de oxigênio. Imaginemos as nossas partículas compostas por uma estrutura casca- carço (core-shell), onde o carço seria uma região livre de defeitos e a casca é a região onde se produziriam as vacâncias. Neste cenário, a primeira contribuição pode estar relacionada com a região do núcleo da nanopartícula, onde nenhum defeito é existente, e a segunda contribuição pode estar associada com a superfície do grão, onde as vacâncias de oxigênio podem estar localizadas. Este modelo casca-carço tem sido utilizado satisfatoriamente para interpretar os dados Mössbauer de nanopartículas de SnO_2 [67]. Assim, o IS

⁷O mínimo da banda de condução é de elétrons de caráter s e no máximo da banda de valência é de elétrons de caráter p .

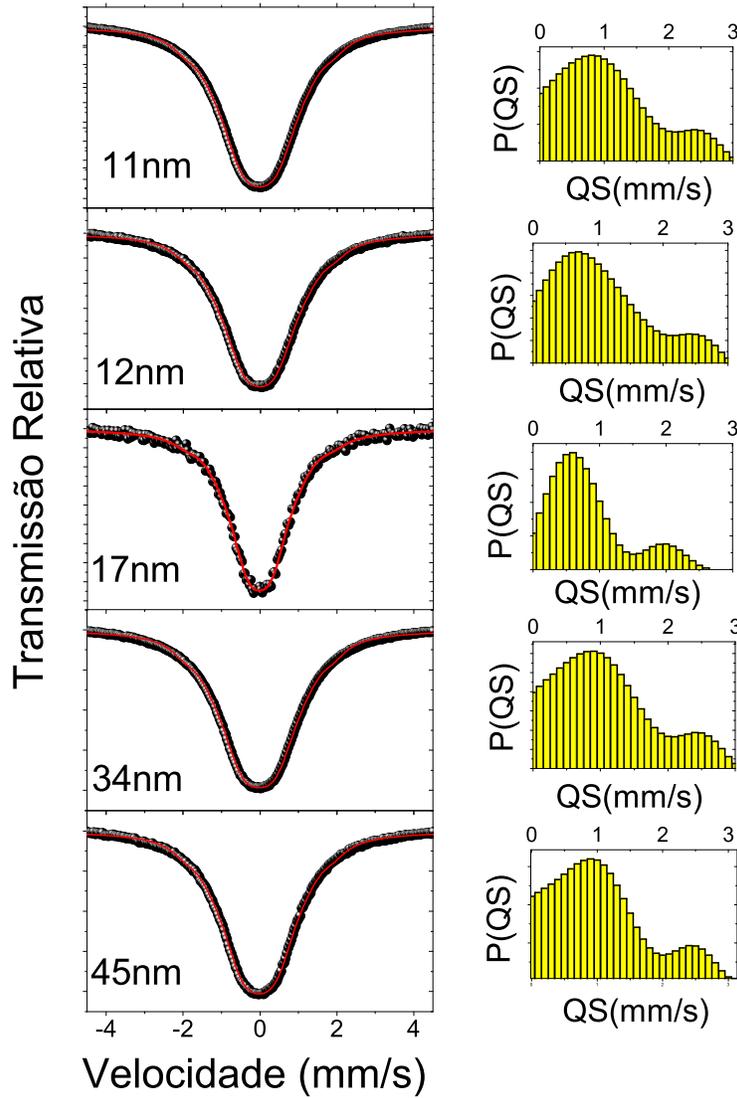


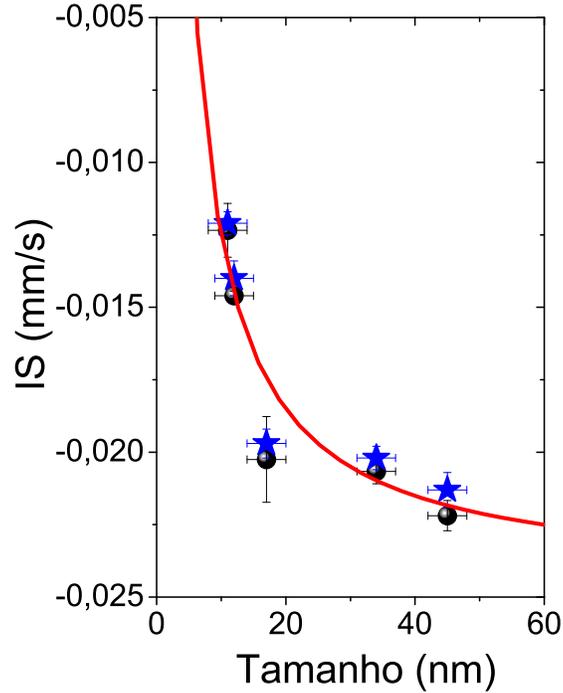
Figura 4.28: Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para diferentes tamanhos médios das nanopartículas. Na figura os pontos representam os dados experimentais, a linha vermelha continua representa o ajuste, e no lado direito são apresentados os histogramas as distribuições de QS's.

total é dada por:

$$IS = IS_{surf} + IS_{bulk} \quad (4.45)$$

Como a contribuição superficial (IS_{surf}) é proporcional à densidade de vacâncias de oxigênio, e esta é proporcional à razão superfície/volume, nos temos que: $IS_{surf} = K/D$, onde K é

Figura 4.29: Dependência do isomer shift (IS) no tamanho médio da nanopartícula. As esferas e estrelas representam os pontos experimentais.



uma constante e D é diâmetro da nanopartícula.

$$IS = IS_{bulk} + \frac{K}{D} \quad (4.46)$$

Na Fig. 4.29 é mostrado o ajuste dos dados, onde foram usados os valores dos tamanhos médios obtido por DRX. A partir dos ajustes, nós determinamos os seguintes valores: $IS_{bulk} = -0.024(1) \text{ mm/s}$ e $K = 0.120(6) \text{ mm.nm/s}$. O valor IS_{bulk} está de acordo com os valores reportados para o sistema SnO_2 bulk [62]. Por outro lado, nós acreditamos que a densidade de vacâncias de oxigênio depende fortemente da atmosfera onde é realizada a medida. Sendo que nossas medidas foram feitas em ar, a qual é considerado uma atmosfera fortemente oxidante. Por outro lado, na superfície da partícula de SnO_2 os átomos de Sn tem 5 como número de coordenação, o que facilita a absorção de oxigênio. Isso significa que o número de vacâncias de oxigênio é relativamente pequeno e estão concentradas principalmente na superfície [31]. Esta seria a razão pela que se observa uma pequena variação no IS.

4.2 Efeitos da dopagem nas propriedades estruturais em nanopartículas de SnO_2

Nesta seção apresentaremos os efeitos observados após a dopagem da matriz semicondutora.

Mudança na tonalidade da cor: Após a síntese do semicondutor dopado, a primeira peculiaridade observada a olho nú, é a progressiva mudança na tonalidade da cor com a quantidade de dopante, o que pode ser um indicativo do limite de solubilidade. Assim por exemplo em nanopartículas de SnO_2 dopadas com Cr , a cor roxa presente nesse sistema pode ser ativado unicamente numa faixa estreita de conteúdo de cromo, sendo que a coloração é unicamente presente em torno do limite de solubilidade [68].

Mudança do número de portadores de carga: Quando se usa uma dopante com diferente estado de valência que o Sn , muda-se inevitavelmente o número de portadores de carga (elétrons ou buracos), o qual é de uma grande importância na condutividade do material [69]. Evidências reportadas, mostram que a concentração de portadores teria uma forte correlação com as propriedades magnéticas [70], o qual é importante para o presente trabalho.

Diminuição de tamanho: Estudos realizados com diferentes tipos de dopantes (cátions Li , Na , Fe , Cu , Co , Cr , Al , Mn , Mg , P , S , etc.) mostram uma diminuição de tamanho, independentemente do tipo de dopante. Porém, alguns são mais eficientes que outros na redução de tamanho [71]. Este fato leva a pensar que este fenômeno seria uma característica intrínseca do processo de dopagem e do método de preparação. Por outro lado, vários autores atribuem que a diminuição de tamanho, seria originada pelo decréscimo da energia superficial, ocasionada por efeitos de segregação superficial [35].

Aumento da área superficial: A diminuição de tamanho das nanopartículas ocasiona consequentemente um aumento da área superficial. Este fator é importante nas propriedades sensoriais destes materiais. Porém, foi mostrado que a efetividade na diminuição do tamanho é dependente do tipo de dopante [71].

Formação de uma segunda fase: O ingresso do dopante na estrutura de SnO_2 para formar o semicondutor diluído é esperado até atingir o limite de solubilidade, o qual está fortemente relacionada ao processo de síntese [72]. Após este limite, a formação de uma segunda fase é evidente.

Mudança estrutural da matriz hospedeiro: Inquestionavelmente o ingresso de uma átomo estranho (dopante) na matriz, origina deformações na rede, a qual se reflete nas propriedades estruturais, as quais encontram-se correlacionadas com a posição do dopante; podendo ter três possibilidades como: (i) segregação superficial, (ii) solução sólida ou (iii) ocupação intersticial. Este assunto entre outros será abordado no presente trabalho.

Nesta seção com o intuito de aprofundar no estudo da localização do dopante na matriz hospedeira, nós observamos a estrutura não dopada, a qual, como foi mencionado, apresenta uma estrutura tetragonal tipo rutilo, (veja a Fig. 2.3). Seguindo o modelo de empacotamento de esferas sólidas [73], propomos que o parâmetro de rede a pode ser expressado como:

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(2r_C + 4r_a) \quad (4.47)$$

onde r_C e r_a são os raios do cátion e ânion respectivamente. Com a finalidade de testar a validade desta modelo nós introduzimos os valores dos raios iônicos do O^{2-} (1.32Å) e Sn^{4+} (0.71Å) para o SnO_2 na equação 4.47. Obteve-se o valor de $a=4.7376\text{Å}$, valor que encontra-se em concordâncias com os valores reportados na literatura de $a=4.737\text{Å}$ [74] e $a=4.738\text{Å}$ [75]. A validade deste modelo é esperada para toda estrutura tetragonal tipo rutilo como TiO_2 , SnO_2 , GeO_2 , etc.

Numa solução sólida o composto é descrito pela formula $Sn_{1-x}M_xO_{2-\delta}$, onde x representa a quantidade de dopante M , os raios iônicos são expressados como:

$$r_C = xr_M + (1 - x)r_{Sn} \quad (4.48)$$

$$r_a = (1 - 0.25x)r_O + 0.25xr_{V_o} \quad (4.49)$$

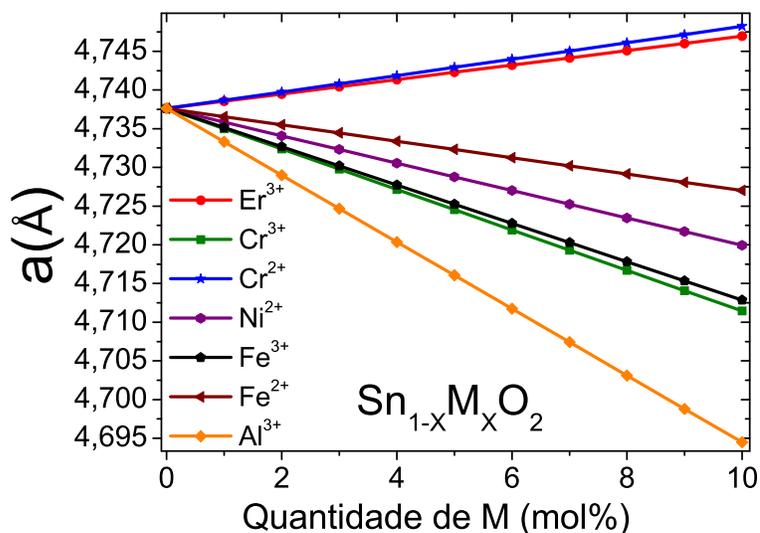
aqui, r_M , r_{Sn} , r_O são os raios iônicos de M , Sn^{4+} e O^{2-} , respectivamente, e r_{V_o} é o raio da vacância de oxigênio. Ao substituir a equação 4.48 e 4.49 na equação 4.47 é determinada a seguinte relação:

$$a(x) = \sqrt{2}[r_M - r_{Sn} - 0.5r_O + 0.5r_{V_o}]x + 2r_O + r_{Sn} \quad (4.50)$$

Esta última relação (Equação 4.50) pode proporcionar o comportamento do parâmetro de rede a , numa solução sólida. Infelizmente não existe na literatura valores reportados do raio r_{Vo} para a estrutura tetragonal tipo rutilo. Porém, com o intuito de utilizar a equação 4.50 numa primeira aproximação, pode-se comparar o valor de r_{Vo} , com os valores reportados para os sistemas CeO_2 (1.164Å) e para ZrO_2 (0,993Å) dopadas com terras raras [76].

Na figura 4.30 apresentamos a variação do parâmetro de rede a para diferentes tipos de dopante, considerando o regime de solução sólida.

Figura 4.30: Variação do parâmetro de rede a em função da concentração de dopante M , considerando o regime de solução sólida, utilizando o modelo proposto com geração de vacâncias.



4.3 Estudo das propriedades físicas de nanopartículas de SnO_2 dopadas com metais não magnéticos

Uma das características mais interessantes do magnetismo não-convencional é a existência de ferromagnetismo a temperatura ambiente. Podemos observar este comportamento em materiais em forma de filmes ou nanopartículas, os quais não possuem elementos ou impurezas magnéticas[28]. A origem de tal magnetismo (chamado de d^0) está relacionada com às dimensões nanométricas do sistema, que naturalmente possuem uma grande quantidade de vacâncias de oxigênio.

Entretanto, em nanopartículas de SnO_2 dopadas com elementos não magnéticos de diferente estado de valência que Sn^{4+} espera-se uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio, em comparação com nanopartículas não-dopadas. Dessa forma, acredita-se que o magnetismo nesse sistema esteja basicamente associado a defeitos intrínsecos (vacâncias de oxigênio ou estanho), onde tais defeitos proporcionam elétrons ao sistema os quais podem interagir magneticamente.

Trabalhos teóricos baseados em cálculos de primeiros princípios realizados em SnO_2 , ZrO_2 e TiO_2 dopados com elementos do grupo 1A, como K e Na , origina um ferromagnetismo não-convencional à temperatura ambiente [14]. Além disso, recentes trabalhos experimentais mostram a ocorrência de ferromagnetismo em sistemas dopados com elementos não magnéticos. Podemos citar por exemplo, filmes de SnO_2 dopados com C , onde o C induz defeitos que são os responsáveis pelo ferromagnetismo observado à temperatura ambiente. Reportando-se que o sinal máximo do ferromagnetismo observado foi observado com uma dopagem de 1% de carbono e para valores maiores observou-se a diminuição desse sinal ferromagnético[77].

Dessa maneira, o presente capítulo aborda o sistema de nanopartículas de SnO_2 dopadas com materiais não magnéticos, para o qual utilizou-se o Al como dopante.

4.3.1 Caracterização Estrutural de $Sn_{1-x}Al_xO_2$

Na figura 4.31 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras de SnO_2 dopadas com Al . É claramente evidente o aumento da largura a meia altura com o aumento da quantidade de Al , o qual como discutido nas seções anteriores, encontra-se associado a uma

progressiva diminuição do tamanho da nanopartícula. As amostras apresentam fase única tetragonal tipo rutilo dentro do limite de detecção da técnica de DRX. As propriedades estruturais, tais como tamanho da partícula, estresse residual, parâmetros de rede, posições atômicas, volume e densidade foram obtidos do refinamento de Rietveld dos difratogramas. Os parâmetros obtidos dos ajustes são apresentadas na tabela 4.8.

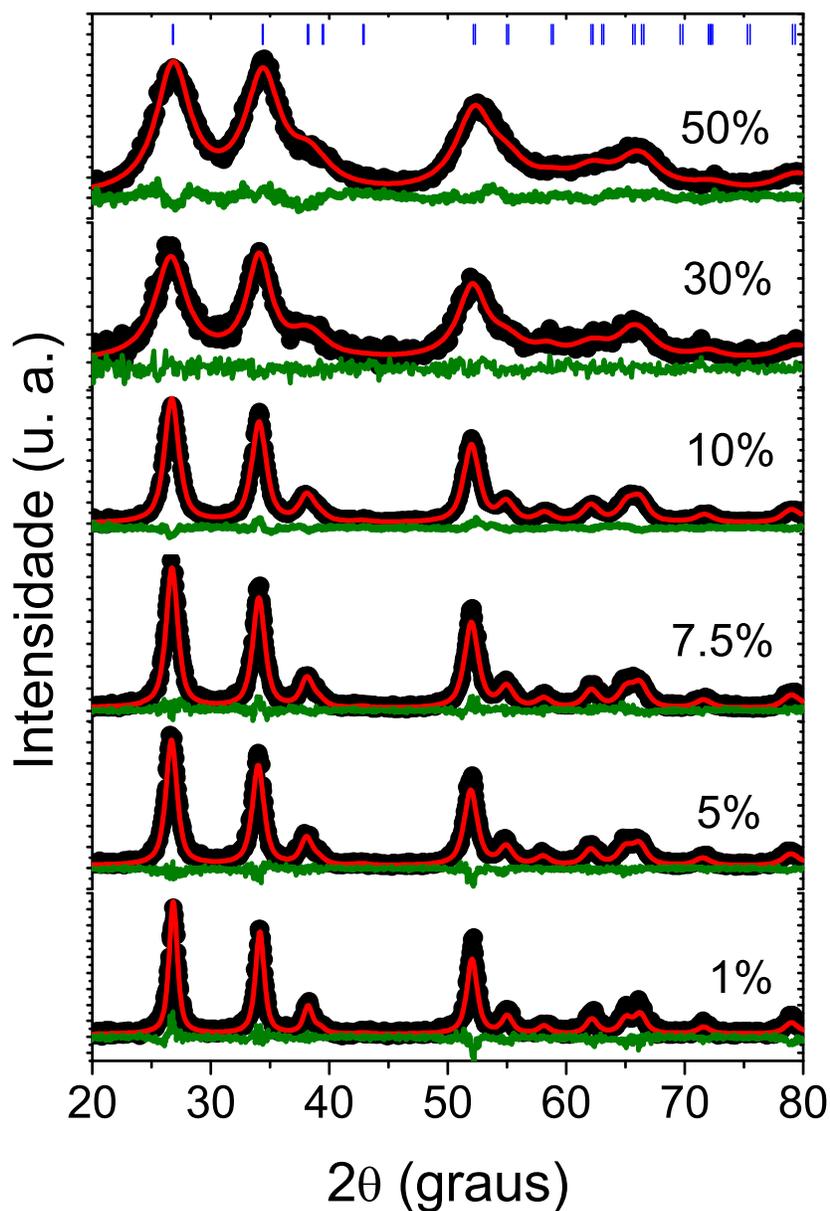
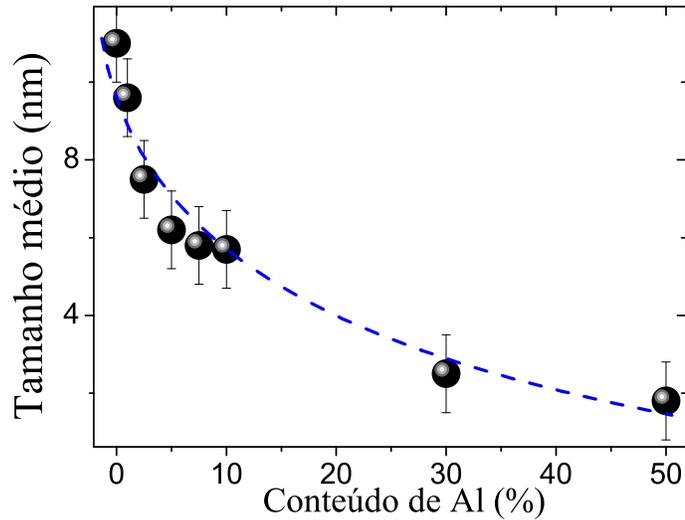


Figura 4.31: Difratogramas de raios X de nanopartículas de SnO_2 dopadas com Al . Os pontos representam os dados experimentais, as linhas vermelhas, os ajustes e as linhas verdes, a diferença.

Figura 4.32: (a) Dependência do tamanho médio das nanopartículas na quantidade de dopante.



Na figura 4.32 mostra-se a evolução do tamanho médio em função da quantidade de dopante, o qual diminui progressivamente. Note-se que o tamanho que atinge na dopagem com 50% de *Al* é extremamente pequeno $\sim 2\text{nm}$ (o menor tamanho alcançada com a dopagem), em cuja amostra esperamos uma maior densidade de vacâncias de oxigênio. Por outro lado, pelo fato do raio iônico do Al^{3+} (0.51\AA) ser menor que o raio iônico do Sn^{4+} (0.71\AA), esperara-se uma diminuição contínua do parâmetro de rede, desde que a entrada dos átomos de *Al* seja no regime de solução sólida. Porém, de acordo com a figura 4.33, observa-se um mudança na derivada dos parâmetros de rede e no volume da célula unitária ao incrementar-se a quantidade de dopante. Este fato evidencia dos regimens diferentes do ingresso do alumínio na matriz hospedeira: (i) Um regime de solução sólida para concentrações $\leq 7.5\%$; e (ii) uma difusão dos átomos de alumínio para sítios intersticiais, para concentrações $>7.5\%$. Isto explica a mudança na taxa de decrescimento dos parâmetros de rede, como mostrado na figura 4.33. Este último resultado encontra-se em concordância com cálculos teóricos que mostram que os íons trivalentes Al^{3+} podem entrar na matriz de SnO_2 substituindo átomos de *Sn* (solução sólida), assim como ocupando sítios intersticiais, para compensar o desbalanço de carga [78].

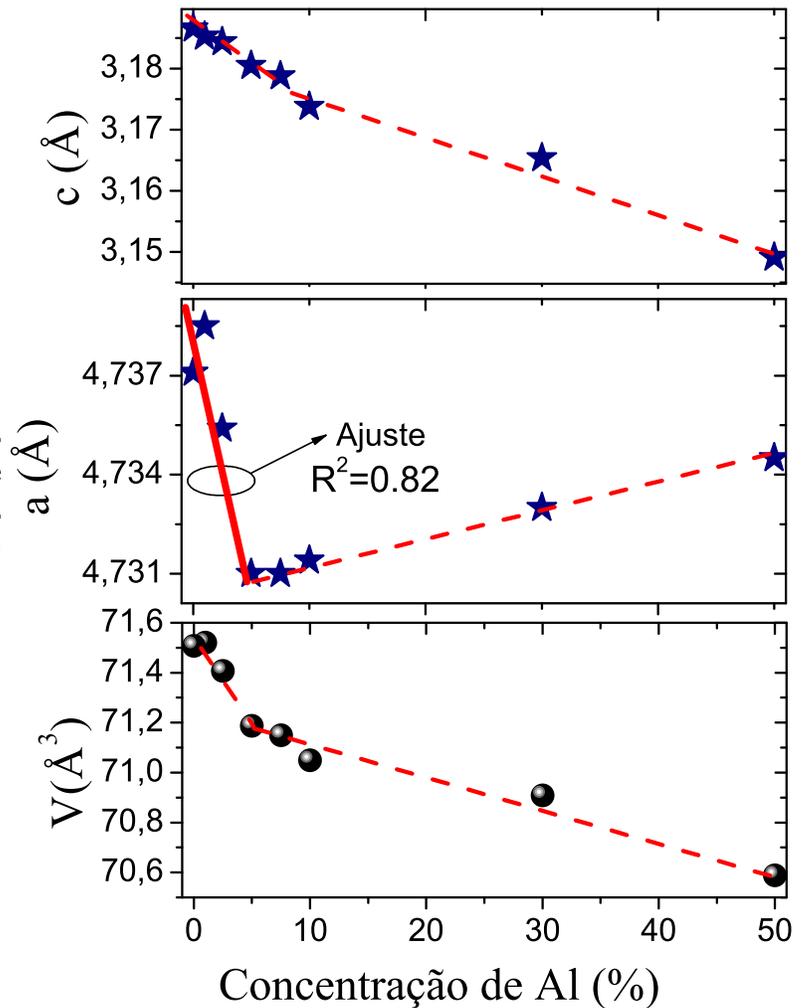
Por outro lado, a alta diminuição da densidade observada na Tabela 4.7, quando a quantidade de alumínio é incrementada, pode-se explicar pelo fato de ter-se uma grande diferença de massa entre o *Sn* (118.7 g/mol) e o *Al* (27.0 g/mol).

Uma análise interessante que pode ser feita fazendo uso dos parâmetros a , c e u , a qual

Tabela 4.8: Valores obtidos dos refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios-X de $Sn_{1-x}Al_xO_2$: tamanho médio, estresse, parâmetros de rede, parâmetro interno(u), volume e densidade. Valores de $S=R\text{-wp}/R\text{-expected}$, que determinam a qualidade do refinamento.

Dopante (%)	Tamanho (nm)	Estresse (%)	a (Å)	c (Å)	u	Volume (Å ³)	Densidade (g/cm ³)	S (%)
0	11.0(0.5)	0.2052	4.7371	3.1866	0.3094	71.508	6.992	1.17
1	9.6(0.5)	0.5168	4.7385	3.1853	0.3043	71.521	6.953	1.27
2.5	7.5(0.5)	0.3436	4.7354	3.1844	0.3042	71.407	6.900	1.34
5	6.2(0.5)	0.3650	4.7310	3.1805	0.3026	71.187	6.814	1.20
7.5	5.8(0.5)	0.3640	4.7310	3.1788	0.3024	71.149	6.711	1.15
10	5.6(0.5)	0.7614	4.7314	3.1738	0.2997	71.049	6.614	1.96
30	2.5(0.5)	0.9986	4.7330	3.1654	0.2922	71.909	5.768	1.40
50	1.8(0.5)	0.4336	4.7345	3.1491	0.2797	70.589	4.932	1.74

Figura 4.33: Evolução dos parâmetros de rede a , c e o volume da célula unitária em função da quantidade de dopante. A linha contínua representa o ajuste do parâmetro de rede a de 0% até 5% com uso da equação 4.50.



pode dar informações transcendentais sobre as distorções produzidas no octaedro da célula unitária de SnO_2 , é dada a continuação. Na figura 4.34 (a) são mostrados os comprimentos das ligações $Sn-O$ (d_1 e d_2) e ângulo de ligação (θ), obtidos com as equações 2.20, 2.21 e 2.22, respectivamente. Observa-se um aumento progressivo de d_1 enquanto d_2 diminui à medida que se aumenta a concentração de Al . Isto leva a um achatamento progressivo do octaedro (observe-se Fig. 4.34 (b)) em função da quantidade de dopante.

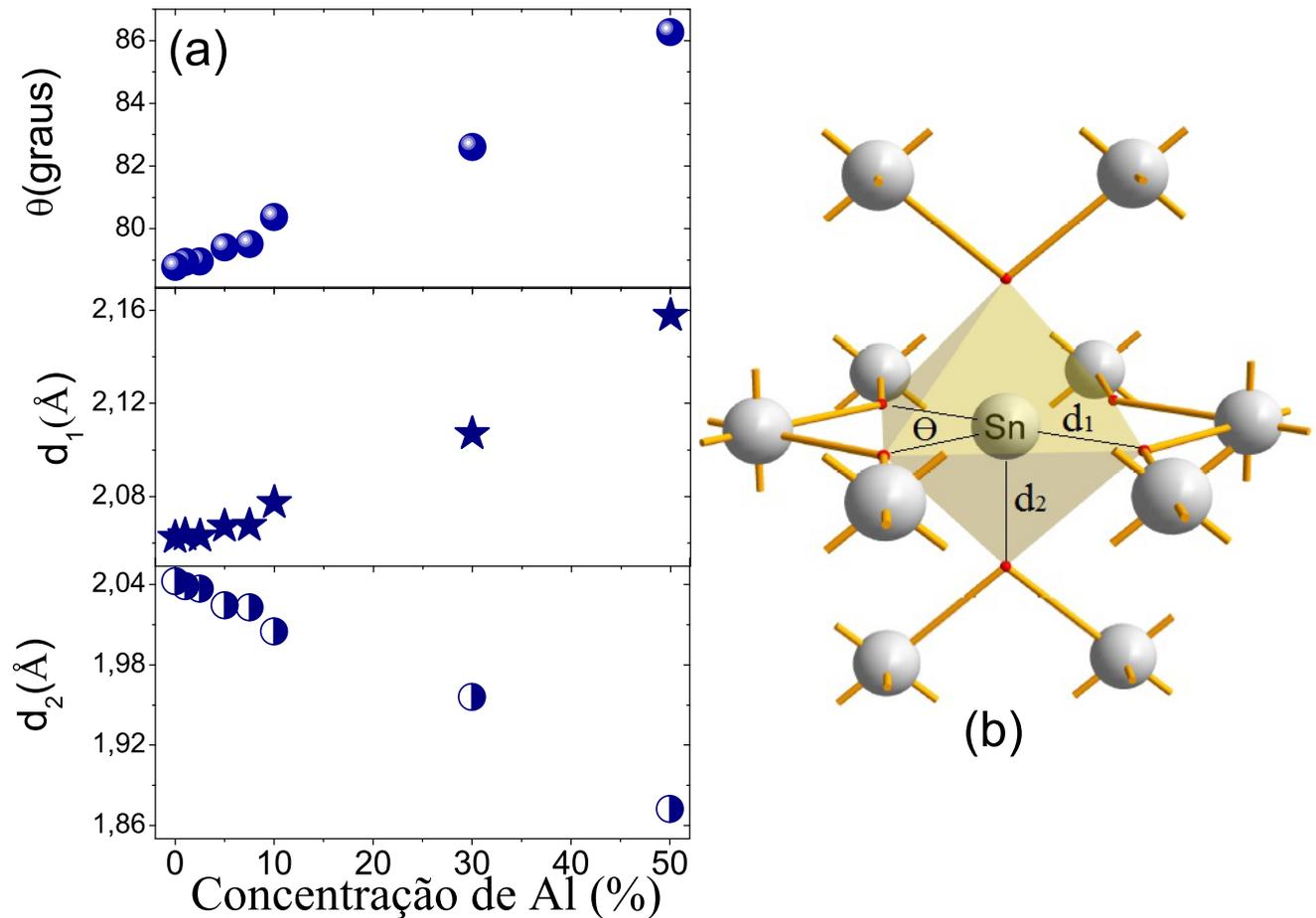


Figura 4.34: (a) Parâmetros estruturais do octaedro SnO_6 , mostrado na parte (b): d_1 , d_2 e ângulo de ligação θ .

Vale mencionar, que fazendo uso da equação 4.50 para modelar o parâmetro de rede a na região de baixas concentrações de Al , podemos estimar o tamanho médio das vacâncias de oxigênio. Isto é plausível uma vez que acreditamos que o mecanismo de dopagem seja de solução sólida nessa região, onde as vacâncias são geradas para compensar a carga. Na figura 4.33 mostra-se o ajuste, do qual se obteve um tamanho da vacância de oxigênio de $1.56(3)\text{Å}$. Este valor é relativamente alto comparado com o reportado para outros sistemas

[76]. Entretanto se espera um valor alto já que devemos levar em conta que o dopante alumínio tem raio iônico pequeno (0.51\AA) comparado ao de Sn (0.71\AA).

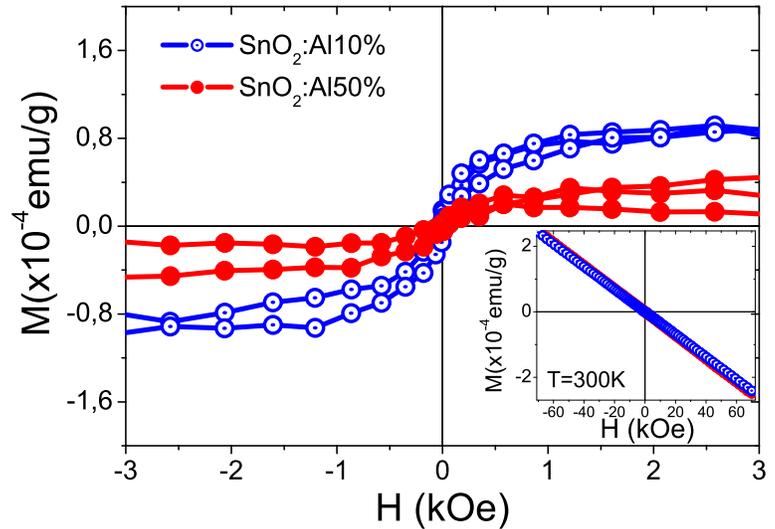
O aumento de d_1 à medida que se incrementa a concentração de dopante para $x > 7.5\%$ pode estar associado com a entrada majoritária de átomos de Al em sítios intersticiais localizados no plano basal do octaedro. Isto será pesquisado com maior detalhe em trabalhos futuros.

4.3.2 Estudo das propriedades magnéticas em sistemas de SnO_2 dopados com Al

Do ponto de vista tanto experimental como teórico a possibilidade de observar ferromagnetismo à temperatura ambiente nestes sistemas dopados com elementos não magnéticos é plausível. Porém, o sinal ferromagnético pequeno é mascarado pela contribuição diamagnética majoritária. Segundo o observado nos parâmetros de rede a mudança na derivada abaixo de 7.5% foi atribuído à dopagem no regime de solução sólida. Já em altas concentrações de Al , a dopagem é dominada pela entrada de átomos de Al em sítios intersticiais. Como consequência, se espera uma maior densidade de vacâncias de oxigênio na região de baixas concentrações, o que leva a especular um maior ferromagnetismo nas amostras com menor quantidade de dopante. Com o intuito de confirmar esta hipótese foram feitas medidas magnéticas à temperatura ambiente. Na figura 4.35, são mostrados as curvas de M vs. H à temperatura ambiente para as amostras de 10% e 50% .

Tal como era esperado, o ferromagnetismo na amostra com 10% de Al tem uma sinal maior que a amostra com 50% , com uma momento magnético de $\sim 2.72 \cdot 10^{-5} \mu_B/\text{ion}$ de alumínio e $\sim 0.13 \cdot 10^{-5} \mu_B/\text{ion}$ de alumínio, respectivamente. Isto confirma a origem do magnetismo neste tipo de sistema, na qual acreditamos que o ferromagnetismo seja governado por vacâncias de oxigênio. É importante salientar que o magnetismo nestes sistemas é exclusivamente atribuído a vacância, produzidas pelo ingresso do dopante, para compensar carga, e que dopantes com estado de oxidação $1+$ (grupo IA: Li , Na , K , etc.) ou $2+$ (grupo IIA: Be , Mg , Ca , etc.) devem produzir uma maior densidade de vacâncias de oxigênio, e por conseguinte, um maior sinal ferromagnética comparada ao observado com elementos com estado de oxidação $3+$. Este fato encontra-se de acordo com o trabalho teórico reportado por Bouzerar et al. [79]. Nesse trabalho, se reporta uma alta temperatura de Curie (T_C) para óxidos da forma $A_{1-x}B_xO_2$ ($A=Ti$, Zr , ou Hf) onde B é um cation monovalente do

Figura 4.35: Medidas de M vs. H a temperatura ambiente para a amostra de SnO_2 dopado com 10% e 50% de alumínio após a subtração da parte diamagnética. Na parte inferior apresenta-se as medidas antes da subtração do diamagnetismo.



grupo IA. Neste caso o dopante não magnético induz um momento local nos átomos vizinhos de oxigênio os quais interagem produzindo uma interação de troca ferromagnética de longo alcance. Estes fatos encontram-se em concordância com estudos de primeiros princípios, nos quais se reporta uma T_C alto para dopantes do grupo IA e IIA [80],[81].

4.3.3 Efeitos do dopante nas propriedades hiperfinas

Devido à alta resolução da espectroscopia Mössbauer é possível determinar pequenas mudanças na energia das transições nucleares (menores que 10^{-9} eV), determinado pela redistribuição da densidade dos elétrons na vizinhança dos núcleos ressonantes. Conseqüentemente, a espectroscopia Mössbauer é uma ferramenta muito útil no estudo dos efeitos que ocasiona o íon dopante nas vizinhança do núcleo sonda⁸ como a densidade eletrônica- s do núcleo (IS , desvio isomérico) e variações no gradiente de campo elétrico representado pelo desdobramento quadrupolar (QS), como resultado das distorções na rede.

De maneira semelhante ao observado no estudo das propriedades hiperfinas em nanopartículas de SnO_2 , em função do tamanho, os espectros podem ser bem modelados por um único dubleto; porém, valores grandes da largura a meia altura ($\Gamma \sim 2$ mm/s) foram observados em todos os espectros, o que sugere uma distribuição de Qs. Conseqüentemente, os espectros foram ajustados com uma distribuição de dubletos com largura fixa de $\Gamma=0.8$ mm/s. Na figura 4.36, apresentamos os espectros Mössbauer da série de SnO_2 dopado com Al , os quais

⁸No caso que seja a fonte de $Ca^{119m}SnO_3$ os núcleos sondados são os de Sn .

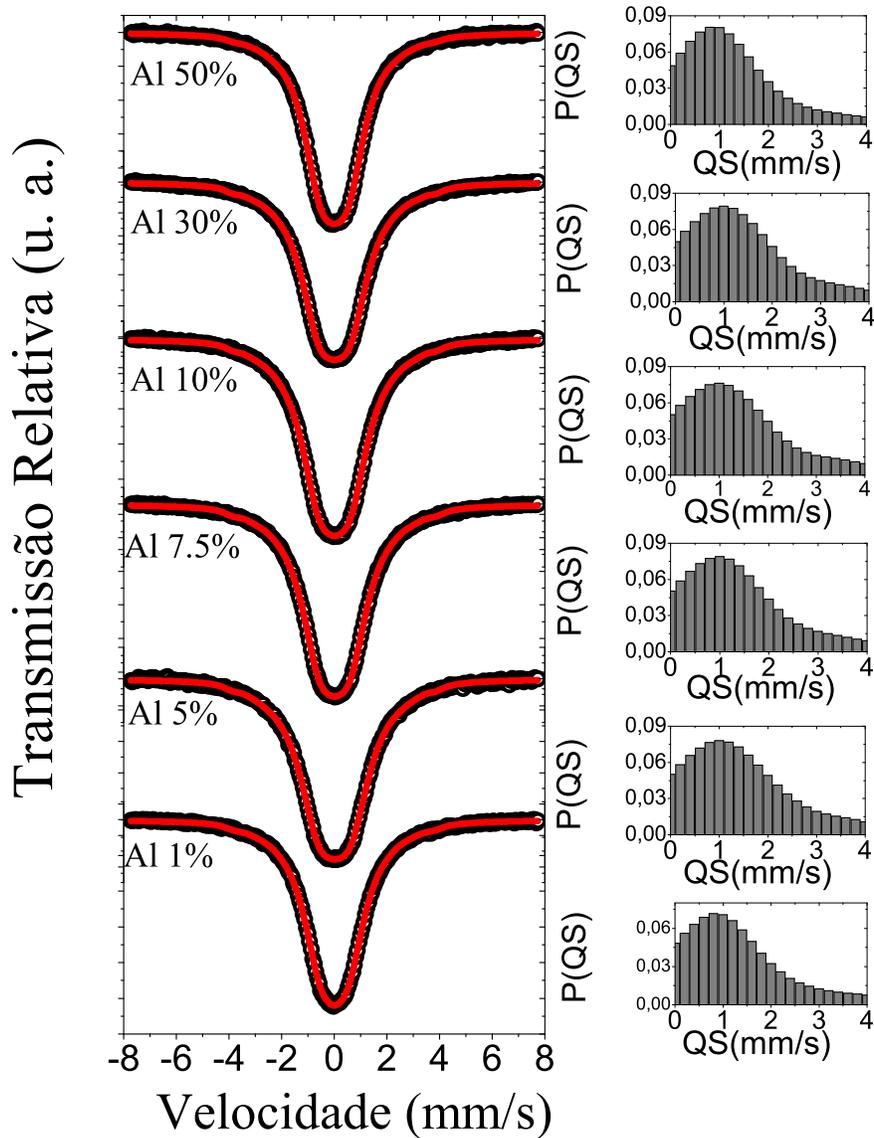


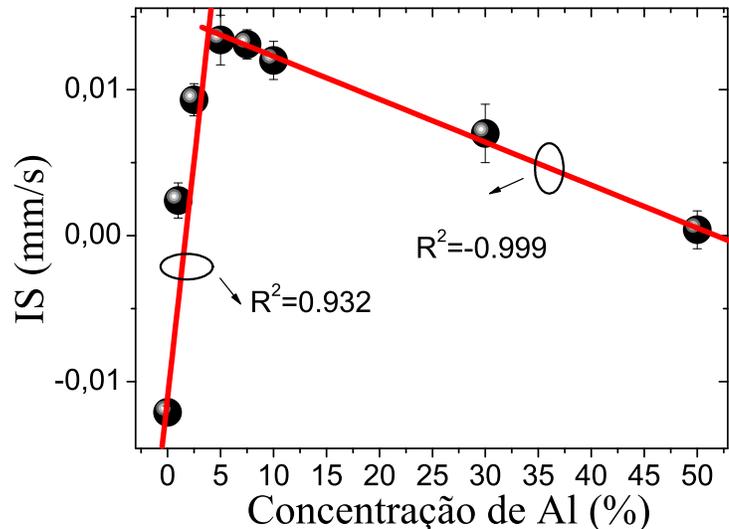
Figura 4.36: Espectros Mössbauer para a série de SnO_2 dopado com Al . Onde os pontos representam os dados experimentais, a linha vermelha continua representa o ajuste e os histogramas representam a distribuição de QS s.

foram ajustados com uma distribuição de dubletos. Como pode observar-se nas distribuições de QS s, existe um pico principal centrado em baixos valores de QS (QS_1), o qual é compatível com o observado para SnO_2 volumoso (bulk). Devido às distorções na rede e efeitos eletrônicos, produto do ingresso do dopante na matriz hospedeira (SnO_2) uma segunda distribuição pode observar-se em altos valores de QS (QS_2). Os valores de QS_1 e QS_2 foram obtidos mediante um ajuste com duas gaussianas dos histogramas mostrados na figura 4.36.

Tabela 4.9: Valores de IS e QS obtidos do ajuste usando o programa Normos usando uma distribuição de dubletos para o sistema $Sn_{1-x}Al_xO_2$.

Dopagem (%)	δ (10^{-3} (mm/s))	QS ₁ (mm/s)	QS ₂ (mm/s)
0	-12.1 (4)	0.84(1)	-
1	2.4 (12)	0.82(1)	3.21(9)
2.5	9.3 (11)	1.01(1)	3.46(6)
5	13.4 (10)	1.00(1)	3.50(9)
7.5	13.1 (10)	0.94(1)	3.35(7)
10	12.0 (13)	0.95(1)	3.51(5)
30	7.0 (20)	0.97(1)	3.35(5)
50	0.4 (13)	0.87(1)	2.87(4)

Na tabela é apresentada os valores de IS e QS obtidos do ajuste com a distribuição de dubletos. O comportamento do IS em função da quantidade de Al pode ser observado na figura 4.37. Claramente são observados dois comportamentos distintos: Abaixo de 7.5% o IS cresce quase linearmente com uma taxa de $dIS/dx \sim 0.65$ mm/s, e acima de 7.5%, se observa uma mudança no sinal da taxa de variação de $dIS/dx \sim -0.03$ mm/s. Nos assinamos que o comportamento a baixas concentrações está associado ao ingresso do Al na rede substituindo íons de Sn , o que origina uma descompensação de carga e, conseqüentemente, um aumento na densidade eletrônica do tipo s . Para altas concentrações, acreditamos que os Al ingressam intersticialmente, o que compensaria o defeito de carga já existente, provocando uma diminuição na densidade eletrônica do tipo s . Estes resultados encontram-se em total concordância com o observado no estudo estrutural apresentado na seção anterior.

Figura 4.37: Evolução do desvio isomérico (IS) em função da quantidade de dopante do sistema $Sn_{1-x}Al_xO_2$.

4.4 Estudo das propriedades físicas de nanopartículas de SnO_2 dopadas com metais de transição

É sobejamente conhecido que metais de transição caracterizam-se por possuírem camadas d incompletas. Por outro lado, semicondutores dopados com metais de transição criam os chamados semicondutores magneticamente diluídos (DMS, Diluted Magnetic Semiconductor), onde as interações dos íons magnéticos dependem da quantidade de dopante e das dimensões nanométricas das partículas. Além disso, as interações dos íons magnéticos, em uma matriz semicondutora, pode ter diferentes origens, o que torna estes sistemas complexos de estudar. Nesta seção, com o intuito de explicar este fenômeno estudaremos os sistemas de $Sn_{1-x}M_xO_2$, onde M é um metal de transição que para o presente trabalho são Fe e Cr .

4.4.1 Nanopartículas de SnO_2 dopadas com Fe

(a) Caracterização estrutural das nanopartículas de SnO_2 dopado com Fe

Semicondutores magnéticos diluídos baseados em SnO_2 dopado com Fe ⁹, é um dos sistemas mais interessantes, pelo fato de ter alto momento magnético dentre os metais de transição ($\mu_{eff}(Fe^{3+})=5.9\mu_B$ $\mu_{eff}(Fe^{2+})=5.4\mu_B$). Diversas técnicas de preparação de filmes ou nanopartículas são utilizadas para sintetizar este material; entretanto técnicas de preparação diferentes, de filmes e nanopartículas mostram resultados diferentes. Por exemplo, Coey et al. [82] cresceram filmes¹⁰ de $Sn_{0.95}Fe_{0.5}O_2$ e encontraram um ferromagnetismo com um alto momento magnético de $1.8\mu_B/ion Fe$, comparável a qualquer óxido de ferro regido por interações de supertroca (superexchange). No entanto, sistemas nanoparticulados de SnO_2 dopados com Fe , apresentam um comportamento paramagnético dos íons de Fe como interação antiferromagnética fraca [83]. Estes resultados conduzem a uma controvérsia de qual é a melhor técnica de preparação para obter ferromagnetismo à temperatura ambiente. Sem duvida, a resposta a esta questão poderia ser respondida entendendo melhor a origem do magnetismo neste sistema. Por outro lado, o fato de que o Fe no sistema $Sn_{1-x}Fe_xO_2$ poderia apresentar distintos estados de oxidação (Fe^{3+} ou Fe^{2+}) ou mistura delas, dificulta a análise dos resultados.

⁹Chamado por simplicidade em algumas partes do texto como $Sn_{1-x}Fe_xO_2$.

¹⁰Por PLD, pulsed-laser deposition

Na presente seção estudaremos as propriedades físicas de nanopartículas de SnO_2 dopadas com concentrações de Fe de 0% até 30%. Nas figuras 4.38 e 4.39 são apresentados os difratogramas das séries de SnO_2 dopados com Fe . Os difratogramas são compatíveis com a fase tetragonal tipo rutilo e não se determinou a presença de fases adicionais, dentro do limite de detecção da técnica de DRX. Nos difratogramas pode-se observar um claro incremento da largura a meia altura¹¹ (FWHM - Full Width at Half Maximum) com o aumento de dopante. Com o intuito de obter informações estruturais uma análise dos difratogramas foi feita através do refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld (observe-se as figuras 4.38 e 4.39). Na tabela 4.10 são apresentados os tamanhos médios, estresse, parâmetros de rede, volume e densidade em função da quantidade de dopante.

Tabela 4.10: Valores obtidos do refinamento do Rietveld dos difratogramas de $Sn_{1-x}Fe_xO_2$, parâmetros de rede, parâmetro interno (u), volume, densidade e valores de $S=R-wp/R$ -expected, também são mostrados.

Dopante (%)	Tamanho (nm)	Estresse (%)	a (Å)	c (Å)	u	Volume (Å ³)	Densidade (g/cm ³)	S (%)
0	6.0(1.5)	0.7666	4.7282	3.1811	0.2953	71.116	7.030	1.12
1	5.3(0.5)	0.0188	4.7374	3.1909	0.3011	71.613	6.956	1.33
2	4.7(0.5)	0.0188	7.7375	3.1876	0.3031	71.542	7.039	1.24
3	4.3(0.5)	0.0188	4.7363	3.1872	0.3000	71.497	7.066	1.24
4	4.2(0.5)	0.0188	4.7361	3.1850	0.2962	71.442	7.229	1.13
5	3.7(0.5)	0.0725	4.7330	3.1824	0.2953	71.290	7.245	1.15
7	3.3(0.5)	0.0179	4.7405	3.1838	0.2960	71.547	7.219	1.22
10	3.6(0.5)	0.1685	4.7397	3.1873	0.2930	71.602	7.221	1.09
20	3.4(0.5)	0.2476	4.7373	3.1781	0.2980	71.323	7.468	1.20
25	4.0(0.5)	0.7390	4.7379	3.1816	0.2960	71.420	7.571	1.16
30	3.6(0.5)	0.7651	4.7473	3.1844	0.2990	71.766	7.647	1.21

Como pode-se observar na figura 4.40, o tamanho médio da nanopartícula diminui com a quantidade de dopante, resultado característico de sistemas dopados. Por outro lado, o estresse residual apresenta valores altos para concentrações maiores o que parece ser função da quantidade de dopante. Em relação aos parâmetros de rede, assumindo solução sólida, os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} cujos raios iônicos são 0.74Å e 0.64Å, respectivamente, encontram-se acima e abaixo do raio iônico do Sn^{4+} (0.71Å), o que origina um aumento e diminuição dos parâmetros de rede, respectivamente (observe-se a figura 4.30). No entanto, os parâmetros de rede e posições atômicas não apresentam uma clara tendência com a quantidade de dopante como pode inferir-se da Tabela 4.10. Adhikari et al. [84] reportaram que os parâmetros de

¹¹ Fato característico de sistemas dopados, associado à diminuição de tamanho.

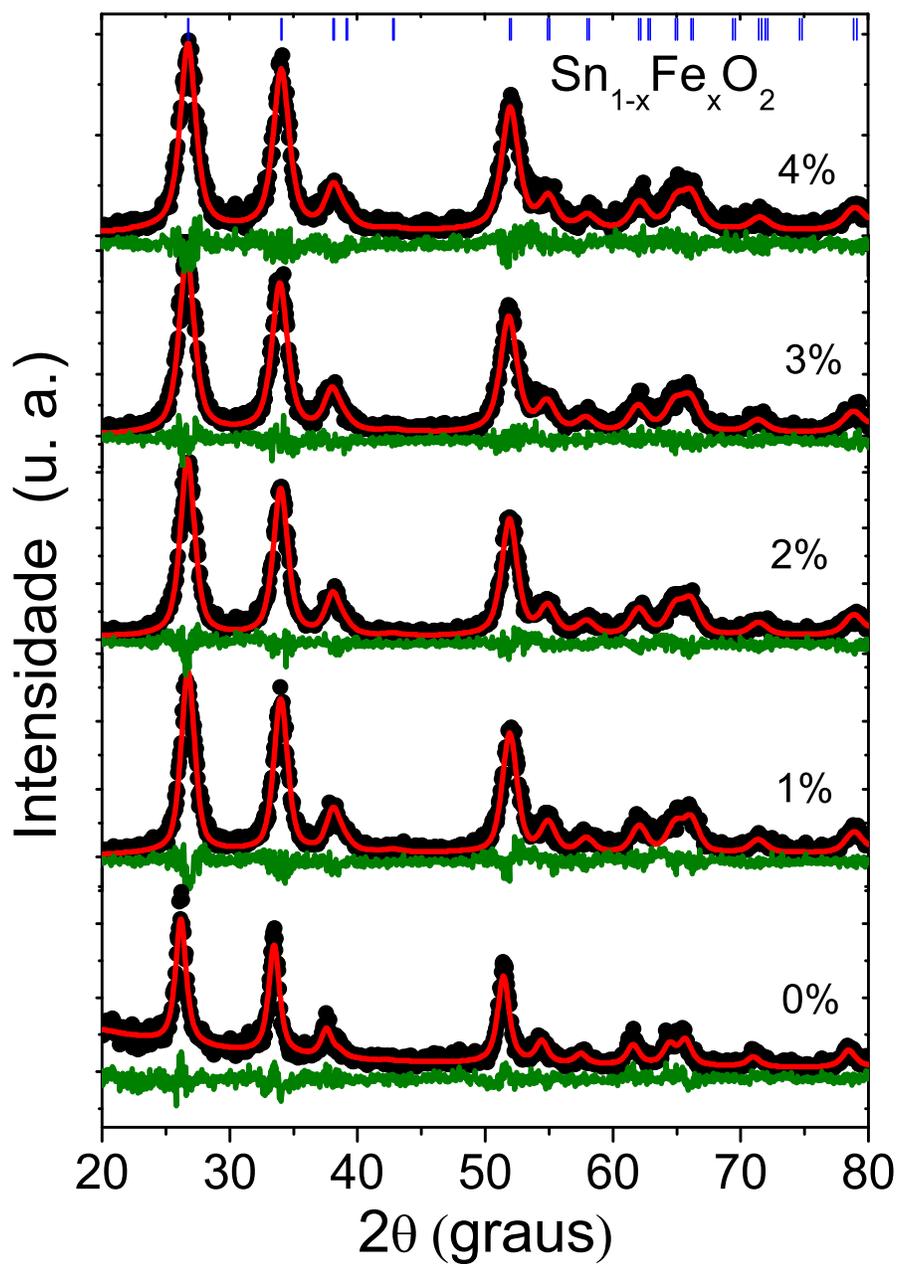


Figura 4.38: Difratoogramas de raios X de nanopartículas de SnO_2 dopadas com Fe de 0 até 4%. Os pontos representam os dados experimentais, linhas vermelhas os ajustes e as linhas verdes a sua diferença.

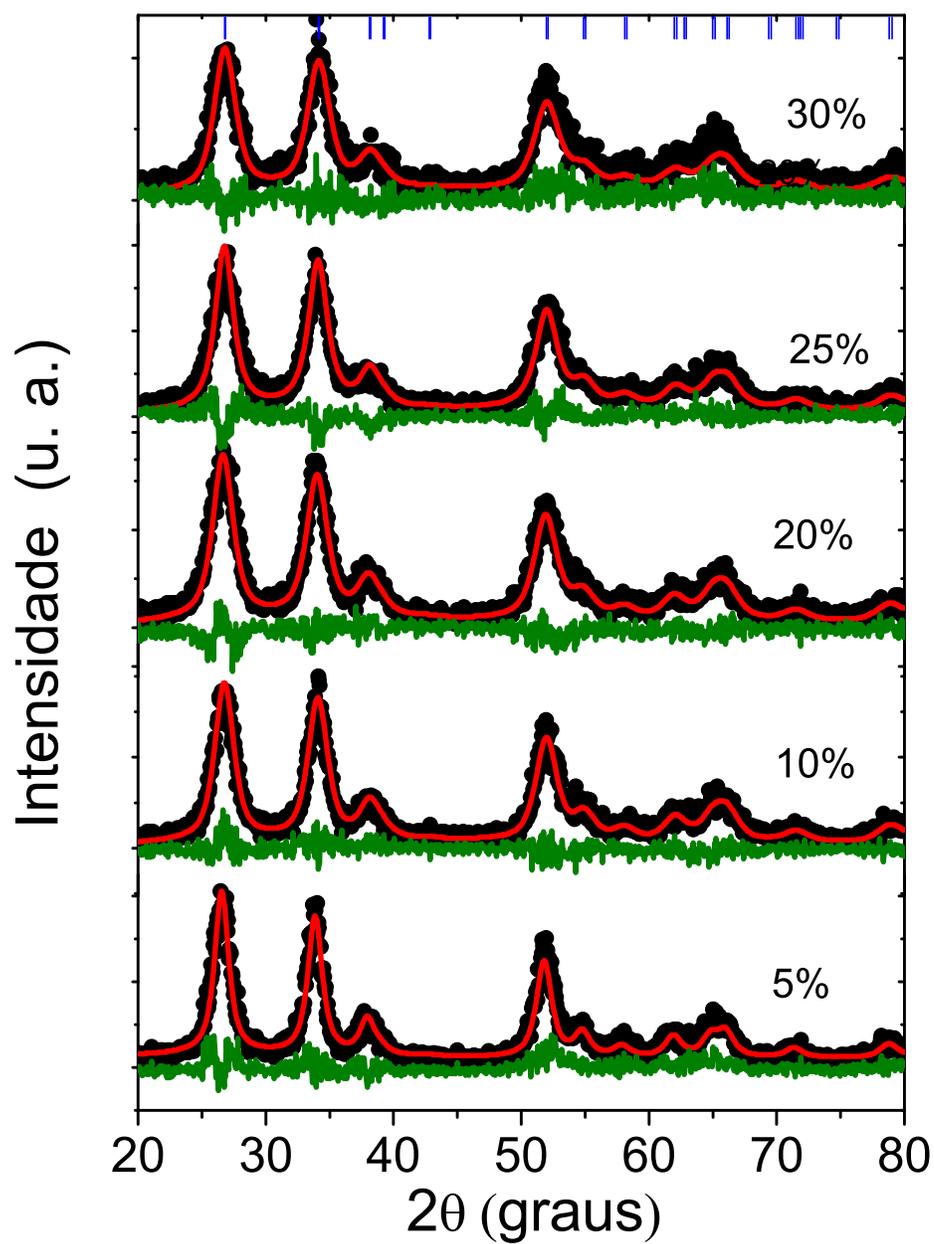
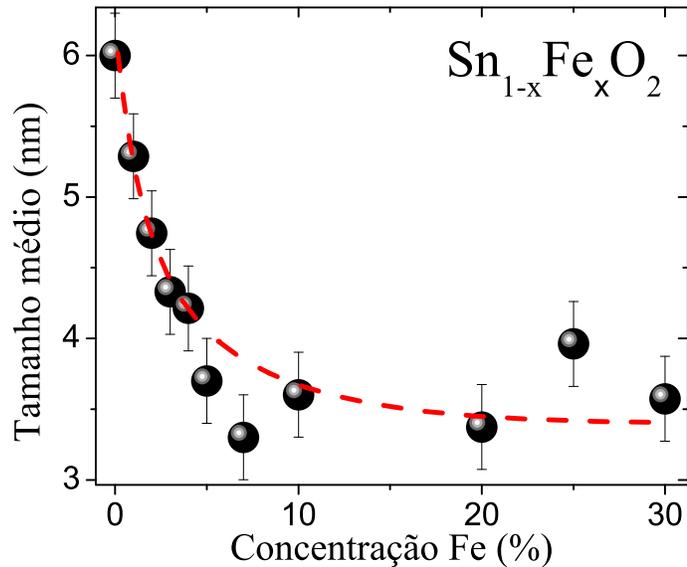


Figura 4.39: Difratoogramas de raios X de nanopartículas de SnO_2 dopadas com Fe de 5 até 30%. Os pontos representam os dados experimentais, linhas vermelhas os ajustes e as linhas verdes a sua diferença.

rede de SnO_2 dopado com Fe não indicam uma clara tendência ao variar a concentração de Fe . Por outro lado, trabalhos prévios de SnO_2 dopado com Ni sugerem a ausência de tendência nos parâmetros de rede [85].

Figura 4.40: (a) Evolução do tamanho médio das nanopartículas em função da quantidade de dopante.



Dessa maneira, o fato de que os parâmetros de rede não tenha uma mudança clara, pode também sugerir uma segregação superficial para concentrações abaixo de 30%, tal como foi proposto por Castro et al. [35]. Evidentemente, o ingresso de íons de Fe localizando-se nos sítios intersticiais não é descartada, em concordância com trabalhos teóricos [78]. Porém, acreditamos que a segregação superficial seja majoritária para nosso sistema, já que efeitos de difusão térmica durante a síntese, podem produzir a migração dos íons de Fe para a superfície. Isto foi observado em trabalhos prévios sobre difusão do ferro induzida por tratamentos térmicos no sistema de SnO_2 dopado com Fe . Por outro lado, a constância no tamanho para concentrações maiores a 10% (observe-se a figura 4.40), indicaria a saturação do processo de segregação superficial.

Na figura 4.41(a) apresenta-se uma imagem MET, para a amostra de SnO_2 dopada com 5% de Fe . Na figura 4.41(b) é apresentado o histograma montado. O ajuste com a função lognormal proporcionou um valor de $D_0=4.8(1)\text{nm}$ e uma polidispersão de $\sigma=0.20(1)$. Com uso de $\langle D \rangle = D_0 \exp(\sigma^2/2)$ obtemos um valor médio morfológico da nanopartícula de $\sim 4.9\text{nm}$. Este valor é maior que o valor do tamanho cristalográfico obtido por DRX de $\sim 3.7\text{nm}$, o que sugere a ocorrência de desordem superficial na nanopartícula.

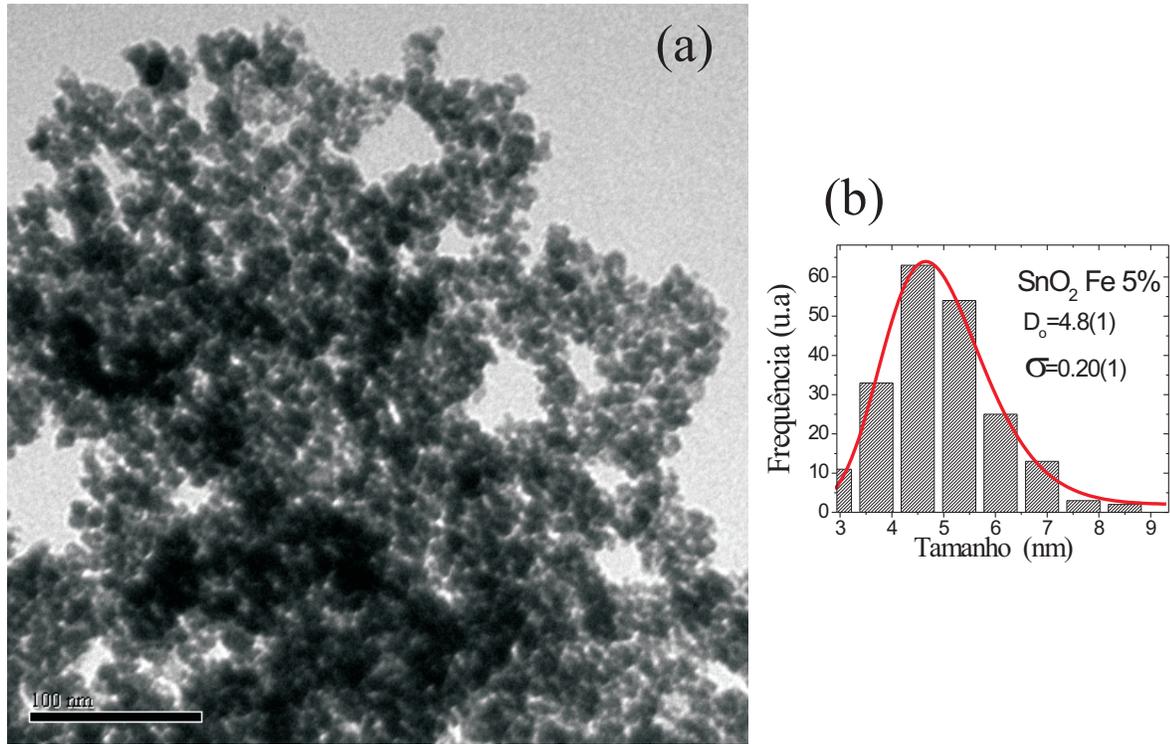


Figura 4.41: (a) Imagem MET para a amostra de SnO_2 dopada com 5% de Fe . (b) Histograma montado para determinar o tamanho médio. A linha contínua representa o ajuste com a função lognormal.

(b) Estudo vibracional do sistema SnO_2 dopado com Fe

Com o intuito de entender melhor as propriedades deste sistema, um estudo das propriedades vibracionais é realizada através de espectroscopia Raman, a qual pode fornecer informações sobre as propriedades superficiais das nanopartículas de $Sn_{1-x}Fe_xO_2$ não observadas por difração de raios X (DRX). Neste estudo a espectroscopia Raman pode ser de grande utilidade. Num trabalho prévio tem-se mostrado, através da espectroscopia Raman, evidências de solução sólida e segregação superficial no sistema de SnO_2 dopado com Ni [31]. Por outro lado, como foi observado no estudo das propriedades vibracionais de SnO_2 em função do tamanho, os modos Raman na estrutura podem ser divididos em dois grupos, modos associados à estrutura cristalina da fase de SnO_2 , e outro grupo referente a modos ativados pela desordem superficial. Na figura 4.42 mostra-se os espectros Raman obtidos a temperatura ambiente com uso da linha de 514.5nm. Os modos na amostra dopada com 1% de Fe , posicionados em 632, 476 e 764 cm^{-1} , foram atribuídos aos modos A_{1g} , E_g e B_{2g} ; respectivamente, os que foram associados à parte volumosa (bulk); os modos em 251, 309, 354 e 689 cm^{-1} , foram atribuídos a $E_u(\nu_{TO})$, $E_u(\nu_{LO})$, $E_u(\nu_{2LO})$ e $A_{2u}(\nu_{LO})$. Estes modos intrínsecos da estrutura

de SnO_2 são ativados pelo desordem local ou vacâncias na estrutura, segundo a literatura [72]. As bandas localizadas em 504 e 554 cm^{-1} , S_1 e S_2 respectivamente, são associadas à desordem superficial [30]. Na amostra com 25% de Fe se observou a presença de dois picos localizados em 213 e 276 cm^{-1} , os quais foram assinados aos modos A_{1g} da hematita [72], o que evidencia a formação de uma segunda fase não observada por DRX.

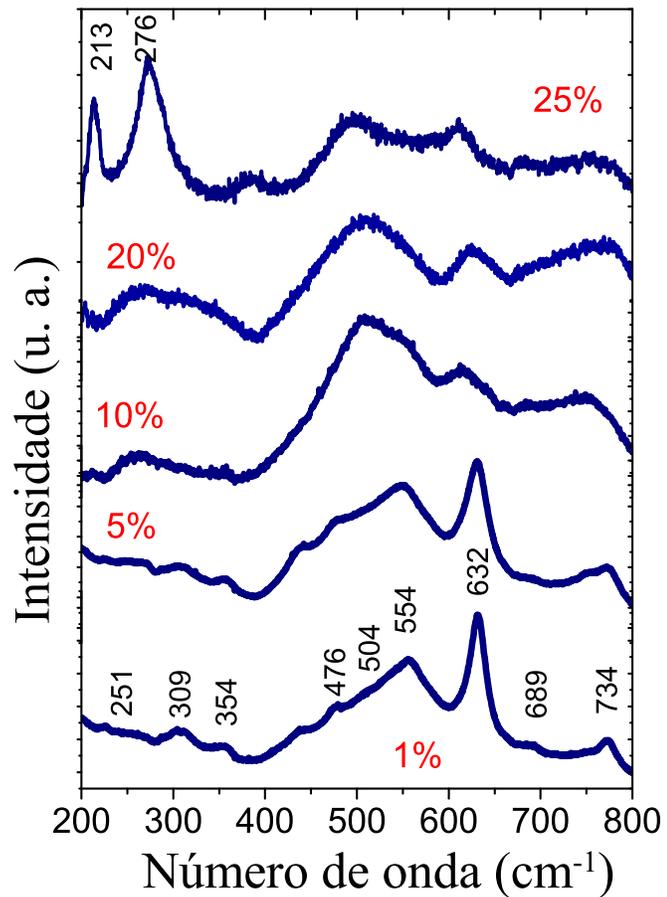


Figura 4.42: Espectros Raman para as amostras de 1%, 5%, 10%, 20% e 25% obtidos a temperatura ambiente e com uso da linha do laser de 514.5nm .

Como se observa, a amostra com 20% de Fe não apresenta os picos associados à hematita. Este resultado sugere que a solubilidade de Fe na matriz de SnO_2 é menor que 25% e que acima deste valor, a formação de hematita (Fe_2O_3) ou hematita dopado com estanho é provável ($Fe_{2-x}Sn_xO_3$). Isto mostra a alta sensibilidade da espectroscopia Raman para a detecção de pequenas quantidades de fases adicionais em comparação com DRX. Na tabela apresentamos as posições dos picos na análise dos espectros Raman¹².

Na figura 4.43 (a), observa-se um deslocamento da posição do pico principal A_{1g} para me-

¹²Obtidos com o programa Peakfit v4.12.

Tabela 4.11: Posições das bandas, obtidas dos ajustes dos espectros Raman das amostras de SnO_2 dopadas com Fe .

Fe (%)	$E_u(\nu_{LO})$ (cm^{-1})	$E_u(\nu_{LO})$ (cm^{-1})	$E_u(\nu_{2LO})$ (cm^{-1})	E_g (cm^{-1})	S_1 (cm^{-1})	S_2 (cm^{-1})	A_{1g} (cm^{-1})	$A_{2u}(\nu_{LO})$ (cm^{-1})	B_{2g} (cm^{-1})
1	251.0	309.4	353.4	475.7	504.0	554.5	631.5	689.0	773.9
2	252.3	310.1	355.9	476.5	504.1	553.1	632.2	690.1	775.5
3	252.5	310.7	355.6	472.9	498.2	553.9	631.5	690.1	775.2
4	256.2	311.3	356.8	475.7	504.7	551.6	631.6	691.2	776.5
5	256.6	311.9	356.5	476.2	503.7	548.4	630.8	690.9	775.9
7	257.5	311.8	355.8	473.3	500.4	546.6	630.1	697.1	775.9
10	258.9	301.7	348.0	469.3	502.6	552.0	629.0	687.0	762.5
20	250.0	268.2	328.2	472.7	508.6	549.1	627.8	695.4	779.9

nores valores de número de onda (redshift) em função da quantidade de dopante. Este deslocamento está associado ao confinamento de fonons devido à redução do tamanho [59], originado pelo processo de dopagem. Além disso, as bandas S_1 e S_2 , associadas com a desordem superficial [30], trazem informação dessa desordem em função da quantidade de Fe .

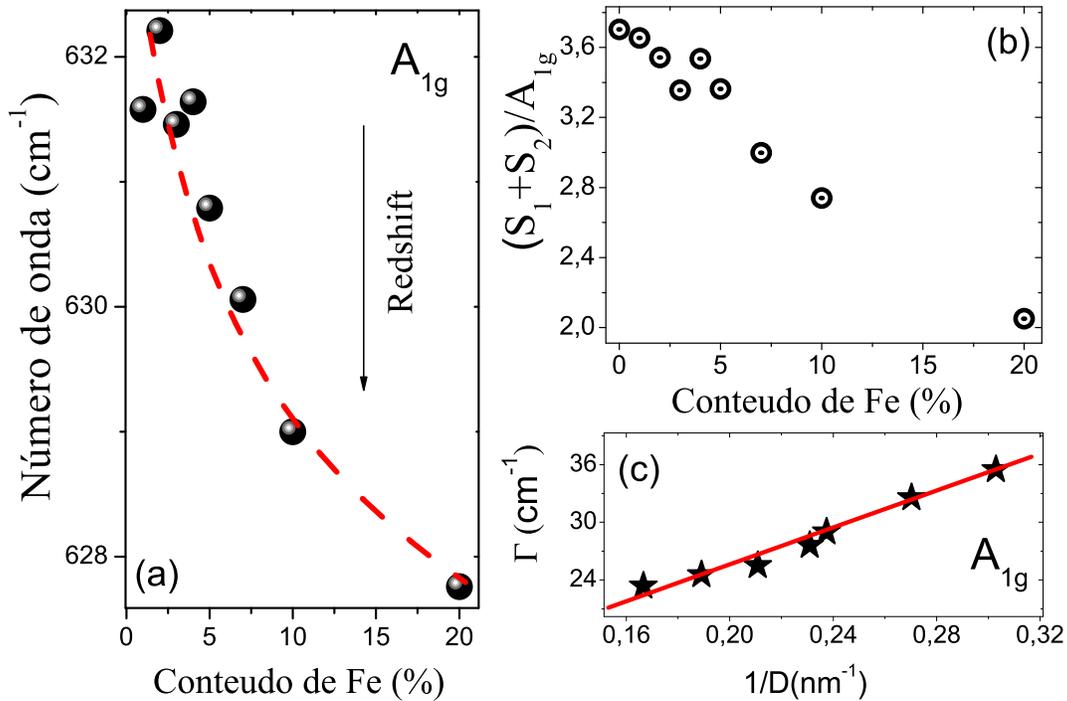


Figura 4.43: (a) Evolução da posição do pico principal A_{1g} em função da quantidade de dopante. (b) Evolução da razão das áreas espectrais dos modos $(S_1 + S_2)/A_{1g}$ em função da quantidade de Fe . (c) Largura a meia altura do modo clássico Raman A_{1g} em função da inverso do tamanho médio da nanopartícula.

Na figura 4.43 (b) apresentamos o comportamento da razão entre as intensidades integradas $S_1 + S_2$ e a intensidade integrada do modo principal da estrutura de SnO_2 (A_{1g}). Como se observa, essa razão encontra-se fortemente correlacionada com a concentração de Fe e a derivada negativa pode estar associada ao processo de segregação superficial (SS) [31]. Com o intuito de entender melhor este processo, segundo o discutido na seção do estudo das partículas não dopadas, estas apresentam uma grande quantidade de desordem superficial. Após a dopagem e assumindo uma majoritária SS, os íons de Fe se localizariam em sítios intersticiais, originando assim diminuição a desordem ao diminuir na densidade de vacâncias.

Na figura 4.43 (c) é apresentada a largura a meia altura do modo clássico Raman A_{1g} em função do inverso do tamanho médio da nanopartícula. Esta largura apresenta um comportamento linear descrito pela equação $\Gamma(cm^{-1}) = 6.9 + 93.3/D(nm)$, o que esta em concordância com o modelo de confinamento de fonons [60], já discutido em seções anteriores.

(c) Estudo do magnetismo no sistema SnO_2 dopado com Fe

Com a finalidade de um melhor entendimento das propriedades magnéticas, e em concordância com o limite de solubilidade obtido pela espectroscopia Raman, dividiremos os resultados da presente seção em duas partes: (i) Para concentrações $<20\%$ de Fe , e (ii) para concentrações $\geq 20\%$ de Fe .

Propriedades magnéticas de nanopartículas de SnO_2 dopado com Fe em concentrações $<20\%$

Primeiramente apresentaremos as medidas magnéticas obtidas a 300K. Como pode observar-se na figura 4.44, o sinal paramagnético aumenta progressivamente à medida que se aumenta a quantidade de dopante. Estes resultados podem ser modelados assumindo que a magnetização é descrita por:

$$M = NgJ\mu_B B_J(x) \quad (4.51)$$

sendo $x = g\mu_B JH/k_B T$. Assumindo que $g\mu_B JH \ll K_B T$, o valor da magnetização fica determinada por:

$$M = \frac{Np^2\mu_B^2}{3k_B T} H \quad (4.52)$$

onde $p = g(J(J + 1))^{1/2}$ é o número efetivo de magnetons de Bohr. Observe-se que o comportamento da equação 4.52 é linear com relação ao campo. Isto é coerente com os resultados obtidos para valores de $|H| > 5\text{kOe}$ (ver a Figura 4.44). Consequentemente, o número efetivo de magnetons de Bohr por átomo de ferro pode ser determinado de:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3Ak_B TC}{xN_A\mu_B^2}} \quad (4.53)$$

Onde A é a massa molecular, k_B é a constante de Boltzman, T é a temperatura, x é a quantidade de dopante, N_A é o número de Avogadro, μ_B é o magneton de Bohr e C é a constante de Curie obtida do ajuste das retas M vs. H .

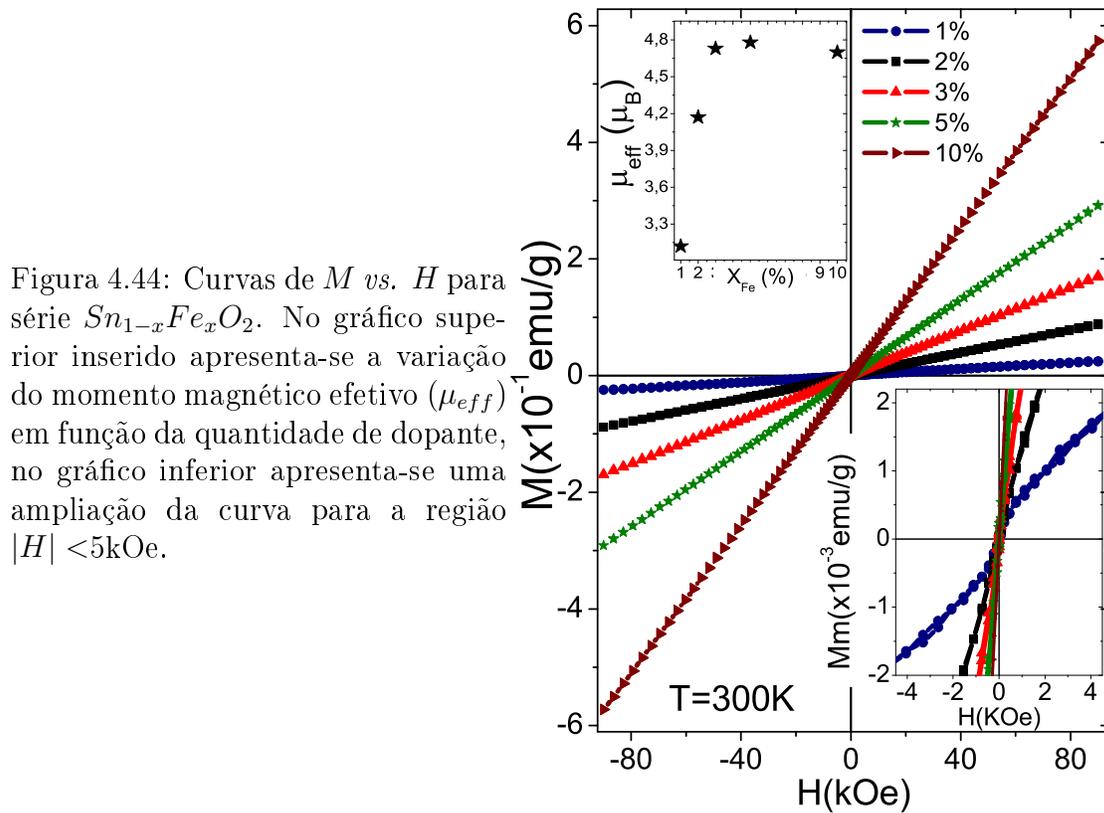


Figura 4.44: Curvas de M vs. H para série $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$. No gráfico superior inserido apresenta-se a variação do momento magnético efetivo (μ_{eff}) em função da quantidade de dopante, no gráfico inferior apresenta-se uma ampliação da curva para a região $|H| < 5\text{kOe}$.

O momento magnético efetivo obtido da análise é apresentada no gráfico superior inserido na figura 4.44. Como pode observar-se, o momento efetivo tende ao valor de $4.8\mu_B$, quando

se aumenta a concentração de dopante. Os valores de μ_{eff} pequenos para as amostras com concentrações de $Fe \leq 2\%$, devem estar relacionados com a coexistência do ferromagnetismo e paramagnetismo nestas amostras. Evidências da contribuição ferromagnética são apresentadas no gráfico inserido na figura 4.44, no qual se observa uma curvatura em forma de S para campos $|H| < 5\text{kOe}$ e para concentrações de Fe pequenas.

Na figura 4.45(a) apresenta-se as medidas de susceptibilidade *vs.* a temperatura, para diferentes concentrações de dopante. As curvas foram modeladas com a lei de Curie-Weiss dada pela seguinte equação:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta} \quad (4.54)$$

onde C é a constante de Curie, χ_0 representa uma contribuição independente da temperatura e θ é a temperatura de Curie-Weiss [86]. No gráfico inserido da figura 4.45(a), apresenta-se um dos ajustes feitos com a lei de Curie-Weiss, cuja qualidade do ajuste se reflete na linealidade da curva $(\chi - \chi_0)^{-1}$ *vs.* T apresentada na figura 4.45(b).

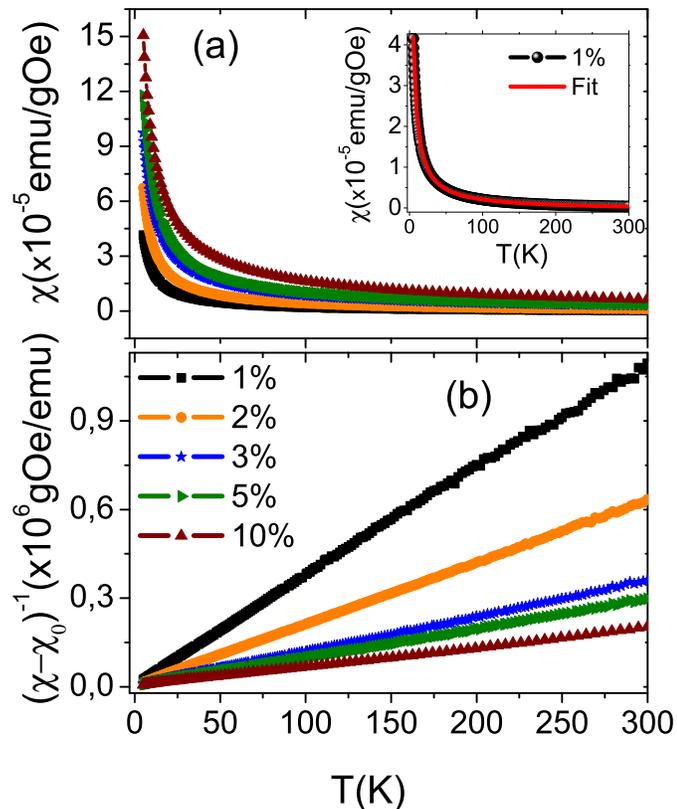


Figura 4.45: Curvas de χ *vs.* T para serie $Sn_{1-x}Fe_xO_2$. No gráfico superior inserido apresenta-se um dos ajustes dos dados com a lei de Curie-Weiss. Em (b) se mostra o gráfico de $(\chi - \chi_0)^{-1}$ *vs.* T .

Os valores de C , θ e χ_0 obtidos dos ajustes são apresentados na tabela 4.12. Os valores de C podem ser usados para determina o momento magnético efetivo μ_{eff} através da equação seguinte.

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{\frac{CA}{x}} \quad (4.55)$$

Onde C é a constante de Curie, A é a massa molecular e x é a quantidade de dopante. Os valores de μ_{eff} são também apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Valores obtidos do ajuste com a lei de Curie-Weiss para a série de $Sr_{1-x}Fe_xO_2$. Os valores que se encontram entre parênteses representam os erros no o último dígito significativo.

Fe (%)	C ($\times 10^{-4}$ emuK/gOe)	θ (K)	χ_0 ($\times 10^{-7}$ emu/gOe)	μ_{eff} (μ_B)
1	2.7(1)	-1.9(1)	-5.6(1)	5.69(5)
2	4.8(1)	-3.2(1)	-4.4(1)	5.36(3)
3	8.8(1)	-6.37(1)	1.4(2)	5.91(2)
5	10.6(1)	-6.37(1)	1.5(2)	5.00(1)
10	16.0(1)	-9.00(2)	15.0(1)	4.30(1)

Como pode observar-se, os valores de C apresentam um aumento com a quantidade de dopante. Os valores do momento magnético efetivo (μ_{eff}) encontram-se entre os valores de $5.91\mu_B$ e $4.3\mu_B$. A ligeira diminuição no valor à medida que se aumenta a concentração de Fe pode ter origem numa possíveis mudança, de estado de valência de Fe^{3+} para Fe^{2+} . Por outro lado os valores negativos da temperatura de Curie (θ) evidencia a ocorrência de interações antiferromagnéticas entre os íons na fase paramagnética. Estas interações ficam mais fortes à medida que se aumenta a concentração de Fe . Isto como consequência da maior possibilidade de encontrar-se vizinhos Fe como primeiros vizinhos ao aumentar-se a concentração do dopante.

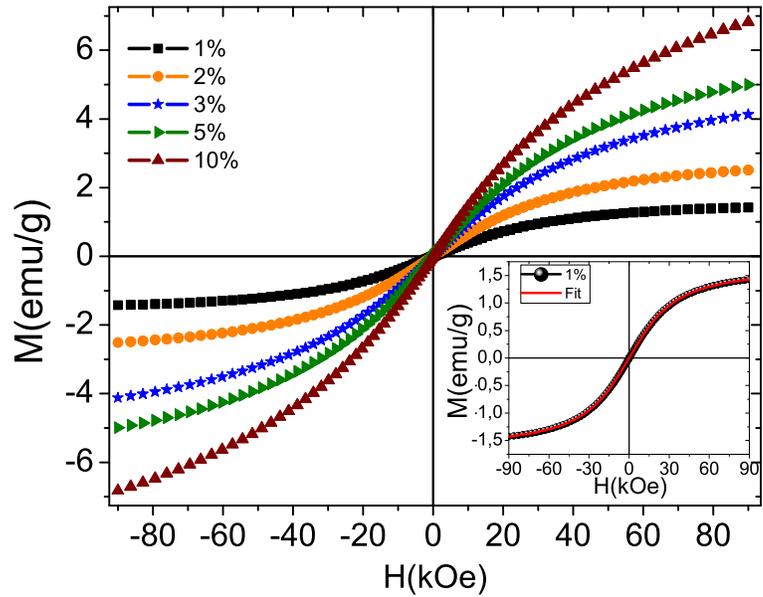
Na figura 4.46 apresentamos as curvas de magnetização (M) vs. campo magnético (H) a 5K. Observa-se um aumento da magnetização à medida que aumenta a quantidade de Fe . A priori, a dependência da magnetização com o campo magnético pode ser bem modelada por uma função de Brillouin, que representa o comportamento paramagnético. No entanto, evidencias anteriores indicam a coexistência de ferromagnetismo e paramagnetismo. Como não podemos invocar mecanismos como dupla troca para explicar o ferromagnetismo devido a que estamos abaixo do limite de percolação, modelamos os resultados usando a idéia proposta

por *Duan et al.*[87] para explicar o ferromagnetismo no sistema $Zn_{1-x}Co_xO$ relacionado com a existência de pólarons magnéticos [27]. Para isso, modelamos as curvas de M vs. H a 5K, usando duas funções de Brillouin.

$$M = N_{eff}S_{eff}g\mu_B B(y_1) + N_{pol}S_{pol}g\mu_B B(y_2) \quad (4.56)$$

Onde N_{eff} representa o número efetivo de íons insolados e aglomerados de Fe , S_{eff} representa o momento angular de spin efetivo e $y_1 = g\mu_B J_{eff}H/k_B T$ o argumento da primeira função de Brillouin, N_{pol} representa o número efetivo de pólarons, com $S_{pol} = 5\nu/2$, onde $\nu = x\nu_C$ representa o número de sítios ocupados pelos íons de Fe num polaron magnético, $\nu_C = 75$ é o número de sítios de cátions na estrutura tetragonal de SnO_2 e $y_2 = g\mu_B S_{pol}H/k_B T$ o argumento da segunda função de Brillouin.

Figura 4.46: Curvas de M vs. H para série $Sn_{1-x}Fe_xO_2$. No gráfico inserido apresenta-se um ajuste realizado com as duas funções de Brillouin.



No gráfico inserido na figura 4.46 mostra-se um ajuste usando a Eq. 4.56.

Na Tabela 4.13 são apresentados os resultados obtidos dos ajustes com o uso da equação 4.56. Como pode-se observar nessa tabela os valores de N_{eff} aumentam com a quantidade de Fe , o que certamente é coerente com o aumento do paramagnetismo observado nas medidas de M vs. H a 300K. Por outro lado, o número de pólarons magnéticos (N_{pol}) diminui com a quantidade de Fe .

Como a concentração de doadores (δ) esta diretamente relacionado com N_{pol} ($\delta = N_{pol}/N_A$).

Usando o critério de que para $\delta > \delta_{critical} \sim 1 \times 10^{-3}$, as amostras apresentam ferromagnetismo (ver capítulo 2), concluímos que amostras com $x_{Fe} < 3\%$, mostram uma contribuição ferromagnética, além da contribuição paramagnética. Isto está de acordo com os resultados obtidos à 300K, onde se observa histerese com campo coercivo para as amostras com Fe abaixo de 3%.

Tabela 4.13: Valores obtidos do ajuste das medidas de magnetização M em função do campo (H) a 5K.

Fe (%)	N_{eff} ($\times 10^{22}$ mol)	S_{eff}	N_{pol} ($\times 10^{22}$ mol)	δ $\times 10^{-3}$	M_S (emu/g)
1	0.06	3.7	0.47	7.8	1.39
2	1.41	1.1	0.16	2.7	2.69
3	3.59	0.9	0.09	1.4	4.52
5	3.92	1.0	0.03	0.6	5.41
10	6.58	0.8	0.02	0.2	7.50

Propriedades magnéticas de amostras com concentrações de $Fe \geq 20\%$

Nesta seção apresentaremos os resultados das amostras de SnO_2 dopadas com 20%, 25% e 30% de Fe . Cabe salientar que estas concentrações encontram-se na região do limite de percolação dos cátions, que para o SnO_2 é de 25% [27].

Neste caso, as possíveis interações entre os íons de Fe são os seguintes: (i) interação de supertroca (superexchange), onde íons de Fe que apresentam uma superposição fraca de orbitais, podem interagir via a ligação intermediária dos íons de oxigênio ($Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$); interação predominantemente antiferromagneticamente. (ii) Formação de aglomerados de Fe , cuja possibilidade não pode ser descartada devido à grande população de íons de ferros, os quais podem interagir ferromagneticamente. (iii) Formação de fases adicionais de óxido de Fe ; acima do limite de solubilidade, os íons de Fe , podem formar uma segunda fase, como a hematita (Fe_2O_3) [10]. No caso dos íons Fe isolados, na presença de um campo magnético (H) se orientam paralelamente a esse campo originando um sinal paramagnético.

Os resultados de DRX e espectroscopia Raman para a amostra dopada com 20% de Fe indicam a presença de fase única, sem indícios de formação de uma fase adicional. Na figura 4.47 apresentamos as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, obtidas a 300K e 5K. Na curva de M vs. H a 300K identificamos a coexistência de duas fases magnéticas. Na região entre $\sim -5kOe$ e $\sim 5kOe$, se observa um comportamento próprio

de ferromagnetismo, com um campo coercivo de $H_C \sim 21\text{Oe}$. Na região de altos campos magnéticos, uma contribuição paramagnética fica evidente. Já a curva a 5K apresenta um comportamento paramagnético forte e um campo coercivo na região central maior que o determinado a 300K ($H_C \sim 228\text{Oe}$). Partindo do fato que as medidas magnéticas são uma superposição das diferentes contribuições magnéticas, e com o intuito de quantificar as populações podemos assumir em primeira instância que o sinal magnético total observado a 300K é a superposição do sinal ferromagnético (M_{FM}) e paramagnética (M_{PM}).

$$M_T = M_{FM} + M_{PM} \quad (4.57)$$

Seguidamente, o número total de íons de Fe é:

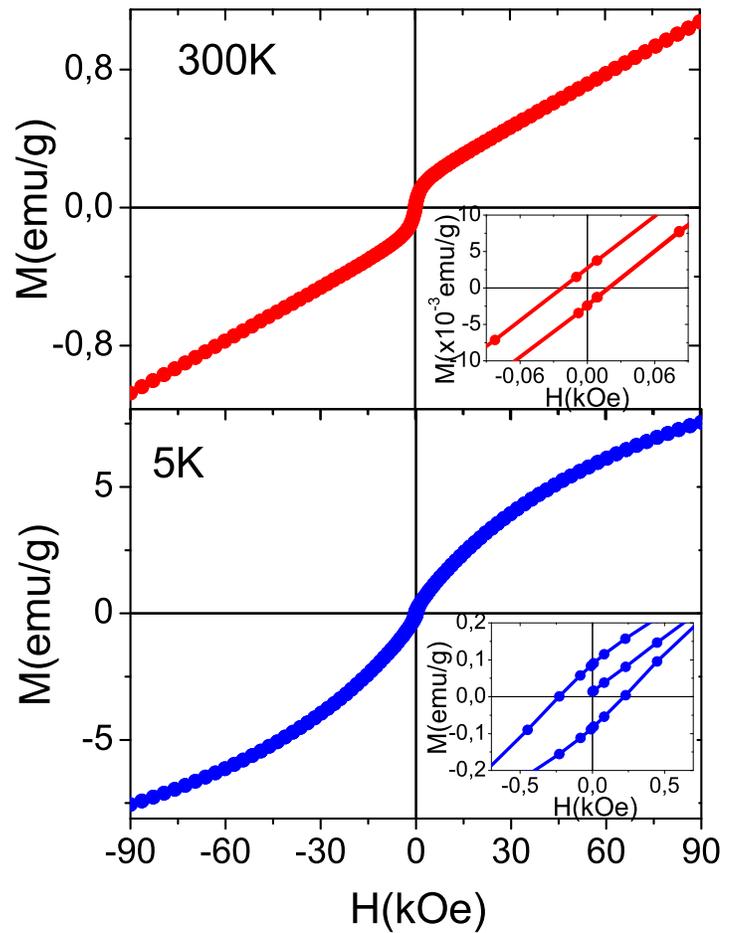
$$N_T = N_{FM} + N_{PM} \quad (4.58)$$

Onde, N_{FM} e N_{PM} representa o número de íons que interagem ferromagneticamente (FM) e paramagneticamente (PM), respectivamente. Da região linear da curva M vs. H obtém-se a susceptibilidade paramagnética a qual foi estimada em $\chi_{PM} = 1.02 \times 10^{-5} \text{emu/gOe}$, e expressada como $\chi_{PM} = N_{PM}\mu^2/3k_B T$, onde μ é o momento efetivo. Após a subtração da contribuição paramagnética, a magnetização de saturação da contribuição FM é de $M_S = 0.158 \text{emu/g}$, a qual é expressada como $M_S = N_{FM}\mu\sqrt{\frac{S}{S+1}}$. Seguidamente, substituindo N_{FM} e N_{PM} na equação 4.58 obtém-se:

$$\mu^2 - \mu \frac{M_S}{N_T} \sqrt{\frac{J+1}{J}} - \frac{\chi_{PM} 3k_B T}{N_T} = 0 \quad (4.59)$$

Onde $N_T = N_A x(Fe)/A$, o qual é estimado em $8.719 \times 10^{20} \text{g}^{-1}$. Assumindo que o ferro encontra-se majoritariamente como Fe^{3+} , fato observado na medidas magnéticas a baixas concentrações e nas medidas preliminares de Ressonância Paramagnética Eletrônica (ver Apêndice A). Ao se resolver a equação 4.59, obtendo-se um valor de $\mu = 4.13\mu_B$, o qual encontra-se abaixo do valor esperado para o Fe^{3+} ($5.9\mu_B$). Isto mostra que é necessário incluir uma contribuição antiferromagnética (AF). Consequentemente, o número total de íons de ferro é dado por:

Figura 4.47: Curvas de M vs. H a 300K e 5K para a amostra de SnO_2 dopado com 20% de Fe.



$$N_T = N_{FM} + N_{PM} + N_{AF} \quad (4.60)$$

A partir da ultima relação pode-se quantificar as porcentagens de cada fase, assumindo o momento magnético efetivo do Fe^{3+} como $5.9\mu_B$. Assim, $N_{FM} = (M_S/\mu)\sqrt{\frac{S+1}{S}}$ foi estimado em $3.413 \times 10^{18} \text{ g}^{-1}$. Da mesma forma, o $N_{PM} = 3\chi_{PM}k_B T/\mu^2$ é igual $8.72 \times 10^{20} \text{ g}^{-1}$. Finalmente o número de íons de Fe interagindo antiferromagneticamente (N_{AF}) pode ser determinado fazendo uso da equação 4.60.

Como mencionado acima, o ferromagnetismo na amostra dopada com 20% pode ter origem na formação de pequenos aglomerados de ferro, com uma pequena porcentagem, não detetado por DRX e espectroscopia Raman. Por outro lado, nós acreditamos que o antiferromagnetismo observado teria origem, nas interações de supertroca, devido à grande população de íons de Fe .

De modo similar foram analisados os resultados para as amostras com $Fe > 20\%$. Na figura 4.48 são apresentadas as curvas de M vs. H a temperatura de 300K e 5K das amostras com 25 e 30% de Fe . Ambas amostras apresentam um campo coercivo $H_C \sim 21$ Oe em 300K. Em 5K, o campo coercivo se incrementa para em $H_C \sim 376$ Oe e $H_C \sim 327$ Oe para as amostras de 25% e 30%, respectivamente.

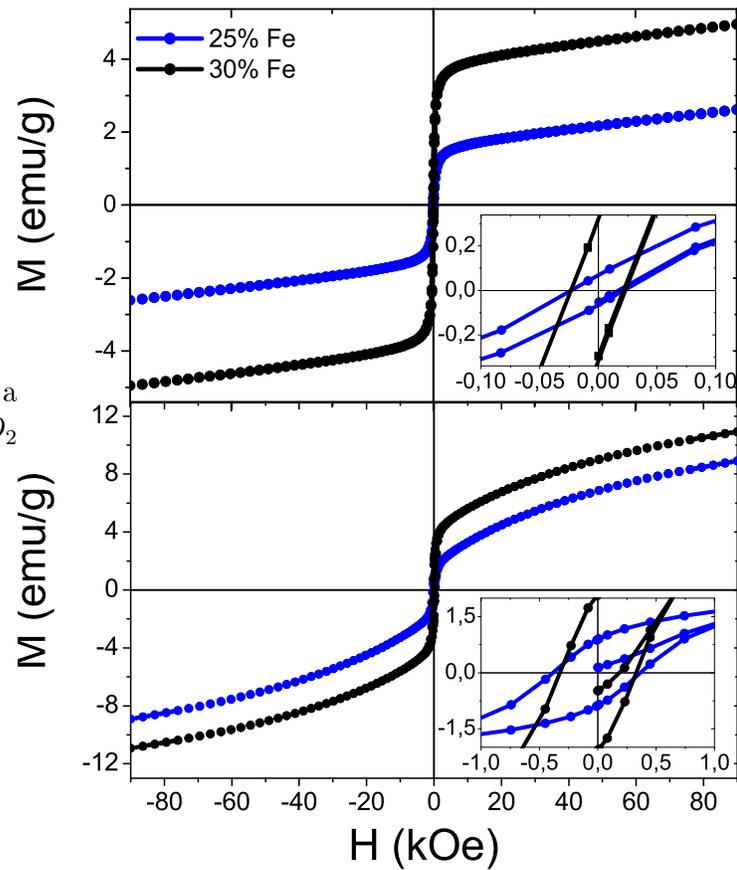


Figura 4.48: Curvas de M vs. H a 300K e 5K para a amostra de SnO_2 dopado com 25% e 30% de Fe .

Seguindo o mesmo raciocínio usado para a amostra dopada com 20%, foi determinada a susceptibilidade paramagnética da parte linear das curvas M vs. H a 300K, cujos valores foram $\chi_{PM} = 1.08 \times 10^{-5} \text{ emu/gOe}$ e $\chi_{PM} = 1.25 \times 10^{-5} \text{ emu/gOe}$ para as amostras de 25% e 30%, respectivamente. A magnetização de saturação, após a subtração da parte paramagnética é $M_S = 1.645 \text{ emu/gOe}$ e $M_S = 3.944 \text{ emu/gOe}$, e o número total de íons de Fe é $N_T = 1.115 \times 10^{21} \text{ g}^{-1}$, $N_T = 1.3703 \times 10^{21} \text{ g}^{-1}$ para as amostras com 25% e 30% de Fe , respectivamente. Estes valores foram utilizados na equação 4.59, para determinar o número efetivo de magnetons de Bohr (μ), o qual estimou-se em $3.83\mu_B$ e $3.63\mu_B$, respectivamente. Novamente, estes valores encontra-se abaixo do esperado para Fe^{3+} , o que indica que é necessário incluir uma contribuição AF. Usando a equação 4.60 estimou-se a população de

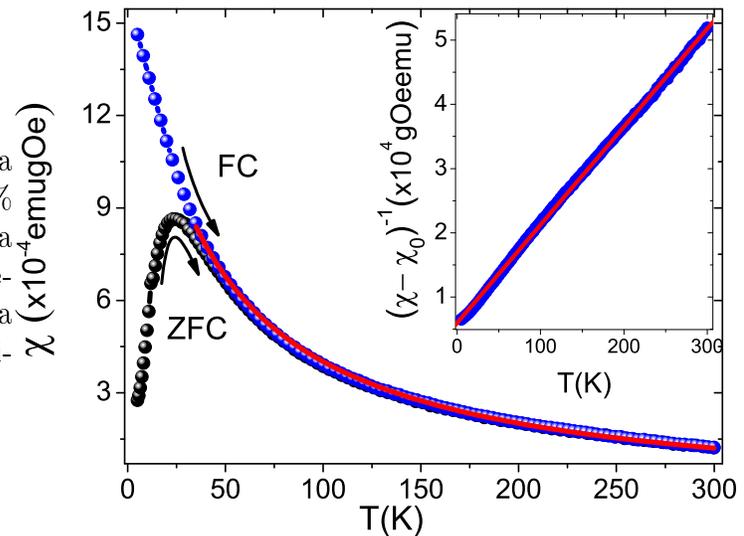
cada uma das fases que são mostradas na tabela seguinte.

Fe (%)	N_{FM}/N_T (%)	N_{PM}/N_T (%)	N_{AF}/N_T (%)
20	0.4	48.7	50.9
25	2.7	40.0	57.3
30	9.8	34.1	56.1

A porcentagem da fase FM na amostra com 20% de Fe é bem menor quando comparado com as outras amostras. Fato interessante, tomando em conta que nessa amostra determinou-se a formação de fase única. Por outro lado, tanto a fase PM como a AF, apresentam uma tendência a aumentar o que é coerente com o aumento de íons de Fe .

Na figura 4.49 mostra-se as curvas ZFC (Zero Field Cooled) e FC (Field Cooled) obtidas num campo aplicado de 50Oe. Como se observa, a curva ZFC mostra um máximo em $\sim 24K$ e o início de uma irreversibilidade entre a curva ZFC e FC em $\sim 50K$. Estas características são próprias de um material com comportamento superparamagnético ou vidro de spin. Por outro lado, a curva FC sugere a influência de uma contribuição adicional paramagnética. Para avaliar este comportamento a curva FC foi modelada com a lei de Curie-Weiss, (equação 4.54). O ajuste é mostrado na figura 4.49, e testado pela linearidade de $(\chi - \chi_0)^{-1}$ vs. T . O resultado proporciono um valor de $C = 0.0635(8)\text{emuK/gOe}$, $\theta = -34.9(5)\text{K}$ e $\chi_0 = 70(4) \times 10^{-6}\text{emu/gOe}$. O valor negativo obtido para θ indica a ocorrência de interações antiferromagnéticas, em concordância com os resultados obtidos da análise das curvas de M vs. H a 300K.

Figura 4.49: Curvas ZFC e FC para a amostra de SnO_2 dopado com 20% de Fe . A linha contínua vermelha representa o ajuste realizado na medida FC com a lei de Curie-weiss. Na figura inserida é mostrada a linearidade de $(\chi - \chi_0)^{-1}$ vs. T .



As curvas ZFC e FC obtidas num campo aplicado de 50 Oe das três amostras são mostradas na figura 4.50. O máximo nas curvas ZFC estão localizadas em ~ 24 , ~ 44 e ~ 93 K, e a irreversibilidade entre ZFC e FC começam em ~ 50 , ~ 75 e ~ 180 K para as amostras de 20%, 25% e 30% de Fe , respectivamente. Observe-se que o valor do máximo é deslocado para maiores valores de temperatura, o qual foi associado com o fortalecimento das interações entre os íons de Fe à medida que se aumenta a quantidade de dopante.

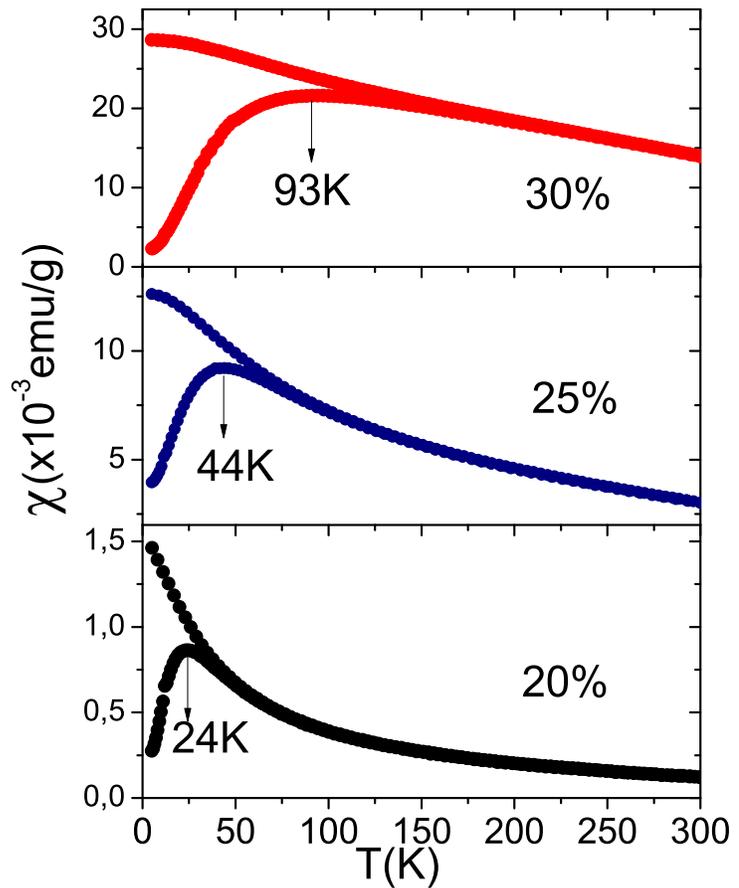


Figura 4.50: Curvas ZFC e FC para as amostras de SnO_2 dopadas com 20%, 25% e 30% de Fe .

Resultados obtidos por espectroscopia Raman indicam a presença da fase de Fe_2O_3 nas amostras de 25% e 30% de Fe . No entanto, para poder explicar os efeitos de relaxação magnética observado nas três amostras, como foi mencionado anteriormente a possibilidade de agregados de Fe não pode ser descartada, assim como a possibilidade de encontrar na superfície das partículas spins com estados energéticos frustrados, os quais teriam um comportamento vidro de spin (spin-glass). Entretanto, medidas Mössbauer com fonte de Fe , poderiam ajudar ao melhor entendimento deste sistema, o qual pretende-se estudar em trabalhos futuros.

(d) Estudo das propriedades hiperfinas do sistema $Sn_{1-x}Fe_xO_2$

Medidas de espectroscopia Mössbauer usando o Sn como sonda e obtidas a temperatura ambiente foram realizados para toda a série, e os espectros são mostrados na figura 4.51. Observa-se unicamente a presença de dubletos em todos os espectros. Estes espectros são bem modeladas com um dubleto, porém, com um valor grande da largura a meia altura (~ 2 mm/s), bem superior ao esperado para cristais (bulk) de SnO_2 [62] [63]. Isto sugere uma distribuição de desdobramentos quadrupolares (QS's), tal como foi determinado no sistema nanoparticulado de SnO_2 sem dopagem.

Seguidamente, os espectros Mössbauer foram ajustados com uma distribuição de dubletos, os ajustes são apresentados na figura 4.51. Nesta mesma figura se mostram os histogramas do QS. Estes histogramas mostram uma maior contribuição em menores valores de QS, cujo valor médio é consistente com o esperado para o sistema bulk de SnO_2 . Assumindo que temos uma estrutura core/shell nas nanopartículas, os histogramas podem ser modelados com duas regiões de QS. QS₁ representa a região core e QS₂, a região shell, onde espera-se ter fortes distorções por efeitos do dopante, devido à segregação superficial. Os valores de QS₁ e QS₂ foram obtidos ajustando os histogramas com duas gaussianas, um ajuste típico é mostrado na figura 4.52.

Tabela 4.14: Parâmetros obtidos dos ajustes usando o programa Normos. O desvio isomérico (IS) e o desdobramento quadrupolar médio (QS) das distribuições para o sistema $Sn_{1-x}Al_xO_2$.

x (%)	IS 10^{-3} (mm/s)	QS ₁ (mm/s)	QS ₂ (mm/s)
1	9.7(6)	0.97(1)	3.19(2)
2	11.0(15)	0.97(1)	3.18(2)
3	11.1(8)	0.92(1)	3.06(2)
4	11.9(1)	0.84(1)	2.93(4)
5	13.2(12)	0.86(1)	3.13(6)
7	15.5(12)	0.86(1)	2.92(3)
10	17.3(18)	0.92(1)	3.09(16)
20	20.2(11)	0.87(1)	2.86(3)
30	21.4(10)	0.87(1)	2.82(4)

Na tabela 4.14 são apresentados os valores do desvio isomérico (IS) e os valores médios dos desdobramentos quadrupolares (QS₁ e QS₂). Observou-se uma clara dependência sobre a concentração tanto do IS como dos QS's. Na figura 4.53 mostra-se as evoluções dos QSs em função da quantidade de dopante. Como se observa o QS₁, que representa o núcleo da

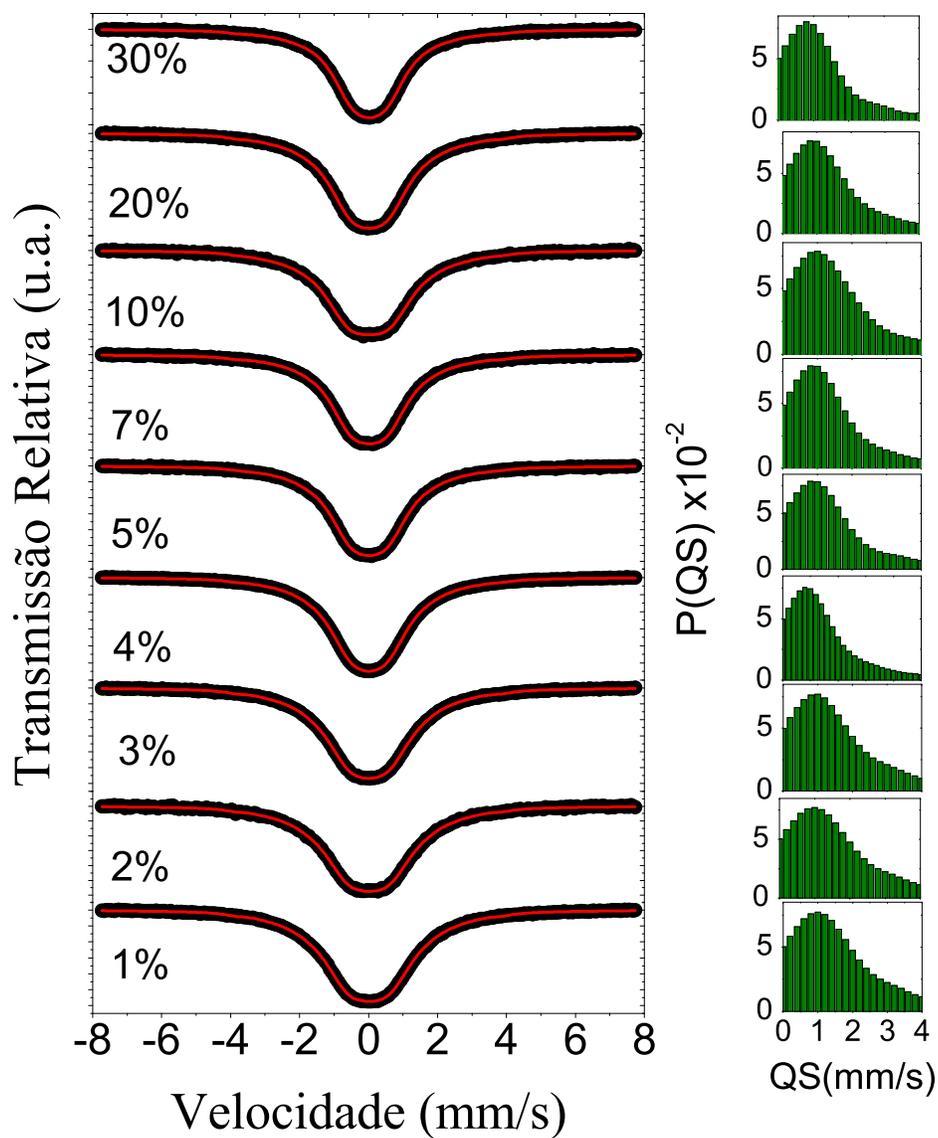
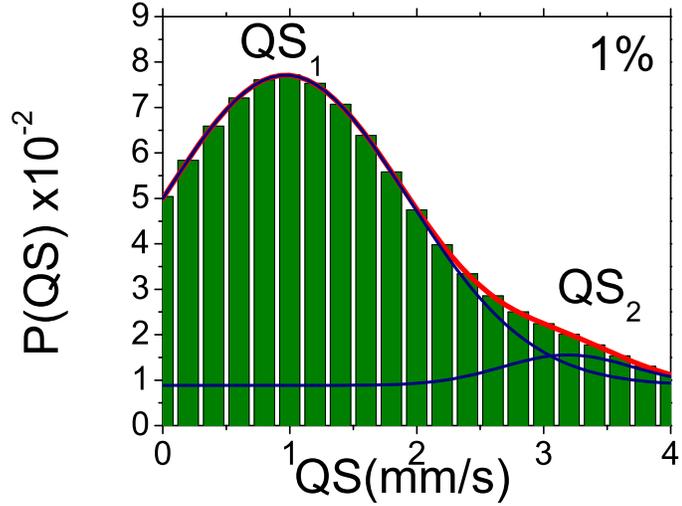


Figura 4.51: Espectros Mössbauer a temperatura ambiente, para a série de SnO_2 dopado com Fe . Os pontos são os dados experimentais, a linha contínua representa o ajuste com a distribuição de doubletos. Do lado dos espectros apresentam-se as respectivas distribuições.

Figura 4.52: Ajuste do histograma de QS com dois picos Gaussianos para a amostra de SnO_2 dopado com 1% Fe .



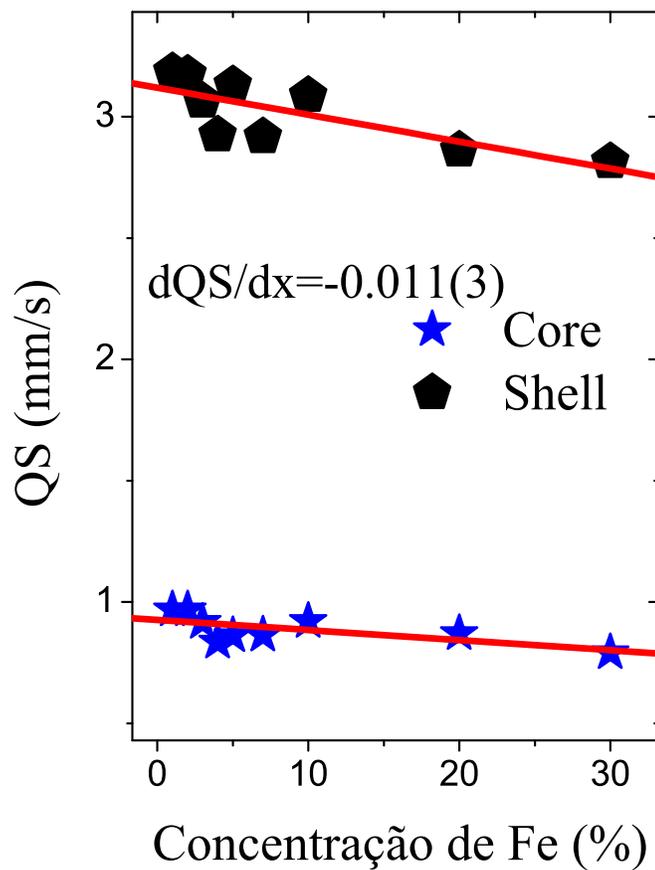
partícula mostra uma diminuição bem menor à mostrada pelo QS_2 , que representa a região da superfície da partícula ($dQS/dx \sim -0.011$ mm/s). Esta variação com x , maior para a superfície foi associada à segregação do dopante, que é maior a medida que se aumenta a sua concentração.

Tal como pode-se observar na figura 4.54, os valores de IS aumenta linearmente até 10% de Fe com uma taxa de variação $dIS/dx \sim 0.084$ mm/s. Para as concentrações $>20\%$ de Fe , os valores de IS mostram uma desaceleração, o que pode estar associado com a formação de uma fase secundária de Fe_2O_3 , determinado preliminarmente nas medidas de espectroscopia Raman. A variação do IS pode ser atribuída a duas contribuições: ao efeito do tamanho e à dopagem. Portanto, o taxa de IS pode-se escrever da seguinte forma:

$$dIS/dx = (\partial IS/\partial x)_D + (\partial IS/\partial D)_x (dD/dx) \quad (4.61)$$

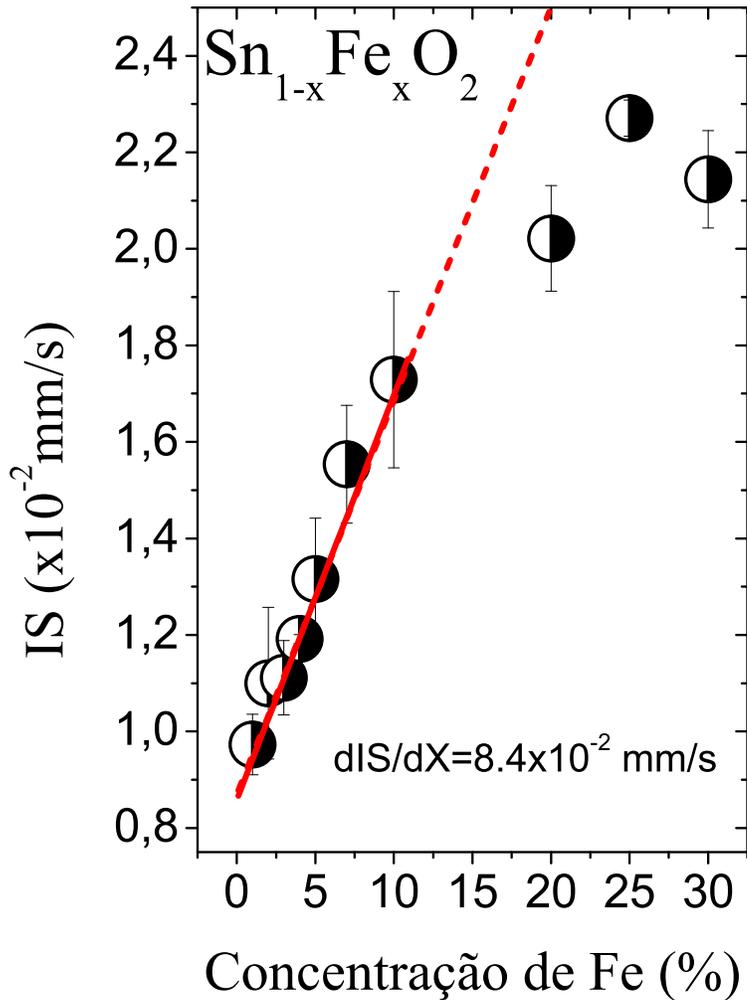
Nesta equação $(\partial IS/\partial x)_D$ e $(\partial IS/\partial D)_x$ representa a taxa de variação do IS em relação à variação do tamanho e à mudança na quantidade de dopante, respectivamente. Um estudo preliminar com o objetivo de determinar a contribuição do efeito de tamanho, em nanopartículas de SnO_2 sem dopagem [88] mostrou que o efeito do incremento de tamanho proporciona valores cada vez mais negativos do IS. O módulo dessa variação é bem inferior à variação aqui observada. Conseqüentemente, pode-se alegar que a contribuição por efeito de tamanho é desprezível e que a contribuição por efeito de dopagem é a dominante. Por outro lado, o incremento do IS com a concentração de Fe implica que a densidade eletrônica-

Figura 4.53: Dependência do desdobramento quadrupolar para o núcleo (QS_1) e para a superfície (QS_2) da partícula sobre a quantidade de Fe .



que visita os núcleos dos átomos de Sn aumenta à medida que mais Fe^{3+} substituem Sn^{4+} . Este incremento na densidade de elétrons- s está diretamente relacionado com o aumento da concentração de vacâncias de oxigênio, que aumenta devido ao aumento de Fe^{3+} na matriz SnO_2 .

Figura 4.54: Dependência do deslocamento isomérico (IS) na quantidade de Fe



4.4.2 Nanopartículas de SnO_2 dopadas com Cr

(a) Caracterização Estrutural de $Sn_{1-x}Cr_xO_2$

Na presente seção apresentaremos os resultados obtidos das nanopartículas de SnO_2 dopadas com Cr . Cabe mencionar que na literatura Kun Xu et al. [89] reportaram o estudo de nanopartículas de $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ ($0 \leq x \leq 5$), com uma diminuição de tamanho de ~ 35 nm até ~ 31 nm, nas amostras com 0% e 5%, respectivamente. Nesse trabalho o estudo estrutural revela solução sólida para concentrações de Cr de até 2%, e uma diminuição nos parâmetros de rede. Para amostras acima de 3% reportaram uma possível presença de átomos de Cr em sítios intersticiais, chegando ao limite de solubilidade em 5%, acima do qual se observaram traços de óxido de Cr . Em quanto para as medidas magnéticas, foi reportado um ferromagnetismo (FM) cuja contribuição cresce até 2%. Após esta concentração, o FM decresce

rapidamente. Os autores correlacionam esta variação do ferromagnetismo com mudanças estruturais associadas com o alongamento apical do octaedro, estimulando a existência de centros- F^{13} , os que originam um maior sinal ferromagnético em 2%.

Por outro lado, Castro et al. [68] sintetizaram nanopartículas de SnO_2 dopadas com Cr utilizando um método de precursores poliméricos, e obtiveram um maior limite de solubilidade. Os autores reportaram uma solução sólida com segregação superficial até 10%. Os autores indicam uma diminuição do estado de oxidação de Cr^{4+} para Cr^{3+} na superfície das nanopartículas.

No presente trabalho foram estudadas nanopartículas de $Sn_{1-x}Cr_xO_2$, com $x = 0\%$ até 10%. Estas amostras mostram visualmente um aumento da tonalidade roxa das amostras com o aumento da quantidade de Cr . Na figura 4.55 é apresentado os difratogramas da série de SnO_2 dopado com Cr . Como se observa, os picos de difração mostram um claro incremento da largura a meia altura com o aumento de dopante, o que evidencia uma diminuição do tamanho dos cristalitos.

Com a finalidade de obter quantitativamente valores estruturais como os parâmetros de rede, posições atômicas, volume e densidade, foi feito o refinamento dos difratogramas com o método de Rietveld. Na figura 4.55, se mostram os difratogramas ajustados. Na tabela 4.15 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos dos refinamentos.

Tabela 4.15: Lista de valores dos parâmetros obtidos dos refinamentos do Rietveld. A concentração de Cr obtida por EDS, também é mostrada. Os $S=R-wp/R$ -expected, quantificam a qualidade dos refinamentos. Os valores entre parênteses representam os erros

Cr (%)	Cr (EDS, %)	Tamanho (nm)	Estresse (%)	a (Å)	c (Å)	u	Volume (Å ³)	Densidade (g/cm ³)	S (%)
0	-	10.5(0.5)	0.2052	4.7371	3.1867	0.2968	71.510	6.992	1.17
1	0.9(2)	9.1(0.5)	0.2193	4.7359	3.1872	0.3001	71.485	6.994	1.33
3	3.4(4)	7.1(0.5)	0.2586	7.7327	3.1849	0.2951	71.337	7.009	2.06
4	-	7.0(0.5)	0.2693	4.7314	3.1830	0.3024	71.255	7.017	1.17
5	4.5(4)	6.3(0.5)	0.2935	4.7310	3.1841	0.3012	71.268	7.016	1.27
10	8.9(4)	5.3(0.5)	0.3754	4.7264	3.1789	0.2957	71.013	7.041	1.29

Com o intuito de quantificar experimentalmente a quantidade do Cr presente nas amostras, foram feitas medidas de espectroscopia de energia dispersa de raios X (EDS). Na figura 4.56 se mostram os espectros, nos quais pode-se observar claramente o aumento progressivo do

¹³Os centros-F são defeitos cristalográficos em que uma vacância de oxigênio num cristal é preenchida por um ou mais electrons

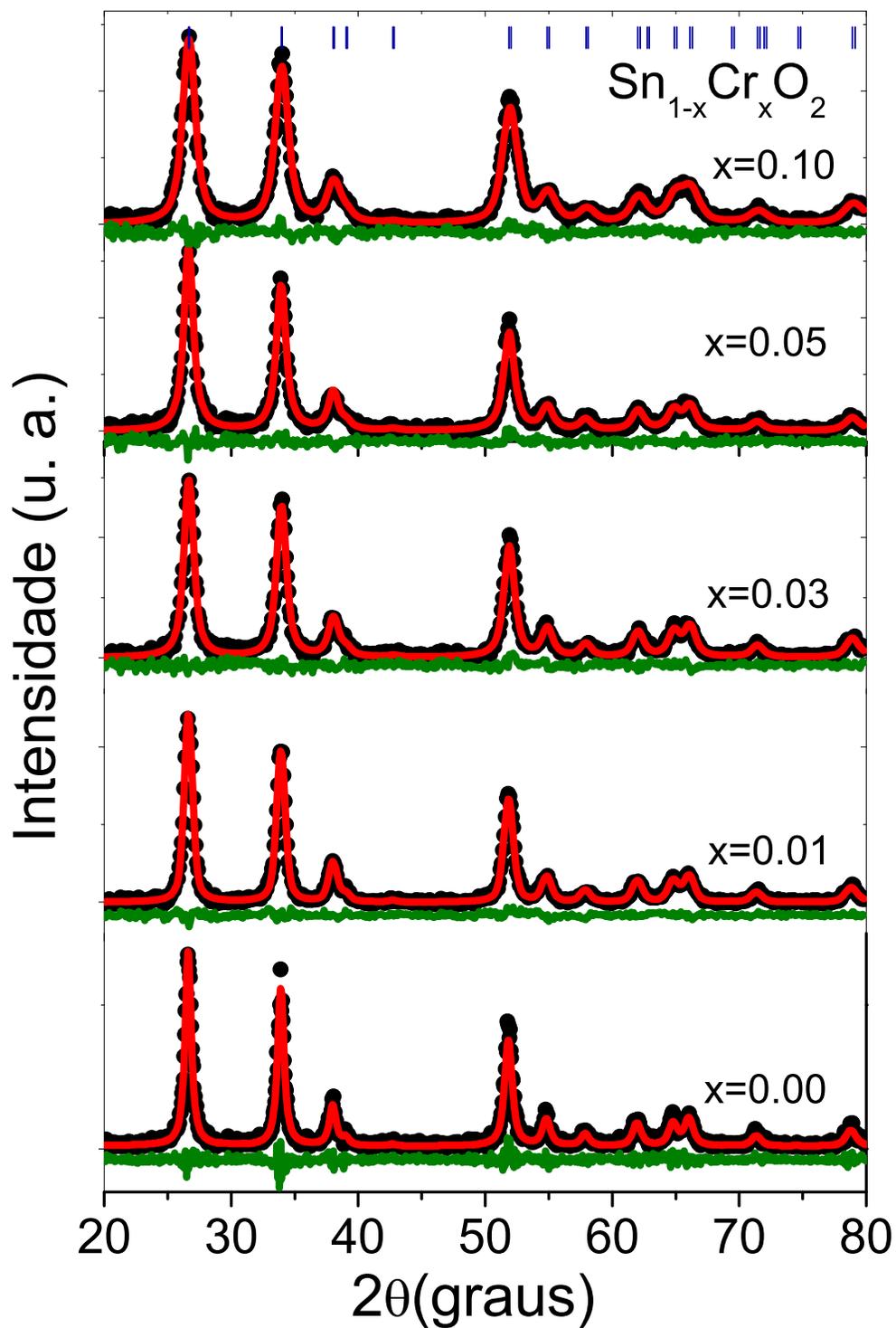
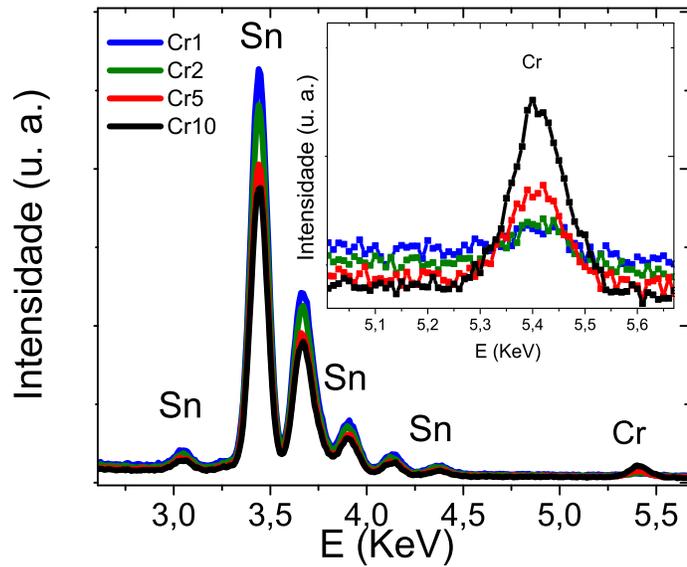


Figura 4.55: Difratoigramas de raios X das nanopartículas de SnO_2 dopadas com Cr de 0 até 10%. Os pontos representam os dados experimentais, linhas vermelhas os ajustes e as linhas verdes a diferença entre os dados experimentais e o ajuste.

pico posicionado em $\sim 5.41\text{keV}$, associado ao Cr na matriz de SnO_2 . Foram feitas varias medidas em partes distintas da amostra para obter um valor experimental que represente com precisão a quantidade de Cr . Estes valores obtidos são apresentados na tabela 4.15. Como se observa, estas concentrações de Cr reproduzem os valores nominais, dentro da faixa de incertezas, o que indica que a dopagem foi obtida com êxito.

Figura 4.56: Espectros de EDS para a série de SnO_2 dopado com Cr . Na figura inserida, se mostra a ampliação do pico posicionado em $\sim 5.41\text{keV}$ associado ao Cr na matriz de SnO_2 .

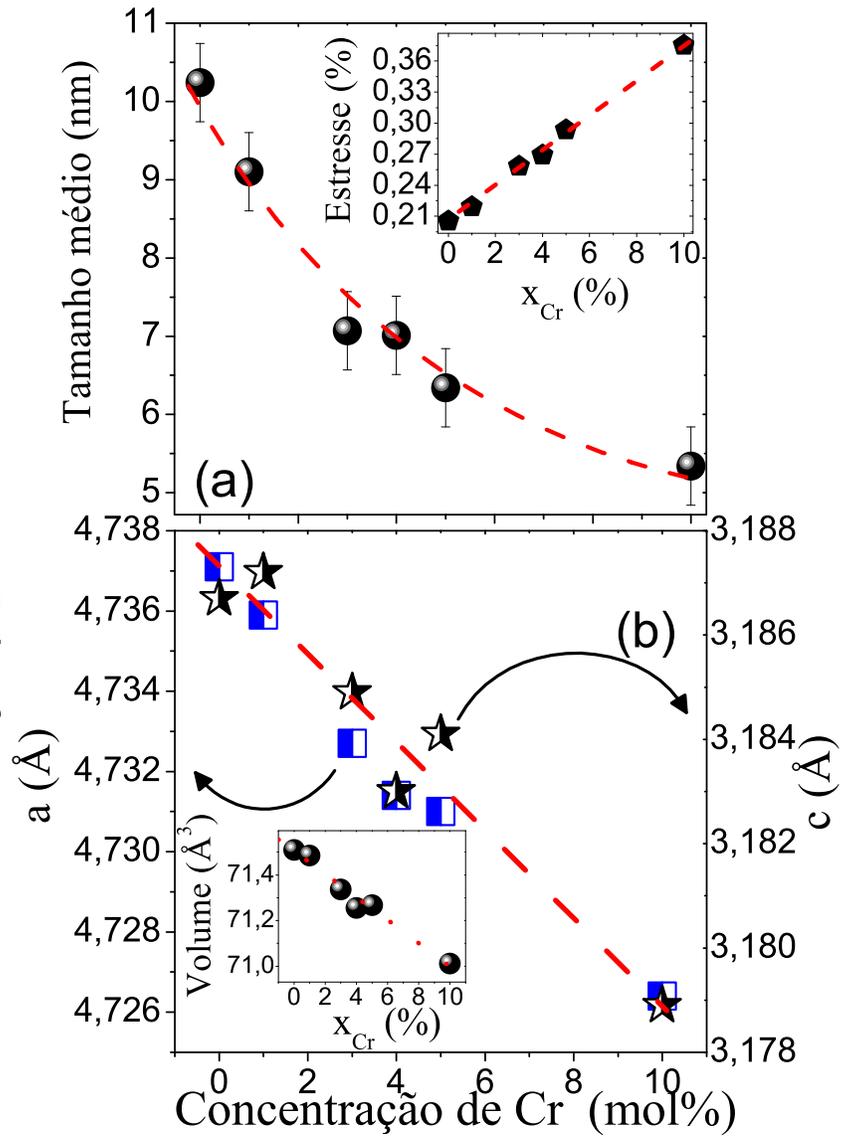


Na figura 4.57 (a) mostra-se a evolução dos tamanhos médios e o estresse residual, em função da concentração do dopante. Estes parâmetros foram obtidos do gráfico de Williamson-Hall a partir da largura a meia altura (FWHM) dos picos de difração obtidos do refinamento de Rietveld.

O tamanho do cristalito mostra uma diminuição com a concentração de Cr em consistência com o reportado na literatura [10] [11] [31]. Por outro lado, o estresse residual mostra um crescimento linear com a quantidade de dopante, o que evidencia que o Cr entrou na matriz de SnO_2 . No entanto, a partir destes resultados não se pode afirmar se os átomos de Cr entraram substitucional ou intersticialmente. Com o intuito de determinar a questão acima levantada, analisamos a evolução dos parâmetros de rede, as que é apresentada na figura 4.57 (b).

Ambos parâmetros de rede mostram uma diminuição em função da quantidade de dopante, a qual foi assumida como uma forte evidência de solução sólida na qual os íons de Sn^{4+} são substituídos por íons Cr^{+3} . Esta hipótese se baseia no fato de que o ingresso de Cr^{+3}

Figura 4.57: (a) Variação do tamanho médio das nanopartículas em função da quantidade de dopante. Na figura inserida mostra-se a variação do estresse residual com a concentração de *Cr*. (b) Variação dos parâmetros de rede em função da concentração de *Cr*. Na figura inserida se mostra o volume em função da concentração de *Cr*



diminuiria a célula unitária, já que ele apresenta um raio iônico menor (0.63\AA) do que o raio iônico do Sn^{4+} (0.73\AA); diferentemente do Cr^{2+} , o qual originaria o contrário, já que este tem um raio iônico de 0.83\AA .

Como consequência da diminuição progressiva dos parâmetros de rede, observa-se uma diminuição do volume da célula unitária com a concentração de *Cr* a qual é mostrada no gráfico inserido da figura 4.57 (b), confirmando que o cromo entra na estrutura cristalina formando uma solução sólida.

(b) Propriedades magnéticas das nanopartículas de $Sn_{1-x}Cr_xO_2$

Medidas de susceptibilidade (χ) em função da temperatura (T) foram obtidas num campo aplicado de $H=5\text{kOe}$. Na figura 4.58 se mostram as curvas χ vs. T . A dependência térmica da susceptibilidade é bem descrita pela lei de Curie-Weiss (equação 4.54). Este fato encontra-se evidenciado pela linearidade observada na $(\chi - \chi_0)^{-1}$ vs. T , que é mostrado no gráfico inserido na figura 4.58. Embora na amostra com 3% de Cr tenha uma pequena curvatura na região de altas temperaturas, o que poderia ser originado pela presença de outra contribuição magnética, além da paramagnética.

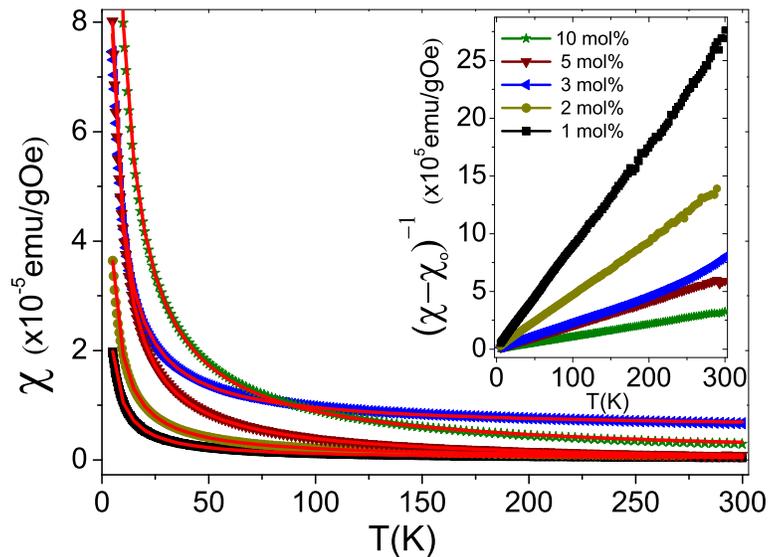


Figura 4.58: Curvas de χ vs. T para serie $Sn_{1-x}Cr_xO_2$, num campo aplicado de 5 kOe. No gráfico inserido apresenta-se as curvas de $(\chi - \chi_0)^{-1}$ vs. T

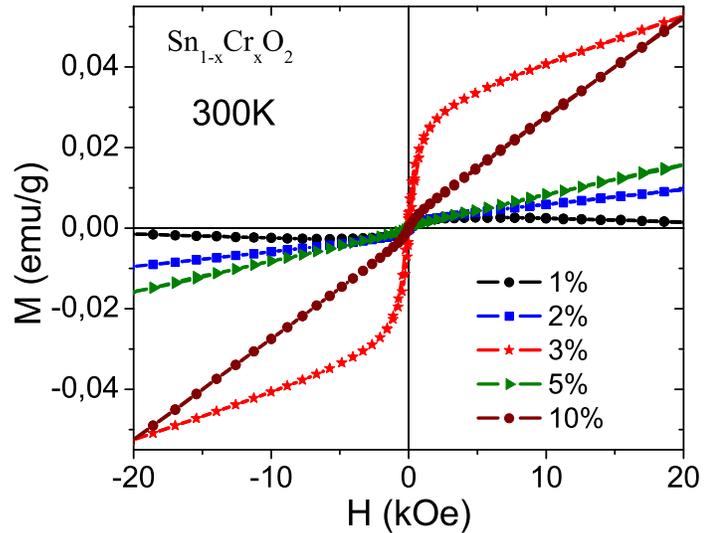
Na tabela 4.16 se apresenta os resultados da análise das curvas de χ vs. T com a lei de Curie-Weiss. Como pode-se observar, o valor de C cresce com a concentração de Cr o que é coerente com o incremento de Cr na matriz; já o valor de θ é pequeno e poderia considerar-se quase constante. Por outro lado, o valor de χ_0 mostra um valor positivo, e alto para a amostra com 3% de Cr . Isto pode estar associado com a forte contribuição ferromagnética observada nesta amostra como será discutido mais a diante. O momento magnético efetivo obtido a partir da constante de Curie (C) mostra um valor consistente com o valor esperado para Cr^{3+} ($3.8\mu_B$) e sugere uma presença maior de Cr^{3+} nas amostras.

Na figura 4.59 mostram-se as curvas M vs. H obtidas a 300K. Como pode observar-se, para concentrações abaixo de 3% de Cr , as amostras mostram a coexistência de ferromagnetismo com paramagnetismo. Na figura 4.60(a) se mostram as curvas M vs. H após a subtração da

Tabela 4.16: Valores dos parâmetros obtidos do ajuste das curvas χ vs. T com a lei de Curie-Weiss para a série de $Sn_{1-x}Cr_xO_2$.

Cr (%)	C ($\times 10^{-4}$ emuK/gOe)	θ (K)	χ_0 ($\times 10^{-7}$ emu/gOe)	μ_{eff} (μ_B)
1	1.1(1)	-0.5(1)	0.9(1)	3.63
2	2.0(1)	-0.5(1)	1.1(1)	3.46
3	4.0(1)	-0.6(1)	56.0(6)	3.98
5	4.6(1)	-0.7(1)	-6.2(2)	3.29
10	8.6(2)	-0.9(1)	3.6(3)	3.15

contribuição paramagnética. Como se observa, amostras com $Cr < 3\%$ mostram evidências de ferromagnetismo e chega a ser com maior intensidade na amostra com 3%, cuja magnetização de saturação é de $\sim 30 \times 10^{-3}$ emu/g, como se mostra na figura inserida (ver figura 4.59). Valores quantitativos obtidos da análise das curvas M vs. H a 300K são apresentados na tabela 4.17. Um comportamento similar no sistema dopado com Cr é reportado por Lanvanya et al. [90], que observou uma magnetização de saturação máxima de 20.56×10^{-3} emu/g em 5% de Cr , atribuído à geração de vacâncias de oxigênio devido à substituição de Cr^{3+} por Sn^{4+} .

Figura 4.59: Curvas de M vs. H para serie $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ a uma temperatura de 300K.

Baseado em resultados preliminares, esperamos um aumento na susceptibilidade magnética quando a quantidade de Cr é aumentada. Isto porque teríamos uma maior quantidade de íons de Cr , na matriz hospedeira. Na tabela 4.17 é apresentado os valores da susceptibilidade obtidas a partir da inclinação da reta observada na região de altos campos ($10kOe \leq H \leq 90kOe$), os quais apresentam o incremento esperado. No entanto, na amostra com 3% de

Cr observa-se uma notória diminuição no valor de χ , que não acompanha o comportamento esperado. Isto pode estar associado ao forte sinal ferromagnético observado nessa amostra, o que indica que parte da população de íons que se comportariam paramagneticamente agora interagem ferromagneticamente.

Por outro lado, a magnetização de saturação (M_S) da contribuição ferromagnética pode ser usada para determinar o momento magnético de saturação por íon de Cr. Estes valores são também apresentados na tabela 4.60, e indicam que o maior valor é obtido com 3% de Cr.

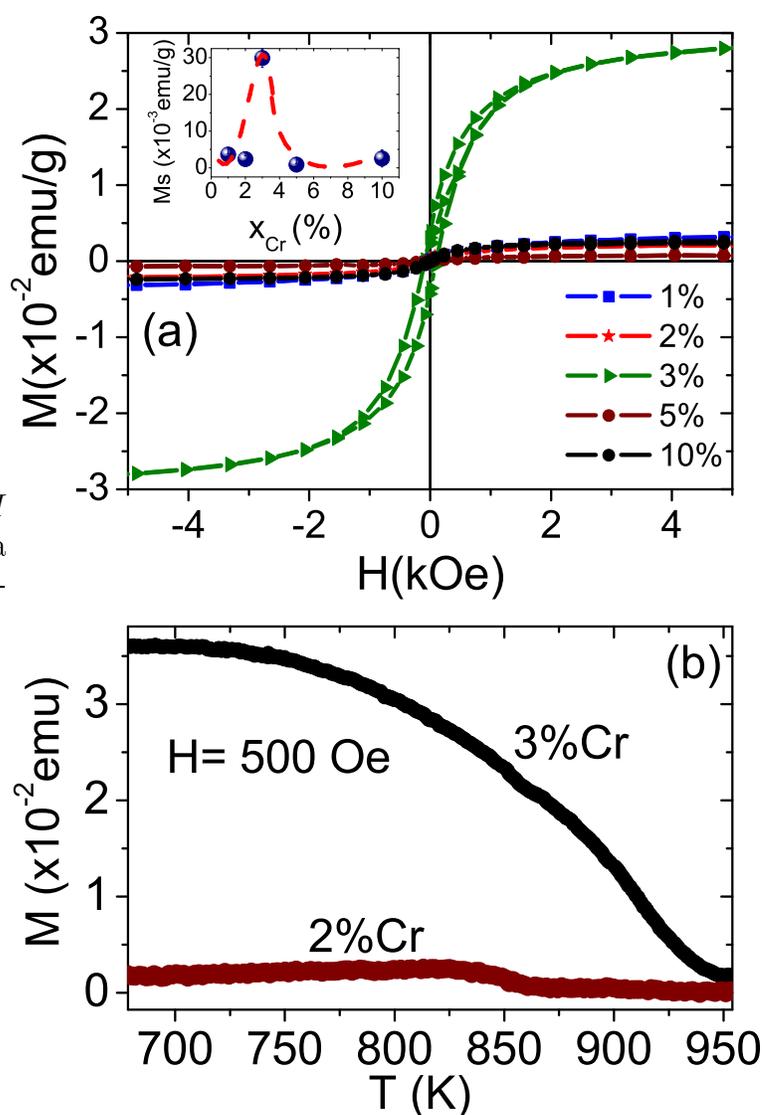


Figura 4.60: (a) Curvas de M vs. H para série $Sr_{1-x}Cr_xO_2$ obtidas a 300K. (b) Curvas de M vs. T na região de altas temperaturas.

Com o intuito de conhecer o comportamento ferromagnético observado para as amostras com concentrações menores que 3% de Cr, foram feitas medidas de magnetização a altas temperaturas. Na figura 4.60(b), se mostram as curvas de M vs. T para as amostras com 2% e 3%. Como pode observar-se, estas amostras apresentam T_C 's que dependem

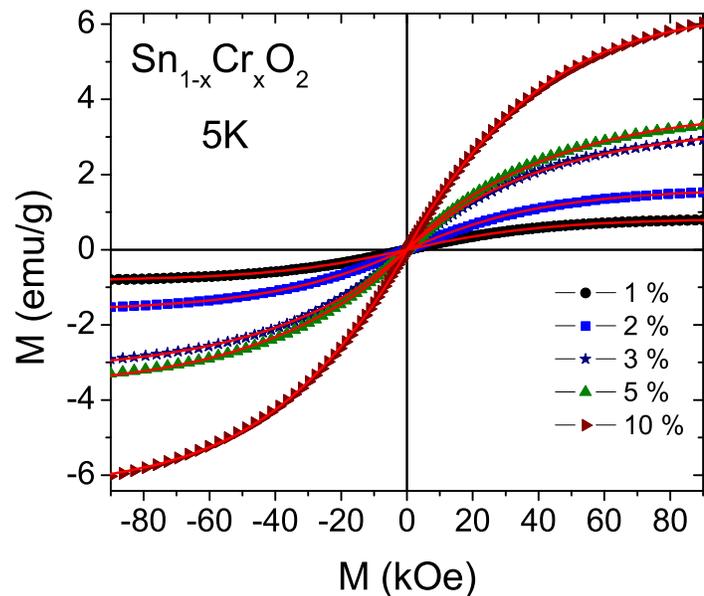
da concentração de Cr , obtendo em $\sim 865K$ e $\sim 948K$ para as amostras de 2 e 3% de Cr , respectivamente. Estes resultados confirmam o comportamento ferromagnético observado à 300K neste sistema.

Tabela 4.17: Parâmetros obtidos da análise das curvas medidas de M vs. H a 300K. Os valores que se encontram entre parênteses representam os erros.

Cr (%)	χ ($\times 10^{-7} \text{emu/gOe}$)	M_S ($\times 10^{-3} \text{emu/g}$)	μ_S ($\times 10^{-3} \mu_B/Cr \text{ ion}$)
1	-1.05(1)	3.61(1)	10
2	3.60(1)	2.38(1)	3
3	1.13(1)	29.89(10)	27
5	7.46(1)	0.87(1)	1
10	25.03(2)	2.55(10)	1

Nesta série de $Sn_{1-x}Cr_xO_2$, também se aplicou o modelo de pólarons magnéticos. As curvas de M vs. H obtidas a 5K foram ajustadas com duas funções de Brillouin as quais representam as contribuições paramagnéticas e ferromagnéticas (ver capítulo 2). Neste caso, temos que $S_{pol} = 3\nu/2$, o que está baseado nas evidências obtidas da análise das curvas M vs. T , onde foi observado que o cromo encontra-se no estado de oxidação Cr^{3+} . Na figura 4.56, se mostra os ajustes dos dados experimentais. Os parâmetros obtidos dos ajustes são listados na tabela 4.18.

Figura 4.61: Curvas de M vs. H para série $Sn_{1-x}Cr_xO_2$. Os pontos representam os dados experimentais, a linha contínua representa os ajustes realizado com as duas funções de Brillouin.



Como pode-se observar na tabela, o número efetivo de espécies isoladas (N_{eff}) cresce com a concentração, o que evidencia o aumento de íons de Cr na matriz que se comportam

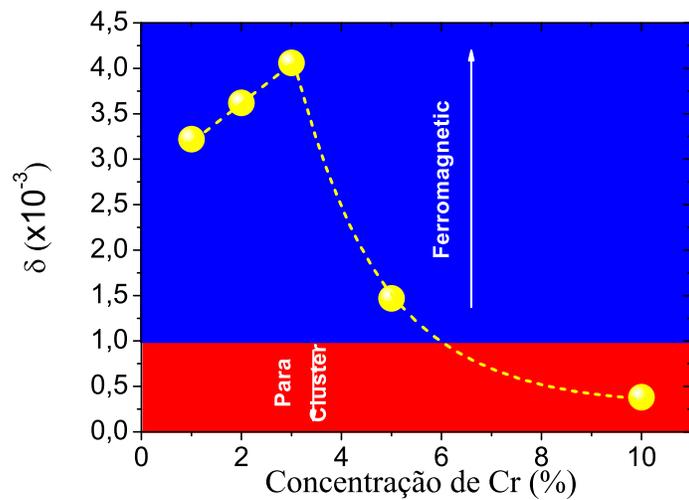
Tabela 4.18: Valores obtidos do ajuste das medidas de magnetização M em função do campo (H) a 5K. Os valores que se encontram entre parênteses representam os erros.

Cr (%)	N_{eff} ($\times 10^{22}$ mol)	S_{eff}	N_{pol} ($\times 10^{22}$ mol)	δ ($\times 10^{-3}$)	M_S (emu/g)
1	0.28(8)	1.6(1)	0.19(9)	3.2(14)	0.84(28)
2	0.87(1)	1.0(1)	0.22(1)	3.6(1)	1.66(1)
3	2.67(8)	0.7(1)	0.25(1)	4.1(1)	3.28(7)
5	2.98(2)	0.8(1)	0.09(1)	1.5(1)	3.71(4)
10	3.99(2)	1.2(1)	0.02(1)	0.4(1)	6.47(5)

paramagneticamente ou que mostram interações antiferromagnéticas fracas. Por outro lado, o número de pólarons (N_{eff}) mostra um aumento até 3%, após essa concentração, esse número fica cada vez menor.

Baseado no critério proposto por Coey et al. [27], as amostras com $\delta > \delta_p \sim 1 \times 10^{-3}$ (ver capítulo 2) devem mostrar contribuição ferromagnética. Já as amostras com $\delta < \delta_p$ se comportam paramagneticamente o formam aglomerados. Segundo este critério, as amostras com concentrações de $Cr < 3\%$ mostram comportamento ferromagnético. Isto está de acordo com os resultados obtidos anteriormente tanto da análise das curvas de M vs H a 300K, como das medidas obtidas em altas temperaturas. O diagrama de fases mostrado na figura 4.62, descreve muito bem os resultados obtidos.

Figura 4.62: Evolução do parâmetro δ com a concentração de Cr para a série $Sr_{1-x}Cr_xO_2$.



Em resumo, acreditamos que o magnetismo não convencional observado em concentrações ($< 10\%$), neste sistema é bem explicado pelo modelo de pólarons magnéticos proposta por Coey et al. [27].

4.5 Estudo das propriedades físicas de nanopartículas de SnO_2 dopadas com Terras raras

Nos últimos anos, materiais dopados com terras raras (TR) ganharam uma significativa posição na busca por novos dispositivos electro-ópticos-magnéticos que contribuam com a inovação tecnológica. A dopagem de semicondutores com átomos de TR encontra-se entre as mais interessantes combinações para dispositivos de comunicação, já que estes íons, no seu estado de oxidação tripla, combinam as suas propriedades de luminescência com as suas propriedades elétricas e magnéticas.

Sabe-se que o magnetismo em terras raras é devido aos elétrons na camada f , por exemplo o Er^{3+} , dopante utilizado no presente trabalho, tem uma configuração $[Xe]4f^{12}5s^2$. Neste íon, os orbitais $4f$ estão protegidos pelos orbitais $5s$, o qual limita a sua interação com os elétrons de condução, diferentemente dos metais de transição nos quais não se tem esta blindagem.

Na literatura demonstrou-se que filmes de ZnO dopado com Er apresentam uma mistura de fase, ferromagnética e paramagnética à temperatura ambiente. Além disso, observou-se um maior sinal ferromagnético na amostra com 4% de Er , sinal que diminui com o aumento de concentração de Er [91]. No entanto, Sambasivam et al. mostraram que em nanopartículas de $Sn_{1-x}Er_xO_2$ a interação antiferromagnética (AF) aumenta com a concentração Er e não reportaram a presença de ferromagnetismo [92].

4.5.1 Caracterização estrutural

Medidas de difração de raios X foram feitas para toda a série de nanopartículas SnO_2 dopadas com Er observando-se unicamente a fase tetragonal tipo rutilo. Na Figura 4.63 (a) mostra-se a evolução dos difratogramas de raios X para toda a série. Como pode ser observado, a largura dos picos mostram uma clara diminuição ao aumentar-se a concentração de Er . Isto foi relacionado com a diminuição do tamanho da nanopartícula e com o estresse residual. Além disso, na Figura 4.63 (b) mostra-se o refinamento do difratograma de raios X da amostra dopada com 5%, usando o método de Rietveld. Na tabela 4.19 são apresentados os parâmetros obtidos dos refinamentos dos dados experimentais.

Com o intuito de quantificar experimentalmente a quantidade do Er presente nas amostras,

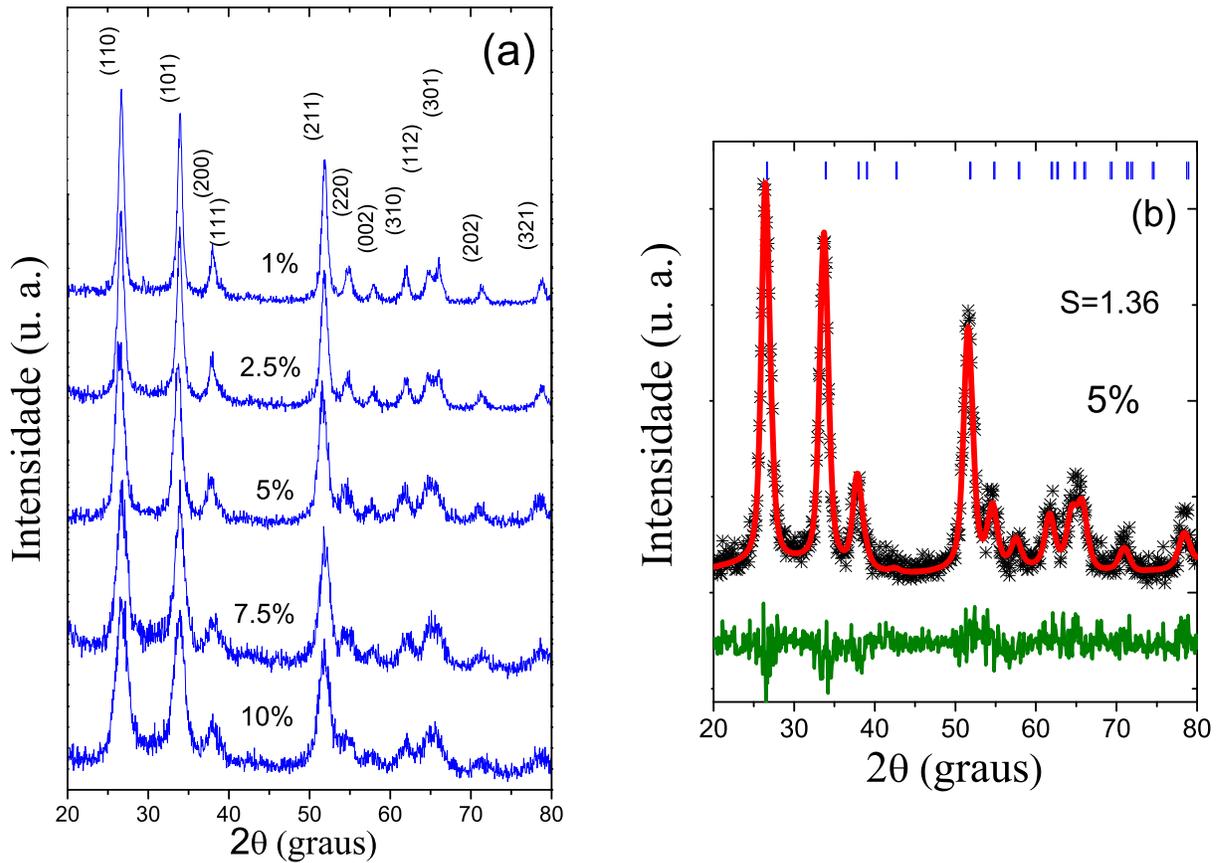


Figura 4.63: (a) Evolução dos difratogramas de raios X das nanopartículas de SnO_2 dopadas com Er de 1 até 10%. (b) Refinamento do difratograma da amostra dopada com 5%, as estrelas representam os dados experimentais, linhas vermelhas os ajustes e as linhas verdes, a diferença entre os dados experimentais e a curva de ajuste.

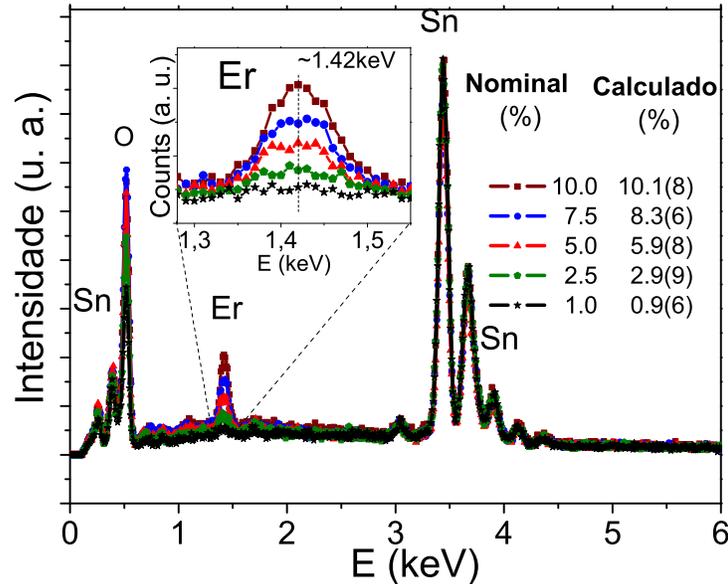
Tabela 4.19: Valores dos parâmetros obtidos do refinamento do Rietveld, tais como: parâmetros de rede, parâmetros internos (u), volume e densidade, valores de $S=R-wp/R$ -expected, que quantificam o refinamento. Também são apresentados valores de x obtidos por EDS, tamanho médio e estresse residual.

Er (%)	Er (EDS, %)	Tamanho (nm)	Estresse (%)	a (Å)	c (Å)	c/a	u	Volume (Å ³)	S
0	-	12.0(0.5)	0.2050	4.7371	3.1867	0.6727	0.2968	71.510	1.17
1	0.9(6)	9.5(0.5)	0.3320	4.7391	3.1893	0.6729	0.3020	71.629	1.33
2.5	2.9(9)	7.2(0.5)	0.2227	7.7399	3.1908	0.6732	0.3001	71.687	1.33
5	5.9(8)	5.1(0.5)	0.1538	4.7430	3.1960	0.6738	0.2983	71.897	1.36
7.5	8.3(6)	4.4(0.5)	0.1448	4.7444	3.2014	0.6748	0.2953	72.061	1.32
10	10.1(8)	3.7(0.5)	0.1036	4.7467	3.2093	0.6721	0.2933	72.307	1.34

foram feitas medidas de espectroscopia de energia dispersa de raios X (EDS). Na figura 4.64 pode-se observar claramente o aumento progressivo do pico posicionado em ~ 1.42 keV associado aos íons de Er presente na matriz de SnO_2 . Várias medidas foram feitas em partes

distintas da amostra para obter um valor experimental confiável da concentração Er . Os valores obtidos são apresentados na tabela 4.19.

Figura 4.64: Espectros de EDS, para a serie de SnO_2 dopado com Er , Na figura inserida mostra-se a ampliação do pico posicionado em $\sim 1.42\text{keV}$ associado ao Er .

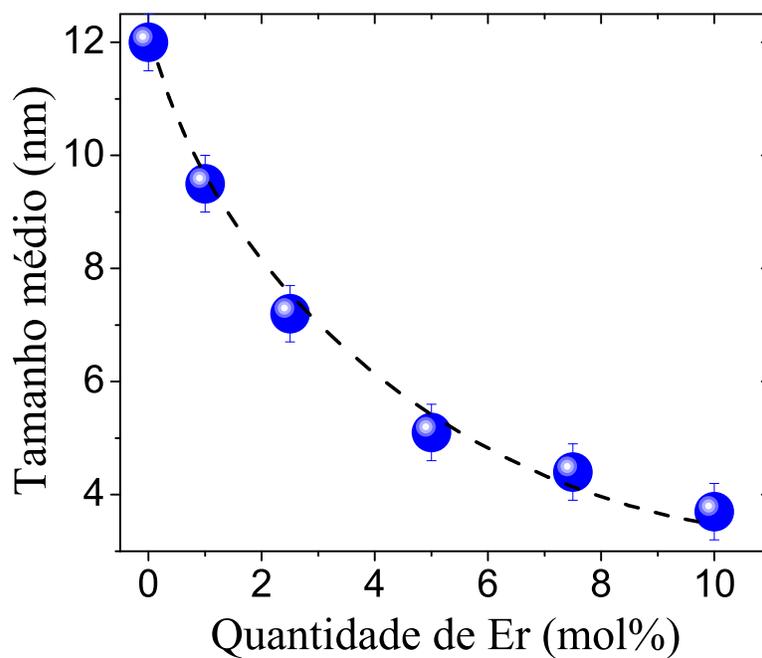


Na Fig. 4.65 é mostrado o tamanho médio em função da quantidade de Er , onde se observa uma diminuição do tamanho de $\sim 12\text{nm}$ para a amostra sem dopagem até $\sim 4\text{nm}$ para a amostra dopada com 10% de Er . Esta é uma importante consequência do processo de dopagem, já observada em diversos sistemas de SnO_2 dopados com Ni , Fe e Mg [93], [10], [94]. Esta diminuição do tamanho foi associada com a segregação superficial dos dopantes na superfície da partícula.

Para corroborar o tamanho de cristalito obtido por DRX foram feitas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Na fig. 4.66 (a) é apresentada uma imagem da MET da amostra dopada com 10% Er . O histograma obtido após a contagem de um grande número de partículas é apresentada na Fig. 4.66 (b). O histograma é bem modelado com uma distribuição log-normal (equação 4.35), representada pela linha sólida no gráfico. Usando $D_0 = 5.6\text{nm}$ e $\sigma = 0.27$, valores obtidos do ajuste, em $\langle D \rangle = D_0 \exp(\sigma^2/2)$ foi obtido um tamanho médio de $\sim 5.8\text{nm}$. Este tamanho é maior do que o tamanho médio determinado a partir dos dados de DRX e sugere a ocorrência de desordem estrutural provavelmente localizada na superfície da partícula.

Por outro lado, no sistema de SnO_2 dopado com Er , também é observada uma diminuição do estresse residual (observe-se a Tabela 4.19), o que é diferente ao reportado na literatura

Figura 4.65: Tamanho médio em função da quantidade de dopante na série de SnO_2 dopado com Er .



para nanopartículas de SnO_2 dopadas com Fe ou Ni [93], [10] sintetizadas pelo mesmo método, onde foi observada uma clara tendência do estresse residual.

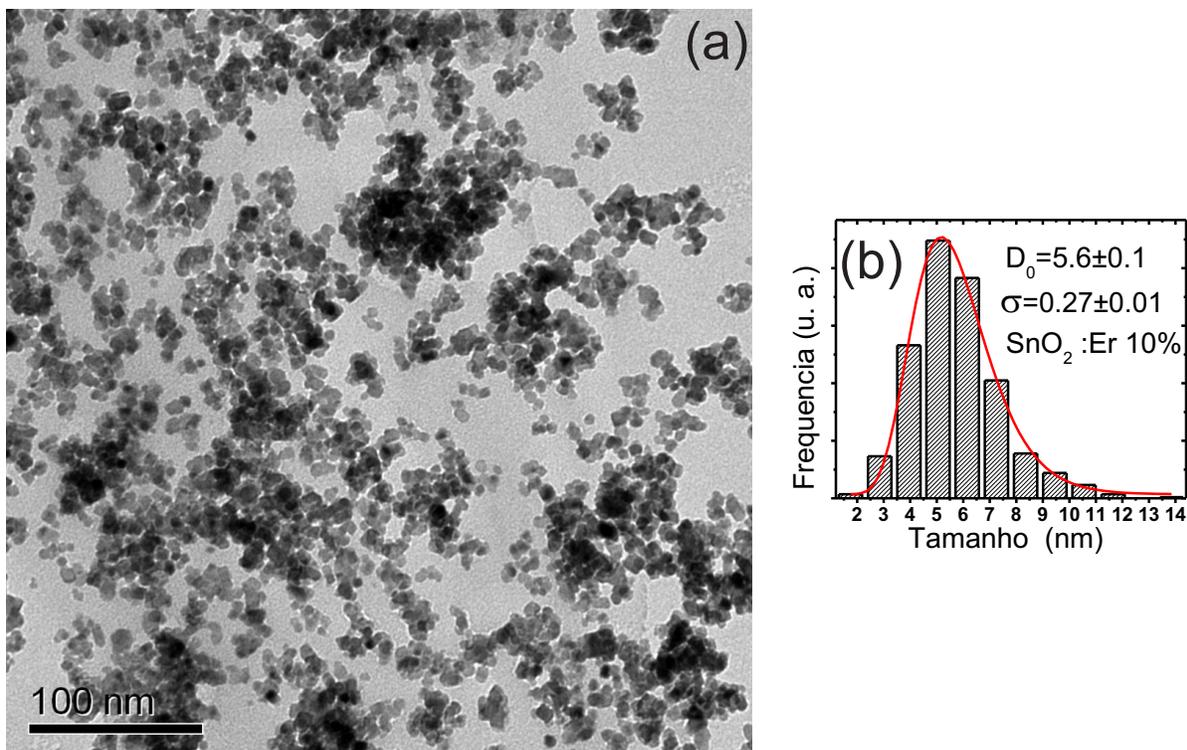


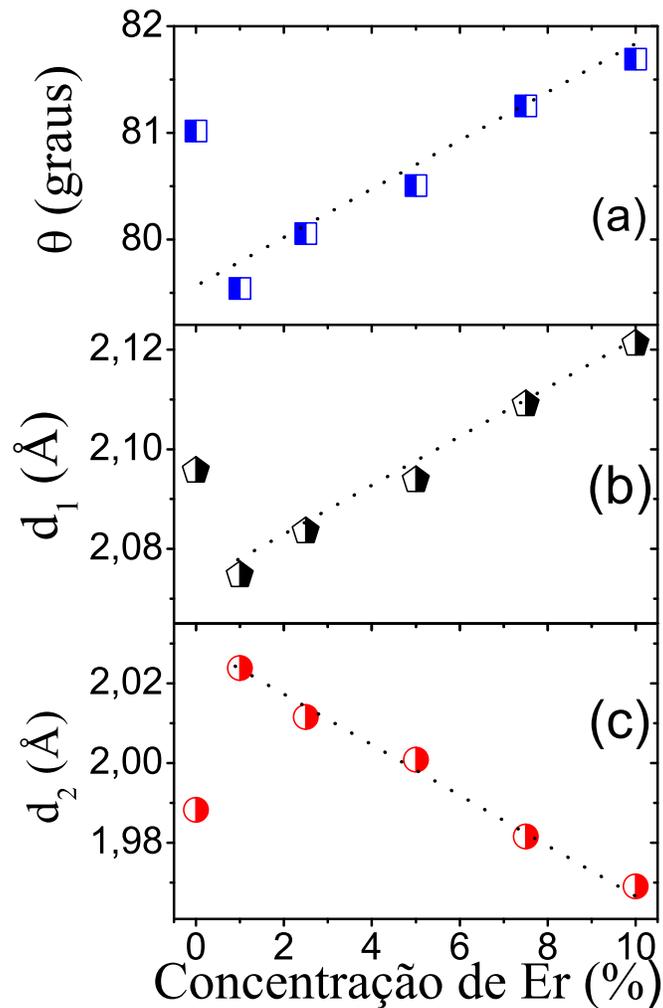
Figura 4.66: (a) Imagem MET para a amostra de SnO_2 dopado com 10% de Er . (b) Histograma utilizada para determinar o tamanho médio da partícula.

Parece plausível esperar maiores valores de estresse residual em sistemas com maior segre-

gação de superfície (caso de SnO_2 dopado Fe e Ni). Isto devido à grande diferença entre os parâmetros de rede da superfície e do caroço da partícula, o que é diferente ao esperado para o sistema dopado com Er , onde se tem evidências de solução sólida dos íons de Er .

Como é observado na tabela 4.19, o volume da célula unitária experimenta um incremento com o crescimento da quantidade de dopante. Similar tendência é observado para a grandeza c/a . Este comportamento fornece informações importantes da simetria do octaedro, intrinsecamente achatado e formado por 6 átomos de oxigênio que rodeiam o átomo de estanho (SnO_6). O aumento quase linear da relação c/a com o conteúdo de Er indica uma expansão anisotrópica da célula unitária ao longo do eixo c favorecida pela dopagem de Er .

Figura 4.67: Evolução do ângulo $O-Sn-O$ do plano basal (θ) e ligações $Sn-O$ no octaedro da estrutura de SnO_2 em função da quantidade de Er .

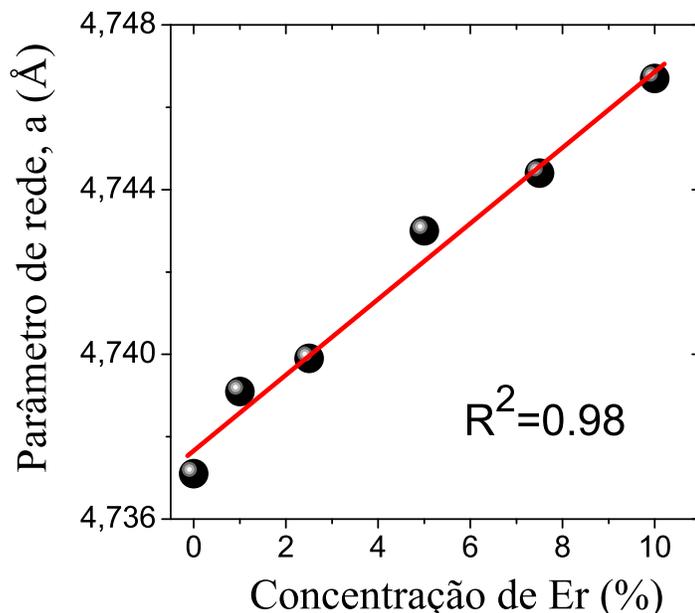


Uma análise cuidadosa da simetria do octaedro indica que as distâncias de $Sn-O$ no plano basal (d_1) é ligeiramente mais longo do que as distâncias apicais (d_2) (observe-se a figura 2.3). As variações destas duas distâncias são calculadas usando os parâmetros refinados a ,

c e u . Na Figura 4.67 se mostra estas variações em função do teor de Er . À medida que a quantidade de Er aumenta, a distância d_2 fica menor, e a distância d_1 fica cada vez maior. Além disso, o ângulo θ (ver a fig. 5a) mostra um aumento linear com o aumento do conteúdo Er . Estes resultados indicam que a dopagem com Er leva o octaedro a ficar cada vez mais achatado, enquanto o ângulo $O-Sn-O$ do plano basal (θ e α) tendem a $\pi/2$.

Por outro lado, quando a quantidade de Er é incrementada, os parâmetros de rede sofrem um claro incremento com a dopagem, o que sugere uma forte evidência de solução sólida. Neste caso, a substituição de íons de Sn^{4+} por Er^{3+} leva a um incremento nos parâmetros de rede devido a que o raio iônico do Er^{3+} ($r_{Er^{3+}}=0.881\text{\AA}$) é maior que o raio iônico do Sn^{4+} ($r_{Sn^{4+}}=0.71\text{\AA}$). Estes resultados estão em concordância com cálculos teóricos [78], que sugerem uma forte preferência dos íons de Er por solução substitucional na matriz de SnO_2 e a criação de vacâncias de oxigênio para alcançar a neutralidade de carga.

Figura 4.68: Gráfica do parâmetro de rede a em função da quantidade de Er . Os dados experimentais são apresentados pelas esferas solidas. A linha sólida representa o ajuste com a equação 4.50. O valor de R representa o coeficiente de correlação.



Assumindo solução sólida, podemos modelar o parâmetro de rede a com a equação 4.50. Na figura 4.68 observe-se o ajuste obtido com esta equação, de onde se obteve um raio da vacância de oxigênio de 1.11\AA . Este valor encontra-se próximo ao valor reportado no óxido de cério dopado com terra rara [76].

4.5.2 Caracterização por espectroscopia Raman

Nesta seção pretendemos estudar como mudam as propriedades vibracionais com o ingresso da terra rara (Er^{3+}) na matriz de SnO_2 . Na figura 4.69 (a) mostram-se os espectros Raman obtidos a temperatura ambiente com linha do laser de 514.5nm. Os modos clássicos A_{1g} , B_{2g} e E_g , são observados em todas as amostras. Além disso, outras bandas foram encontradas, as quais chamaremos de T_1 , T_2 , T_3 , T_4 e T_5 . Com a finalidade de determinar a origem destas bandas foram usadas outras linhas do laser, já que se essas bandas forem modos vibracionais, não teria as suas posições afetadas com a mudança de linha do laser.

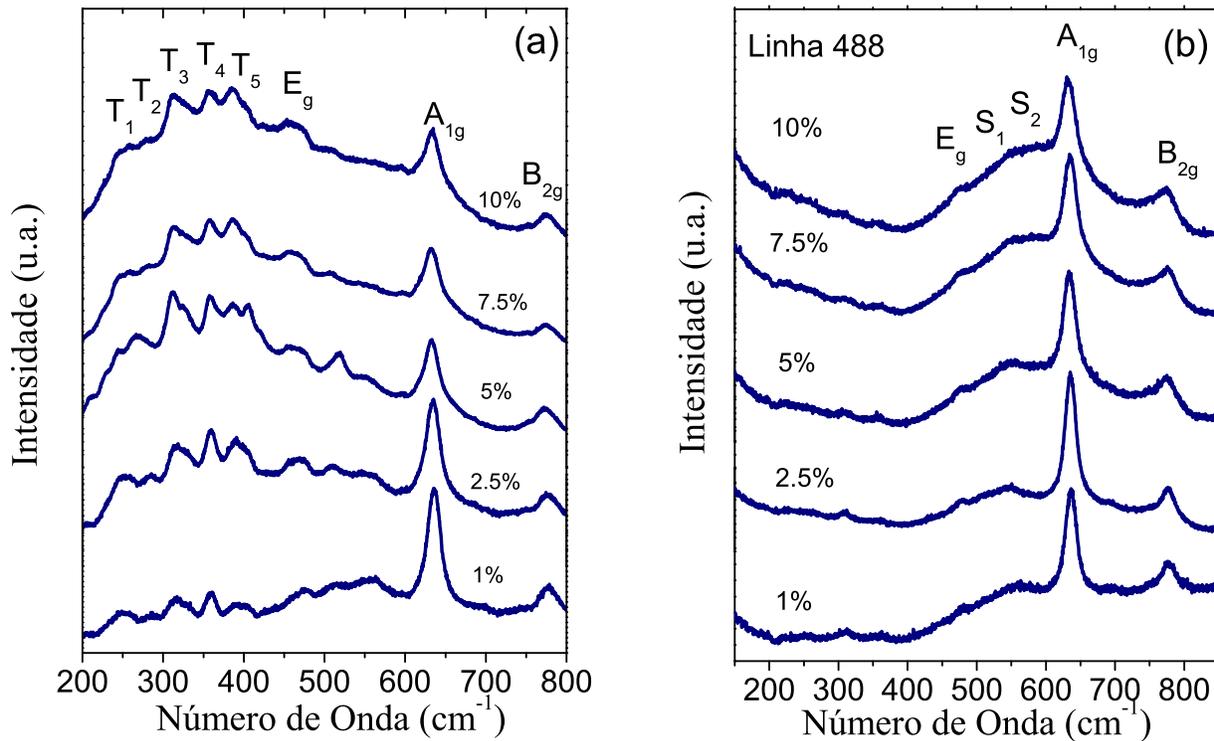
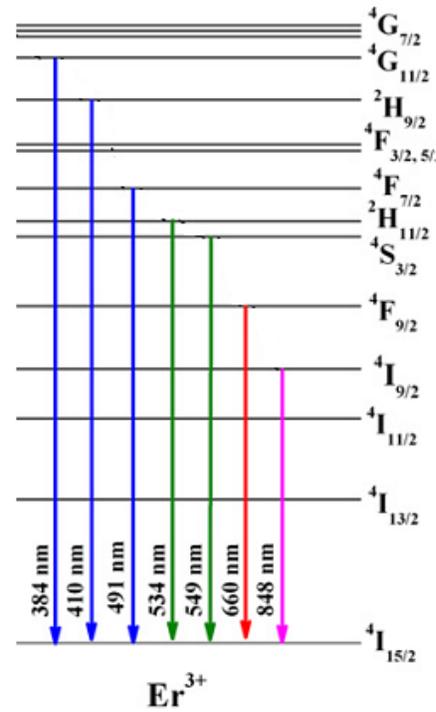


Figura 4.69: Espectros Raman à temperatura ambiente para a série de SnO_2 dopado com Er , com linhas de 514.5nm e 488nm na esquerda e direita respectivamente

Na figura 4.69(b) são apresentados os espectros, obtidos com a linha de 488nm. Nesta figura se observa os modos Raman clássicos A_{1g} , B_{2g} e E_g , porém, o desaparecimento das outras bandas é evidente. Isto sugere que as bandas chamadas de T poderiam ter origem nas transições eletrônicas dentro do íon Er^{3+} (transições intra-atômicas), observe-se a figura 4.70.

Figura 4.70: Esquema das transições eletrônicas dos níveis de energia do íon Er^{3+} .



É interessante mencionar aqui, que a interação entre os íons de Er^{3+} e o campo eletrostático da matriz de SnO_2 levam ao desdobramento dos níveis de energia atômica ^{2S+1}L em $J + 1/2$ níveis, fenômeno chamado de efeito Stark. Sendo assim, o estado fundamental $^4I_{15/2}$ pode desdobrar em $15/2 + 1/2 = 8$ subníveis e o nível $^4I_{13/2}$ pode desdobrar em $13/2 + 1/2 = 7$. Como consequência, a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ pode dividir-se em 56 possíveis transições. Como pode-se observar na figura 4.70, existem muitas possíveis transições entre os diferentes níveis de energia.

Como os espectros Raman são medidos em função do deslocamento Raman (Δw) que é dado por:

$$\Delta w = \left(\frac{1}{\lambda_o} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \quad (4.62)$$

Onde λ_o , representa o comprimento de onda do laser e λ_1 representa o comprimento de onda do fóton que produz um deslocamento Raman Δw . Normalmente, as unidades escolhidas para expressar o número de onda no espectro Raman são em (cm^{-1}) . No entanto, o comprimento de onda é normalmente expressa em nanômetros (nm), a fórmula acima pode ser reescrita para converter explicitamente nessas unidades, tendo que:

Tabela 4.20: valores das posições das bandas (em cm^{-1}) e os valores das energias (em eV) para as bandas T_1, T_2, T_3, T_4 e T_5 obtidas do ajuste dos espectros com a linha 514.5nm.

% Er	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	E_g	S_1	S_2	A_{1g}	A_{2u}	B_{2g}	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5
1	250	284	318	359	394	471	517	560	636	689	778	2.379	2.375	2.371	2.366	2.361
2.5	250	282	320	359	393	465	511	550	634	677	776	2.379	2.375	2.370	2.366	2.361
5	242	270	316	360	399	465	517	557	633	675	773	2.380	2.377	2.371	2.365	2.361
7.5	250	280	318	357	389	465	513	560	632	666	773	2.379	2.375	2.371	2.366	2.362
10	246	278	316	355	390	456	522	583	633	656	775	2.380	2.376	2.371	2.366	2.362

$$\Delta w = \left(\frac{1}{\lambda_o(nm)} - \frac{1}{\lambda_1(nm)} \right) \times 10^7 \left(\frac{nm}{cm} \right) \quad (4.63)$$

Na tabela 4.20 apresentamos os valores das posições dos picos e os valores das energias para as bandas T_1 - T_5 obtidas do ajuste dos espectros medidos com a linha 514.5nm.

Como se pode observar, os valores para os modos clássicos Raman A_{1g} , A_{2u} , B_{2g} e E_g encontram-se nas posições esperadas segundo a literatura [30], o mesmo foi obtido para bandas S_1 e S_2 , atribuídas à desordem superficial associada ao tamanho das nanopartículas [30]. Os valores das energias obtidos para as transições T_1 - T_5 encontram-se entre 2.379eV e 2.361eV, que estão próximos ao valor de 2.322eV esperada para a transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Por outro lado, como foi mencionado acima esta transição é alterada pelo campo cristalino da matriz hospedeira, que quebra a degenerescência¹⁴, produzindo assim os vários picos nessa região do espectro.

Com o intuito de determinar-se a energia das transições, na figura 4.71 é mostrado um espectro Raman em função da energia (obtido com a uma linha de 488nm) para a amostra dopada com 2.5% de Er. Como se observa, as transições se encontram nas posições previstas teoricamente. Além das transições, pode observar-se os modos clássicos Raman¹⁵.

Duas séries de transições foram observadas. A primeira série foi atribuída à transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. A energia desta transição foi obtida ajustando com uma função gaussiana, a qual proporcionou uma energia de $2.255 \pm 0.005\text{eV}$, que está de acordo com o valor teórico de 2.259eV esperado para esta transição. Da mesma forma, para a transição¹⁶ ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ se determinou uma energia de $2.366 \pm 0.005\text{eV}$, a qual é ligeiramente maior que o valor esperado em 2.322eV. Esta variação do valor pode estar associado a efeitos de interação com

¹⁴O nível ${}^2H_{11/2}$ pode desdobrar em $11/2+1/2 = 6$ e o estado fundamental ${}^4I_{15/2}$, desdobra em 8 podendo ter-se 48 possíveis transições.

¹⁵Modos visualizados pelas linhas pontilhadas e ampliadas na parte superior direita da figura 4.71.

¹⁶Transições atribuídas as bandas T_1 - T_5 , observadas em 514.5nm

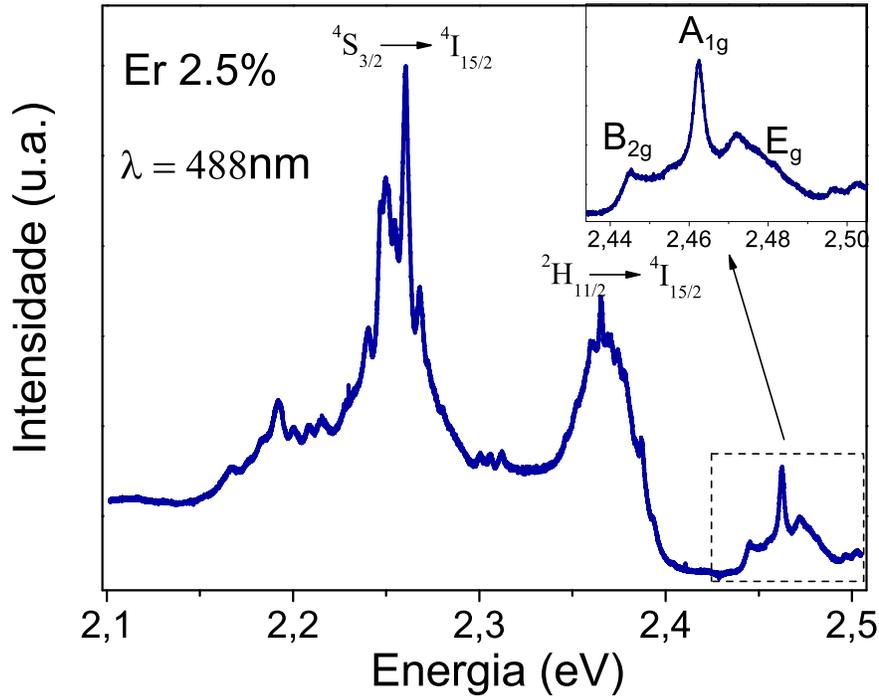
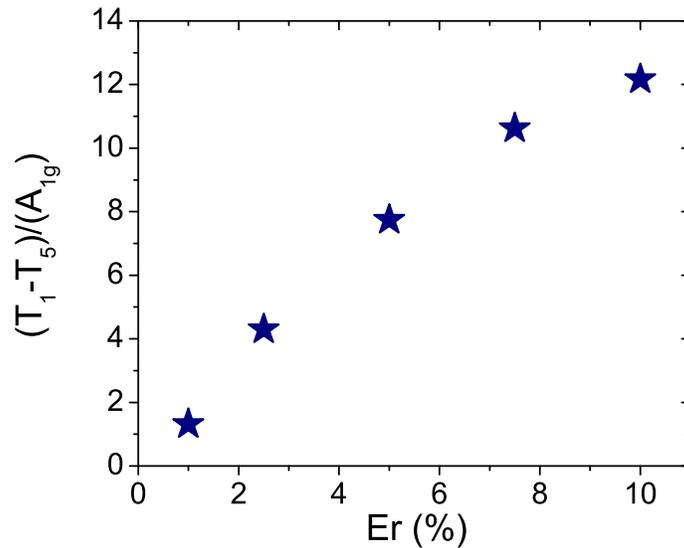


Figura 4.71: Espectro Raman para amostra com 2.5% de Er em função da energia. Os modos Raman clássicos para a estrutura de SnO_2 , são mostrados na região pontilhada e ampliadas na parte superior direita. As transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ são indicadas.

a matriz hospedeira.

Figura 4.72: Razão entre a área integrada das bandas T_1-T_5 e da área integrada do modo principal raman A_{1g} em função da concentração de Er.



Por outro lado, na figura 4.72 mostra-se a razão entre as áreas integradas das bandas T_1-T_5 e o

pico A_{1g} . O resultado mostra um incremento das intensidades das transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com respeito ao modo A_{1g} quando a quantidade de Er^{3+} é incrementado, o que é coerente com o ingresso do dopante na matriz de SnO_2 e confirma os resultados de DRX.

Outro resultado interessante a resaltar é que a transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, segundo a equação 4.63, é esperada para valores de comprimentos de onda de linha menores que 534nm. Consequentemente, com uso das linhas de 514.5nm, 501.7nm, 496.5nm, 488nm, 476.5nm e 457.9nm esta transição é esperada em $356cm^{-1}$, $852cm^{-1}$, $1061cm^{-1}$, $1411cm^{-1}$, $1906cm^{-1}$ e $2758cm^{-1}$ respectivamente. Como pode-se observar na figura 4.73 na faixa de $400cm^{-1}$ a $800cm^{-1}$ esta transição é observada unicamente com a linha de 514.5nm, tal como é esperado, o que confirma a origem dada a estas bandas.

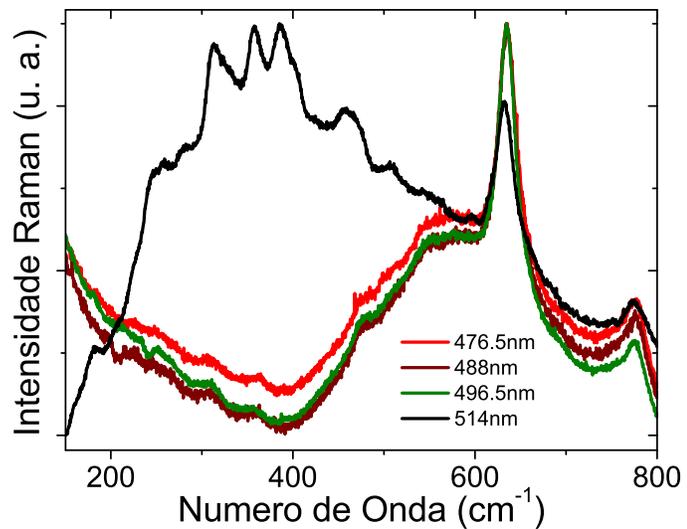


Figura 4.73: Espectro Raman obtido para a amostra de 7.5% de Er com uso de várias linhas do laser de argônio.

Com o intuito de analisar a evolução das bandas associadas com a desordem superficial (S_1 e S_2), assim como do modo principal A_{1g} , foram feitas medidas Raman adicionais, utilizando a linha de 501.7nm. Na Figura 4.74 se mostra os espectros Raman obtidos à temperatura ambiente.

Na tabela 4.21, se listam as posições dos modos Raman clássicos E_g , A_{1g} , A_{2u} e B_{2g} , assim como das bandas S_1 e S_2 obtidas através do ajuste dos picos (modelados com funções lorentzianas) com uso do programa Peakfit.

Na Figura 4.75 mostra-se o comportamento da razão entre a área integrada das bandas S_1 e S_2 e a do modo A_{1g} . Como se observa, esta razão apresenta um comportamento crescente com a quantidade de dopante. Este crescimento sugere um aumento na desordem superficial, a

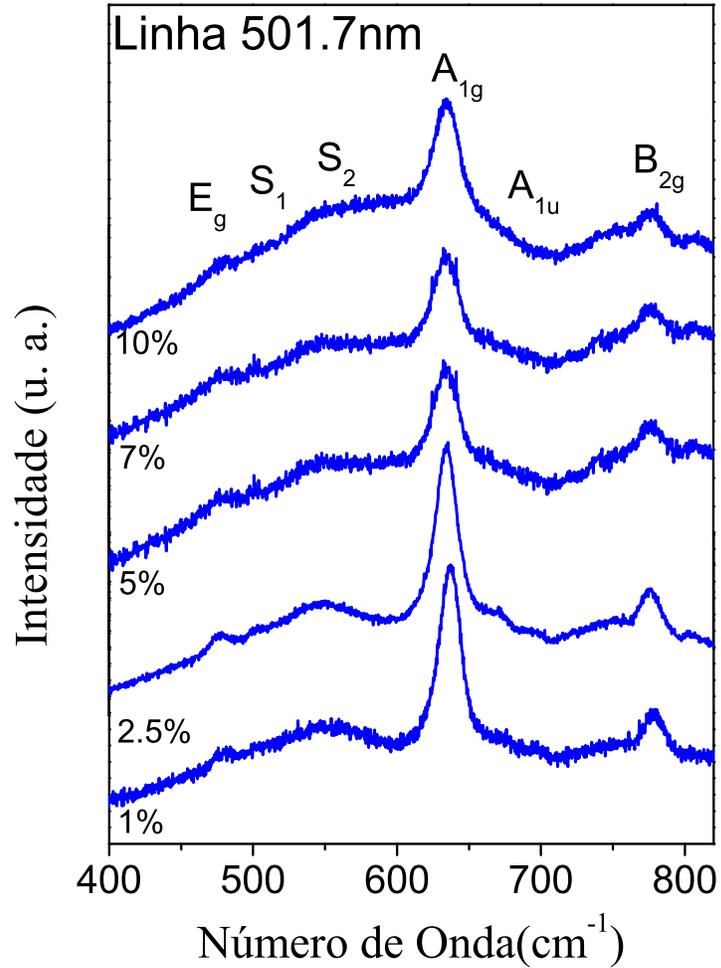


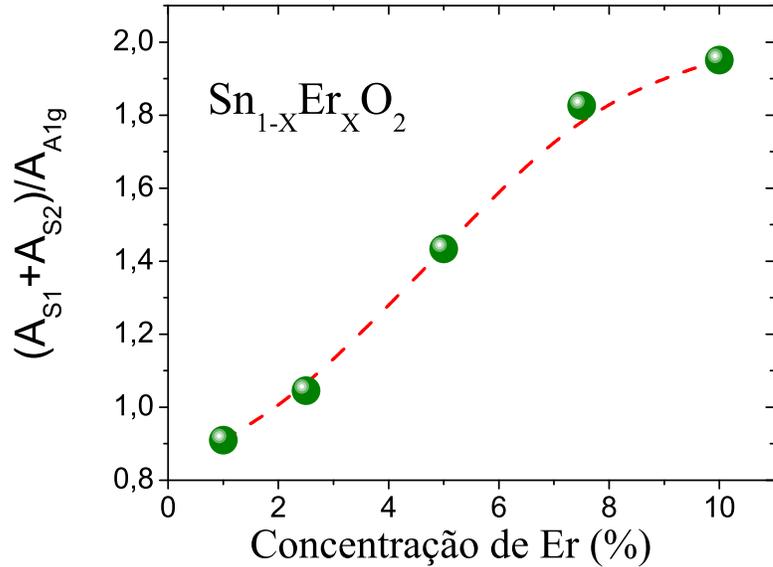
Figura 4.74: Espectros Raman obtidos com uso da linha 501.7nm das amostras de SnO_2 dopadas com Er .

Tabela 4.21: Lista dos valores das posições dos modos Raman clássicos obtidos do ajuste dos espectro medidos a temperatura ambiente com a linha 501.7nm. Os valores das posições estão em cm^{-1}

% Er	E_g	S_1	S_2	A_{1g}	A_{2u}	B_{2g}
1	478	514	555	637	675	777
2.5	477	514	554	634	675	777
5	477	514	557	634	671	775
7.5	474	513	566	634	670	775
10	475	514	571	635	671	776

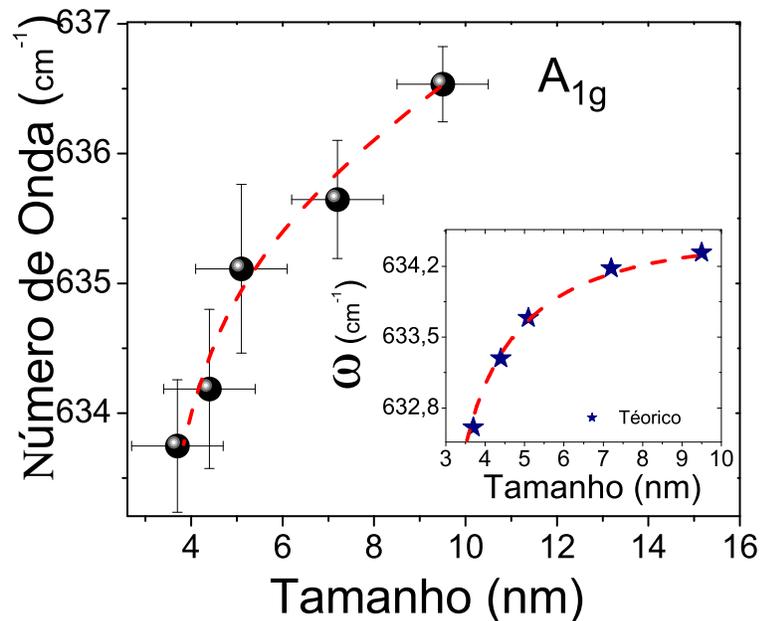
qual foi atribuída à diminuição de tamanho da nanopartícula com a concentração de Er . Por outro lado, a derivada positiva, evidencia uma solução sólida de Er na matriz de SnO_2 , tal como foi observado em trabalhos prévios em nanopartículas de SnO_2 dopado com Ni [31]. Este resultado também encontra-se em concordância com os resultados obtidos por difração de raios-X, discutidos anteriormente.

Figura 4.75: Evolução da razão da área integrada (S_1+S_2) entre a área integrada do A_{1g} em função da quantidade de dopante.



Como foi observado por DRX, o incremento de *Er* na matriz (*SnO*₂) origina alterações nas propriedades estruturais. Essas modificações se refletem nas propriedades vibracionais observáveis por espectroscopia Raman. Por conseguinte, analisaremos a evolução do modo principal A_{1g} em função do tamanho médio da nanopartícula. Na Fig. 4.76 mostra-se o comportamento da posição do modo principal A_{1g} com a diminuição de tamanho.

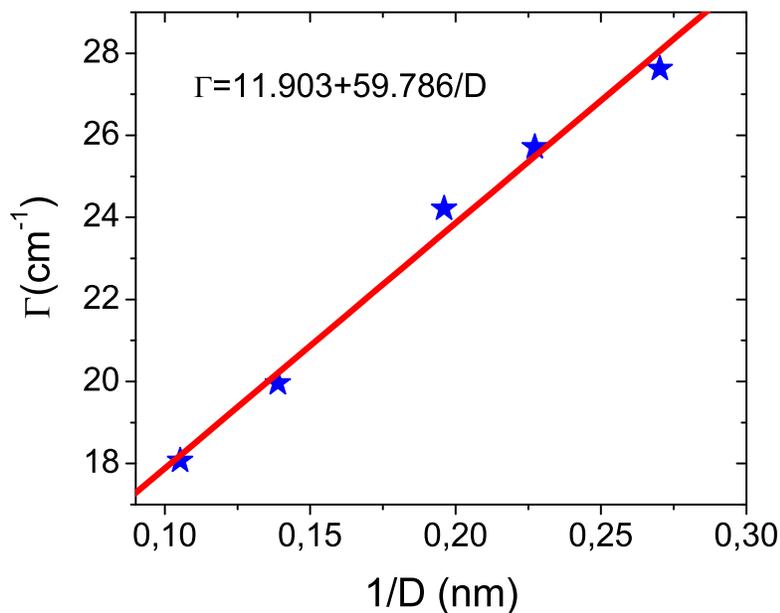
Figura 4.76: Comportamento da posição do pico principal em função do tamanho médio das nanopartículas de *SnO*₂ dopado com *Er*. Na parte inferior direita são apresentadas os valores teóricos obtidos com o modelo de confinamento por fônons.



Note-se que o modelo de confinamento de fônons, prediz um deslocamento para menores números de onda (redshift) tal como é observada na figura inserida. O redshift teórico

obtido usando a equação 4.44, é acompanhado pelos pontos experimentais como se observa na figura 4.76, o que confirma a natureza do deslocamento para menores números de onda.

Figura 4.77: Comportamento da largura à meia altura (Γ) em função do inverso do diâmetro (D) da partícula.

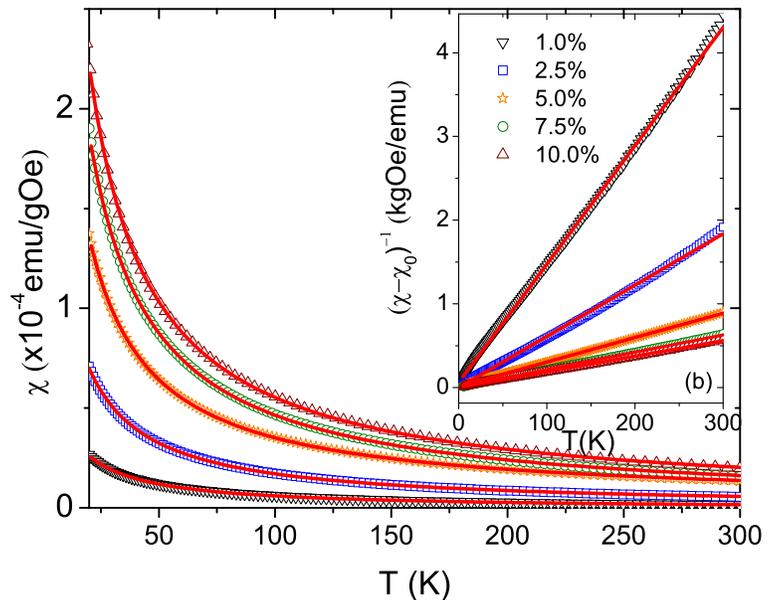


Por outro lado, como foi mencionado anteriormente no confinamento de fônons, deve cumprir-se a relação: $\Gamma = A + B/D$, onde Γ e D são os valores da largura à meia altura, e o diâmetro médio, respectivamente. Como se observa na Figura 4.77, a largura do pico A_{1g} segue o comportamento descrito pelo modelo de confinamento de fônons.

4.5.3 Magnetismo em nanopartículas de SnO_2 dopadas com Terras raras

Medidas de susceptibilidade (χ) em função da temperatura foram feitas num campo aplicado de 5kOe, tal como pode-se observar na figura 4.78. As curvas foram bem modeladas usando a lei de Curie-Weiss, (equação 4.54). Como pode observar-se todas as amostras mostram um claro comportamanto paramagnético. Além disso, a linealidade observada na curva de $(\chi - \chi_0)^{-1}$ vs. T , confirma esse comportamento paramagnético.

Figura 4.78: Curvas de χ vs. T para serie $Sn_{1-x}Er_xO_2$. Na figura inserida mostra-se a dependência linear da $(\chi - \chi_0)^{-1}$ vs. T .



Na Tabela 4.22 são listados os parâmetros obtidos do ajuste usando a lei de Curie-Weiss. Como se observa a constante de Curie (C) mostra um aumento proporcional à concentração de Er. Isto também foi observado em outros sistemas como $Sn_{1-x}Fe_xO_2$ ou $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ coerente com o aumento da concentração do dopante. Os valores negativos de θ obtidos para todas as amostras são similares e indicam a ocorrência de interações antiferromagnéticas entre os momentos magnéticos dos íons de Er. Foram calculados os momentos magnéticos efetivos através da equação 4.55, cujos valores são listados na tabela 4.22. Estes valores são próximos do esperado para o Er^{3+} ($9.5\mu_B$).

Na figura 4.79 é apresentada a dependência da magnetização (M) em função do campo (H) obtida a 300K. Observa-se um dependência linear de M em H , o que foi associado ao comportamento majoritariamente paramagnético. Usando a equação 4.52, pode determinar-se o momento efetivo. Os valores obtidos deste análise são mostrados no gráfico inserido da

Tabela 4.22: Valores obtidos do ajuste com a lei de Curie-Weiss para a série de $Sn_{1-x}Er_xO_2$. Os valores que se encontram entre parêntese representam os erros no último dígito significativo.

Er (%)	C ($\times 10^{-4}$ emuK/gOe)	θ (K)	χ_0 ($\times 10^{-7}$ emu/gOe)	μ_{eff} (μ_B)
1	7.3(1)	-6.98(12)	-8.1(2)	9.37(1)
2.5	18.4(1)	-6.26(10)	-3.0(4)	9.46(3)
5	34.7(1)	-6.07(7)	23.7(7)	9.22(6)
7.5	49.3(1)	-6.30(9)	1.0(9)	9.01(8)
10	57.1(1)	-6.05(10)	22.7(12)	8.43(11)

figura 4.79. Estes valores encontram-se em concordância com os valores obtidos da análise das curvas χ vs. T .

Com o intuito de determinar-se o comportamento a baixos valores de campo magnético, foram obtidas curvas de M vs. H melhor resolvidas na faixa de $-1kOe < H < 1kOe$. Na figura 4.80(a) são mostradas essas medidas para as amostras de SnO_2 dopadas com 1.0%, 2.5% e 5% de Er . Na figura 4.80(b) é apresentada unicamente a medida para a amostra dopada com 2.5% de Er . Como se observa, além da contribuição paramagnética também existe uma contribuição ferromagnética. Esta coexistência de fases foi também observada em outras amostras tais como $Sn_{1-x}Fe_xO_2$ ou $Sn_{1-x}Cr_xO_2$.

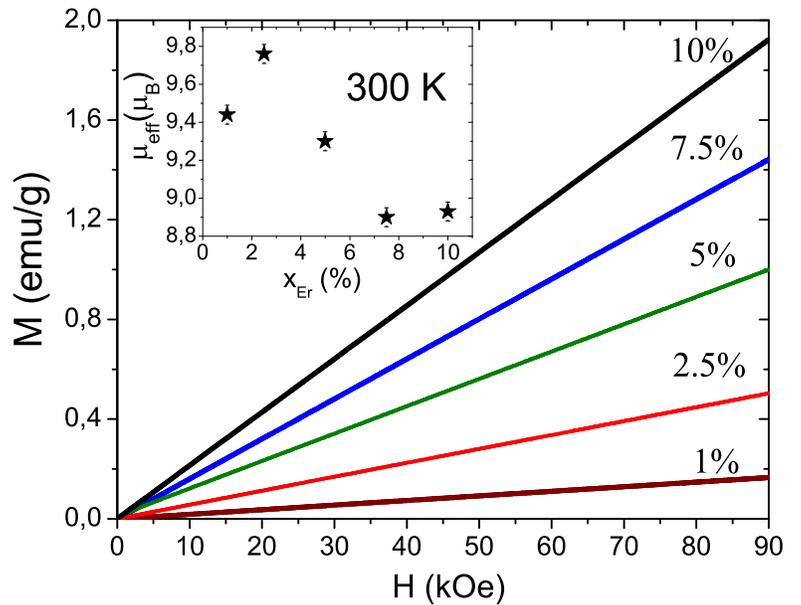
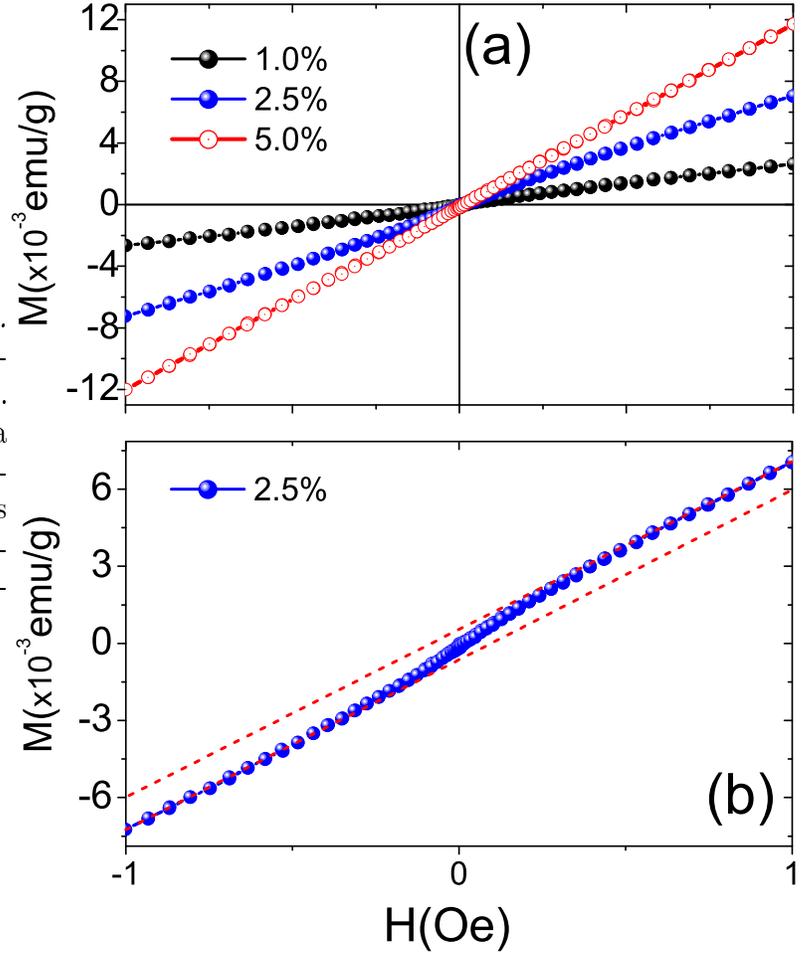


Figura 4.79: Curvas de M vs. H para a série $Sn_{1-x}Er_xO_2$, obtidas a 300K.

O ferromagnetismo observado em nanopartículas de SnO_2 dopado com metais de transição, foi associado à formação de pólarons ligados que percolam para produzir esse sinal. Na região

Figura 4.80: (a) Curvas de M vs. H para a série $Sn_{1-x}Er_xO_2$, na região de campos. (b) Curva de M vs. H para a amostra de SnO_2 dopada com 2.5% de Er . As linhas pontilhadas servem como guia para nossos olhos, para demonstrar a coexistência de fases paramagnéticas e ferromagnéticas nesta amostra.



na qual se produz a percolação é a região de baixas concentrações de metais de transição. A ocorrência de ferromagnetismo à temperatura ambiente na dopagem com TR foi também reportada na literatura no sistema $Zn_{1-x}Er_xO$ [91].

Em seguida, assim como realizado nas amostras dopadas com Fe e Cr , analizaremos a origem do ferromagnetismo usando o modelo de pólarons magnéticos ligados. Uma vez que em 5K ambas contribuições estão presentes, as curvas de M vs H a 5K (Fig 4.81) serão ajustadas com as duas funções de Brillouin (ver cap. 2). Para íons de Er^{3+} tomamos o fator Landé $g=1.2$, o momento angular do pólon $J_{pol} = 15x\nu_C/2$, e fazemos uso da equação 4.56. No gráfico inserido da figura 4.81, mostra-se uma das curvas ajustadas.

Na tabela 4.23 se listam os resultados obtidos da análise. Observa-se um aumento progressivo no N_{eff} com a quantidade de dopante, o qual é esperado já que está aumentando-se a concentração de íons Er na matriz. Por outro lado, o comportamento do número de pólarons

Figura 4.81: Curvas de M vs. H a 5K para a série $Sn_{1-x}Er_xO_2$. A figura inserida mostra uma das curvas ajustadas com a função dupla de Brillouin.

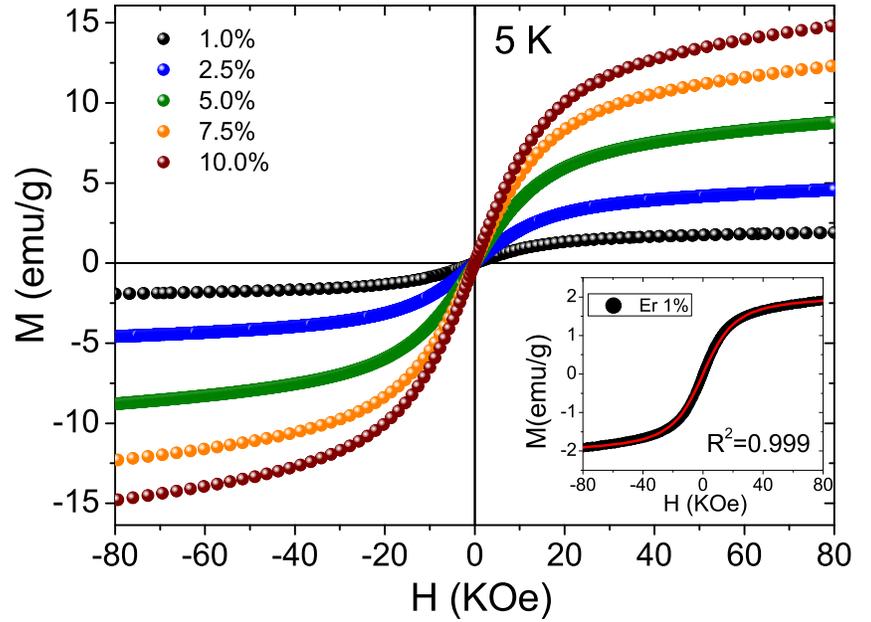


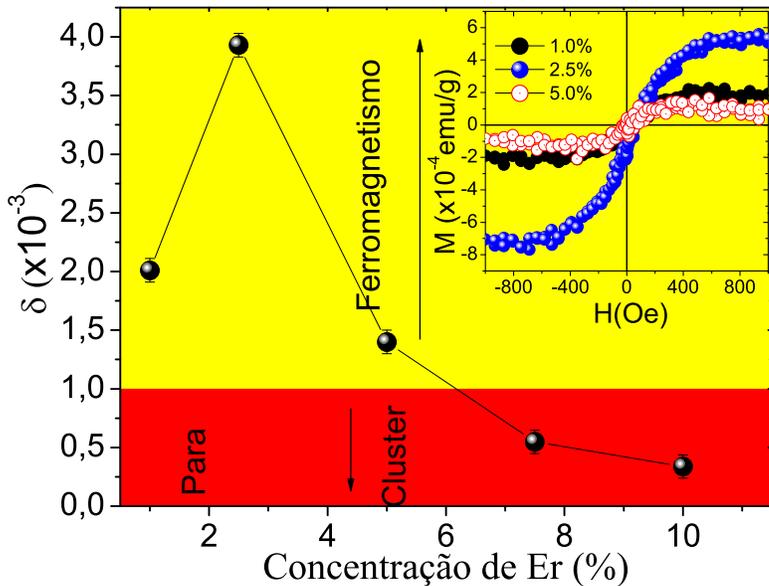
Tabela 4.23: Valores obtidos do ajuste das medidas de magnetização M em função do campo (H) a 5K. Os valores que se encontram entre parêntesis representam os erros no último dígito significativo.

Er (%)	N_{eff} ($\times 10^{22}$ mol)	S_{eff}	N_{pol} ($\times 10^{22}$ mol)	δ ($\times 10^{-3}$)	M_S (emu/g)
1	0.27(2)	7.5(1)	0.12(1)	2.0(1)	1.8(2)
2.5	0.90(4)	3.7(2)	0.24(1)	3.9(1)	4.4(1)
5	1.87(4)	5.5(1)	0.08(1)	1.4(1)	8.2(1)
7.5	2.47(2)	6.6(1)	0.03(1)	0.6(1)	11.4(1)
10	2.96(2)	6.9(1)	0.02(1)	0.3(1)	13.7(1)

magnéticos (N_{pol}) é crescente com a quantidade de dopante de 1.0% até 2.5% de Er . Assim como foi observado nos sistemas de SnO_2 dopado com Fe e Cr , este número está fortemente correlacionado com o ferromagnetismo observadas a baixas concentrações de dopante. Após 2.5%, se observa uma diminuição progressiva neste número, o que indica uma diminuição ou desaparecimento do sinal ferromagnético. Na tabela 4.23 também se apresentam os valores da concentração de doadores ($\delta = N_{pol}/N_A$, Coey et al. [27]). Segundo o modelo de pólarons magnéticos ligados (BPM, Bound magnetic polarons), existe um limite de percolação δ_p , que para o sistema SnO_2 é de $\delta_p \sim 1 \times 10^{-3}$. Isto quer dizer que para amostras com $\delta > \delta_p$, se deve observar ferromagnetismo e para $\delta < \delta_p$ somente paramagnetismo e/ou aglomerados (cluster). Na figura 4.82, se mostra o gráfico δ vs. concentração de Er , onde se observa um valor máximo em 2.5%, o que é coerente com o sinal ferromagnético observado na curva M vs H a 300K para esta amostra. Amostras com concentrações de Er menores também devem

mostrar um sinal ferromagnético, segundo este modelo. Este resultado está de acordo com o observado nas curvas M vs. H a 300K como se mostra no gráfico inserido na figura 4.82. Isto demonstra a validade do modelo BPM também em nanopartículas de SnO_2 dopadas com TR.

Figura 4.82: Evolução do parâmetro δ , para a série de $Sn_{1-x}Er_xO_2$. Na figura inserida mostra-se a fase ferromagnética obtida após subtrair a fase paramagnética nas curvas M vs. H a 300K.



4.5.4 Propriedades hiperfinas de nanopartículas de SnO_2 dopadas com Er

Na presente seção são analisadas as propriedades hiperfinas do sistema SnO_2 dopadas com Er , obtidas através de medidas de espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente e usando como sonda Sn .

Na figura 4.83 mostra-se os espectros obtidos para todas as amostras à temperatura ambiente. Note-se a ausência de componentes magnéticos (sextetos), uma vez que os espectros foram bem modelados usando dubletos (interações elétricas quadrupolares). Um ajuste preliminar feito em todas as amostras usando um dubleto proporcionou um ajuste razoável, obtendo-se uma largura de linha de $\Gamma \sim 2,0$ mm/s para a amostra de SnO_2 dopada com 1%. Esta largura de linha diminui ligeiramente, quando o conteúdo de Er aumenta e torna-se $\Gamma \sim 1,7$ mm/s para a amostra dopada com 10%, porém, essa largura de linha é muito grande comparado aos valores reportados na literatura para SnO_2 volumoso (bulk) [62]. Estas larguras grandes

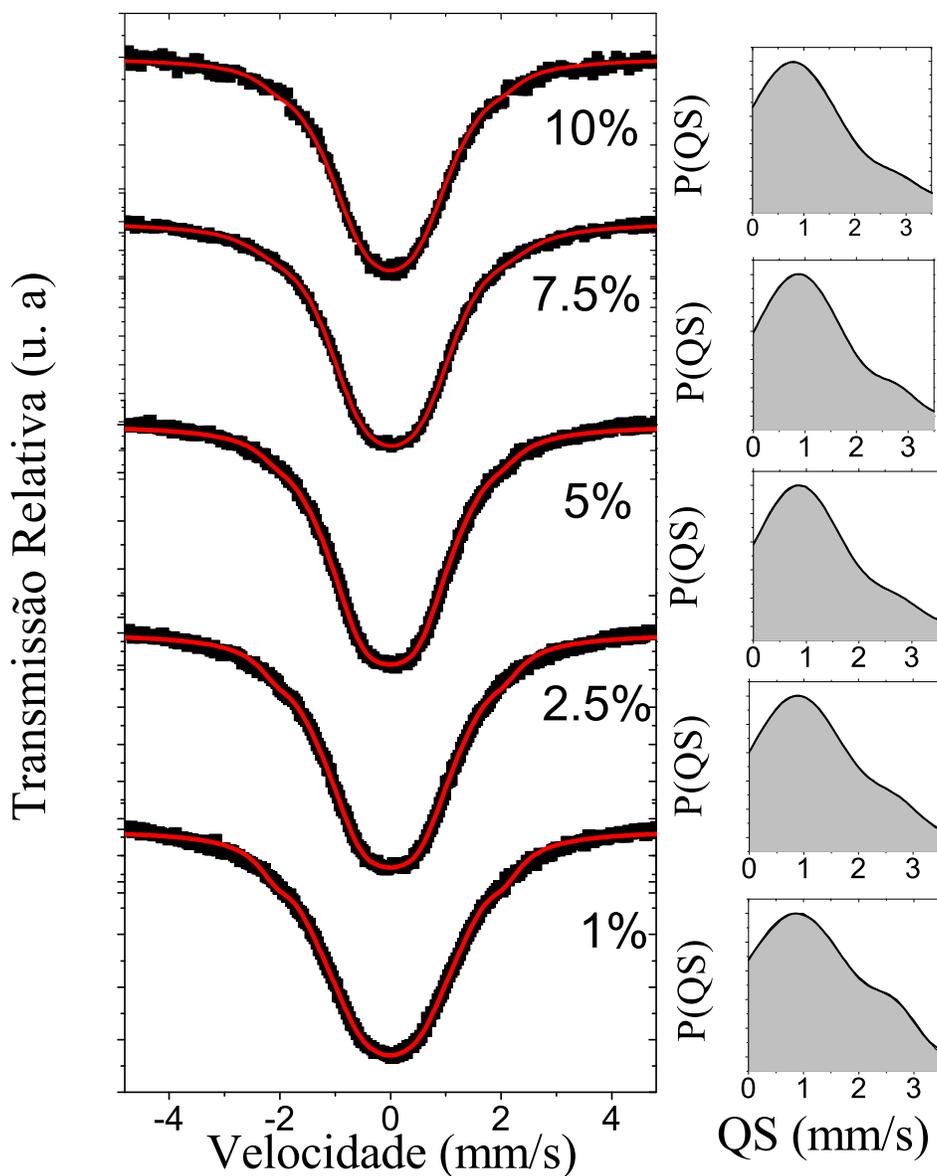


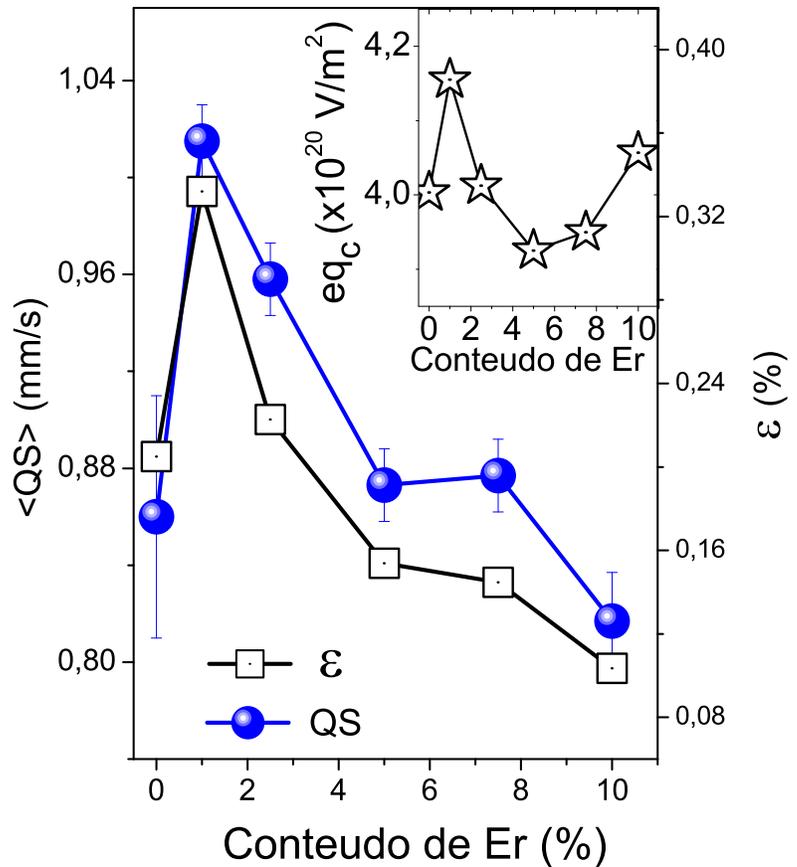
Figura 4.83: Espectros Mössbauer obtidas à temperatura ambiente para a série de SnO_2 dopado com Er . Os pontos são os dados experimentais, a linha contínua representa o ajuste com a distribuição de doubletos. Do lado direito dos espectros apresentam-se as respectivas distribuições.

sugerem fortemente a ocorrência de distribuição de desdobramentos quadrupolar (QS). Neste caso, os espectros foram ajustados com uma distribuição de doubletos e os ajustes junto com as distribuições são mostrados na figura 4.83. A ocorrência de distribuição de QS's foi associada à distribuição dos átomos vizinhos próximos do Sn . Este cenário é reforçado pela ocorrência de vacâncias de oxigênio que produzem fortes distorções locais no octaedro de

Sn.

As distribuições de QS apresentam uma forma assimétrica como se observa na na figura 4.83), com um máximo centrado na região de baixos valores de QS . Um valor médio, $\langle QS \rangle \sim 0.86$ mm/s é encontrado para a amostra não dopada. O gráfico do valor médio da distribuição de $\langle QS \rangle$, em função da quantidade de Er é mostrado na figura 4.84. Como se observa o $\langle QS \rangle$ mostra um aumento súbito, tão logo os íons de Er são introduzidos na matriz de SnO_2 e atinge um valor de ~ 1.02 mm/s para a amostra com 1% de Er . Acima desta concentração os valores de $\langle QS \rangle$ mostram uma queda quase linear chegando ao valor de ~ 0.82 mm/s para a amostra dopada com 10% de Er .

Figura 4.84: Gráfico do valor médio do desdobramento quadrupolar ($\langle QS \rangle$) e do estresse (ε) em função da quantidade de Er . Na figura inserida mostre-se a dependência de $eq_c = eq_{latt} \times (1 - \frac{\eta^2}{3})^{1/2}$, onde o eq_{latt} representa a contribuição da rede no gradiente de campo elétrico e η é o parâmetro de assimetria.



Na figura 4.84 temos o gráfico do estresse obtido da análise de DRX de Er . Como se observa, o comportamento é similar ao do $\langle QS \rangle$. Este resultado pode ser associado à diferença de

tamanhos iônicos de Er^{3+} e Sn^{4+} e ao surgimento de vacâncias de oxigênio, para compensar a carga desequilibrada do sistema.

Estas modificações estruturais produzem efeitos sobre o QS os quais podem ser estimados usando os resultados obtidos por DRX. O desdobramento quadrupolar é dado por: $QS = \frac{e^2qQ}{2} \sqrt{1 + \eta^2/3}$, onde e é a carga elementar, eq é o gradiente de campo elétrico, Q é o momento quadrupolar nuclear de ^{119}Sn ($Q \sim 7-13 \text{ fm}^2$ [95] [96]) e η é o parâmetro de assimetria [97]. Para um sólido cristalino, o gradiente de campo elétrico tem duas contribuições, (i) contribuição da rede e (ii) contribuição eletrônica [98] [99]. Uma estimativa da contribuição da rede (eq_{latt}) pode ser obtida usando o modelo de cargas pontuais. Neste caso, se conhece o comprimento Sn-O (d_1 e d_2) e o ângulo θ do octaedro que rodeia o átomo de Sn . No gráfico inserido da figura 4.84 se mostra os valores calculados de $eq_c = eq_{latt} \times \sqrt{1 + \eta^2/3}$ em função da quantidade de Er (para mais detalhes do calculo ver o apêndice A). Este gradiente mostra um comportamento similar ao mostrado pelo QS até 5.0%. Acima deste valor se observa uma divergência. Acredita-se que este fato seja devido à contribuição eletrônica, a qual deve ser maior para altas concentrações de Er . Por outro lado, um cálculo da contribuição eletrônica (eq_{val}), não é possível de ser determinada, uma vez que não se conhece a distribuição dos elétrons de valência nos átomos de Sn para o sistema de SnO_2 dopado com Er . Neste caso, cálculos de primeiros princípios devem ser realizados para estimar esta contribuição.

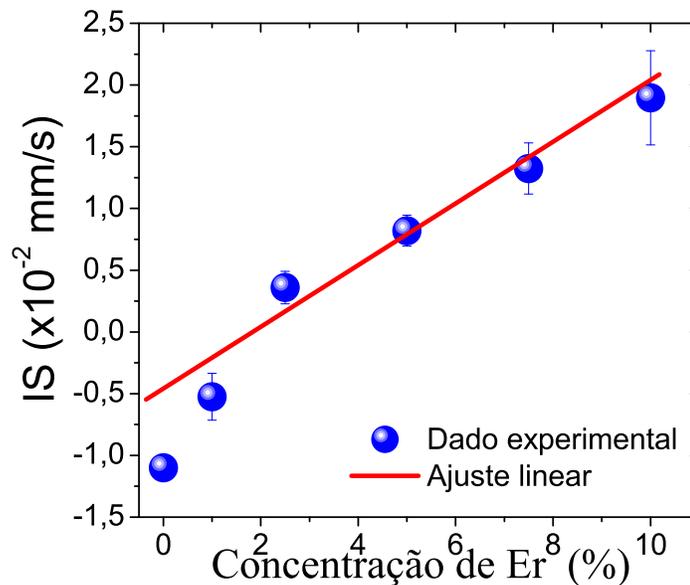


Figura 4.85: Dependência do deslocamento isomérico (IS) na quantidade de Er .

Por outro lado, o deslocamento isomérico (IS) mostra um incremento linear com a quantidade de Er , como é mostrado na figura 4.85. A região linear (acima de 1.0%) cresce com uma $dIS/dx \sim 0.25 \text{ mm/s}$. Esta variação pode ser atribuída ao efeito de tamanho e à alteração

da quantidade de dopante. Portanto, a variação do IS pode ser dada segundo a equação 4.61, que considera as duas contribuições. Como foi observado no estudo das propriedades hiperfinas em função do tamanho de nanopartículas de SnO_2 não dopadas, a variação do IS em função do tamanho apresenta valores negativos (ver seção 4.1.3); portanto acredita-se que o efeito de tamanho seja mínimo. Consequentemente, a taxa de variação mostrada na figura 4.85 foi associada a efeitos da dopagem. Isto implica que a densidade eletrônica tipo s que chega aos núcleos de Sn aumenta com a quantidade de Er . Este resultado implica que quanto mais Er se tenha na matriz de SnO_2 , maior será a concentração de portadores, o que está de acordo com a geração de vacâncias de oxigênio para compensar a carga que é descompensada devido à substituição de Sn^{4+} por Er^{3+} no sistema.

Capítulo 5

Conclusões

No presente trabalho se conseguiu sintetizar exitosamente nanopartículas de SnO_2 através do método de precursores polimérico. Obtendo-se nanopartículas de diferentes tamanhos, controlados por tratamentos térmicos. Nos processos do crescimento do grão na faixa de temperaturas de 500°C até 1200°C , se observou que o tamanho da partícula aumenta rapidamente durante o tratamento para tempos menores que $\sim 45\text{min}$. Após este tempo o crescimento ocorre a uma taxa muito menor. Com o intuito de estudar a cinética do crescimento, foram propostos vários modelos dos quais o modelo governado por coalescência (modelo de crescimento de grão com impedimento dependente do tamanho) e o modelo de relaxação estrutural foram os que reproduzem melhor os nossos resultados. Os resultados mostram que a energia de ativação depende fortemente do tamanho. A redução da energia de ativação comparado com os valores bulk foi atribuída ao incremento da concentração das vacâncias de oxigênio com a diminuição dos tamanhos das nanopartículas.

A análise das medidas de M vs. H obtidas a 300K para as nanopartículas de SnO_2 como preparadas ($\sim 6\text{nm}$), mostrou uma coexistência de paramagnetismo e ferromagnetismo (FM). Tanto o paramagnetismo como o FM foram atribuídos a elétrons desemparelhados e armadilhados em vacâncias de oxigênio. Neste caso os elétrons armadilhados podem interagir através da superposição das suas funções de onda, polarizando-se e gerando um sinal ferromagnético, o qual diminui abruptamente com o incremento do tamanho.

O estudo das propriedades vibracionais realizado por espectroscopia Raman nas nanopartículas com diferentes tamanhos, mostrou a presença de bandas ativadas por desordem superficial. Uma estimativa da espessura desta camada proporcionou um valor de $\sim 1.2\text{nm}$, o qual é coerente com o reportado na literatura para este sistema. Uma análise detalhada da posi-

ção do modo A_{1g} em função do tamanho demonstrou que a posição do modo A_{1g} se desloca para menores frequências (redshift) nas amostras com tamanho de partícula $>\sim 10\text{nm}$. Este resultado é coerente com o modelo de confinamento de fônons (PCM). Porém, para amostras com tamanho de partícula $<\sim 10\text{nm}$ o estresse residual é forte e produz um efeito contrario ao esperado por efeitos de confinamento.

O estudo das propriedades hiperfinas em nanopartículas de SnO_2 em função do tamanho, mostrou um aumento do desvio isomérico (IS) com a diminuição do tamanho da partícula. Esta dependência foi reportada pela primeira vez a que esta correlacionada com o aumento da densidade de vacâncias de oxigênio quando o tamanho da partícula decresce.

Nos sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ observou-se a formação unicamente da fase de rutilo com uma diminuição do tamanho do cristalito com o aumento da concentração de dopante. Neste sistema, encontrou-se evidências de dois regimens diferentes para o ingresso do alumínio na matriz hospedeira: (i) Um regime de solução sólida para concentrações $\leq 7.5\%$; e (ii) uma difusão dos átomos de alumínio para sítios intersticiais na região de concentrações $>7.5\%$. Estes fatos evidenciados pela variação dos parâmetros de rede foram corroborados por medidas de espectroscopia Mössbauer. No regime de solução sólida se estimou um tamanho médio de vacâncias de oxigênio de $\sim 1.6\text{\AA}$, as quais são geradas para compensar a carga. A análise das medidas magnéticas mostraram a ocorrência de um sinal ferromagnético associado com a geração de vacâncias de oxigênio, cuja densidade diminui ao passar para o regime de segregação.

No sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ determinou-se a formação unicamente da fase de rutilo com uma diminuição do tamanho do cristalito com o aumento da concentração de dopante. Porém, medidas de espectroscopia Raman mostrou que o limite de solubilidade para esta série é de 20% de Fe. Acima desta concentração, a formação de hematita (Fe_2O_3) foi determinada. Se determinou que o modo principal A_{1g} se desloca para menores valores de número de onda (redshift) quando se aumenta a concentração de dopante. Este deslocamento foi associado ao confinamento de fônons devido à redução do tamanho. Além disso, a análises das bandas associadas com a desordem superficial forneceu evidências de uma segregação superficial dos íons de Fe. Por outro lado, medidas magnéticas nas amostras $\leq 20\%$ mostraram a coexistência de fases magnéticas (ferromagnetismo e paramagnetismo). O sinal ferromagnético apresentou um maior sinal na concentração de 1.0% de Fe, a qual decai para concentrações maiores, Estes resultados foram bem explicados pelo modelo de pólarons magnéticos. Para

concentrações $\geq 20\%$ se observou a coexistência de ferromagnetismo (FM) antiferromagnetismo (AF) e paramagnetismo. O sinal FM foi associado à possível formação de pequenos aglomerados de Fe , o sinal AF foi associado à interação de supertroca entre os íons de Fe . Curvas de ZFC e FC para amostras com $Fe > 20\%$ mostraram evidências de relaxação térmica. O máximo na curva ZFC se deslocando para maiores valores de temperatura com o aumento da concentração, o qual foi associado com o fortalecimento das interações entre os íons de Fe à medida que se aumenta a quantidade de dopante. Por outro lado, medidas de espectroscopia Mössbauer confirmaram a existência de uma região desordenada localizada na superfície da partícula associada a valores grandes de QS. O aumento do desvio isomérico (IS) foi atribuído a efeitos de dopagem, o que implica que a densidade eletrônica tipo s , que visita os núcleos dos átomos de Sn , aumenta à medida que mais Fe^{3+} são substituídos por Sn^{4+} .

No sistema $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ também observou-se uma fase única tipo rutilo e uma diminuição do tamanho do cristalito com o aumento da concentração de Cr . Foram encontrados evidências de solução sólida na qual os íons de Sn^{4+} são substituídos por íons Cr^{3+} . Medidas magnéticas mostrou a coexistência de ferromagnetismo e paramagnetismo similar ao observado para a série $Sn_{1-x}Fe_xO_2$. Esta dopagem com Cr , proporcionou amostras com um T_C alto da ordem de $\sim 865K$ e $\sim 948K$ para as amostras de 2 e 3% de Cr , respectivamente. Estes resultados confirmaram o comportamento FM observado à 300K neste sistema.

No sistema $Sn_{1-x}Er_xO_2$ também observou-se unicamente a fase tetragonal tipo rutilo e uma diminuição do tamanho da partícula com a quantidade de dopante. Ao igual que no sistema dopado com Cr , foi evidenciado uma forte preferência dos íons de Er por substituir íons de Sn na matriz de SnO_2 assim como a criação de vacâncias de oxigênio para compensar a carga. Os resultados das medidas magnéticas ao igual que nos sistemas dopados com Cr e Fe foram bem explicadas pelo modelo de pólarons magnéticos ligados, obtendo neste caso um máximo do sinal FM em 2.5% de Er . Medidas de espectroscopia Raman confirmaram a formação de fase única e a existência de transições intra-atômicas dos íons Er^{3+} . A modo principal A_{1g} também mostra um redshift coerente com o modelo de confinamento de fônons. Medidas de espectroscopia Mössbauer confirmaram que o estresse residual esta diretamente relacionado com o QS. O aumento do IS ao igual que no sistema dopado com Fe experimento um incremento com a quantidade de dopante o que sugere um aumento na densidade eletrônica tipo s , associado com o aumento de vacâncias de oxigênio no sistema.

Referências Bibliográficas

- [1] J. M. Gonçalves de Lima. Perfil de mineração de estanho. *Relatorio Tecnico 27, Ministerio de Minas e Energia*, 2009.
- [2] Song Xiaolan, Liu Dongfeng, Zhang Yimeng, Ding Yi, Li Mei, Wang Shunkui, He Xi, and Qu Yixin. Grain Growth Kinetics of SnO_2 Nanocrystals Synthesized by Precipitation Method. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*, 25:929, 2010.
- [3] Brian G. Lewis and David C. Paine. Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides. *MRS Bull*, 25:22, 2000.
- [4] M. Chen, Z.L. Pei, C. Sun, L.S. Wen, and X. Wang. Surface characterization of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films. *J. Cryst. Growth*, 220:254, 2000.
- [5] A. Kar, M. A. Stroschio, M. Dutta, J. Kumari, and M. Meyyappan. Observation of ultraviolet emission and effect of surface states on the luminescence from tin oxide nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 94:101905, 2009.
- [6] I. Aruna, F. E. Kruis, S. Kundu, M. Muhler, R. Theissmann, and M. Spasova. CO ppb sensors based on monodispersed $SnO_x:Pd$ mixed nanoparticle layers: Insight into dual conductance response. *J. Appl. Phys.*, 105:064312, 2009.
- [7] X.L. Wang, Z.X. Dai, and Z. Zeng. Search for ferromagnetism in SnO_2 doped with transition metals (V, Mn, Fe, and Co). *J. Phys.:Condns. Matter*, 20:045214, 2008.
- [8] A. Punnoose and J. Hays. Possible metamagnetic origin of ferromagnetism in transition-metal-doped SnO_2 . *J. Appl. Phys.*, 97:10D321, 2005.
- [9] H. Wang, Y. Yan, X. Du, X. Liu, K. Li, and H. Jin. Origin of ferromagnetism in Ni-doped SnO_2 : First-principles calculation. *J. Appl. Phys.*, 107:103923, 2010.

- [10] R. H. R. Castro, P. Hidalgo, J. A. H. Coaquira, J. Bettini, D. Zanchet, and D. Gouvêa. Surface Segregation in $SnO_2 - Fe_2O_3$ Nanopowders and Effects in Mössbauer Spectroscopy. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 11:2134, 2005.
- [11] D. Gouvêa, R.H.R. Castro, and G.J. Pereira. Quantificação da segregação de MgO em pós nanométricos de SnO_2 preparados por método químico. *Cerâmica*, 55:393, 2009.
- [12] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, and C. N. R. Rao. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides. *Phys. Rev. B*, 74:161306, 2006.
- [13] D. Gao, J. Zhang, J. Zhu, J. Qi, and H. Shi D. Xue Z Zhang, W. Sui. *Nanoscale Res. Lett.*, 5:769, 2010.
- [14] S.K. Srivastava, P. Lejay, B. Barbara, S. Pailhès, V. Madigou, and G. Bouzerar. *Phys. Rev. B*, 82:193203, 2010.
- [15] Chang wen Zhang and Shi shen Yan. *J. Appl. Phys.*, 106:063709, 2009.
- [16] J. K. Furdyna. Diluted magnetic semiconductors. *J. Appl. Phys*, 64:R29, 1988.
- [17] H. Ohno et al. *Appl. Phys. Lett.*, 69:363, 1996.
- [18] M. Wang, R. P. Campion, A. W. Rushforth, K. W. Edmonds, C. T. Foxon, and B. L. Gallagher. Achieving high Curie temperature in (Ga,Mn)As. *Appl. Phys. Lett.*, 93:132103, 2008.
- [19] T. Dietl. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. *Nature Mater.*, 9:965, 2010.
- [20] Clarence Zener. *Phys. Rev.*, 82:403, 1951.
- [21] G.H. Jonker and J.H. Van Santen. *Physica*, 16:337, 1950.
- [22] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Malnár, and L.L. Chang. *Phys. Rev. Lett.*, 68:2664, 1992.
- [23] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. *Science*, 287:1019, 2000.
- [24] Li Zhang, Shihui Ge, Yalu Zuo, Xueyun Zhou, Yuhua Xiao, Shiming Yan, Xiufeng Han, and Zhenchao Wen. Room temperature ferromagnetism in $Sn_{1-x}V_xO_2$ films prepared by sol-gel method. *J. Appl. Phys.*, 104:123909, 2008.

- [25] F.H. Aragón, J.A.H. Coaquira, P. Hidalgo, S.L.M. Brito, D. Gouvêa, and R.H.R. Castro. *J. Phys. Condens. Matter*, 22:496003, 2010.
- [26] S.K. Sharma, M. Knoel, and C.T. Meneses. Ferromagnetic Properties of Bulk Fe-doped CeO_2 Dilute Magnetic Semiconductors. *J. Korean Phys. Society*, 55:1018, 2009.
- [27] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C.B. Fitzgerald. *Nature Mater.*, 4:173, 2005.
- [28] M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, and M. D. Coey. *Nature Mater.*, 430:630, 2004.
- [29] J. Robertson. Electronic structure of SnO_2 , PbO_2 , TeO_2 and MgF_2 . *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 12:4767, 1979.
- [30] A. Dieguez, A. Romano-Rodrigues., A. Vila, and J. R. Morante. The complete Raman spectrum of nanometric SnO_2 particles. *J. Appl. Phys.*, 90:1550–1557, 2001.
- [31] F.H. Aragón, J.A.H. Coaquira, P. Hidalgo, S.W. da Silva, S. L. M. Brito, D. Gouvêa, and P. C. Morais. Evidences of the evolution from solid solution to surface segregation in Ni-doped SnO_2 nanoparticles using Raman spectroscopy. *J. Raman Spectroscopy*, DOI 10.1002/jrs.2802, 2010.
- [32] R. S. Katiyar, P. Dawson, M. M. Hargreave, and G. R. Wilkinson. Dynamics of the rutile structure. III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO_2 . *J. Phys. C: Sol. State Phys.*, 4:2421, 1971.
- [33] P. S. Peercy and B. Morosin. Pressure and Temperature Dependences of the Raman-Active Phonons in SnO_2 . *Phys. Rev. B*, 7:2779, 1973.
- [34] Philipp Gütllich, Eckhard Bill, and Alfred X. Trautwein. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer, 2011.
- [35] R. H. R. Castro, P. Hidalgo, R. Murccillo, and D. Gouvêa. *Appl. Surf. Sci.*, 214:172, 2003.
- [36] Pechini M. *Patent 3,330,697*. U.S, 1997.
- [37] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, and K. Hashimoto. Photocatalysis and Photoinduced Hydrophilicity of Various Metal Oxide Thin Films. *Chem. Matter.*, 14:2812–2816, 2002.

- [38] M. N. Rumyantseva, V. V. Kovalenko, A. M. Gas'kov, and T. Pagnier. Metal-Oxide Based Nanocomposites as Materials for Gas Sensors. *Russ. J. Gen. Chem.*, 78:1081, 2008.
- [39] C.S. Smith. *Trans. Metall. Soc. A.I.M.E*, 175:15, 1948.
- [40] D. Mukherjee, C. G. Sonwane, and M. R. Zachariah. Kinetic monte carlo simulation of the effect of coalescence energy release on the size and shape evolution of nanoparticles grown as an aerosol. *J Chem. Phys.*, 119:3391, 2003.
- [41] Michael R. Zachariah and Michael J. Carrier. Molecular dynamics computation of gas-phase nanoparticle sintering: a comparison with phenomenological models. *J. of Aerosol Science*, 30:1139, 1999.
- [42] J.K.L Lai, C.H Shek, and G.M Lin. Grain growth kinetics of nanocrystalline SnO_2 for long-term isothermal annealing. *ScriptaMaterialia*, 49:441, 2003.
- [43] E.A. Grey and G.T. Higgins. *Acta Metall.*, 21:309, 1973.
- [44] A. Michels, C.E. Krill, H. Ehrhardt, R. Birringer, and D.T. Wu. *Acta Mater.*, 47:2143, 1999.
- [45] Zhang Lide, Mo Chimei, Wang Tao, Cai Shuzhi, and Xie Cunyi. Structure and bond properties of compacted and heat-treated silicon nitride particles. *Phys. Status Solidi (a)*, 136:291, 1993.
- [46] B. Ingham, R. Linklater, and T. Kemmitt. *J. Phys. Chem. C*, 115:21034, 2011.
- [47] Fermin Herrera Aragón. Estudo das propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de SnO_2 dopadas com Ni, Co e Cr. *Instituto de Física - UnB, Dissertação de Mestrado*, 2010.
- [48] Herbert A. Sturges. The choice of a class interval. *J. Am. Statist. Assoc.*, 21:65, 1926.
- [49] H. Natter, M. Schmelzer, M.-S Löffler, C. E. Krill, A. Fitch, and R. Hempelmann. *J. Phys. Chem. B*, 104:2467, 2000.
- [50] M.J. Mayo. *Int. Mater. Rev.*, 41:85, 1996.
- [51] Z.W. Chen, C.H. Shek, and J.K.L. Lai. An analysis of the grain growth kinetics in Mn_2O_3 nanocrystals. *Appl. Phys. A*, 80:703, 2005.

- [52] C.H. Shek, J.K.L. Lai, and G.M. Lin. Grain growth in nanocrystalline SnO_2 prepared by sol-gel route. *Nanostruct. Mater.*, 11:887, 1999.
- [53] O. Yevtushenko, H. Natter, and R. Hempelmann. *Thin Solid Films*, 515:353, 2006.
- [54] Jae Young Park, Kandasami Asokan, Sun-Woo Choi, and Sang Sub Kim. Growth kinetics of nanograins in SnO_2 fibers and size dependent sensing properties. *Sensors and Actuators B*, 152:254, 2011.
- [55] S. Shukla, S. Seal, R. Vij, and S. Bandyopadhyay. *Nano Lett.*, 3:397, 2003.
- [56] Chih-Wei Kuo, Yun-Hwei Shen, I-Ming Hung, Shaw-Bing Wen, Huey-Er Lee, and Moo-Chin Wang. *Alloys Compd.*, 472:186, 2008.
- [57] M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, and J.M.D Coey. Unexpected magnetism in a dielectric oxide. *Nature*, 430:630, 2002.
- [58] C. Robert weast. *Handbook of Chemistry and Physics*. Number E-124. Press, 1973-1974.
- [59] H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley. *Solid State Commun*, 39:625, 1981.
- [60] Gwénaél Gouadec and Philippe Colomban. Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, doi:10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.001, 2007.
- [61] Shigetoshi Muranaka. Mössbauer studies of reactively tin oxide films. *Kyoto University*, page 1018, 1993.
- [62] Bertil Stjerna, Claes G. Granqvist, Agneta Seidel, and Lennart Haggstrom. Characterization of rf-sputtered SnO_x thin films by electron microscopy, Hall-effect measurement, and Mossbauer spectrometry. *J. Appl. Phys.*, 68:6241, 1990.
- [63] A. G. Pereira, A. O. Porto, G. M. de Lima, H. G. L. Siebald, and J. D. Ardisson. ^{119}Sn mössbauer spectroscopic study of nanometric tin dioxide powders prepared by pyrolysis of organotin oxides. *Solid State Commun.*, 127:223, 2003.
- [64] F.H. Aragón, J.A.H. Coaquira, D.S. Candela, E. Baggio Saitovitch, P. Hidalgo, D. Gouvêa, and P.C. Morais. Structural and hyperfine properties of Cr-doped SnO_2 nanoparticles. *J. Phys.: Conference Series*, 217(1):012079, 2010.

- [65] B. Grzeta, E. Tkalcec, C. Goebbert, M. Takeda, M. Takahashi, K. Nomura, and M. Jaksic. Structural studies of nanocrystalline SnO_2 doped with antimony: XRD and Mössbauer spectroscopy. *J. Phys. Chem. Solids*, 63:765, 2002.
- [66] F. Bødker and S. Mørup. Size dependence of the properties of hematite nanoparticles. *Europhysics Letters*, 52(2):217, 2000.
- [67] C.H Shek, G.M Lin, and J.K.L Lai. Effect of oxygen deficiency on the Raman spectra and hyperfine interactions of nanometer SnO_2 . *Nanostruct. Mater.*, 11:831, 1999.
- [68] R. H. R. Castro, Jorgen Ruffer, Pilar Hidalgo, Douglas Gouvêa, J. A. H. Coaquira, and Klaus van Benthem. Surface segregation in chromium-doped nanocrystalline tin dioxide pigments. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95:170, 2012.
- [69] Qinan Mao, Zhenguó Ji, and Lina Zhao. Mobility enhancement of p-type SnO_2 by $In - Ga$ co-doping. *Phys. Status Solidi B*, doi:10.1002/pssb.200945545, 2010.
- [70] J. Philip, A. Punnoose, B. I. Kim, K. M. Reddy, S. Layne, J. O. Holmes, B. Satpati, P. R. LeClair, T. S. Santos, and J. S. Moodera. Carrier-controlled ferromagnetism in transparent oxide semiconductors. *Nature Mater.*, 5:298, 2006.
- [71] Xu, C. Tamaki, J. Miura, and N. Yamazoe. *J. Mater. Sci.*, 27:963, 1992.
- [72] J.J. Beltran, L.C. Sánchez, J. Osorio, L. Tirado, E.M. Baggio-Saitovitch, and C.A. Barrero. Crystallographic and magnetic properties of Fe -doped SnO_2 nanopowders obtained by a sol-gel method. *J. Mater. Sci.*, 45:5002, 2010.
- [73] R. Muccillo I. C. Cosentino. Lattice parameters of thoria–yttria solid solutions. *Mater. Lett.*, 48:253, 2001.
- [74] W. Baur and A. Khan. *Acta Crystallographica: Section B*, 27:2133, 1971.
- [75] E. S. Chang and E. K. Graham. The elastic constants of cassiterite as a function of pressure and temperature. *J. Geophys. Res.*, 80:2595, 1975.
- [76] Seong Jae Hong and Anil V. Virkar. Lattice Parameters and Densities of Rare-Earth Oxide Doped Ceria Electrolytes. *Mater. Lett.*, 78:433, 2005.
- [77] Nguyen Hoa Hong, J.-H. Song, A. T. Raghavender, T. Asaeda, and M. Kurisu. Ferromagnetism in C -doped SnO_2 thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 99:052505, 2011.

- [78] C. M. Freeman and C.R.A. Catlow. A Computer Modeling Study of Defect and Dopant States in SnO_2 . *J. Solid State Chem.*, 85:65, 1990.
- [79] Bouzerar Georges and Ziman Timothy. Model for vacancy-induced d^0 ferromagnetism in oxide compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 96:207602, 2006.
- [80] Wei Zhou, Lijuan Liu, and Ping Wu. Nonmagnetic impurities induced magnetism in SnO_2 . *J. Magn. Magn. Mater.*, 321(19):3356, 2009.
- [81] Chang wen Zhang and Shi shen Yan. First-principles study on ferromagnetism in Mg-doped SnO_2 . *Appl. Phys. Lett.*, 95:232108, 2009.
- [82] J. M. D. Coey, C.B. Fitzgerald, and M. Venkatesan. *Appl. Phys. Lett.*, 84:1332, 2004.
- [83] S. Sambasivam, Byung Chun Choi, and J.G. Lin. Intrinsic magnetism in Fe doped SnO_2 nanoparticles. *J. Solid State Chem.*, 184:199, 2011.
- [84] R. Adhikari, A. K. Das, D. Karmakar, T. V. Chandrasekhar Rao, and J. Ghatak. Structure and magnetism of Fe-doped SnO_2 nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 78:024404, 2008.
- [85] F. H. Aragón, J. A. H. Coaquira, P. Hidalgo, S. L. M. Brito, D. Gouvêa, and R. H. R. Castro. Experimental study of the structural, microscopy and magnetic properties of Ni-doped SnO_2 nanoparticles. *J. Non-Cryst. Solids*, 356:2960, 2010.
- [86] A. Punnoose, J. Hays, A. Thurber, M. H. Engelhard, R. K. Kukkadapu, C. Wang, V. Shutthanandan, and S. Thevuthasan. Development of high-temperature ferromagnetism in SnO_2 and paramagnetism in SnO by Fe doping. *Phys. Rev. B*, 72:054402, 2005.
- [87] L.B. Duan, W.G. Chu, J. Yu, Y.C. Wang, L.N. Zhang, G.Y. Liu, J.K. Liang, and G.H. Rao. Structural and magnetic properties of $Zn_{1-X}Co_XO$ ($0 < X \leq 0.30$) nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, 320:1573, 2008.
- [88] F. H. Aragón, R. Cohen, J. A. H. Coaquira, G. V. Barros, P. Hidalgo, L. C. C. M. Nagamine, and D. Gouvêa. Effects of particle size on the structural and hyperfine properties of tin dioxide nanoparticles. *Hyperfine Interact.*, 202:73, 2011.
- [89] Kun Xu, Zhe Li, Xiaofeng Zhou, and Mitsure Izumi. Structural and magnetic properties in the powder form of $Sn_{1-X}Cr_XO_2$. *Physica B*, 407:624, 2012.

- [90] N. Lavanya, S. Radhakrishnan, C. Sekar, M. Navaneethan, and Y. Hayakawa. Fabrication of *Cr* doped *SnO*₂ nanoparticles based biosensor for the selective determination of riboflavin in pharmaceuticals. *Analyst*, 138:2061, 2013.
- [91] Jing Qi, Daqiang Gao, Jinhong Liu, Wenge Yang, Qi Wang, Jinyuan Zhou, Yinghu Yang, and Jianlin Liu. Magnetic properties of Er-doped *ZnO* films prepared by reactive magnetron sputtering. *Appl. Phys. A*, 100:79, 2010.
- [92] S. Sambasivam, D. Joseph, J. Jeong, B. Choi, K. Lim, S. Kim, and T. Song. Antiferromagnetic interactions in Er-doped *SnO*₂ DMS nanoparticles. *J. Nanopart. Res.*, 13:4623, 2011.
- [93] P. Hidalgo. Estudo nanoestrutural de pós a base de *SnO*₂ para a construção de sensores de gases selectivos ao *SO*₂. *Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*, 2005.
- [94] G.J. Pereira, R.H.R. Castro, P. Hidalgo, and D. Gouvêa. Surface segregation of additives on *SnO*₂ based powders and their relationship with macroscopic properties. *Appl. Surf. Sci.*, 195:277, 2002.
- [95] G. Barone, R. Mastalerz, M. Reiher, and R. Lindh. Nuclear quadrupole moment of ¹¹⁹Sn. *J. Phys. Chem. A*, 112:1666, 2008.
- [96] C.H. Huang, O. Knop, F.W.D. Woodhams D.A. Othen, and R.A. Howie. Pyrophosphates of tetravalent elements and a Mössbauer study of *SnP*₂*O*₇. *Can J. Chem.*, 53:79, 1975.
- [97] U. Gonser. *Mössbauer spectroscopy*. Springer Berlin, 1975.
- [98] K.D. Sen and P.T. Narasimhan. Sternheimer antishielding factors for core electrons in metals: comparison with freeion results. *Phys. Rev. A*, 16:1786, 1977.
- [99] H.A. Stöckler, H. Sano, and R.H. Herber. Mössbauer-effect studies of weak nuclear quadrupole interactions in ¹¹⁹Sn. *J. Chem. Phys.*, 45:1182, 1966.
- [100] C. Cannas, D. Gatteschi, A. Musinu, G. Piccaluga, and C. Sangregorio. Structural and Magnetic Properties of *Fe*₂*O*₃ Nanoparticles Dispersed over a Silica Matrix. *J. Phys. Chem. B*, 102:7721, 1998.

-
- [101] Elena Aksel, Emre Erdem, Peter Jakes, Jacob L. Jones, and Rudiger-A. Eichel. Defect structure and materials "hardening" in Fe_2O_3 -doped $[Bi_{0.5}Na_{0.5}]TiO_3$ ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 97:012903, 2010.

Apêndice A

Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica

Medidas preliminares de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR, Electron Paramagnetic Resonance) a temperatura ambiente, foram feitas para as amostras de SnO_2 dopadas com Fe . Na figura A.1 observe-se os espectros EPR para as amostra com 1%, 5% e 10% de Fe .

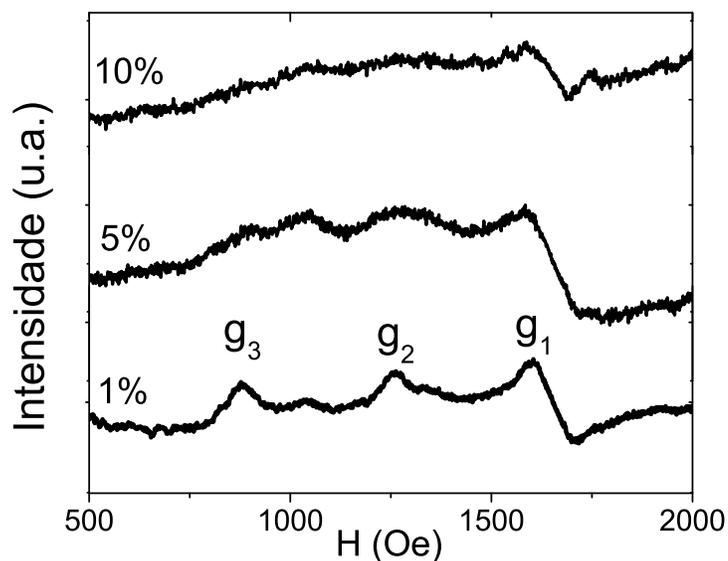


Figura A.1: Espectros EPR para as amostras de SnO_2 dopado com 1%, 5% e 10% de Fe .

Nas figuras observe-se a presença de três linhas, as quais são denotados por g_1 , g_2 e g_3 localizadas num valor do campo de remanência H_r . Seguidamente os efetivos fatores g

podem-se determinar de acordo com a seguinte equação:

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B H_r} \quad (\text{A.1})$$

Onde h é a constante de Planck, ν é a frequência de microonda e μ_B é magneton de Bohr. Os valores para determinados são $g_1 \cong 4.4$, $g_2 \cong 5.6$ e $g_3 \cong 8.0$, os quais são valores característicos para ions de Fe^{3+} insolados no octaedro da estrutura tipo rutilo [100]. Estes estados de spin resonantes ocorre como consequência do forte interação do campo cristalino na posição do ferro, e são relatados como constantes de acoplamento spin-órbita [83]. Sendo estes resultados uma evidencia do estado de valencia dos ions de ferro (Fe^{3+}). Entretanto, a sinal das medidas medidas encontram-se misturadas com a sinal do porta amostra, que não foi possível discriminar totalmente da sinal das amostras.

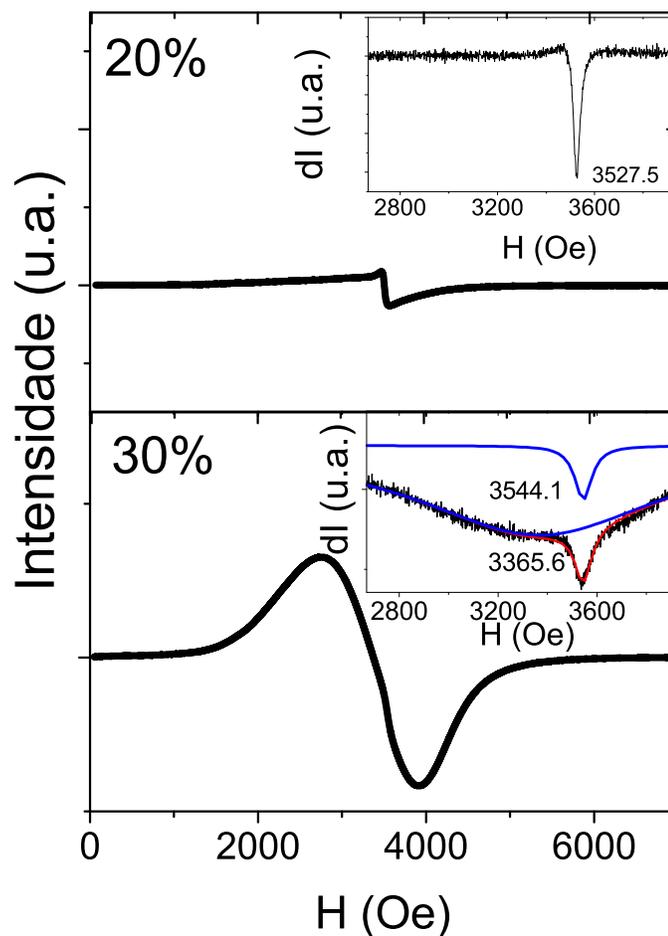


Figura A.2: Espectros EPR para as amostras de SnO_2 dopado com 20% e 30% de Fe.

Seguidamente na figura apresentamos as medidas EPR para as amostras com 20% e 30% de

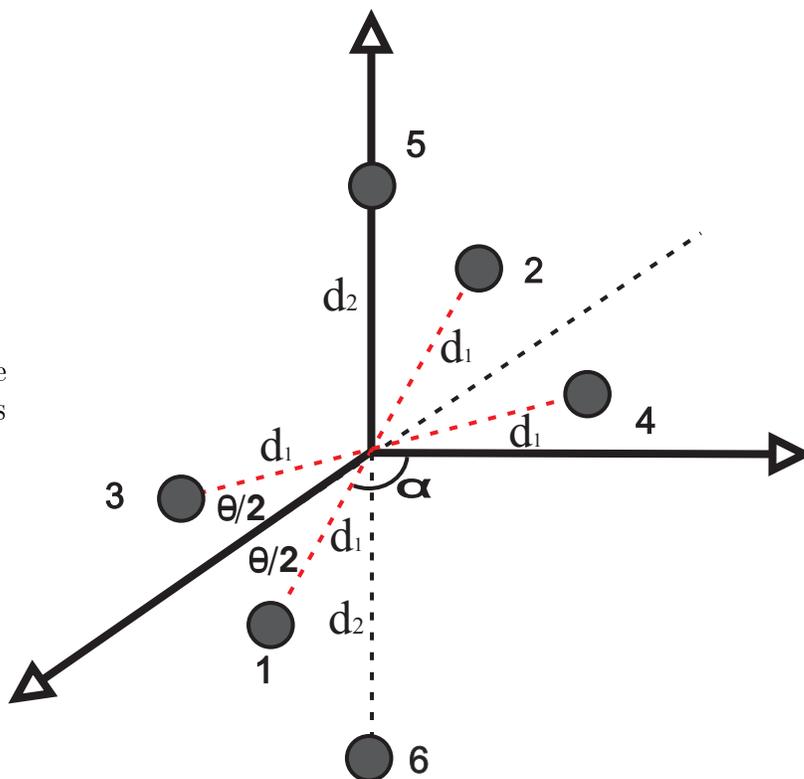
ferro. Em 20% de ferro através da derivada da intensidade obtém-se um pico localizado em 3527.5 Oe, o que produz um valor de $g=2.00(1)$, o que confirma a presença de ions de Fe^{3+} em 20% de Fe. Em 30% observe-se a presença de dois picos na derivada de intensidade, o pico mais amplo centrado em 3365.6 Oe produz um valor de $g=2.10(1)$ o qual é atribuído a Fe_2O_3 , já o pico localizado em 3544.1 produz um $g=2.00(1)$ o qual tem o mesmo origem que o g observado em 20% [101]. Cabe aqui salientar que nessas amostras a sinal das amostras são muito maiores que a sinal do porta amostra.

Apêndice B

Cálculo da contribuição da rede do GCE

Nesta seção é mostrado os cálculos que foram feitos para determinar a contribuição da rede no gradiente de campo elétrico (GCE). Para o qual observe-se a figura B.1.

Figura B.1: Posição dos átomos de oxigênio no octaedro que rodeia os átomos de Sn .



Seguidamente, expressão geral para o gradiente de campo elétrico é dado por:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}}{r^5} \quad (\text{B.1})$$

De acordo com a figura B.1, os 6 átomos de oxigênio são localizados em:

$$\vec{r}_1 = (d_1 \cos(\theta/2) d_1 \sin(\theta/2), 0);$$

$$\vec{r}_2 = (-d_1 \cos(\theta/2), -d_1 \sin(\theta/2), 0);$$

$$\vec{r}_3 = (d_1 \cos(\theta/2), -d_1 \sin(\theta/2), 0);$$

$$\vec{r}_4 = (-d_1 \cos(\theta/2), d_1 \sin(\theta/2), 0);$$

$$\vec{r}_5 = (0, 0, d_2) \text{ e}$$

$$\vec{r}_6 = (0, 0, -d_2)$$

Agora calcule-se os valores das componentes do tensor V_{ij}

$$V_{xx} = 4 \frac{3d_1^2 \cos^2(\theta/2) - d_1^2}{d_1^5} + 2 \frac{(0 - d_2^2)}{d_2^5} = \frac{4}{d_1^3} (3\cos^2(\theta/2) - 1) - \frac{2}{d_2^3} \quad (\text{B.2})$$

$$V_{yy} = 4 \frac{3d_1^2 \sin^2(\theta/2) - d_1^2}{d_1^5} + 2 \frac{(0 - d_2^2)}{d_2^5} = \frac{4}{d_1^3} (3\sin^2(\theta/2) - 1) - \frac{2}{d_2^3} \quad (\text{B.3})$$

$$V_{zz} = 4 \frac{(0 - d_1^2)}{d_1^5} + 2 \frac{3d_2^2 - d_2^2}{d_2^5} = 4 \left(\frac{d_1^3 - d_2^3}{d_1^3 d_2^3} \right) \quad (\text{B.4})$$

$$V_{xy} = V_{yx} = V_{xz} = V_{zx} = V_{yz} = V_{zy} = 0 \quad (\text{B.5})$$

Do qual temos unicamente os elementos da diagonal principal distintos de zero, que é chamado do eixo principal do tensor de gradiente de campo elétrico. Agora temos que ordenar os elementos da diagonal principal de maior a menor, e renomear de acordo a $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$. 1 temos que (com $V_{zz} = eq$):

$$eq_c = eq_{latt} \times \sqrt{1 + \eta^2/3} = eq \frac{eQ}{2} \times \sqrt{1 + \eta^2/3} = V_{zz} \frac{eQ}{2} \times \sqrt{1 + \eta^2/3} \quad (\text{B.6})$$

com

$$\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \quad (\text{B.7})$$

Apêndice C

Lista de Publicações

F.H. Aragón, R. Cohen, J. A. H. Coaquira, G. V. Barros, P. Hidalgo, L. C. C. M. Nagamine, D. Gouvêa, Effects of particle size on the structural and hyperfine properties of tin dioxide nanoparticles. *Hyperfine Interactions*, 202, 73 (2011).

F. H. Aragón, J. A. H. Coaquira, P. Hidalgo, R. Cohen, L. C. C. M. Nagamine, S. W. Silva, P. C. Morais, H. F. Brito, Experimental evidences of substitutional solution of *Er* dopant in *Er*-doped *SnO₂* nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 15, 1343 (2013).

F. H. Aragón, V. A. Chitta, J. A. H. Coaquira, P. Hidalgo, H. F. Brito, Evidences of the long-range ferromagnetic order induced by a donor impurity band exchange in *SnO₂:Er³⁺* nanoparticles, submitted to *J. Appl. Phys.* (2013).

F. H. Aragón, J. A. H. Coaquira, P. Hidalgo, S. W. da Silva, S. L. M. Brito, D. Gouvêa, P. C. Morais, Evidences of the evolution from solid solution to surface segregation in *Ni*-doped *SnO₂* nanoparticles using Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42, 1081 (2011.).

F. H. Aragón, J. A. H. Coaquira, P. Hidalgo, S. L. M. Brito, D. Gouvêa, R. H. R. Castro, Structural and magnetic properties of pure and nickel doped *SnO₂* nanoparticles. *Journal of Physics. Condensed Matter (Print)*, 22, 496003 (2010).

F. H. Aragón, J. A. H. Coaquira, P. Hidalgo, S. L. M. Brito, D. Gouvêa, R. H. R. Castro, Experimental study of the structural, microscopy and magnetic properties of *Ni*-doped *SnO₂*

nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 2960 (2010).

F. H. Aragón, J. A. H. Coaquira, D. S. Candela, E. Baggio Saitovitch, P. Hidalgo, D. Gouvêa, P. C. Morais, Structural and hyperfine properties of *Cr*-doped SnO_2 . *Journal of Physics. Conference Series (Online)*, 217, 012079 (2010).

F. H. Aragón, J. A. H. Coaquira, R. Cohen, L. C. C. M. Nagamine, P. Hidalgo, S. L. M. Brito, D. Gouvêa, Structural and hyperfine properties of *Ni*-doped SnO_2 nanoparticles. *Hyperfine Interactions*, 211, 77 (2011).

F. H. Aragón, P. E. N. de Souza, J. A. H. Coaquira, P. Hidalgo, D. Gouvêa, Spin-glass-like behavior of uncompensated surface spins in *NiO* nanoparticulated powder. *Physica. B, Condensed Matter (Print)*, 407, 2601, (2012).

P. Cajas, F. H. Aragón, C. M. Campo, J. A. H. Coaquira, J.E. Rodríguez-Páez, Synthesis and characterization of *Fe*-doped SnO_2 . *Revista Mexicana de Física*, 58, 12 (2012)