

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA



INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS DE NANOESTRUTURAS DE SnO₂ DOPADAS
COM ÍONS MAGNÉTICOS**

JUAN CARLOS ROMERO AQUINO

Brasília – D.F.

Março de 2019

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS DE NANOESTRUTURAS DE SnO₂ DOPADAS
COM ÍONS MAGNÉTICOS**

Autor:

JUAN CARLOS ROMERO AQUINO

Orientador:

Dr. JOSÉ A. H. COAQUIRA

Co-orientador:

Dr. FERMIN F. H. ARAGON

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília – UnB, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética – LSNCM-IF

Brasília – D.F.
Março de 2019

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOESTRUTURAS DE SnO₂ DOPADAS COM ÍONS MAGNÉTICOS

Por

JUAN CARLOS ROMERO AQUINO

Comissão Examinadora

Prof. Dr. José Antonio Huamaní Coaquira
Presidente/Orientador
IF/UnB

Prof. Dr. Ricardo Gargano
Membro Titular Interno Vinculado ao Programa
IF/UnB

Prof. Dr. Leonardo Françõis de Oliveira
Membro Titular Externo Vinculado ao Programa
Luziânia/IFG

Prof. Dr. Jorlandio Francisco Felix
Membro Titular Interno Vinculado ao Programa
IF/UnB

Prof(a). Dra. Maria Del Pilar Hidalgo Falla
Membro Suplente interno Vinculado ao Programa
Gama/UnB

Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva
Coordenador de Pós-Graduação IF/UnB

*Dedico esta tese a meus
amados pais e a toda
minha família*

Agradecimentos

Primeiro agradeço de coração a Deus porque durante todos os momentos em que me senti deprimido e derrotado Ele sempre estava comigo como pai dando-me forças todo o tempo obrigado por acompanhar-me nesta longa caminhada.

Ao Prof. Dr. José Antonio Huamani Coaquira, por seu constante apoio, compreensão e generosidade em compartilhar conhecimentos, experiências e amizade durante estes seis anos de orientação (mestrado e doutorado), pelo interesse neste reto de pesquisa como membro do grupo de NFA e pela ajuda em meu desenvolvimento Profissional. Por ter aceitado continuar ser meu orientador, pelas contribuições necessárias neste trabalho de meu doutorado e por seu trabalho crítico na revisão desta tese.

Ao Prof. Dr. Fermin Herrera Aragon (UnB) pelo grão apoio e interesse no aprimoramento de minha formação os quais foram antes de iniciar meus estudos de doutorado, já tiveram uma perspectiva decisiva, pelas importantes contribuições para enriquecer esta tese.

Ao Prof. Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues (UnB), e seu grupo, pela prestação de seu Laboratório de Química para fazer a síntese das amostras.

Aos membros do Laboratório de Difractometria de Raios-X do IG-UnB, pelas medidas de DRX, ao técnico Rafael responsável do equipamento.

Aos membros do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IB – UnB pelas imagens de MEV e espectros de EDS, a técnica Ingrid responsável dos equipamentos.

Ao Prof. Dr. Sebastião William da Silva (UnB) pelas medidas de Espectroscopia Raman.

Ao Prof. Dr. Valmir Antonio Chitta (IFUSP) pelas correções e sugestões nos artigos produzidos durante a execução desta tese.

Ao Dr. Xavier Grated (IFUSP) pela ajuda e observações para obter resultados das medidas elétricas (Efeito Hall).

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Camargo Miranda Nagamine (IFUSP) pelas medidas de espectroscopia Mössbauer.

Ao Prof. Dr. John Mantilla (UFRN) pelas discussões e medidas de magnetização durante os processos de tratamento térmico nas amostras.

À minha família, em especial para minha mãe Aurora e meu pai Erasmo, pelo carinho, apoio e paciência, durante todos esses anos.

Aos meus colegas de grupo, de doutorado e toda a “galera existente” do módulo 10.

Ao Instituto Federal de Goiás (IFG). Em especial, aos meus colegas do Campus Luziânia.

Aos meus amigos não-físicos de Brasília e Luziânia-GO.

Aos colegas e amigos da Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú, pelo apoio.

À minha esposa, Kelly, pela paciência, apoio moral em todo momento, ainda mais nos momentos difíceis, e por me dar ânimos quando eu precise o mesmo para meus filhos Arlette e Emir. Muchas gracias.

Aos colegas estudantes do grupo de Núcleo de Física Aplicada: Jerry Atoche, André Filho, Ernesto Ramos, Marly Muñoz, Marcos Rodriguez e Leonardo Villegas pela amizade, apoio incondicional e ajuda durante o tempo em que estive iniciando meu trabalho como crescedor na UnB.

À CAPES pelo apoio financeiro

“La vida es sólo un vistazo momentáneo de las maravillas de este asombroso universo y es triste que tantos la estén malgastando soñando con fantasías espirituales.”

Carl Sagan

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais, morfológica, óptica, hiperfinas e magnéticas de nanopartículas $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Cr}$ e Dy) com $0,00 \leq x \leq 0,10$. As amostras foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos usando precursores de alta pureza. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), espectroscopia Raman, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios X (XPS) e magnetometria. Os resultados das análises dos padrões de DRX e imagens de microscopia eletrônica indicam a presença da fase rutilo nas amostras não dopadas. Esta fase persistiu para as amostras dopadas com íons magnéticos. Além disso, determinou-se um decréscimo sistemático no tamanho médio cristalino das nanopartículas ao aumentar o teor de x para os três tipos de dopante. Este resultado foi atribuído à solução substitucional de íons M e Sn na estrutura cristalina. Os diâmetros médios obtidos por meio da análise de imagens de MET corroboram com os resultados obtidos por difração de raios-X para todas as séries. Medidas de espectroscopia Raman revelaram a presença dos modos vibracionais canônicos da estrutura rutilo (E_g , A_{1g} e B_{2g}) confirmando a formação da fase cassiterita nas três séries. Nas três séries, se observou um deslocamento do modo A_{1g} para menores frequências, o qual foi associado a um efeito da dopagem. Além disso, observou-se bandas adicionais (S_1 e S_2) cujas áreas espectrais diminuem ao aumentar-se as concentrações de dopantes. Essas bandas foram associadas aos modos ativados pela desordem na superfície das partículas. A intensidade dessas bandas decresce ao aumentar o conteúdo de dopante, sendo mais acentuado na série com Cr e menor nas outras séries (com Co e Dy). 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 Sn^{4+} com íons de menor estado de valência. Estes resultados de Mössbauer confirmam os resultados determinados por DRX e Raman nas três séries. Através de medidas de XPS demonstrou-se uma mudança sistemática no estado de oxidação dos íons de estanho de Sn^{4+} para Sn^{2+} à medida que o conteúdo do dopante aumenta, sendo mais acentuada na série $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$. Determinou-se, também, um enriquecimento superficial do dopante, que fica mais acentuado à medida que se aumenta a concentração de dopante e determinou-se ser mais evidente na série $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$. Medidas de magnetização indicam a presença de ordenamento magnético de longo e curto alcance à temperatura ambiente nas amostras não dopadas. Este sinal ferromagnético coexiste com uma contribuição paramagnética e chega a ficar muito mais forte à medida que se aumenta a concentração de dopante até uma concentração de $x \sim 0,01-0,03$. Acima desta concentração, o sinal ferromagnético fica enfraquecido e mascarado pelo sinal paramagnético, cuja intensidade é proporcional à concentração de dopante. O sinal ferromagnético nas amostras não dopadas ($x = 0,00$) foi atribuído a elétrons desemparelhados aprisionados em vacâncias de oxigênio. A natureza da contribuição ferromagnética observada nas amostras dopadas foi modelada usando o modelo de pólarons magnéticos ligados (BMP), os quais se formam devido à presença de vacâncias de oxigênio e à presença de íons magnéticos no sistema. Determinou-se que o sinal ferromagnético é maior na série de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ em relação à série $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ e $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$.

Palavras-chaves: Materiais Nanoestruturados; Óxido de Estanho; Magnetização; Precursores Poliméricos; Ferromagnetismo; Nanopartículas; Pólarons magnéticos ligados.

Abstract

In this work the structural, morphological, optical, hyperfine and magnetic properties of $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Cr}$ e Dy) nanoparticles with $0,00 \leq x \leq 0,10$. The samples were synthesized by the polymer precursor method using high purity precursors. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, X-rays photoelectron spectroscopy (XPS) and magnetometry. The results of XRD analysis and electron microscopy images indicate the presence of the rutile-type phase in the undoped samples. This phase persisted for samples doped with magnetic ions. In addition, a systematic decrease of the average crystalline size of the nanoparticles was determined with the increase of x for the three types of dopants. This result was attributed to the substitutional solution of M and Sn ions in the crystalline structure. The average diameters obtained through the analysis of the MET images corroborated the results obtained by X-ray diffraction for the three series. Raman spectroscopy measurements revealed the presence of the rutile-type canonical vibrational modes (E_g , A_{1g} and B_{2g}) confirming the formation of the rutile-type (cassiterite) phase in the three series. A redshift of the A_{1g} mode was determined for the three series, which was associated with a doping effect. Additional bands (S_1 and S_2) were also observed, whose spectral areas decrease with dopant concentration increase. These bands were associated with the modes activated by the disorder at the surface of the particles. The intensity of these bands decreases with the increase of the dopant content, being more accentuated in the series with Cr and lesser in the other series (with Co and Dy). On the other hand, Mössbauer spectroscopy measurements using the Sn probe showed that the dopant presence modifies the type s electron density due to the substitution of Sn^{4+} ions by dopant ions of lower valence state. These Mössbauer spectroscopy results confirmed the results determined from DRX and Raman spectroscopy for the three series. Via XPS measurements a systematic change in the oxidation state from Sn^{4+} to Sn^{2+} ions was determined as the dopant content increases, being more pronounced in the series $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$. A dopant surface enrichment was also determined, which becomes more evident as the dopant concentration is increased becoming more evident for the $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ series. Magnetization measurements indicated the presence of long-range and weak magnetic order at room temperature in the un-doped samples. This ferromagnetic signal coexists with a paramagnetic contribution and becomes much stronger as the dopant concentration is increased for $x \sim 0.01-0.03$. Above this range of concentrations, the ferromagnetic signal becomes weakened and masked by the paramagnetic signal, whose intensity is proportional to the dopant concentration. The ferromagnetic signal in the un-doped samples was attributed to unpaired electrons trapped in oxygen vacancies. The nature of the ferromagnetic contribution observed in the doped samples was modeled using the Bound Magnetic Polarons (BMP), which seem to be formed due to the presence of oxygen vacancies and the presence of

magnetic ions in the system. It was determined that the ferromagnetic signal is stronger in the $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ series than that determined for the $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ and $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ series.

Keywords: Nanostructured Materials; Tin Oxide; Magnetization; Polymer Precursors; Ferromagnetism; Nanoparticles; Bound Magnetic Polarons.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	XV
LISTA DE ABREVIATURAS	XVIII
LISTA DE SÍMBOLOS	XIX
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS	5
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
CAPÍTULO 2	7
2. REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1 ESTRUTURA CRISTALINA DO SnO_2	7
2.2 DEFEITOS NA MATRIZ SnO_2	8
2.3 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO SnO_2 : ESPECTROSCOPIA RAMAN	14
2.4 FERROMAGNETISMO EM SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS (DMS)	18
2.4.1 MODELO DE INTERAÇÃO DE DUPLA TROCA	19
2.4.2 MODELO DE INTERAÇÃO DE SUPER-TROCA	20
2.4.3 MODELO DE INTERAÇÃO RKKY EM SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS (DMS)	22
2.4.4 MODELO DE POLARONS MAGNÉTICOS LIGADOS (BMPs)	23
2.4.5 MODELO DE BANDA DE IMPUREZA DOADORA	27
2.5 MAGNETISMOS EM ÓXIDOS SEMICONDUTORES DOPADO COM ÍONS MAGNÉTICOS	28
2.6 ESTUDO DA CINÉTICA DO CRESCIMENTO DO TAMANHO DOS GRÃOS	31
CAPÍTULO 3	33
3. MATÉRIAS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	33
3.1 SÍNTESE DE NPs NANOESTRUTURADAS DE SnO_2 , $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Cr}$ e Dy)	33
3.1.1 SÍNTESE DE NPs DE SnO_2	33
3.1.2 SÍNTESE DE NPs DE $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Cr}$ e Dy)	36
3.1.3 TRATAMENTO TÉRMICO	37
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	38
3.2.1 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSA DE RAIOS-X (EDS)	38
3.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) E REFINAMENTO RIETVELD	39
3.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	42
3.2.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	43
3.2.5 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV- <i>vis</i>)	44
3.2.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN	44
3.2.7 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	45
3.2.8 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS-X (XPS)	45
3.2.9 MEDIDAS MAGNÉTICAS	46
CAPÍTULO 4	50
4.1. ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DAS NPs DE SnO_2	50
4.1.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	51
4.1.2 ESTUDO DO CRESCIMENTO DO TAMANHO DAS NPs DE SnO_2 INDUZIDO POR TRATAMENTO TÉRMICO	53
4.1.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA USANDO MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	56
4.1.4 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DE NPs DE SnO_2	59
4.1.5 PROPRIEDADES HIPERFINAS DE NPs DE SnO_2	61

4.1.6 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NPs DE SnO_2	64
4.2 ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DAS NPs DE $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$	70
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DAS NPs DE $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$	70
4.2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS POR ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA (FTIR)	75
4.2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	77
4.2.4 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA – VISÍVEL	83
4.2.5 PROPRIEDADES HIPERFINAS DE NPs DE SnO_2 DOPADAS COM Co	85
4.2.6 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS-X (XPS)	88
4.2.7 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICAS DE NPs DE $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$	94
4.3 ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE NPs DE $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$	102
4.3.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	102
4.3.2 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA	105
4.3.3 ESTUDO DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS POR XPS	107
4.3.4 ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	112
4.4 ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE NPs DE $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$	121
4.4.1 PROPRIEDADES MICROSCÓPICAS E ESTRUTURAIS	121
4.4.2 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA	124
4.4.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	127
4.4.4 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA POR ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA – VISÍVEL	132
4.4.5 ESTUDO DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS POR XPS	134
4.4.6 ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	141
CAPÍTULO 5	147
CONCLUSÕES	147
CAPÍTULO 6	150
PERSPECTIVAS FUTURAS	150
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151
APÊNDICE A	165
APÊNDICE B	167
APÊNDICE C	172
APÊNDICE D	173
APÊNDICE E	177
APÊNDICE F	179
APÊNDICE G	182
APÊNDICE H	183
APÊNDICE I	188

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.** APLICAÇÕES MAIS COMUNS DO USO DAS NANOESTRUTURAS SEMICONDUTORAS EM DIFERENTES FUNCIONALIDADES. 5
- FIGURA 2.** (A) ESTRUTURA DE SnO_2 COM A DESCRIÇÃO DE SEUS RESPECTIVOS PARÂMETROS DE REDE a , b e c . (B) PERSPECTIVA DOS OCTAEDROS EM TORNO DOS ÁTOMOS DE Sn 7
- FIGURA 3.** CÁLCULO DA ENERGIA DA FORMAÇÃO DE DEFEITOS NATIVOS DE SnO_2 VERSUS A ENERGIA DE FERMI EM CONDIÇÕES DE ENRIQUECIMENTO DE ESTANHO, PRESSÃO E TEMPERATURA. MOSTRA-SE AS ENERGIAS DE FORMAÇÃO DE DEFEITOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS: $T = 300$; 1000 e 1700 K. 10
- FIGURA 4.** OS DEFEITOS INTRÍNSECOS MAIS ESTÁVEIS EM FUNÇÃO DA PRESSÃO E TEMPERATURA EM TRÊS NÍVEIS DE FERMI DIFERENTES COM POSSÍVEIS DEFEITOS ($E_f = 0,1$ eV COM DEFEITOS ($\text{Sn}_i^{''''}$ e $V_o^{''}$) EM (A), $E_f = 1,0$ eV COM DEFEITOS ($V_o^{''}$ e O_i^x) EM (B) E $E_f = 2,0$ eV COM DEFEITOS (V_o^x e $V_{\text{Sn}}^{''}$) EM (C))..... 10
- FIGURA 5.** ENERGIA DE FORMAÇÃO DA VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO EM SnO_2 EM FUNÇÃO DO NÍVEL DE FERMI PARA OS ESTADOS DE CARGA (V_o^0), (V_o^+) e (V_o^{2+}), COM A ENERGIA DE TRANSIÇÃO ($2+/0$) EM $E_v=0,87$ eV, ONDE E_v DESIGNA O TOPO DA BANDA DE VALÊNCIA, TRANSLADADO PARA O ZERO DE ENERGIA. 12
- FIGURA 6.** ESTRUTURA LOCAL EM TORNO DE DEFEITOS INTERSTICIAIS DE ESTANHO NA MATRIZ SnO_2 : (A) Sn_i – OCTAÉDRICO E (B) Sn_i –TETRAÉDRICOS. OS ÁTOMOS AZUIS INDICAM OS INTERSTÍCIOS E OS VERDES INDICAM OS ÁTOMOS DE OXIGÊNIO MAIS PRÓXIMOS. 13
- FIGURA 7.** ESTRUTURA LOCAL EM TORNO DE DEFEITOS COMO O_i NA MATRIZ SnO_2 . (A) ESTRUTURA DO INTERSTICIAL INSERIDO NO SÍTIO OCTAÉDRICO. (B) ESTRUTURA DO INTERSTICIAL INSERIDO NO SÍTIO TETRAÉDRICO. OS ÁTOMOS AZUIS SÃO O ÍON PERÓXIDO($O-O$) E OS ÁTOMOS VERDES SÃO ÁTOMOS VIZINHOS DE Sn 13
- FIGURA 8.** (A) UMA PERSPECTIVA PARA A CÉLULA UNITÁRIA DO SnO_2 RELACIONANDO OS MODOS VIBRACIONAIS. AS FIGURAS QUE REPRESENTAM OS MODOS VIBRACIONAIS É UMA VISUALIZAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA PARA UM OBSERVADOR SITUADO ACIMA DA MESMA. (B) O DESLOCAMENTO ATÔMICO PARA OS MODOS RAMAN E ATIVOS NO INFRAVERMELHO DE SnO_2 , VISTO AO LONGO DO EIXO- c 15
- FIGURA 9.** (A) MODELO DE CADEIA LINEAR DIATÔMICA INSERINDO UM ÁTOMO COMO IMPUREZA (VERMELHO) DE MENOR MASSA (m') SUBSTITUINTE AO ÁTOMO DE MASSA m . (B) AUTOVETORES DAS VIBRAÇÕES ATÔMICAS MOSTRANDO A PRESENÇA DE UM MODO LOCAL DE VIBRAÇÃO LVM 17
- FIGURA 10.** ESQUEMA DA INTERAÇÃO DE TROCA DUPLA ENTRE OS ÍONS DE Mn^{3+} E Mn^{4+} ACOPLADOS FERROMAGNETICAMENTE (A) POR INTERMÉDIO DO ELÉTRON NO ORBITAL P

- DO O^{2-} , TROCANDO A VALÊNCIA DOS ÍONS (B). CASO OS ÍONS DE *Mn* ESTEJAM ACOPLADOS ANTIFERROMAGNETICAMENTE, A TROCA DUPLA NÃO OCORRE (C)..... 19
- FIGURA 11.** ESQUEMA DA INTERAÇÃO DE SUPER-TROCA ENTRE OS ELÉTRONS *d* INTERMEDIADOS PELO ORBITAL *p*. 20
- FIGURA 12.** MECANISMO DE ACOPLAMENTO DE SUPER-TROCA ENTRE OS ELÉTRONS *d* INTERMEDIADOS PELO ORBITAL *p*. AS SETAS LOCALIZADAS DENTRO DOS ORBITAIS REPRESENTAM O SPIN DOS ELÉTRONS E AS SETAS LOCALIZADAS DE FORA INDICAM OS ELÉTRONS T_{2g} . EM CONCORDÂNCIA COM A OCUPAÇÃO DOS ELÉTRONS E DO ÂNGULO DE LIGAÇÃO, O ACOPLAMENTO PODE APRESENTAR-SE DE TIPO ANTIFERROMAGNÉTICO (AFM) OU FERROMAGNÉTICO (FM). 21
- FIGURA 13.** A CONSTANTE DE TROCA J_{RKKY} EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA ENTRE OS ÍONS MAGNÉTICOS LOCALIZADOS. 23
- FIGURA 14.** REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS POSSÍVEIS INTERAÇÕES PRESENTES NUM SEMICONDUTOR MAGNÉTICO DILUÍDO. UM ELÉTRON DOADOR NA SUA ORBITA HIDROGENÓIDE TEM SEU SPIN ACOPLADO AOS SPINS DE IMPUREZA *3d* DENTRO DE SEU RAIOS DE AÇÃO. AS POSIÇÕES DOS CÁTIOS SÃO REPRESENTADAS POR PEQUENOS CÍRCULOS (CINZA), ÁTOMOS DE OXIGÊNIO NÃO REPRESENTADOS NO ESQUEMA; AS VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO SÃO REPRESENTADAS POR PEQUENOS QUADRADOS. 25
- FIGURA 15.** ESQUEMA DA ESTRUTURA DE BANDA DE UM ÓXIDO COM DOPANTE *3d* E UMA BANDA DE IMPUREZA DOADORA DESDOBRADA MAGNETICAMENTE (*SPIN-SPLIT*). (A) A POSIÇÃO DO NÍVEL *3d* NUM MATERIAL QUE PRESENTA UMA TEMPERATURA DE CURIE (T_C) BAIXA E O DESDOBRAMENTO DA BANDA DE IMPUREZA É PEQUENA. (B) E (C) MOSTRA CASOS EM QUE OS ESTADOS *3d* MINORITÁRIOS (B) OU MAJORITÁRIOS (C) INTERAGEM COM A BANDA DE IMPUREZA DOADORA EM MATERIAIS COM T_C ALTO. 28
- FIGURA 16.** CURVAS DE HISTERESE OBTIDAS À TEMPERATURA AMBIENTE DE NPS DE $Sn_{0,99}Co_{0,01}O_{2-\delta}$ E $Sn_{0,95}Co_{0,05}O_{2-\delta}$ 29
- FIGURA 17.** (A) FORMAÇÃO DO PESCOÇO ENTRE A PARTÍCULA 1 E 2, DEVIDO À PRESSÃO DE CONDUÇÃO (*P*), GERADO DURANTE O TRATAMENTO TÉRMICO A COALESCÊNCIA DAS PARTÍCULAS. (B) A FORMAÇÃO DE UMA PARTÍCULA MAIOR APÓS A COALESCÊNCIA. .. 32
- FIGURA 18.** ESQUEMA DE PREPARAÇÃO DOS PÓS NPS DE SnO_2 PELO MÉTODO DE PRECURSORES POLIMÉRICOS. 34
- FIGURA 19.** REAÇÕES ENVOLVIDAS NA SÍNTESE DO PRECURSOR POLIMÉRICO..... 35
- FIGURA 20.** NPS DE SnO_2 DOPADOS COM *Co*, *Cr* E *Dy* QUE FORAM SINTETIZADOS PELO MÉTODO DE PRECURSORES POLIMÉRICOS (MÉTODO DE PECHINI). 37
- FIGURA 21.** (A) MOSTRA-SE O TRATAMENTO TÉRMICO UTILIZANDO UM FORNO CERÂMICO RESISTIVO. (B) CICLO TÉRMICO UTILIZADO NO PROCESSO DE TRATAMENTO TÉRMICO NAS AMOSTRAS $Sn_{0,95}Co_{0,05}O_2$ DE NPS. 38

- FIGURA 22.** ESQUEMA SIMPLIFICADO DO PRINCÍPIO DE OPERAÇÃO DO AFM. A VARREDURA É FEITA NO PLANO xy E A PONTA OSCILA NA DIREÇÃO z 43
- FIGURA 23.** ESQUEMA DO EFEITO FOTOELÉTRICO EM TERMOS DE NÍVEIS DE ENERGIA. UM FOTOELÉTRON É EJETADO DO ÁTOMO DEVIDO À ENERGIA ABSORVIDA DO FÓTON INCIDENTE ($h\nu$)..... 46
- FIGURA 24.** MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE..... 47
- FIGURA 25.** ESQUEMA INTERNO DE UM MAGNETÔMETRO SQUID 48
- FIGURA 26.** (A) PADRÕES DE DRX DE NPs DE SnO_2 COMO PREPARADA E TRATADAS EM VÁRIAS TEMPERATURAS ATÉ 900 °C POR 2 h. (*) REPRESENTA OS PICOS EXTRAS OBSERVADOS NA AMOSTRA TRATADA A 900 °C. (B) DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NPs DE SnO_2 COMO PREPARADA REFINADO VIA O MÉTODO DE RIETVELD. OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS, A LINHA VERMELHA O AJUSTE E A LINHA VERDE, A DIFERENÇA. (C) TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO, A LINHA FOI DESENHADA PARA GUIAR OS OLHOS. 51
- FIGURA 27.** AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS POR DRX USANDO O MODELO TEÓRICO DE APROXIMAÇÃO PARA $n=2$ (LINHA CONTÍNUA VERMELHA). 55
- FIGURA 28.** IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS COM DIFERENTES TAMANHOS MÉDIOS: (A) SnO_2 COMO PREPARADA E (B) SnO_2 TRATADA A 900 °C. 56
- FIGURA 29.** HISTOGRAMAS E SEUS RESPECTIVOS AJUSTES USANDO A FUNÇÃO LOG-NORMAL DAS AMOSTRAS DE SnO_2 COMO PREPARADA (LADO ESQUERDO) E TRATADA A 900 °C (LADO DIREITO). MOSTRA-SE UM DESLOCAMENTO DO DIÂMETRO MÉDIO DAS AMOSTRAS. 57
- FIGURA 30.** MICROGRAFIAS MET DE ALTA RESOLUÇÃO DAS NPs DE SnO_2 COMO PREPARADA (A) E TRATADAS A 900 °C (B). 58
- FIGURA 31.** (A) ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS DE SnO_2 COMO PREPARADA E TRATADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS. (B) AJUSTE DO ESPECTRO RAMAN DA AMOSTRA DE SnO_2 SEM TRATAR. (C) EVOLUÇÃO DA RAZÃO ENTRE SOMA DAS INTENSIDADES INTEGRADAS IS_1 E IS_2 COM RELAÇÃO À INTENSIDADE INTEGRADA DO MODO A_{1g} VERSUS O TAMANHO MÉDIO OBTIDO POR DRX. A LINHA CONTINUA REPRESENTA O AJUSTE REALIZADO. 59
- FIGURA 32.** ESPECTRO MÖSSBAUER DA FOLHA DE $\beta -Sn$ UTILIZADA PARA A CALIBRAÇÃO DA VELOCIDADE. Γ REPRESENTA A LARGURA DE LINHA E O DESVIO ISOMÉRICO (IS). 62
- FIGURA 33.** ESPECTROS MÖSSBAUER OBTIDOS À TEMPERATURA AMBIENTE PARA AMOSTRA DE SnO_2 COMO PREPARADA E TRATADAS A 900 °C (AR E VÁCUO). OS PONTOS ESCUROS SÃO OS DADOS EXPERIMENTAIS E A LINHA SÓLIDA (VERMELHA) REPRESENTA O AJUSTE COM DISTRIBUIÇÃO DE IS. AS DISTRIBUIÇÕES IS SÃO MOSTRADO NO LADO DIREITO DOS ESPECTROS. 63

- FIGURA 34.** CURVA DE MAGNETIZAÇÃO (M) EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO (H) OBTIDAS A 300 K PARA AS NPs DE SnO_2 COMO PREPARADA (A) E TRATADAS TERMICAMENTE 900 °C (B). NA INSERÇÃO DA FIGURA MOSTRA A AMPLIAÇÃO NA REGIÃO EM BAIXO CAMPO. NO LADO DIREITO ILUSTRA-SE AS DIFERENÇAS ENTRE CAROÇO-CASCA PARA OS DOIS TAMANHOS MÉDIOS DAS NPs. 65
- FIGURA 35.** (A) CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO OBTIDAS A 300 K PARA AS NPs DE SnO_2 COMO PREPARADAS E TRATADAS TERMICAMENTE A DIFERENTES TEMPERATURAS. NA FIGURA INSERIDA SUPERIOR MOSTRA-SE A AMPLIAÇÃO DA REGIÃO CENTRAL DE CAMPOS. (B) CURVA DE M vs. H OBTIDO A 300 K DAS NPs DE SnO_2 APÓS DA SUBTRAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DIAMAGNÉTICA DETERMINADA DA AMOSTRA TRATADA A 900 °C. NA PARTE INFERIOR DIREITA MOSTRA-SE A AMPLIAÇÃO NA REGIÃO DE BAIXO CAMPO..... 66
- FIGURA 36.** RAZÃO DO NÚMERO DE CÉLULAS UNITÁRIAS E NÚMERO DE VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO NA REGIÃO DA CASCA EM FUNÇÃO DA ESPESSURA DA CASCA NAS PARTÍCULAS. 68
- FIGURA 37.** (A) DIFRACTOGRAMAS DE RAIOS-X PARA AS DE NPs DE $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0,00 \leq x \leq 0,10$). NA INSERÇÃO SUPERIOR MOSTRA A EVOLUÇÃO DA LARGURA DE LINHA DO PLANO (110). (B) REFINAMENTO DE RIETVELD PARA A AMOSTRA DE $\text{Sn}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O}_2$, ONDE PODE-SE OBSERVAR OS DADOS EXPERIMENTAIS (PONTOS), LINHA VERMELHA CONTINUA (CURVA CALCULADA) E A DIFERENÇA ENTRE OS DOIS (LINHA INFERIOR CONTINUA). (C) TAMANHO MÉDIO DAS PARTÍCULAS $\langle D \rangle$ E ESTRESSE RESIDUAL EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE Co 70
- FIGURA 38.** GRÁFICOS DE WILLIAMSOM-HALL PARA A CONTRIBUIÇÃO LORENTZIANA (A) E GAUSSIANA (B). 71
- FIGURA 39.** (A) MICROGRAFIA DAS NPs DE $\text{Sn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_2$. (B) HISTOGRAMA DOS TAMANHOS DAS PARTÍCULAS. A LINHA SÓLIDA (VERMELHA) REPRESENTA O AJUSTE USANDO A FUNÇÃO LOG-NORMAL..... 73
- FIGURA 40.** (A) ESPECTRO DE EDS PARA AS NPs DE $\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$. (B) E (C) IMAGENS MET DE ALTA RESOLUÇÃO DAS NPs DE $\text{Sn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$. (D) PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA (SAED) DAS NPs DE $\text{Sn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ 74
- FIGURA 41.** (A) ESPECTROS FTIR OBTIDOS À TEMPERATURA AMBIENTE. O ESPECTRO DE KBr (PUREZA DE 99,999%) USADO NA PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS TAMBÉM É INCLUÍDO. (B) DESCONVOLUÇÃO DOS ESPECTROS FTIR DAS AMOSTRAS DE $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0,00 \leq x \leq 0,10$) NA REGIÃO DE 400 A 900 cm^{-1} . OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS E A LINHA VERMELHA REPRESENTA O AJUSTE COM FUNÇÕES LORENTZIANAS. 75
- FIGURA 42.** (A) ESPECTRO RAMAN OBTIDOS À TEMPERATURA AMBIENTE PARA AS NPs DE $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0,00 \leq x \leq 0,10$). (B) POSIÇÃO DO PICO A_{1g} E (C) SUA LARGURA À MEIA ALTURA (FWHM) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Co 78

- FIGURA 43.** (A) A RAZÃO DAS ÁREAS ESPECTRAIS DOS MODOS ($S_1 + S_2$) DIVIDIDA PELA ÁREA DO MODO A_{1G} EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Co . A LINHA TRACEJADA REPRESENTA O AJUSTE COM A EQ.(43). (B) ESPESSURA DA CASCA DE UMA PARTÍCULA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Co 80
- FIGURA 44.** DEPENDÊNCIA DA ÁREA ESPECTRAL DO MODO LOCAL M_{Co} EM RELAÇÃO À ÁREA DO MODO CANÔNICO A_{1G} EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Co 82
- FIGURA 45.** ESPECTROS UV-VIS (ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA ENERGIA) DAS AMOSTRAS DE $Sn_{1-x}Co_xO_2$ 84
- FIGURA 46.** (A) GRÁFICO DE $(\alpha\nu h)^2$ EM FUNÇÃO DA ENERGIA DOS FÓTONS PARA AS NPs DE SnO_2 DOPADAS COM Co EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES. NA FIGURA INSERIDA MOSTRAM-SE AS ANÁLISES USANDO O MÉTODO DE TAUC. (B) E_G^{OPT} EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Co PARA TODA SERIE. 85
- FIGURA 47.** (A) ESPECTRO MÖSSBAUER DE $Sn_{1-x}Co_xO_2$ ($0,00 \leq x \leq 0,10$) NPs MEDIDAS À TEMPERATURA AMBIENTE. OS SÍMBOLOS ESCUROS SÃO OS DADOS EXPERIMENTAIS E A LINHA CONTÍNUA REPRESENTA OS AJUSTES. (B) ESPECTROS MÖSSBAUER DE SnO_2 NÃO DOPADO E DOPADO COM $x=0,10$ NO SISTEMA NANOPARTICULADO. 86
- FIGURA 48.** DEPENDÊNCIA DO DESLOCAMENTO ISOMÉRICO (IS) NA QUANTIDADE DE Co 87
- FIGURA 49.** ESPECTROS XPS DAS NPs DE $Sn_{1-x}Co_xO_2$ ($x=0,00; 0,05$ E $0,10$) QUE MOSTRAM PICOS RELACIONADOS AO Sn , Co , O E C 88
- FIGURA 50.** (A) ESPECTROS DE XPS NA REGIÃO DE $Sn3d$ PARA AS AMOSTRAS DE $Sn_{1-x}Co_xO_2$ ($x = 0,00; 0,05$ E $0,10$) A TEMPERATURA AMBIENTE. (B) DECONVOLUÇÃO DOS ESPECTROS XPS NA REGIÃO DE $Co(2p)$ PARA AMOSTRAS DE $Sn_{1-x}Co_xO_2$ ($x = 0,05$ E $0,10$). O PICO SATÉLITE É DENOTADO COMO “S” 89
- FIGURA 51.** ESBOÇO PARA UMA MELHOR VISUALIZAÇÃO DAS POSIÇÕES DA VARIAÇÃO DOS PICOS $Co 2P_{3/2}$ XPS REPORTADAS NA TABELA 15. 91
- FIGURA 52.** ESPECTROS XPS DE $O(1s)$ DA NPs DE $Sn_{1-x}Co_xO_2$ ($x= 0,00; 0,05$ E $0,10$). O QUADRO MOSTRA A EVOLUÇÃO EXPERIMENTAL DO PICO COM O CONTEÚDO DE Co 93
- FIGURA 53.** SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA COM CAMPO MAGNÉTICO APLICADO DE 1 KOE PARA AS AMOSTRAS DE $Sn_{1-x}Co_xO_2$ ($0,01 \leq x \leq 0,10$). NA INSERÇÃO APRESENTA-SE AS CURVAS $(\chi - \chi_0)^{-1}$ vs T. 95
- FIGURA 54.** CURVAS DE M vs. H PARA SÉRIE $Sn_{1-x}Co_xO_2$ OBTIDAS A 300 K. NA FIGURA INSERIDA MOSTRA-SE UMA AMPLIFICAÇÃO DA REGIÃO DE BAIXOS CAMPOS. 96
- FIGURA 55.** CURVAS DE M vs. H A 5 K DAS AMOSTRAS DE SnO_2 DOPADAS COM Co . A FIGURA INSERIDA MOSTRA A MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Co 97

- FIGURA 56.** M vs. $1/H$ PARA OS EXTREMOS DA HISTERESE PARA A AMOSTRA DE $Sn_{0,97}Co_{0,03}O_2$ 98
- FIGURA 57.** AJUSTES COM DUAS FUNÇÕES DE BRILLOUIN DA CURVA M vs. H A 5 K PARA O SISTEMA DE $Sn_{1-x}Co_xO_2$ 100
- FIGURA 58.** DIAGRAMA DE FASES MAGNÉTICAS PARA A SÉRIE $Sn_{1-x}Co_xO_2$ 101
- FIGURA 59.** PADRÕES DE DRX DE NPs DE $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ COM CONTEÚDO DE x VARIANDO DE 0,00 A 0,20. 103
- FIGURA 60.** (A) REFINAMENTO RIETVELD DAS NPs DE $Sn_{1-x}CrO_2$ NÃO DOPADAS ($x = 0,00$) E DOPADAS ($0,01 < x < 0,20$). (B) VOLUME DA CÉLULA UNITÁRIA VERSUS O CONTEÚDO DE Cr . (C) TAMANHO MÉDIO DO CRISTALINO VERSUS CONTEÚDO DE Cr . (D) ESTRESSE RESIDUAL VERSUS O CONTEÚDO DE Cr . AS LINHAS PONTILHADAS FORAM INSERIDAS APENAS COMO UMA GUIA PARA OS OLHOS. 104
- FIGURA 61.** (A) IMAGEM MET DAS NPs $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ DOPADAS COM $x = 0,10$. (B) HISTOGRAMA MONTADO PARA DETERMINAR O TAMANHO MÉDIO. A LINHA VERMELHA SÓLIDA REPRESENTA O AJUSTE COM A FUNÇÃO LOG-NORMAL. 106
- FIGURA 62.** (A) MICROGRAFIAS MET DE ALTA RESOLUÇÃO DAS NPs DE $Sn_{0,97}Cr_{0,03}O_2$. (B) O PADRÃO DA ÁREA SELECIONADA DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS (SAED) DE $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ NPs DOPADAS COM $x = 0,05$ DE Cr 107
- FIGURA 63.** ESPECTROS XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DO NÍVEL DE NÚCLEO $Sn(3d)$ PARA NPs DE $Sn_{1-x}Cr_xO_2$. OS SÍMBOLOS PRETOS SÃO OS DADOS EXPERIMENTAIS ENQUANTO AS LINHAS SÓLIDAS VERMELHAS SÃO AS MELHORES AJUSTE CONSIDERANDO QUATRO COMPONENTES. 108
- FIGURA 64.** ESPECTROS XPS CENTRADOS EM $Cr(2p)$ PARA NPs DE $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ COM (A) $x = 0,03$, (B) $x = 0,07$ E (C) $x = 0,07$ APÓS ATAQUE SPUTTERING COM FLUXO DE ARGÔNIO. OS PONTOS REPRESENTARAM OS DADOS EXPERIMENTAIS E A LINHA VERMELHA SÓLIDA O AJUSTE USANDO QUATRO PICOS. 109
- FIGURA 65.** ESPECTROS XPS DE ($1s$) XPS DAS NPs DE $Sn_{1-x}Cr_xO_2$. OS SÍMBOLOS PRETOS SÃO OS DADOS EXPERIMENTAIS ENQUANTO AS LINHAS SÓLIDAS VERMELHAS SÃO AS MELHORES AJUSTE CONSIDERANDO TRÊS COMPONENTES. 111
- FIGURA 66.** CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO OBTIDAS A $T = 300$ K PARA TODAS AS NPs DE $Sn_{1-x}Cr_xO_2$. A INSERÇÃO MOSTRA A REGIÃO DE CAMPOS BAIXOS DAS CURVAS M vs H 112
- FIGURA 67.** CURVA DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA (χ) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (T) PARA TODAS AS NPs DE $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ NUM CAMPO APLICADO 5kOe. NO GRÁFICO INSERIDO APRESENTAM-SE AS CURVAS DE $1/\chi$ vs. T MOSTRANDO O AJUSTE À LEI CURIE-WEISS (LINHA CONTINUA). 113

- FIGURA 68.** NORMALIZADO Cr^{3+} CONTENDO $(x(Cr^{3+})/x)$ VS. CONTEÚDO TOTAL DE Cr (x). O CONTEÚDO DE ÍONS FOI CALCULADO BASEADO EM $x = x(Cr^{4+}) + x(Cr^{3+})$. OS SÍMBOLOS DAS ESTRELAS SÃO VALORES DETERMINADOS A PARTIR DOS DADOS XPS. A LINHA PONTILHADA É APENAS UM GUIA PARA OS OLHOS. A INSERÇÃO MOSTRA OS VALORES EXPERIMENTAIS DA TEMPERATURA DE CURIE-WEISS. A LINHA VERMELHA SÓLIDA FOI O AJUSTE USANDO A LEI CURIE-WEISS COMO EXPLICADO NO TEXTO..... 115
- FIGURA 69.** (A) VALORES DA MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO A 300 K DA CONTRIBUIÇÃO DO FM EM RELAÇÃO AO CONTEÚDO DE Cr . NO GRÁFICO INSERIDO MOSTRA-SE A CURVA DE MAGNETIZAÇÃO PARA ALTAS TEMPERATURAS PARA A AMOSTRA COM $x = 0,03$. (B) VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Cr^{3+} EM FUNÇÃO DO x 117
- FIGURA 70.** TRAÇOS DE MAGNETIZAÇÃO OBTIDOS EM $T = 1,7$ K PARA TODAS AS NPs $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ DOPADAS COM Cr . ESFERAS REPRESENTARAM OS DADOS EXPERIMENTAIS ENQUANTO LINHAS SÓLIDAS FORAM OS AJUSTES DOS DADOS $M-H$ USANDO A FUNÇÃO BRILLOUIN MODIFICADA. 118
- FIGURA 71.** (A) DIFRACTOGRAMAS DE RAIOS-X DAS NPs DE $Sn_{1-x}Dy_xO_2$ (ONDE $0,00 \leq x \leq 0,10$). (B) COMPORTAMENTO DA LARGURA DE LINHA DO PICO PERTENCENTE AO PLANO (110) AO VARIAR A CONCENTRAÇÃO DE Dy . (C) REFINAMENTO DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA $Sn_{0,99}Dy_{0,01}O_2$, AS BOLINHAS DE COR VERDE REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS, A LINHA DE COR VERMELHA O AJUSTE E A LINHA DE AZUL A DIFERENÇA ENTRE OS DOIS. 121
- FIGURA 72.** (A) TAMANHO MÉDIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DOPANTE NA SERIE DE $Sn_{1-x}Dy_xO_2$. (B) DEPENDÊNCIA DO VOLUME DA CÉLULA UNITÁRIA SOBRE A CONCENTRAÇÃO DE Dy . NA FIGURA INSERIDA SE MOSTRA A VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE REDE EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE Dy 122
- FIGURA 73.** DEPENDÊNCIA DO PARÂMETRO DE REDE a NA CONCENTRAÇÃO DE Dy . OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS OBTIDOS DOS REFINAMENTOS E A LINHA CONTÍNUA O AJUSTE USANDO A EQ.(D.14). 124
- FIGURA 74.** (A) IMAGEM DE MET DAS NPs $Sn_{0,99}Dy_{0,01}O_2$. (B) MOSTRA-SE SUA DISTRIBUIÇÃO HISTOGRÁFICA DE TAMANHO DA PARTÍCULA AJUSTADO COM A FUNÇÃO LOG-NORMAL (LINHA SOLIDA VERMELHA)..... 125
- FIGURA 75.** (A),(B) MICROGRAFIAS DE *HRTEM* EM DIFERENTES REGIÕES PARA AS NPs DE $Sn_{0,95}Dy_{0,05}O_2$. (C) PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA (*SAED*) DAS NPs DE $Sn_{0,95}Dy_{0,05}O_2$ 126
- FIGURA 76.** (A) IMAGEM MET DAS NPs DE $Sn_{0,95}Dy_{0,05}O_2$, NA QUAL SE MOSTRA A REGIÃO DA AMOSTRA NA QUAL SE REALIZOU AS MEDIDAS DE *EDS*. (B) ESPECTRO DE *EDS* DAS NPs DE $Sn_{0,95}Dy_{0,05}O_2$. NA FIGURA INSERIDA MOSTRA O RESULTADO DE *EDS* DE TODA A SERIE $Sn_{1-x}Dy_xO_2$ ($0,01 \leq x \leq 0,10$) DESCREVENDO OS VALORES NOMINAIS EM COMPARAÇÃO COM OS VALORES OBTIDOS POR *EDS* APRESENTANDO UMA TENDÊNCIA LINEAR (A LINHA TRACEJADA FOI DESENHADA PARA GUIAR OS OLHOS). 127

- FIGURA 77.** (A) ESPECTROS RAMAN OBTIDOS COM USO DE LINHA 532 nm COM POTÊNCIA 20 mW. NA FIGURA INSERIDA SUPERIOR MOSTRA-SE O ESPECTRO RAMAN DE Dy₂O₃. (B) EVOLUÇÃO DA POSIÇÃO E A LARGURA DE MEIA ALTURA (Γ) EM FUNÇÃO DO TAMANHO DAS NPs. (C) DEPENDÊNCIA DA SOMA DAS ÁREAS ESPECTRAIS (S_1+S_2) COM RELAÇÃO À ÁREA DO MODO A_{1G} EM FUNÇÃO DE X DAS NPs Sn_{1-x}Dy_xO₂. 128
- FIGURA 78.** ESPECTRO UV-VIS DE ABSORBÂNCIA vs. ENERGIA DO FÓTON PARA A MOSTRA DE Sn_{1-x}Dy_xO₂ EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES. NA FIGURA INSERIDA MOSTRAM BANDAS A BAIXAS ENERGIAS DOS FÓTONS..... 132
- FIGURA 79.** (A) GRÁFICO DE $(\alpha v h)^2$ vs. ENERGIA DO FÓTONS PARA AS NPs DE Sn_{1-x}Dy_xO₂ EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES. NA FIGURA INSERIDA MOSTRA A EXTRAPOLAÇÃO DE TAUC PARA A AMOSTRA Sn_{0,95}Dy_{0,05}O₂. (B) E_G^{OPT} EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DY NAS AMOSTRAS DO SISTEMA Sn_{1-x}Dy_xO₂. 133
- FIGURA 80.** ESPECTROS XPS DAS NPs DE Sn_{1-x}Dy_xO₂ (COM X= 0,05; 0,07 E 0,10) MOSTRANDO OS PICOS RELACIONADOS AO Sn, Dy, O E C. 134
- FIGURA 81.** ESPECTROS XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DO NÍVEL DE NÚCLEO Sn(3d) PARA NPs DE Sn_{1-x}Dy_xO₂. OS SÍMBOLOS PRETOS SÃO OS DADOS EXPERIMENTAIS ENQUANTO AS LINHAS SÓLIDAS VERMELHAS SÃO AS MELHORES AJUSTE CONSIDERANDO QUATRO COMPONENTES..... 135
- FIGURA 82.** ESPECTROS XPS DE Dy(4d) DAS NPs DE Sn_{1-x}Dy_xO₂ (COM X= 0,05; 0,07 E 0,10). OS SÍMBOLOS PRETOS SÃO DADOS EXPERIMENTAIS, ENQUANTO A LINHA SÓLIDA DE COR VERMELHA É O MELHOR AJUSTE. 136
- FIGURA 83.** ESPECTROS XPS DE O(1s) PARA AS NPs DE Sn_{1-x}Dy_xO₂ (COM X= 0,05; 0,07 E 0,10). OS SÍMBOLOS PRETOS SÃO DADOS EXPERIMENTAIS, ENQUANTO A LINHA SOLIDA DE COR VERMELHA É O MELHOR AJUSTE. 139
- FIGURA 84.** SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA COM CAMPO MAGNÉTICO APLICADO DE 5 KOE PARA AS AMOSTRAS DE Sn_{1-x}Dy_xO₂ (0,01 ≤ X ≤ 0,10). NA INSERÇÃO APRESENTA-SE AS FUNÇÕES LINEARES DE (X-X₀)⁻¹ vs. T. 141
- FIGURA 85.** MAGNETIZAÇÃO (M) vs. CAMPO MAGNÉTICO (H) APLICADO NUMA TEMPERATURA DE 300 K PARA AMOSTRA Sn_{1-x}Dy_xO₂. 143
- FIGURA 86.** CURVAS DE M vs. H PARA AMOSTRA DE Sn_{1-x}Dy_xO₂ EM (A) X=0,01 E (B) X=0,02. AS LINHAS PONTEADAS DE COR VERMELHA SERVEM COMO GUIA PARA NOSSOS OLHOS, PARA DEMONSTRAR A COEXISTÊNCIA DE FASES PM E FM..... 144
- FIGURA 87.** MAGNETIZAÇÃO (M) vs. CAMPO MAGNÉTICO (H) APLICADO NUMA TEMPERATURA DE 5 K PARA AS AMOSTRAS DE Sn_{1-x}Dy_xO₂ (0,01 ≤ X ≤ 0,10). NA FIGURA INSERIDA MOSTRA UM COMPORTAMENTO LINEAR A MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO (M_S) EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE Dy. 145

LISTA DE TABELAS

- TABELA 1.** ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS USADOS COMO BIO-SENSORES DE GASES. 3
- TABELA 2.** FREQUÊNCIAS DOS DIFERENTES MODOS ÓPTICOS DO SnO_2 . FORAM CONSIDERADAS TRÊS REFERÊNCIAS PARA IDENTIFICAR TODOS OS MODOS VIBRACIONAIS (TO É TRANSVERSAL ÓPTICO E LO É LONGITUDINAL ÓPTICO). UM SOBRESCRITO (*) INDICA QUE O VALOR FOI CALCULADO 16
- TABELA 3.** COMPILAÇÃO DE REPORTES CIENTÍFICOS NO PERÍODO DE 2001 A 2015 RELACIONADOS COM OS PICOS ADICIONAIS, CHAMADOS COMO MODOS LOCAIS VIBRACIONAIS (*LOCAL VIBRATIONAL MODES (LVM)*) E MODOS ATIVADOS PELA PRESENÇA DE IMPUREZAS (*DISORDER-ACTIVATED RAMAN SCATTERING DARS*). 18
- TABELA 4.** REAGENTES UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS. 33
- TABELA 5.** LISTA DOS PARÂMETROS OBTIDOS DOS REFINAMENTOS ESTRUTURAIIS (TAMANHO MEIO CRISTALINO $\langle D \rangle_{\text{DRX}}$, PARÂMETROS DE REDE a E c , PARÂMETRO INTERNO u , VOLUME E ESTRESSE RESIDUAL ε) OBTIDO VIA REFINAMENTO DOS DIFRACTOGRAMAS DE RAIO-X USANDO O MÉTODO DE RIETVELD. A QUALIDADE DOS REFINAMENTOS É REPRESENTADA POR $S=RWP/R$ 52
- TABELA 6.** DADOS DAS ANÁLISES DE MET DA AMOSTRA DE SnO_2 COMO PREPARADA E TRATADA TERMICAMENTE. DIÂMETRO MEDIANO, DIÂMETRO MÉDIO, POLIDISPERSÃO (σ) E PLANOS CRISTALINOS. 58
- TABELA 7.** LISTA DAS POSIÇÕES E LARGURAS (Γ) DOS PICOS DE SnO_2 OBTIDOS DOS AJUSTES DOS ESPECTROS RAMAN. 60
- TABELA 8.** LISTA DE PARÂMETROS ESTRUTURAIIS: TAMANHO MÉDIO CRISTALINO ($\langle D \rangle_{\text{DRX}}$), ESTRESSE RESIDUAL ($\langle \varepsilon \rangle$), PARÂMETROS DE REDE a , c , PARÂMETRO INTERNO u E VOLUME, V OBTIDOS DOS REFINAMENTOS DOS DIFRATOGRAMAS USANDO O MÉTODO DE RIETVELD. $S=RWP/R$ REPRESENTA A QUALIDADE DO REFINAMENTO. A CONCENTRAÇÃO DE Co DETERMINADA POR EDS TAMBÉM ESTA LISTADA. 72
- TABELA 9.** BANDAS IDENTIFICADAS NOS ESPECTROS FTIR NA REGIÃO ENTRE 450 E 3500 cm^{-1} 76
- TABELA 10.** LISTA DAS POSIÇÕES DOS MODOS INFRAVERMELHOS ATIVOS OBTIDOS DOS AJUSTES DOS ESPECTROS NA REGIÃO DE 450 A 750 cm^{-1} E OBTIDOS À TEMPERATURA AMBIENTE. 77
- TABELA 11.** POSIÇÕES, LARGURAS (Γ) E ÁREAS ESPECTRAIS RELATIVAS (ÁREA) DOS PICOS OBTIDAS DOS AJUSTES DOS ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 79

TABELA 12. RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE XPS DE $Sn_{1-x}Co_xO_2$ À TEMPERATURA AMBIENTE.....	92
TABELA 13. SÃO LISTADOS OS PICOS DOS COMPOSTOS DE COBALTO QUE SÃO RELATADOS NA LITERATURA.	92
TABELA 14. RELAÇÃO DETERMINADA PARA O SnO_2 E $Sn_{1-x}Co_xO_2$ NPS A PARTIR DAS MEDIDAS XPS.....	92
TABELA 15. PARÂMETROS OBTIDOS DOS AJUSTES DAS CURVAS χ VS T USANDO A LEI DE CURIE-WEISS PARA SÉRIE DE $Sn_{1-x}Co_xO_2$ ($0,01 \leq x \leq 0,10$).....	96
TABELA 16. RESULTADOS DOS AJUSTES COM AS DUAS FUNÇÕES DE BRILLOUIN COM DESTAQUE PARA: NÚMERO DE PÓLARONS POR MOL (N_{pol}) E A CONCENTRAÇÃO DE ELÉTRONS DOADORES (δ) PARA AS AMOSTRAS DE $Sn_{1-x}Co_xO_2$ ($0,01 \leq x \leq 0,10$).....	100
TABELA 17. LISTA DE PARÂMETROS ESTRUTURAIS DO SISTEMA $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ DAS NPS. x É O CONTEÚDO NOMINAL. O $x(EDS)$ É O CONTEÚDO OBTIDO POR ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS). $\langle D \rangle_{DRX}$ É O TAMANHO MÉDIO DAS PARTÍCULAS. a , c SÃO OS PARÂMETROS DE REDES E $\langle \varepsilon \rangle$ É O ESTRESSE RESIDUAL. ESTES PARÂMETROS FORAM DETERMINADOS A PARTIR DO REFINAMENTO DE RIETVELD DOS PADRÕES DE DRX. S REPRESENTA A QUALIDADE DO REFINAMENTO.	105
TABELA 18. RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE XPS DE $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ À TEMPERATURA AMBIENTE.....	110
TABELA 19. LISTAGEM DOS PICOS DOS COMPOSTOS DE CROMO QUE SÃO RELATADOS NA LITERATURA.	110
TABELA 20. RESULTADOS OBTIDOS PARA O NÍVEL $O(1s)$ PARA O $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ NPS.....	110
TABELA 21. VALORES OBTIDOS DO AJUSTE COM A LEI DE CURIE-WEISS PARA A SÉRIE $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ NPS. OS VALORES ENCONTRAM-SE COM OS ERROS. M_S É O VALOR DA MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO FERROMAGNÉTICA À TEMPERATURA AMBIENTE.	114
TABELA 22. RESULTADOS DOS AJUSTES COM AS DUAS FUNÇÕES DE BRILLOUIN COM DESTAQUE PARA: NÚMERO DE PÓLARONS POR MOL (N_{POL}) E A CONCENTRAÇÃO DE ELÉTRONS DOADORES (δ) PARA AS AMOSTRAS DE $Sn_{1-x}Cr_xO_2$	119
TABELA 23. PARÂMETROS OBTIDOS DOS REFINAMENTOS RIETVELD. TAMBÉM SÃO MOSTRADOS OS VALORES DE $S=RWP/R$ QUE REPRESENTAM A QUALIDADE DOS REFINAMENTOS. ..	123
TABELA 24. POSIÇÕES, LARGURA DE MEIA ALTURA (Γ) E ÁREA INTEGRADA DOS PICOS OBTIDOS DOS AJUSTES NAS AMOSTRAS DE $Sn_{1-x}Dy_xO_2$ OBTIDOS À TEMPERATURA AMBIENTE COM UMA LINHA DE 532 nm.....	131

TABELA 25. RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE XPS DE $Sn_{1-x}Dy_xO_2$ À TEMPERATURA AMBIENTE.....	138
TABELA 26. POSIÇÃO E RELAÇÃO DE ÁREAS TOTAIS DETERMINADA PARA $Sn_{1-x}Dy_xO_2$ NPS A PARTIR DAS MEDIDAS XPS.	138
TABELA 27. RESULTADOS DE μ_{eff} E Θ_{CW} PARA AS AMOSTRAS DE $Sn_{1-x}Dy_xO_2$, OBTIDOS A PARTIR DOS AJUSTES NAS CURVAS DE χ vs. T NUM CAMPO MAGNÉTICO DE 5 kOe....	142
TABELA 28. RESULTADOS DOS AJUSTES COM AS DUAS FUNÇÕES DE BRILLOUIN DESCRITA NA SEÇÃO 2.4.4, ONDE NÚMERO DE PÓLARONS POR MOL (N_{POL}) E A CONCENTRAÇÃO DE ELÉTRONS DOADORES (δ) PARA AS AMOSTRAS DE $Sn_{1-x}Dy_xO_2$	145

LISTA DE ABREVIATURAS

- AFM – Microscopia de força atômica;
- BMPs – Modelo de pólarons magnéticos ligados;
- BC – Banda de condução;
- BV – Banda de valência;
- DARS – Espalhamento Raman ativado por impurezas;
- DMS – Semicondutor magnético diluído;
- DRX – Difração de raios-X;
- EDS – Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia;
- GSAS – General Structure Analysis System
- LVM – Modos locais vibracionais;
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura;
- Ms – Magnetização de saturação;
- Ms(FM) – Magnetização de saturação da contribuição ferromagnética;
- NPs – Nanopartículas;
- Ea - Energia de ativação;
- PCM – Modelo de confinamento de fônons;
- PM – Paramagnético;
- FM – Ferromagnetismo;
- RTFM – Ferromagnetismo à temperatura ambiente;
- MPP – Método de precursores poliméricos;
- MT – Metal de transição;
- TT – Tratadas Termicamente;
- VSM – Magnetômetro de amostra vibrante;
- IS – Isomer Shift;
- QS – Quadrupolar Shift;
- XPS – X-Ray Photoelectron Spectrometry;
- FTIR – Fourier Transformer Infrared;
- HRTEM – High Resolution Transmission Electron Microscopy;
- SAED – Padrão da Área Seleccionada de Difração de Elétrons.

LISTA DE SÍMBOLOS

a e c – parâmetros de rede do SnO_2 ;

u – posição do oxigênio;

A_{1g} , A_{2g} , B_{1g} , B_{2g} , E_g , A_{2u} , $2B_{1u}$, E_u (LO), E_u (TO) – modos Raman observados em SnO_2 ;

q – vetor de onda;

ω – frequência de modo Raman;

S_1 , S_2 – Modos Raman adicionais;

k – constante elástica;

V_O – vacância de oxigênio;

V_{Sn} – vacância de estanho;

J , L , S – momento angular total, orbital e de *spin*;

d , f – níveis de energia;

M^{n+} – íon dopante M com valência $n+$;

2θ – ângulo de Bragg;

$K\alpha$ – radiações em experimento de difração de raios-X;

ν – frequência;

x – conteúdo de Co, Cr e Dy em nanopartículas de SnO_2 ;

g – fator de Landé;

$M(H)$ – magnetização em função do campo magnético H ;

T_C – temperatura de Curie;

χ – susceptibilidade magnética;

μ_{eff} – momento magnético efetivo;

μ_B – magnéton de Bohr;

K_B – constante de Boltzmann;

Θ_{CW} – temperatura de Curie-Weiss;

N_A – número de Avogadro;

M_{mol} – massa molar;

H_C – campo coercivo;

- λ – comprimento de onda de raio X;
- d – distancia interplanar entre os planos (hkl);
- h, k, l – índices de Miller;
- p-V – Pseudo Voigt;
- $pV-TCH$ – Pseudo Voigt Thompson-Cox-Hastings;
- η – fração lorentziana;
- G – função Gaussiana;
- L – função Lorentziana;
- A, B, C, D – constante de normalização;
- K – constante de Scherrer;
- V – volume da célula unitária;
- r – raio de nanopartícula;
- $\langle D \rangle$ – diâmetro de nanopartícula;
- E_a – Energia de ativação;
- β – largura total à meia altura de pico de DRX;
- E_g – energia *gap* para semicondutor;
- B – campo magnético;
- q – magnitude da carga do elétron;

CAPÍTULO 1

1 Introdução

1.1 Introdução e Motivação

Os óxidos semicondutores nanoestruturados cumprem um papel importante em diversas áreas da química, biologia, física e ciência dos materiais. Neste sentido, diversos metais como (Sn, Al, Zn, In, Ce, W, Ti, Fe, Mo dentre outros) são utilizados para formação de uma ampla faixa de óxidos nanoestruturados fabricados com a intenção de explorar o seu potencial para aplicações tecnológicas^{1; 2}. Um dos materiais mais promissórios é o óxido de estanho nanoestruturado de composição natural não estequiométrica ($\text{SnO}_{2-\gamma}$), aumentando a deficiência de oxigênio à medida que o tamanho do cristal é reduzido. Por outro lado, trabalhos teóricos mostram que efeitos de tamanho podem originar um incremento significativo na sensibilidade do sensor, quando o tamanho da partícula é menor que 40 nm³, este fato pode ser explicado pelo aumento da área superficial em materiais nanoestruturados (NPs, filmes finos, fios nanotubos, etc).

Uma forma de obter a redução controlada do tamanho pode ser induzida pela dopagem^{4; 5}. Esta diminuição pôde ser explicada devido ao efeito da segregação do dopante na superfície da nanopartícula⁴. Isto pode proporcionar características de seletividade à presença de determinados tipos gases poluentes ao material⁶. Já em filmes finos, o tamanho da partícula pode ser controlada variando a espessura do filme^{7; 8}. Isto deve conduzir a melhora na eficiência do material como sensor devido ao aumento da área de superfície quimicamente ativa. A técnica da síntese de preparação física e química é muito importante.

O SnO_2 é um semicondutor promissor em escala nanométrica. Este composto apresenta uma condutividade intrínseca do tipo- n devido aos defeitos pontuais como as vacâncias do oxigênio⁹. Entre as aplicações do SnO_2 , estes óxidos nanoestruturados são usadas para a fabricação de telas de cristal líquido (LCD, *liquid crystal display*)¹⁰, células solares¹¹, dispositivos nanoeletrônicos (varistores), revestimentos para a passivação de superfícies

contra a corrosão, catálise, sensores de gases poluentes, diodos emissores de luz orgânicos¹² e na detecção de vazamento de biogás^{1;13} (ver Figura 1).

Para esta última aplicação, nos últimos anos, o SnO₂ apresenta um grande interesse como plataforma de bio-sensores. O uso destes óxidos nanoestruturados como bio-sensores, tem ganhado grande interesse, já que pode ser usado como ferramenta de diagnóstico mais rápida, não invasiva e barato. O princípio de funcionamento baseia-se na grande variedade de gases que o ser humano exala através da respiração (CO₂, H₂O (vapor), e gases inertes). Através da detecção de certos gases endógenos (marcadores) como gases inorgânicos (H₂, NO e CO) e compostos voláteis (CH₄, C₃H₆O, C₂H₅OH e C₇H₈), podendo assim correlacionar com patologias específicas. Também, estes bio-sensores podem ser utilizados na detecção de certas doenças como, carência de vitaminas, câncer de pulmão e diabetes^{2; 14}. Relatos na literatura (*Shin et al. 2013*)¹⁴ indicam que o sistema nanoparticulado de SnO₂ dopado com Pt (numa faixa de tamanhos de 10-13 nm) mostrou-se eficiente na detecção da acetona (C₃H₆O) presente no hálito do ser humano. *Lavanya et al. 2013*¹³ mostraram que SnO₂ dopado com Cr é eficiente na detecção da riboflavina, também conhecida como vitamina B2. Este composto age como um intermediador na transferência de elétrons em numerosas reações essenciais de redução/oxidação, e é encontrado em vários alimentos tais como produtos lácteos, carnes, folhas verdes, legumes, cereais e grãos. Esta vitamina é importante no metabolismo das gorduras, açúcares e proteínas, e é essencial para a saúde dos olhos, pele, boca e cabelos¹³. Além disso, também tem sido mostrado que o SnO₂ dopado com Cu pode ser utilizado na detecção de ácido fólico¹⁵. Relatos na literatura (*Choi et al. 2014*)¹⁶ mostraram que nanofios de SnO₂/óxido de grafeno podem ser usados para a detecção de sulfeto de hidrogênio no hálito de pessoas, correlacionando clinicamente às pessoas saudáveis com pessoas diabéticas¹⁶. Na Tabela 1 apresentamos a listagem de alguns trabalhos principais que reportam a utilização de SnO₂ nanoestruturados como bio-sensores.

Por outro lado, a dopagem com elementos com camadas eletrônicas *d* ou *f* incompletas introduz propriedades magnéticas às NP de SnO₂ dopadas. *Ferromagnetismo à temperatura ambiente (RTFM)* foi reportado em óxidos semicondutores não dopados e dopados com ions magnéticos, o que torna mais atraentes estes materiais devido à inserção de um novo grau de liberdade na matriz semicondutora (SnO₂)¹⁷. *Sundaresan et al. 2006*¹⁸ sugeriram que o RTFM pode ser uma característica universal dos óxidos semicondutores nanoestruturados, no qual as

vacâncias de oxigênio desempenham um papel crítico devido à verificação experimental do RTFM¹⁹.

Tabela 1. Óxidos nanoestruturados usados como bio-sensores de gases.

Sistema nanoestruturado	Matriz e dopantes	Tipo de gás	Deteção	Referência.
filmes	SnO ₂ + F	Ar-vapor de água	Deteção da concentração.	<i>Borman et al. 1989</i>
filmes	SnO ₂ +Bi	Metano (CH ₄)	Deteção da concentração.	<i>Sberveglieri et al. 1995</i>
filmes	SnO ₂ +Ti	Etanol (C ₂ H ₆ O)	Deteção da concentração.	<i>Radecka et al. 2001</i>
filmes	SnO ₂ +Cu	Sulfeto de hidrogênio (H ₂ S)	Deteção da concentração.	<i>Khanna et al. 2003</i>
filme	SnO ₂ + Pd	Metano (CH ₄)- Hidrogênio (H ₂)	Deteção da concentração.	<i>Majumder et al. 2007</i>
filme	SnO ₂ + Si	Etanol (C ₂ H ₆ O)	Deteção da concentração	<i>Tricoli et al. 2008</i>
NPs	SnO ₂ +Cr	Riboflavina (C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₆)	Deteção da concentração.	<i>Lavanya et al. 2013</i>
Nanofios	SnO ₂ , SnO ₂ +Pt	Acetona (C ₃ H ₆ O)	Deteção da diabetes.	<i>Shim et al. 2013</i>
Nanofios	SnO ₂ , SnO ₂ +Pt	Tolueno (C ₇ H ₈)	Deteção de câncer de pulmão.	<i>Shim et al. 2013</i>
NPs	SnO ₂ +Cu	Ácido fólico (C ₁₉ H ₁₉ N ₇ O ₆)	Deteção da concentração.	<i>Lavanya et al. 2014.</i>
Nanofios	SnO ₂ , In ₂ O ₃ /Au	Acetona (C ₃ H ₆ O)	Deteção da diabetes.	<i>Xing et al. 2014</i>
Nanofios	SnO ₂ + Oxido de Grafeno	Acetona (C ₃ H ₆ O)	Deteção de diabetes.	<i>Choi et al. 2014</i>
Nanofios	SnO ₂ + Oxido de Grafeno	Sulfeto de hidrogênio (H ₂ S)	Deteção de halitosis.	<i>Choi et al. 2014</i>

Após esses resultados foram reportados muitos trabalhos com matrizes semicondutoras dopadas com diversos tipos de íons magnéticos como: metais de transição, terras-raras e íons não magnéticos, com maior grau de controvérsia e baixa reprodutibilidade destes materiais²⁰. Comumente, o RTFM é reportado para baixas concentrações de dopante²¹. Entretanto, a origem desse RTFM não é clara²², ainda mais quando se trata de explicar qual o papel que a impureza magnética cumpre. Na atualidade existem controvérsias sobre a origem intrínseca ou extrínseca do RTFM para estes semicondutores^{8; 23}. No que se refere ao SnO₂, desde o trabalho reportado por *Dietl et al. 2010*²⁴, onde se mostram evidências de RTFM nestes materiais, o interesse pela pesquisa sobre o RTFM em SnO₂ dopado com material magnético

creceu enormemente. De tal forma que o número de artigos publicados anualmente aumenta, tornando-se um dos materiais mais pesquisados da atualidade².

A explicação da origem intrínseca do ordenamento magnético em dióxido de estanho dopado com íons magnéticos é controversa. Uma possível geração de agregados (*clusters*) de outras fases magnéticas pode ser o responsável pelo ordenamento magnético de longo alcance. Alguns estudos indicam a possibilidade de que os defeitos presentes na matriz semicondutora sejam os responsáveis pela origem de magnetismo intrínseco em NPs e filmes finos e não os íons magnéticos^{25; 26}. Apesar de o intenso estudo, na atualidade não existe um modelo claro para explicar a origem do RTFM.

No que se refere à síntese de nanoestruturas, dentre os métodos de síntese, o método de precursores poliméricos (*Pechini*) têm sido considerados uma alternativa promissora⁴, já que é um método simples para síntese de SnO₂ puro e dopado com íons magnéticos.

O processo implica uma reação rápida e auto-sustentável entre íons magnéticos. Este método parece ser apropriado para produção e pode ser empregado com um grande número de íons magnéticos²⁷. Como resultado, um melhoramento na sensibilidade e seletividade significativo nas propriedades e são comumente encontrados nestes matérias NPs²⁸.

Baseado no exposto, neste trabalho serão estudadas as propriedades estruturais, morfológicas, vibracionais, ópticas, hiperfinas, elétricas e magnéticas de nanoestruturas de SnO₂ e Sn_{1-x}M_xO₂ (M= Co, Cr e Dy) com o intuito de esclarecer algumas controvérsias relacionadas com a origem das propriedades magnéticas.

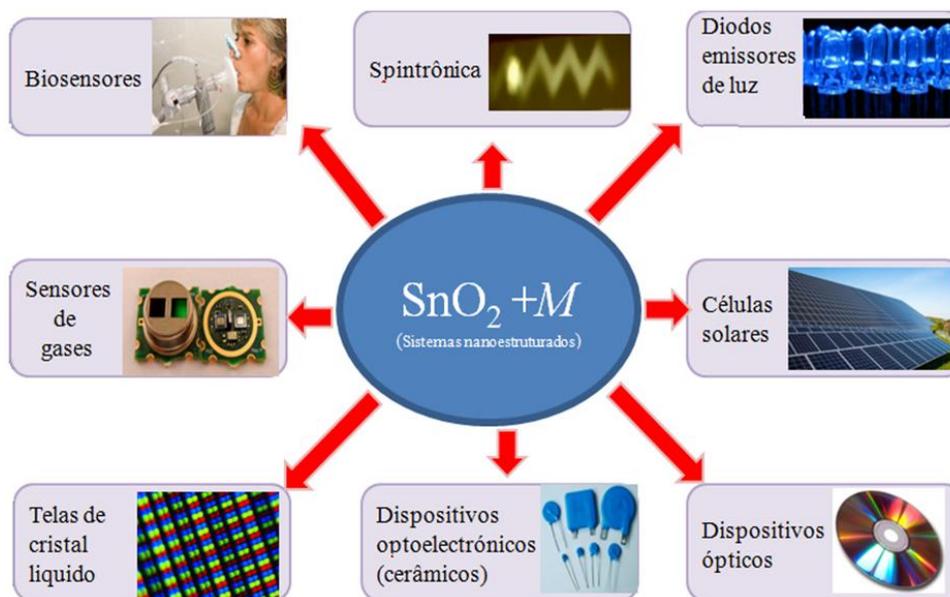


Figura 1. Aplicações mais comuns do uso das nanoestruturas semicondutoras em diferentes funcionalidades.

1.2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar nanoestruturas de SnO_2 puras e dopadas com íons magnéticos e caracterizar exaustivamente as suas propriedades estruturais, microscópicas, eletrônicas, ópticas e magnéticas visando suas aplicações tecnológicas.

1.3 Objetivos Específicos

- ✓ Crescer nanoestruturas. Sintetizar NPs de SnO_2 dopados com metais de transição como Co, Cr e terras raras como Dy via o método de precursores poliméricos;
- ✓ Quantificar as concentrações de dopante nas nanoestruturas através da *espectroscopia de energia dispersa de raios-X (EDS)*;
- ✓ Caracterizar as propriedades estruturais e vibracionais das nanoestruturas de SnO_2 e dopadas com íons magnéticos utilizando difração de raios X (*DRX*) para determinar sua fase cristalina, espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*) e espectroscopia Raman para conhecer os grupos funcionais e modos vibracionais presentes nas amostras;

- ✓ Estudar a morfologia através de microscopia eletrônica de transmissão (*MET*), e de varredura (*MEV*) para determinar o tamanho e morfologia das nanoestruturas;
- ✓ Estudar as propriedades ópticas das nanoestruturas utilizando *espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis)* para determinar o *gap* de energia do SnO₂ e as possíveis fontes de emissão relacionadas com os defeitos cristalinos e o dopante;
- ✓ Estudar as propriedades eletrônicas: Estas propriedades serão estudadas via espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (*XPS*) para verificar os estados de oxidação, a dispersão, entorno químico e a composição superficial dos íons dos compostos;
- ✓ Caracterizar as propriedades hiperfinas: serão estudadas as propriedades hiperfinas das nanoestruturas via espectroscopia Mössbauer, as quais serão correlacionadas com as propriedades estruturais e magnéticas;
- ✓ Caracterizar as propriedades magnéticas: Estas medidas serão feitas através da magnetização em função do campo magnético e da temperatura para determinar a ordem magnética nos compostos.

Esse trabalho está organizado da seguinte forma:

- Capítulo 2, refere-se aos princípios teóricos e básicos para situar ao leitor nos temas que abordados baseados na literatura de trabalhos científicos;
- Capítulo 3, apresenta-se detalhadamente o processo da síntese, em concordância com as técnicas de caracterização;
- Capítulo 4, mostra-se os resultados experimentais obtidos e sua discussão baseada em reportes científicos da literatura;
- Capítulo 5, são apresentadas as conclusões obtidas do trabalho
- Capítulo 6, apresentação dos trabalhos a futuros;
- Secção de anexos, contém informações complementares sobre resultados adicionais;

Apêndice, compõem-se as publicações dentro e fora do escopo deste trabalho.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA DO SnO₂

O SnO₂ é um semiconductor de banda proibida larga (~3,6 eV) e com energia de ligação excitônica alta (~130 meV)^{29; 30}. O SnO₂ é a fase mais estável do sistema binário (Sn, O), que cristaliza na estrutura tetragonal de tipo rutilo (cassiterita), que pertence ao grupo espacial P4₂/mmn³¹. A célula unitária tetragonal possui os parâmetros de rede, $a = 4,737 \text{ \AA}$ e $c = 3,186 \text{ \AA}$, satisfazendo a seguinte relação: $c/a = 0,673$, para tamanho *bulk*^{32; 33}. As posições dos dois átomos de Sn na célula unitária são: (0,0,0) e (1/2,1/2,1/2), os que estão rodeados por quatro átomos de oxigênio posicionados em $\pm(u,u,0)$ e $\pm(1/2+u,1/2-u,1/2)$ tendo no total quatro átomos de oxigênio por célula unitária como se pode observar na Figura 2(a).

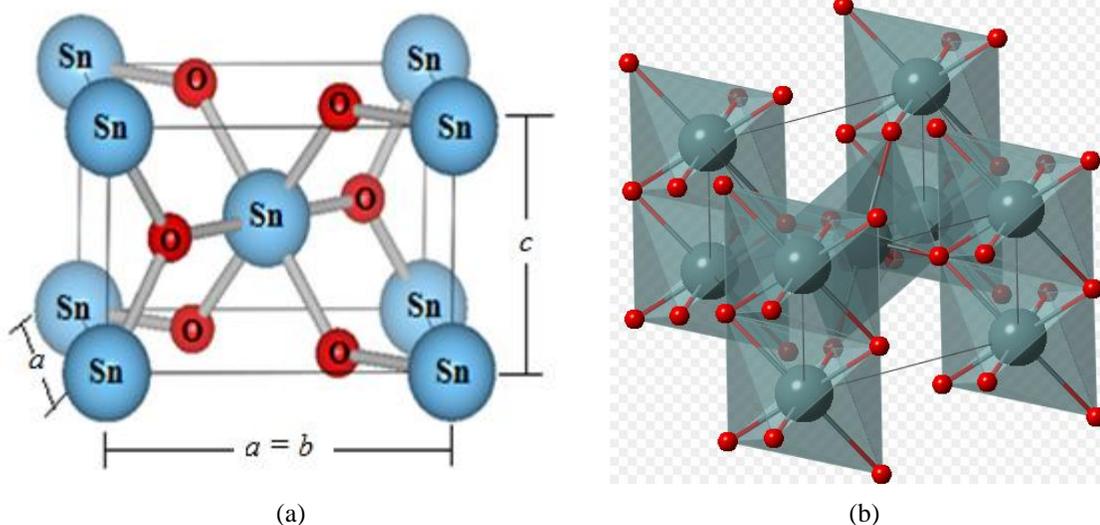


Figura 2. (a) Estrutura de SnO₂ com a descrição de seus respectivos parâmetros de rede a , b e c . (b) Perspectiva dos octaedros em torno dos átomos de Sn³⁴.

Os oxigênios formam um ambiente octaédrico distorcido (ver Figura 2(b)) e cada átomo de oxigênio tem três estanhos como vizinhos mais próximos³⁴, localizados nos vértices de um

triângulo quase equilátero. Na estrutura tipo rutilo, os átomos de estanho ocupam o sítio de simetria $2a$ e os átomos de oxigênio ocupam o sítio de simetria $4f$.

A não estequiometria deste composto (vacâncias de oxigênio, $\text{SnO}_{2-\gamma}$) faz do mesmo um semicondutor intrínseco tipo n . Esta não estequiometria pode ser altamente incrementada com a redução do tamanho dos cristalitos³⁵. Se um íon $3d$ substitui um íon de estanho, é introduzida uma distorção como consequência do raio atômico e carga diferente³⁶.

Em relação aos parâmetros de rede, para a estrutura de SnO_2 à temperatura ambiente, existem diversos valores obtidos por diferentes técnicas experimentais. Os parâmetros de rede são $a=b= 4,737 \text{ \AA}$ e $c= 3,185 \text{ \AA}$ ³⁷. O raio iônico para o O^{2-} e Sn^{4+} são $1,40 \text{ \AA}$ e $0,71 \text{ \AA}$, respectivamente. De modo geral, existem variações destes parâmetros que estão relacionadas com: i) impurezas e defeitos e ii) deformações externas (estresse)²².

2.2 DEFEITOS NA MATRIZ SnO_2

É comumente encontrado nos óxidos semicondutores (SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , entre outros) defeitos pontuais na rede cristalina, os quais individualizam as propriedades intrínsecas destes materiais. Diversos trabalhos teóricos bem como experimentais discutem estes defeitos, neste sentido, considerando a bivalência dos íons de estanho (Sn^{2+} e Sn^{4+}), e a não-estequiometria, origina a criação de defeitos na rede do cristal^{38; 39}. Os defeitos pontuais mais comuns são as vacâncias de oxigênio (V_{O}) e estanho (V_{Sn}), os íons intersticiais de estanho (Sn_i) e oxigênio (O_i), os antissítios de estanho (O_{Sn}) e de oxigênio (Sn_{O}), além de defeitos formando complexos tais como, o duplo antissítio ($\text{Sn}_{\text{O}} + \text{O}_{\text{Sn}}$) e o emparelhamento de um íon de estanho e oxigênio intersticiais ($\text{Sn}_i + \text{O}_i$). Estes defeitos alteram as propriedades ópticas, modificando as bandas de emissão, e as propriedades elétricas através da variação da condutividade, além de modificar as propriedades magnéticas, dentre outras⁴⁰.

Pode-se simular a concentração de defeitos na célula (ε) com dependência da temperatura utilizando a seguinte eq.(1)⁴⁰:

$$\varepsilon = N_{\text{sítios}} e^{(-E_f/k_B T)} \quad (1)$$

onde, E_f é a energia de formação, $N_{\text{sítios}}$ é o número de sítios na rede onde os defeitos podem ser inseridos, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura.

A energia de formação depende de vários fatores, sendo o principal é a temperatura. A energia de formação do defeito pode ser encontrada usando a seguinte eq.(2) ⁴¹

$$E_f = E_{tot}(defeito) - E_{tot}(bulk) + \mu_{átomo} + qE_F \quad (2)$$

onde:

$E_{tot}(defeito)$ → Energia total de uma supercélula que conte o defeito desejado

$E_{tot}(bulk)$ → Energia total de um cristal perfeito

$\mu_{átomo}$ → potencial químico do átomo relativo ao defeito

q → carga relativa ao defeito

E_F → nível de Fermi

O potencial químico é obtido experimentalmente, pois, é dependente do crescimento das nanoestruturas. Na Figura 3 se mostra um gráfico da simulação da energia de formação de um defeito nativo (E_f) em função do nível de Fermi (E_F) para um cristal de SnO₂ em diferentes temperaturas de síntese com alta concentração de estanho e oxigênio. A energia de Fermi varia de zero até a energia de *gap* do material (E_g) ou banda proibida $E_F = 0$ corresponde ao topo da banda de valência (BV). Segundo a eq.(1), a concentração de defeitos decai em forma exponencial com o aumento da energia de formação^{38;40}.

As transições de um defeito correspondem às energias associadas a eles mesmos. Se um defeito está localizado logo acima da banda de valência (BV) ou logo abaixo da banda de condução (BC), esse defeito pode ser ionizado à temperatura ambiente (ou temperatura de trabalho), logo essas transições estão relacionadas com *níveis rasos*. Entretanto, se os defeitos não forem ionizados por efeito da energia térmica, o defeito estará localizado na região central da banda proibida e, neste caso, as transições estão relacionadas com *níveis profundos*.

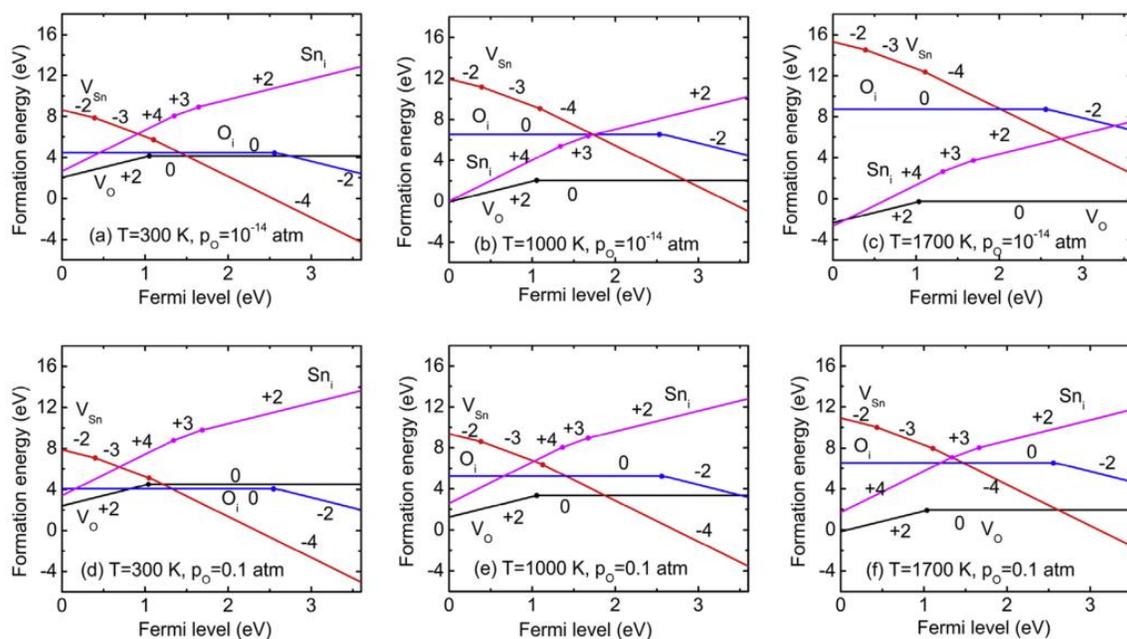


Figura 3. Cálculo da energia da formação de defeitos nativos de SnO_2 versus a energia de Fermi em condições de enriquecimento de estanho, pressão e temperatura. Mostra-se as energias de formação de defeitos em diferentes temperaturas: $T = 300$; 1000 e 1700 K⁴⁰.

Reportes na literatura (*Yu Sun et al. 2018*)⁴⁰ sobre o estudo da energia de formação e estabilidade de defeitos pontuais intrínsecos no cristal de SnO_2 foram realizados através de cálculos de primeiros princípios. Os resultados indicam que as vacâncias de oxigênio são o principal defeito pontual no cristal de SnO_2 (puro) com maior concentração defeitos pontuais (ver na Figura 3)^{9; 38}. Os defeitos mais estáveis em função da pressão parcial de oxigênio para diferentes níveis de Fermi são mostradas na Figura 4⁴⁰.

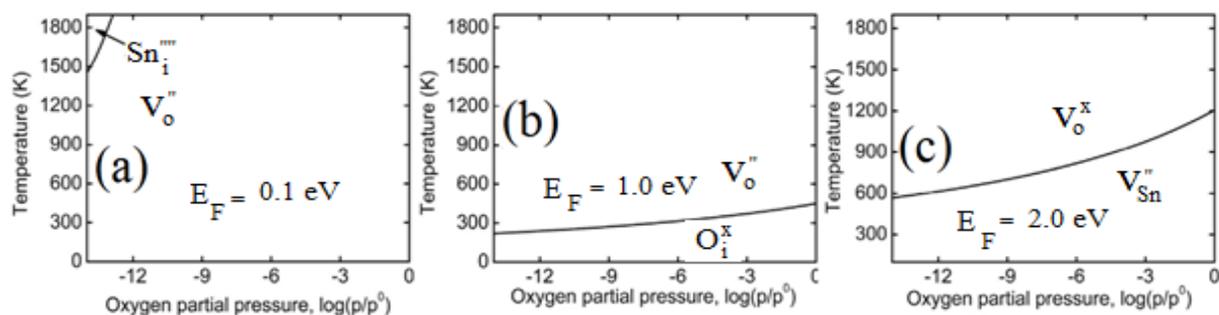


Figura 4. Os defeitos intrínsecos mais estáveis em função da pressão e temperatura em três níveis de Fermi diferentes com possíveis defeitos ($E_F = 0,1$ eV com defeitos (Sn_i^{+++} e V_O^{--}) em (a), $E_F = 1,0$ eV com defeitos (V_O^{--} e O_i^x) em (b) e $E_F = 2,0$ eV com defeitos (V_O^x e $\text{V}_{\text{Sn}}^{--}$) em (c))⁴⁰.

- As V_O são a ausência de um átomo de oxigênio na rede do cristal. Ao retirar um átomo de oxigênio da rede cristalina, traz como consequência a quebra de 3 ligações na vizinhança do átomo de estanho. Estas ligações quebradas que circundam os átomos de estanho combinam-se para formar um *estado α* totalmente simétrico na banda proibida (*gap*) e três estados quase degenerados localizados acima do mínimo da banda de condução. No estado de carga neutra da vacância de oxigênio, o *estado α* está ocupado com dois elétrons. Os outros estados acima do mínimo da banda de condução ficam sempre vazios e não precisam ser considerados. Uma vez que o *estado α* fica ocupado por dois elétrons, a energia de formação da vacância de oxigênio aumenta no estado de carga neutra com relação aos estados de carga positiva. Sua energia de formação é a mais baixa de todos os defeitos, mas em condições de equilíbrio tem baixa concentração³⁸.

No estado de carga neutra (V_O^0), o *estado α* é ocupado por dois elétrons, e sua energia é reduzida à medida que os três átomos de Sn se aproximam. Nesse caso, o ganho em energia excede o custo para esticar as ligações de Sn-O em torno da vacância e o *estado α* resultante fica perto do topo da banda de valência. Na configuração V_O^+ o *estado α* é ocupado por um elétron, e o ganho eletrônico de energia é muito pequeno para superar a energia de formação, os três átomos de Sn são deslocados ligeiramente, movendo o *estado α* perto do meio do *gap* de energia. Na configuração V_O^{2+} , o *estado α* está vazio e os três átomos de Sn relaxam, incrementando a interação Sn-O vizinhos e o *estado α* vazio se deslocam para perto da banda de condução. Essas relaxações reduzem significativamente as energias de formação de V_O^{2+} e V_O^0 em relação ao V_O^+ .

Borges *et al.* 2011⁴² mostraram resultados experimentais da energia de formação das vacâncias de oxigênio em SnO₂. Os autores apresentaram os estados de carga neutra (V_O^0), carga positiva (V_O^+) e carga duplamente positiva (V_O^{2+}) em função da variação do nível de Fermi (E_F), com $0 \leq E_F \leq E_g$.

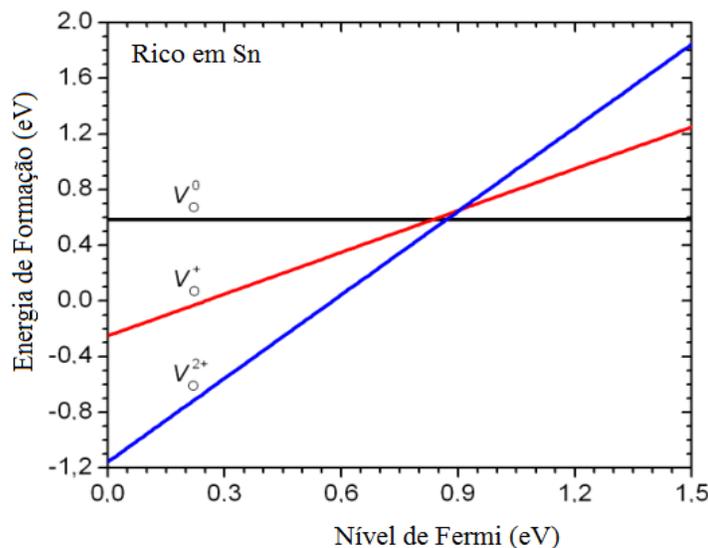


Figura 5. Energia de formação da vacâncias de oxigênio em SnO_2 em função do nível de Fermi para os estados de carga (V_O^0), (V_O^+) e (V_O^{2+}), com a energia de transição (2+/0) em $E_v=0,87$ eV, onde E_v designa o topo da banda de valência, transladado para o zero de energia⁴².

Na Figura 5 mostra-se que para $0 \leq E_F \leq 0,87$ eV o estado de carga mais estável é V_O^{2+} , em quanto que para $0,87 \leq E_F \leq 1,50$ eV o estado de carga neutro é o mais estável. Assim para a vacância de oxigênio só existe um estado de transição no *gap* do SnO_2 , o estado de carga V_O^{2+} para o V_O^0 , o que indica que a vacância de oxigênio não pode existir no estado de carga positivo^{43; 44}.

- As V_{Sn} são a ausência de átomos de estanho na rede do cristal. Ao retirar um átomo de estanho, origina uma quebra de 6 ligações com átomos de oxigênio e isso traz como consequência o surgimento de estados localizados na banda proibida, perto da banda de valência. Esses estados podem aceitar elétrons, e isso faz com que sejam aceitadores profundos. A energia de formação do defeito é baixa e sua formação é favorável em oxigênio^{43; 45}.
- Na estrutura cristalina cassiterita pode-se encontrar átomos intersticiais em sítios octaédricos da rede. Os átomos de estanho localizados nos sítios intersticiais (Sn_i) da rede (ver Figura 6) entregam seus elétrons para a banda de condução do material, o que faz que sejam doadores rasos. Entretanto, os elétrons doados permanecem nos centros de defeitos

(hidrogenóides). Esses defeitos apresentam alta energia e baixa concentração, conclui-se que não deve ser responsável pela condutividade do material (tipo n)⁴⁰.

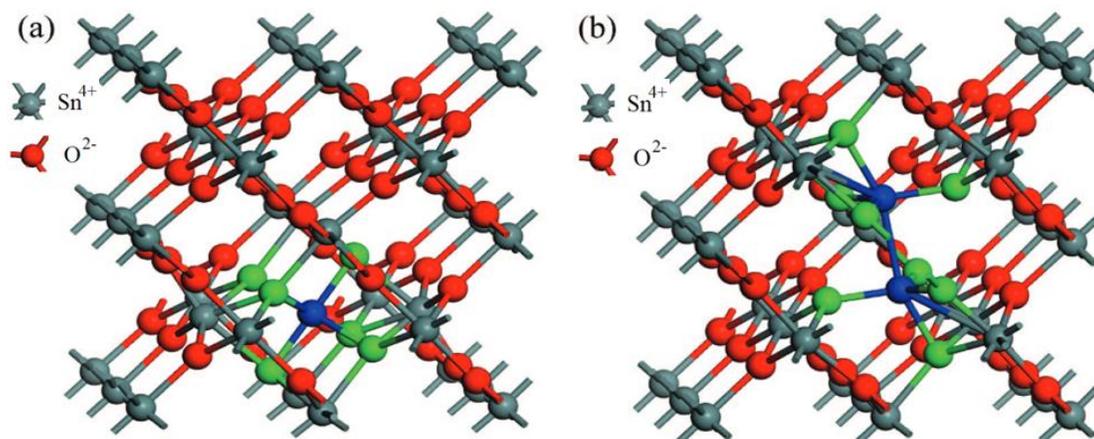


Figura 6. Estrutura local em torno de defeitos intersticiais de estanho na matriz SnO_2 : (a) Sni – octaédrico e (b) Sni – tetraédricos. Os átomos azuis indicam os interstícios e os verdes indicam os átomos de oxigênio mais próximos⁴⁶.

- Os O_i podem ser localizados em sítios tetraédricos na rede da matriz⁴⁶. Os átomos de O_i que se acomodam nos sítios tetraédricos são instáveis e relaxam para a configuração do interstício *split* (ver Figura 7). O interstício *split* se forma quando um átomo de oxigênio O_i quebra uma ligação da rede entre os átomos de oxigênio-estanho (vizinhos). Esses defeitos são eletricamente inativos, o que quer dizer que não possuem transições eletrônicas associadas.

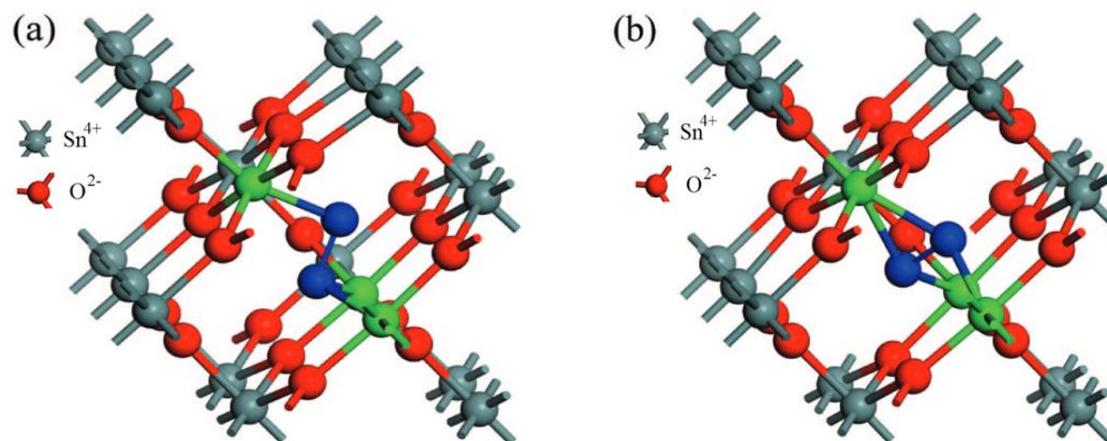


Figura 7. Estrutura local em torno de defeitos como O_i na matriz SnO_2 . (a) Estrutura do intersticial inserido no sítio octaédrico. (b) Estrutura do intersticial inserido no sítio tetraédrico. Os átomos azuis são o fón peróxido ($O-O$) e os átomos verdes são átomos vizinhos de Sn ⁴⁶.

- Alguns átomos de estanho podem ocupar o sítio de um átomo de oxigênio na rede, formando assim um defeito chamando de anti-sítio de estanho (Sn_o). O defeito Sn_o forma um estado com energia ocupado por dois elétrons os quais podem ser transferidos para a banda de condução à temperatura ambiente, apresentando-se como um doador raso, por apresentar alta energia de formação em baixa concentração (ϵ).
- Quando os átomos de oxigênio ocupam sítios de átomos de estanho se produz os defeitos de (O_{Sn}). Este é um defeito aceitador profundo com alta energia de formação sendo mais estável em ambiente de oxigênio^{47:48}.

2.3 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO SnO_2 : ESPECTROSCOPIA RAMAN

As propriedades vibracionais da estrutura cristalina do SnO_2 é determinada considerando três parâmetros importante na análise. (i) a estrutura cristalina é considerada uniaxial, (ii) a diferença de massa entre o estanho e o oxigênio é grande e (iii) as ligações químicas são fortemente polarizadas⁴⁹. O dióxido de estanho tem uma estrutura tetragonal cristalina de tipo rutilo com grupo pontual D_{4h}^{14} e grupo espacial $P4_2/mnm$. Como mencionado antes, a célula unitária consiste em dois átomos de metal e 4 átomos de oxigênio. Cada átomo está situada no meio de seis átomos de oxigênio que formam aproximadamente os vértices de um octaedro regular. Os átomos de oxigênio estão rodeados por três átomos de estanho, que se aproximam dos vértices de um triângulo equilátero. Os 6 átomos da célula unitária proporcionam um total de 14 ramificações ou modos vibracionais na primeira zona de Brillouin. A representação dos modos normais de vibração no centro da zona de Brillouin é dada pela seguinte expressão⁵⁰:

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + 2B_{1u} + 4E_u \quad (3)$$

Dos quais, 4 são ativos na região do infravermelho (o modo A_{2u} e o triplamente degenerado E_u), 5 são ativos Raman (três modos são não degenerado A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} , e um duplamente degenerado E_g) e dois são modos silenciosos (A_{2g} e B_{1u}). Um dos modos acústico A_{2u} e dois E_u são infravermelhos⁴⁹. Em condições ambientais de temperatura e pressão, foram obtidos os espectros Raman e infravermelho para NPs de SnO_2 nos quais foram determinados 11 dos 14

modos relatados pelos autores⁵¹. Na Figura 8 mostra-se uma representação dos modos ópticos para o óxido de estanho.

Nos modos A_{1g} , B_{1g} e A_{2u} os deslocamentos são direcionados ao longo do eixo cristalográfico c e eles se distinguem porque o modo A_{1g} consiste em oscilações da subrede rígida, Sn-O. Devido à polarização da ligação, esta oscilação da sub-rede resulta em polarização oscilante.

Enquanto a teoria de grupos se restringe a modos puramente vibracionais ou fônons com vetores de onda com $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ ou no ponto Γ da zona de Brillouin, os trabalhos experimentais sempre implicam fônons ópticos propagantes, para vetores de onda \mathbf{q} finitos, segundo o sentido de propagação. Devem se distinguir duas geometrias: deslocamentos iônicos paralelos ao vetor propagante \mathbf{q} (LO – longitudinais ópticos) e deslocamentos perpendiculares a \mathbf{q} (TO – transversais ópticos).

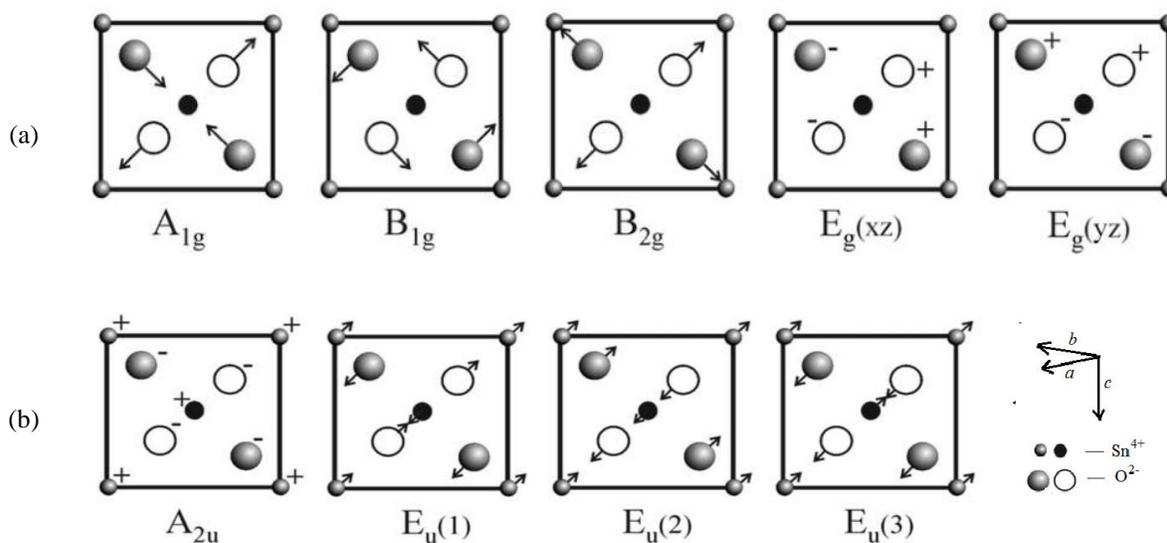


Figura 8. (a) Uma perspectiva para a célula unitária do SnO₂ relacionando os modos vibracionais. As figuras que representam os modos vibracionais é uma visualização da célula unitária para um observador situado acima da mesma. (b) O deslocamento atômico para os modos Raman e ativos no infravermelho de SnO₂, visto ao longo do eixo- c .^{52; 53}.

Com relação aos modos não-polares, esta distinção não é relevante; porém, para os modos polares A_{1g} , B_{2g} e E_g , a frequência do fônon longitudinal excede a frequência do modo transversal devido a que o campo elétrico macroscópico induzido pela polarização age como uma força de restauração adicional para o íon oscilante. Entretanto, a separação em frequência

dos modos polares se separam em LO e TO e o número de fônons se torna: $A_{2u}(LO)$, $A_{2u}(TO)$, $E_u(LO)$ e $E_u(TO)$ ⁴⁹ ambos modos são ativos Raman e infravermelho (IR) (ver Figura 8(b)).

No entanto, no estudo de nanomateriais é bem estabelecido que a redução das dimensões do cristal leva a um deslocamento da posição do pico para menores energias ou número de onda (*redshift*). Esta mudança é coerente com o modelo de confinamento de fônons que é originada num cristal. A conservação do momento limita a detecção de fônons no centro da primeira zona de Brillouin ($q \approx 0$). No entanto, num cristal imperfeito, os fônons podem ser confinados num espaço dado pelas fronteiras do microcristalito com defeitos, onde os fônons com momentos $q > 0$ podem ser observados como modos Raman.

Tabela 2. Frequências dos diferentes modos ópticos do SnO₂. Foram consideradas três referências para identificar todos os modos vibracionais (TO é transversal óptico e LO é longitudinal óptico). Um sobrescrito (*) indica que o valor foi calculado

A_{1g}	B_{2g}	B_{1g}	A_{2g}	E_g	$A_{2u}(TO)$	$A_{2u}(LO)$	B_{1u}	$E_u(TO)$	$E_u(LO)$	Ref.	Ano
(cm ⁻¹)											
638	782	100*	398*	476	477	705	140*	244	276	Katiyar et al.	1971
							505*	293	366		
								618	710		
					465	704		243	273	Summit et al.	1968
								284	368		
								605	757		
634	776	123		475						Peercey et al.	1973

Fonte: Batzill et al. 2005⁴⁹.

Na Tabela 2 mostram-se os modos Raman de primeira-ordem frequentemente observados no intervalo ($\sim 100 - 800 \text{ cm}^{-1}$). Cabe mencionar que para este trabalho de tese foi estudado os modos Raman de segundo ordem ($400 \text{ a } 800 \text{ cm}^{-1}$), onde se encontra informações relacionadas com o tamanho nanométrico das amostras estudadas.

O SnO₂ mostra três modos típicos Raman ativos, A_{1g} ($\sim 634 \text{ cm}^{-1}$), B_{2g} ($\sim 773 \text{ cm}^{-1}$) e E_g ($\sim 473 \text{ cm}^{-1}$)⁵⁴. Estes modos Raman de alta frequência das NPs de SnO₂ é dominado pelos modos clássicos⁵⁵. Essas características Raman podem ser usadas para confirmar a estrutura tetragonal de tipo rutilo do SnO₂. Além disso, duas outras bandas podem aparecer em ~ 531 e $\sim 564 \text{ cm}^{-1}$ ⁵⁶. A principal característica destas duas bandas (chamadas de S_1 e S_2) é que são

fortemente dependentes do tamanho das partículas do sistema SnO_2 , já suas intensidades Raman são fortemente reduzidas à medida que o tamanho das partículas aumenta. As bandas S_1 e S_2 foram associadas a modos vibracionais ativados pela desordem superficial segundo a literatura^{55; 57}. Estes modos são observados devido à desordem introduzida pela quebra de ligações químicas dos átomos na superfície das NPs. Estas bandas (S_1 e S_2) são quase completamente suprimidas com o aumento do tamanho confirmando a origem destas bandas.

Por outro lado, a inserção de átomos de metal de transição (MT) na matriz hospedeira com átomos de massa superior às massas dos átomos da matriz dá origem a modos vibracionais com frequências são maiores que às dos modos vibracionais do cristal. Estes modos são chamados de modos locais de vibração (*LVM – Local Vibrational Modes*). A compreensão destes modos de alta frequência é essenciais para sondar a presença de defeitos na estrutura. Supondo uma cadeia unidimensional formada por dois tipos de átomos de diferentes massas (M e m , $M > m$), com constante de força igual a k , e considerando que um átomo leve seja substituído por uma impureza de massa m' , com $m' < m$ (Figura 9(a)), o autovetor deste modo vibracional não é senoidal e está localizada na vizinhança da impureza (Figura 9(b)), a amplitude deste movimento diminui rapidamente para vizinhos mais afastados. Entretanto, não existem modos na rede com frequência apropriada para carregar a energia de vibração para longe da impureza e, portanto, o *modo local* não se propaga⁵⁸.

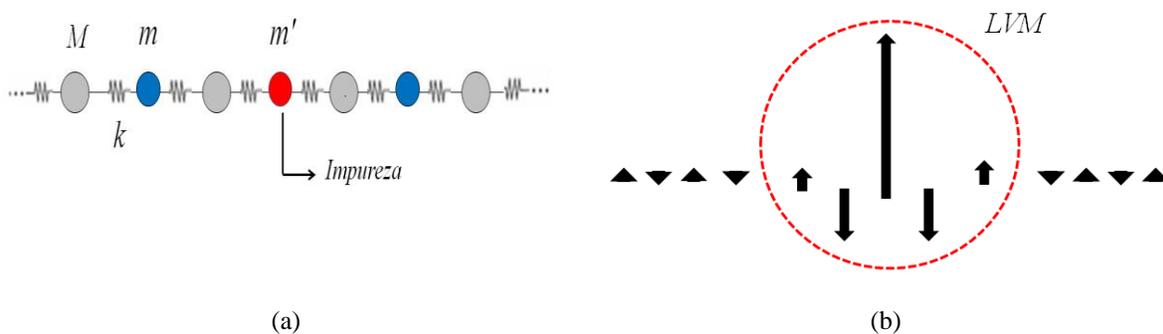


Figura 9. (a) Modelo de cadeia linear diatômica inserindo um átomo como impureza (vermelho) de menor massa (m') substituinte ao átomo de massa m . (b) Autovetores das vibrações atômicas mostrando a presença de um modo local de vibração LVM⁵⁹

Os picos extras presentes localizados em ~ 275 , ~ 510 , ~ 560 , e $\sim 718 \text{ cm}^{-1}$, chamados de modos adicionais S (*S-Additional Modes*)⁵⁰, são frequentemente observados quando analisamos

espectros Raman de SnO_2 ^{51; 60}. No entanto, também existem estudos em que esses fônons são encontrados ao se introduzir elementos como Fe, Co, Ni e Ga na matriz óxido de estanho ^{61; 62} ⁶³. Na Tabela 3 se apresenta uma lista de modos adicionais (S_0 , S_1 , S_2 , S_3 e S_4) e suas prováveis origens. Como é possível observar, essas bandas são comumente associadas aos modos locais vibracionais e a defeitos na superfície das NPs. Cabe ressaltar que os modos S_1 e S_2 foram observados anteriormente para a matriz SnO_2 ⁶⁴.

Tabela 3. Compilação de reportes científicos no período de 2001 a 2015 relacionados com os picos adicionais, chamados como modos locais vibracionais (*Local Vibrational Modes* (LVM)) e modos ativados pela presença de impurezas (*Disorder-Activated Raman Scattering* DARS).

Sistema nanoestruturado	Íons Dopantes	Número de onda (cm^{-1})					Modos	Referências
		S_0	S_1	S_2	S_3	S_4		
							Modos LO, modos inativos e fônons de superfície	
Filme	Al	276	516	570	-	-	Defeitos Superficial	Tzolov et al. 2001
NPs	-	-	518	573	691	-	Defeitos da rede Hospedeira	Diéguez et al. 2001 Bundesmann et al. 2003
Filme	Al	277	511	583	644	-	LVM	Reuss et al. 2004
Cristais	N	275	508	579	642	-	LVM	Lu et al. 2006
NPs	N	275	506	579	642	-	LVM e $A_1(\text{LO})$	Yu et al. 2006
Cristais	N^+	275	510	576	640	-	LVM	Bouaine et al. 2007
NPs	Co	-	-	-	-	718	Fônons LO ressonantes	
Monocristal	N	275	510	577	-	-	DARS é descartado	Friedrich et al. 2007
Filme	N	275	-	580	-	-	Modos B_1	Kennedy et al. 2008
Filme	N	275	510	582	643	-	LVM	Eisermann et al. 2009
NPs	N	-	507	582	642	-	LVM	Gopinath et al. 2009
							Modos <i>silent</i> ativados	
Filme	P	276	510	582	643	-	Desordem Superficial	Liu et al. 2010
NPs	Fe	-	504	554	-	-	Superficial	Beltran et al. 2010
Filme	N	275	-	582	640	-	LVM	Chao et al. 2010
NPs	Ni	-	500	550	-	-	Quebra de ligações	Aragon et al. 2010
Filme	Co	276	508	580	642	-	Modos B_1	Cao et al. 2014
NPs	N	273	508	578	640	-	DARS	Herring et al. 2014
Filme	N, Be	275	508	-	640	-	Modos B_1	Chen et al. 2015
NPs	N	275	510	582	643	-	DARS	Söllradl et al. 2015

2.4 FERROMAGNETISMO EM SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS (DMS)

Durante a última década, foram estudadas com rigorosidade as propriedades magnéticas dos semicondutores magnéticos diluídos (DMS). Segundo os reportes, quase sempre se verificou a presença de um ordenamento ferromagnético à temperatura ambiente.

Esta contribuição ferromagnética é importante já que pode permitir a manipulação do *spin* eletrônico. Os modelos propostos para a explicação da contribuição ferromagnético observado em SnO₂ puro e dopados com íons magnéticos são aqueles propostos por (Dietl *et al.* 2000)⁶⁵, (Sato *et al.* 2001)⁶⁶ e (Coeys *et al.* 2005)⁶⁷ entre outros. Estes modelos tentam dar uma explicação para o ferromagnetismo à temperatura ambiente (RTFM).

2.4.1 MODELO DE INTERAÇÃO DE DUPLA TROCA

Frequentemente a interação de troca direta não acontece entre os íons magnéticos pelo fato de não haver superposição suficiente entre os orbitais dos íons vizinhos dispersos numa matriz não magnética. Estes íons interagem com a intermediação de átomos de oxigênio, já que a densidade de probabilidade dos orbitais *d* não é muito ampla e com a ajuda dos átomos de oxigênio se garante a ocorrência da interação de troca.

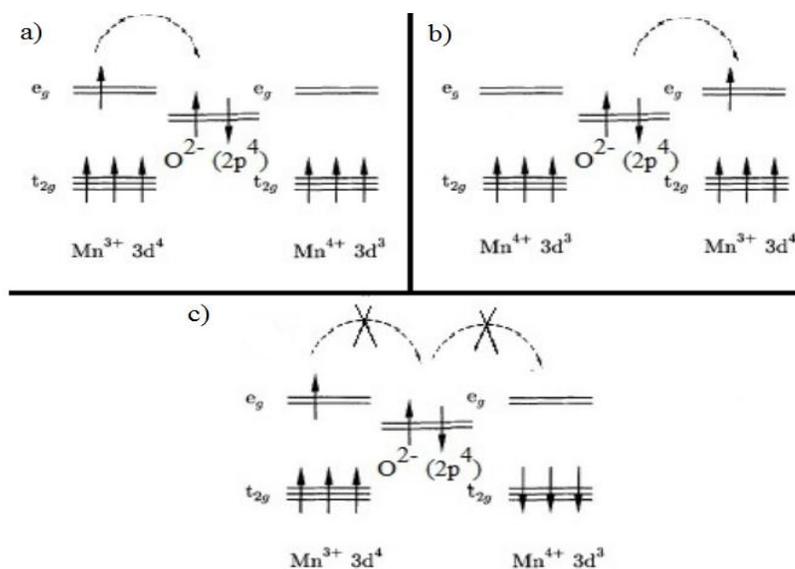


Figura 10. Esquema da interação de troca dupla entre os íons de Mn³⁺ e Mn⁴⁺ acoplados ferromagneticamente (a) por intermédio do elétron no orbital *p* do O²⁻, trocando a valência dos íons (b). Caso os íons de Mn estejam acoplados antiferromagneticamente, a troca dupla não ocorre (c)⁶⁸.

Um tipo de interação que pode acontecer é a interação de troca dupla. Neste caso, o acoplamento entre os íons de metal de transição (MT) se dá por intermédio de um elétron itinerante que permuta entre os íons envolvidos.

Um exemplo desse tipo de interação é a interação que acontece nas manganitas. Neste caso, acontece a oscilação do elétron de orbitais e_g dos íons $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ passando pelos orbitais 2p do oxigênio que se encontra entre os dois íons, como se ilustra na Figura 10. Ou seja, o ânion receberá o elétron do íon Mn^{3+} e este, por sua vez, cederá um elétron para o íon Mn^{4+} simultaneamente, configurando assim a denominação de Troca dupla. Não implica perda efetiva de energia entre os estados de ligação $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$, antes da troca, e $\text{Mn}^{4+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$, após da troca.

2.4.2 MODELO DE INTERAÇÃO DE SUPER-TROCA

A interação magnética de super-troca é uma interação indireta entre íons magnéticos não vizinhos, que é mediada por um íon não magnético que se encontra entre os dois íons magnéticos (ver Figura 11). No caso dos óxidos, o íon intermediário seria o oxigênio.

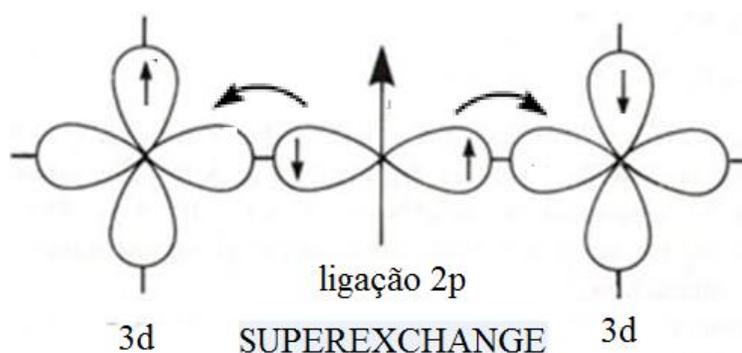


Figura 11. Esquema da interação de super-troca entre os elétrons d intermediados pelo orbital p .

A super troca ocorre via pontes de oxigênio, mediante hibridização entre os orbitais 2p e 3d, onde dois elétrons são transferidos. Ou seja, essa interação de troca indireta depende do grau de hibridização, da ocupação dos orbitais d dos MT, o que está diretamente relacionado com o ângulo de ligação e tem importante papel na determinação do tipo de ordenamento e, a partir da integral de troca pode-se prever o tipo de ordenamento que o sistema apresentará. A Figura 12 apresenta o esquema das interações entre os elétrons d via o orbital p do íon não magnético.

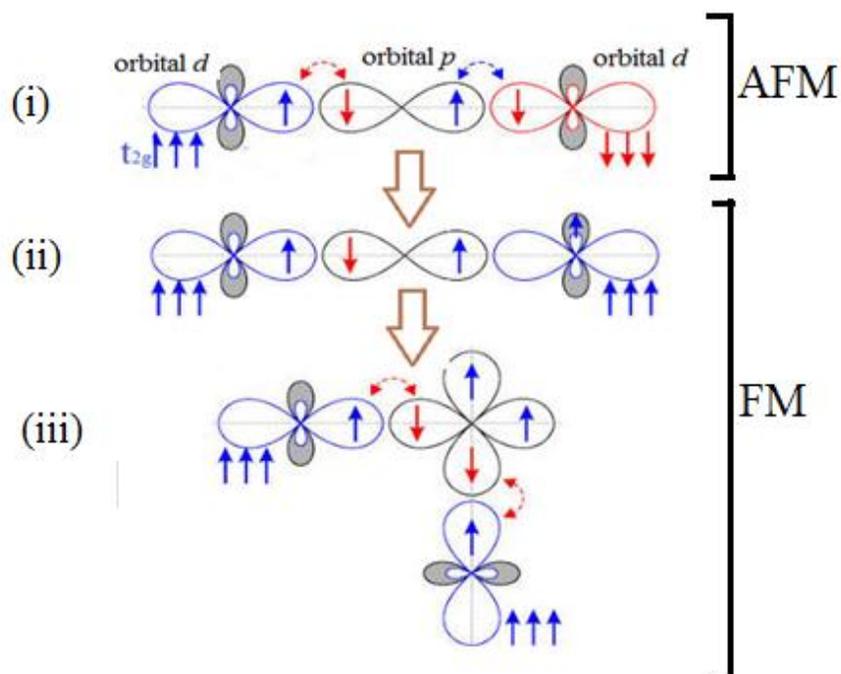


Figura 12. Mecanismo de acoplamento de super-troca entre os elétrons d intermediados pelo orbital p . As setas localizadas dentro dos orbitais representam o spin dos elétrons e as setas localizadas de fora indicam os elétrons t_{2g} . Em concordância com a ocupação dos elétrons e do ângulo de ligação, o acoplamento pode apresentar-se de tipo antiferromagnético (AFM) ou ferromagnético (FM)⁶⁹.

Cabe ressaltar que o modelo teórico de *Kanamori* e *Anderson* menciona que a orientação relativa dos orbitais determina a magnitude e o tipo de ordenamento magnético. A interação entre dois íons magnéticos é dada pela interação de troca de Heisenberg⁶⁹:

$$H_{troca} = -J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (4)$$

onde, J é a integral de troca que corresponde ao acoplamento entre dois orbitais; \vec{S}_1, \vec{S}_2 são os spins de cada um dos íons. O termo J depende do ângulo de ligação entre os íons de MT, grau de hibridização e, por último, a ocupação dos orbitais d dos MT. Entretanto a partir da integral de troca pode-se chegar nas 3 regras de *Goodenough-Kanamori-Anderson* para acoplamento magnético para os íons de MT e estas são:

- 1) A interação entre orbitais semi-preenchidos formando um ângulo de 180° é relativamente forte e AFM (ver Figura 12(i)). A integral de troca dá um valor negativo. Observa-se que é energeticamente favorável ao sistema que os spins se acoplem AFM.
- 2) A interação de troca é devida à superposição de orbitais ocupados e vazios, formando um ângulo de 180°, o ordenamento é relativamente fraco e FM (ver Figura 12(ii)). A integral de troca é positiva, e o acoplamento FM ocorrerá preferencialmente.
- 3) A interação entre orbitais semi-preenchidos formando um ângulo de 90° é relativamente fraca e FM (ver Figura 12(iii)). A integral de troca é positiva, de modo que o acoplamento FM entre os íons diminui a energia do sistema.

2.4.3 MODELO DE INTERAÇÃO RKKY EM SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS (DMS)

Este tipo de interação de troca tipo RKKY foi observada pela primeira vez em compostos intermetálicos a base de íons magnéticos. Esta interação de troca é chamada assim devido aos pioneiros no estudo deste tipo de interação, (Ruderman-Kittel-1992)⁷⁰, (Yosida-1957)⁷¹ e (Kasuya et al. 1956)⁷². A interação RKKY se dá através da interação entre os momentos magnéticos localizados num mar de elétrons de condução. Os elétrons localizados $4f^n$ interagem com os elétrons de condução formando estados ordenados. A característica intrínseca para este mecanismo de acoplamento é o comportamento oscilatório do parâmetro de troca J_{RKKY} que muda de sinal em função da distância entre os momentos magnéticos localizados.

Onde, J representa o parâmetro de troca entre os spins localizados e os elétrons de condução, n_c é a densidade dos elétrons de condução, k_f e ε_f são, respectivamente, o número de onda e a energia de Fermi da eq.(5), visivelmente podemos perceber o caráter oscilatório apresentado na Figura 13.

$$J_{RKKY} = -\frac{9\pi}{8} n_c^2 \frac{J^2}{\varepsilon_f r_{ij}^3} \left[2k_f \cos(2k_f r_{ij}) - \frac{\sin(2k_f r_{ij})}{r_{ij}} \right] \quad (5)$$

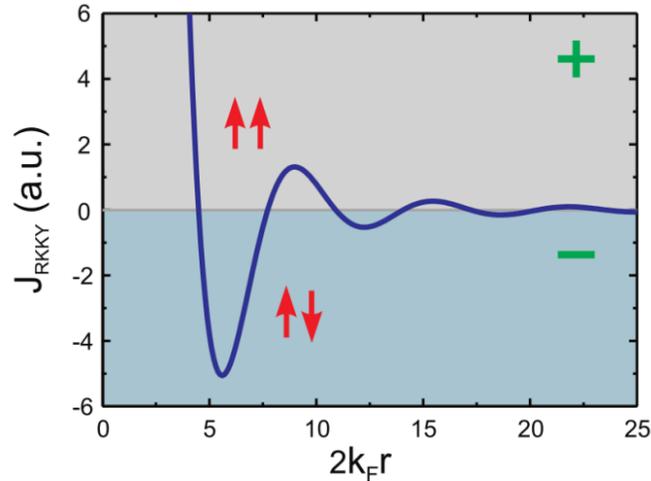


Figura 13. A constante de troca J_{RKKY} em função da distância entre os íons magnéticos localizados⁷³.

Esta natureza oscilatória do acoplamento RKKY pode provocar também um comportamento *vidro de spin* em metais magnéticos diluídos devido à distribuição estatística dos íons magnéticos na matriz⁷⁴.

2.4.4 MODELO DE POLARONS MAGNÉTICOS LIGADOS (BMPs)

O modelo de pólarons magnéticos ligados (BMPs) foi proposto para explicar o ferromagnetismo em matérias de semicondutores magnéticos diluídos (DMS)⁷⁵. Os BMPs são formados pelo alinhamento dos spins de vários íons de impurezas magnéticas em estado diluído mediado por um portador de carga (elétron) que se encontra fracamente ligado em algum sítio específico da rede cristalina como, por exemplo, uma vacância de oxigênio⁶⁷.

Dentro do raio de ação do orbital do portador de carga, os spins dos íons das impurezas se alinham mediados pelo spin do elétron. Acima do limite de percolação desses pólarons, determinado pelas concentrações de portadores de carga, que se produz o ordenamento ferromagnético de longo alcance. De acordo com *Calderon et al. 2007*⁷⁶ o raio de ação de um polaron (raio de polarização R_p) criado a partir de uma vacância de oxigênio pode ser escrito como:

$$R_p = \frac{r_b}{2} \ln \left(\frac{sS|J_e|(a_0/r_b)^3}{k_B T} \right) \quad (6)$$

Sendo r_b o raio de ação do portador de carga, s o spin deste portador; S o spin da impureza, J_e a constante de troca, a_0 o parâmetro de rede, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Segundo esta relação, com a diminuição da temperatura, o raio de ação de cada pólaron tende a aumentar. No momento em que acontece a percolação destes pólarons, ou seja, a intersecção entre raios de ação de diferentes pólarons, estes começam a interagir entre si e, então, alinhar seus spins e dos íons magnéticos por perto, formando caminhos infinitos de pólarons correlacionados (ver Figura 14).

Dependendo da concentração de BMPs, ou seja, acima de uma concentração crítica (limite de percolação dos BMPs) pode observa-se o ordenamento ferromagnético de longo alcance dos momentos magnéticos. Por outro lado, para concentrações de pólarons (δ_p) abaixo do limite de percolação, não se observará ordenamento ferromagnético de longo alcance e as propriedades magnéticas do material dopado com íons magnéticos serão determinadas pelas interações de curto alcance⁶⁷, tais como super-troca ou dupla troca. Neste caso, o sistema se comportará paramagneticamente⁷⁷.

As interações magnéticas convencionais (super-troca ou dupla troca) entre as impurezas magnéticas tendem a produzir a um acoplamento magnético. Neste sentido, à concentração de impurezas (doadores e aceitadores). Em concentrações abaixo do limite de percolação, as interações relacionadas com supertroca são de curto alcance, ou seja, acontece em regiões de correlações locais. Neste sentido, é importante mencionar que para que o magnetismo vindo dos BMPs seja observado deve-se ter uma concentração mínima de impureza abaixo do limite de percolação catiônico, que é diferente do limite de percolação de BMPs.

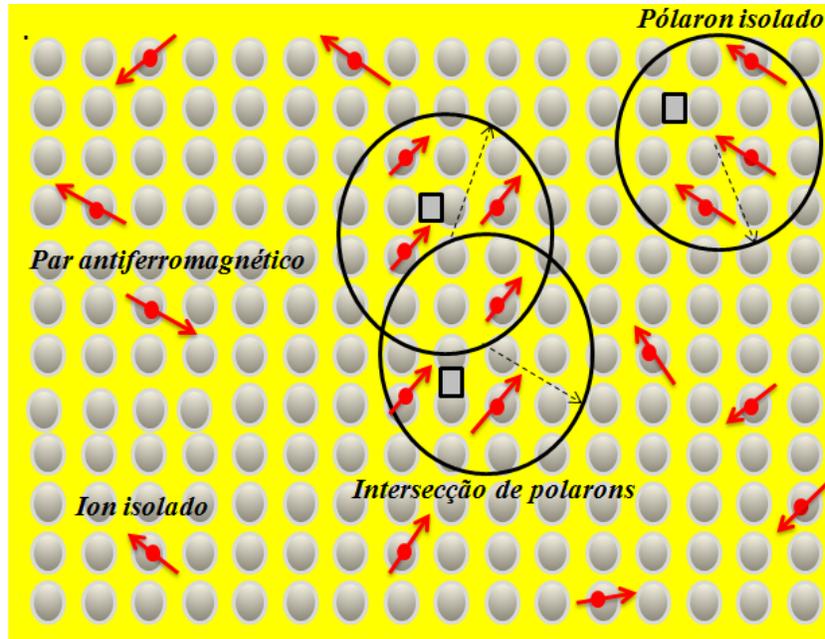


Figura 14. Representação esquemática das possíveis interações presentes num semicondutor magnético diluído. Um elétron doador na sua orbita hidrogenóide tem seu spin acoplado aos spins de impureza $3d$ dentro de seu raio de ação. As posições dos cátions são representadas por pequenos círculos (cinza), átomos de oxigênio não representados no esquema; as vacâncias de oxigênio são representadas por pequenos quadrados⁶⁷.

Analisando as curvas de magnetização em função do campo magnético, especialmente a temperaturas baixas (5 K) e utilizando a expressão proposta por *Duan et al. 2008*⁷⁷, pode-se determinar a origem da fase ferromagnética e a sua evolução com a concentração da impureza, para isso estas curvas são ajustadas com as duas funções de Brillouin (eq.7).

A primeira função $B_{(y)1}$ esta relacionada com os íons dopantes na estrutura semicondutora, e com os possíveis aglomerados do dopante. A segunda função $B_{(y)2}$ esta relacionada com BMPs formados pelos íons dopantes.

$$M = N_{\text{eff}} S_{\text{eff}} g \mu_B \left\{ \overbrace{\left(\frac{2S_{\text{eff}} + 1}{2S_{\text{eff}}} \right) \coth \left[\frac{(2S_{\text{eff}} + 1)y_1}{2S_{\text{eff}} + 1} \right] - \left(\frac{1}{2S_{\text{eff}}} \right) \coth \left(\frac{y_1}{2S_{\text{eff}}} \right)}^{B(y)_1} \right\} + \underbrace{N_{\text{pol}} S_{\text{pol}} \mu_B \left\{ \left(\frac{2S_{\text{pol}} + 1}{2S_{\text{pol}}} \right) \coth \left[\frac{(2S_{\text{pol}} + 1)y_2}{2S_{\text{pol}} + 1} \right] - \left(\frac{1}{2S_{\text{pol}}} \right) \coth \left(\frac{y_2}{2S_{\text{pol}}} \right) \right\}}_{B(y)_2} \quad (7)$$

onde

$$y_1 = \frac{g\mu_B S_{eff} \vec{H}}{K_B T} \quad y_2 = \frac{\mu_B S_{pol} \vec{H}}{K_B T} \quad (8)$$

onde

μ_B = magnéton de Bohr

K_B = constante de Boltzman

T = temperatura

\vec{H} = campo magnético

g = factor de Landé

Este valor depende dos tipos de íons magnéticos introduzidos na matriz semicondutora.

- N_{eff} = Número efetivo de íons isolados e aglomerados da impureza;
- S_{eff} = Momento angular de spin efetivo;
- N_{pol} = Número de pólarons por mol;

O termo S_{pol} apresenta o número de sítios ocupados por cátions da impureza magnética na órbita de um BMP, sendo descrito da seguinte forma⁷⁷:

$$S_{pol} = S \cdot \nu \quad (9)$$

Onde S é o momento magnético de spin dos íons magnético x (valores de limite de percolação de cátions) e ν é dado por⁷⁸:

$$\nu = x \cdot \nu_c \quad (10)$$

o ν_c é número de sítios catiônicos dentro de uma esfera de raio r_H (raio de hidrogênio) encontra-se no intervalo de 10 a 100, dependendo do raio da orbita suficientemente grande ($\gamma > 4$), especificamente para a matriz SnO₂ o número de cátion (ν_c) é de 75⁷⁹ e é obtida utilizando a relação: $\nu_c = n_c V_H$, onde n_c é densidade de cátions e V_H é o volume do átomo de hidrogênio. O elétron que ocupa uma vacância de oxigênio no material é chamado de *elétron doador* e sua concentração num DMS pode estar diretamente relacionada com N_{pol} ($\delta = N_{pol}/N_A$), onde N_A é numero de Avogadro ($N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Como foi mencionado anteriormente, dentro do modelo de BMP, existe um limite de percolação de polarons magnéticos (δ_p) para o surgimento da ordem ferromagnética de longo alcance⁷⁷. Os

valores de δ_p da matriz SnO_2 é $1,0 \times 10^{-3}$ e o limite de percolação catiônica (x_p) é 0,25. Segundo a literatura, se v é suficientemente grande, o ferromagnetismo ocorre quando $\delta > \delta_p$ e $x < x_p$. O antiferromagnetismo aparece somente para $x > x_p$ isso se deve à existência de caminhos de percolação dos cátions magnéticos ao longo do cristal⁷⁷.

Apesar de o modelo BMP conseguir explicar o ferromagnetismo observado em SnO_2 com a inserção das impurezas magnéticas, uma série de novos resultados mostram a existência de ferromagnetismo quando a matriz é dopada com íons não magnéticos. Além disso, se mostra também uma correlação entre propriedades magnéticas e defeitos estruturais. Estes defeitos sugerem fortemente que as vacâncias de oxigênio originam a resposta ferromagnética. Além disso, alguns estudos mostram que alguns defeitos pontuais afetam as propriedades magnéticas na matriz⁸⁰.

2.4.5 MODELO DE BANDA DE IMPUREZA DOADORA

O modelo de banda de impureza doadora, proposto por *Venkatesan et al.*, sugere que os centros de defeitos rodeiam o ferromagnetismo e são responsáveis pela magnetização⁸¹. Os níveis doadores rasos associados aos BMPs mediam o ordenamento ferromagnético do momento magnético do dopante. Numa concentração suficientemente alta de BMPs, os polarons se sobrepõem o que leva a formação de uma banda de impureza desdobrada (*spin-split* dentro o *gap*) e se obtém o ordenamento ferromagnético de longo alcance. A Figura 15 ilustra este acoplamento ferromagnético entre íons magnéticos através de uma banda de impureza. Por cálculos teóricos, é possível ter DMS uma alta temperatura de Curie se o elétron doador reside na vizinhança da impureza magnética, mesmo se a hibridação entre os níveis $3d$ e a BC for apenas de 1 e ~2%⁶⁷. Considerando que os níveis $3d$ de metal de transição da série de Ti e Cu estão abaixo da banda de condução, existem duas possibilidades para a formação de BMP. O primeiro ocorre para o início da série $3d$, onde o nível minoritário $3d$ cruza o nível Fermi na banda de impureza (Figura 15(c)), e o segundo é no final da série $3d$ onde o nível de minoritário $3d$ cruza o nível de Fermi (Figura 15(b)).

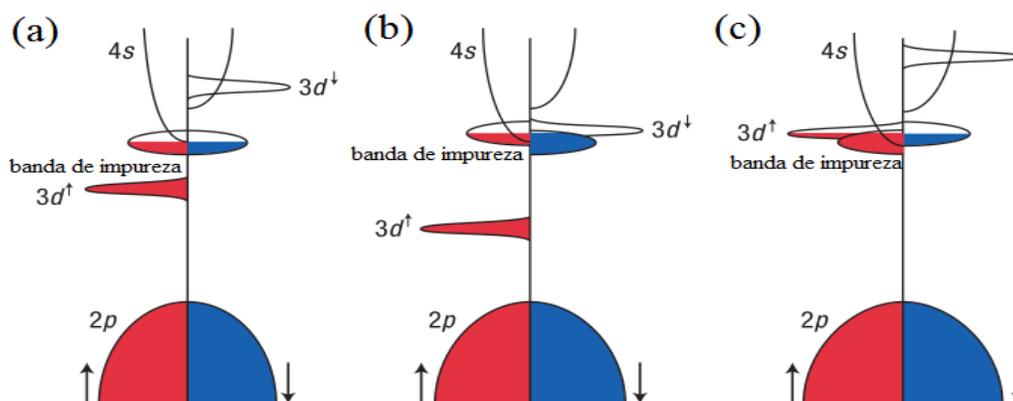


Figura 15. Esquema da estrutura de banda de um óxido com dopante $3d$ e uma banda de impureza desdobrada magneticamente (*spin-split*). (a) a posição do nível $3d$ num material que apresenta uma temperatura de Curie (T_C) baixa e o desdobramento da banda de impureza é pequena. (b) e (c) mostra casos em que os estados $3d$ minoritários (b) ou majoritários (c) interagem com a banda de impureza doadora em materiais com T_C alto⁶⁷.

Este modelo de banda de impureza doadora depende da formação de defeitos doadores que são localizados. Além disso, a fraca interação de troca $s-d$ torna o modelo bastante irrealista. O mecanismo tende a alinhar os spins dos elétrons da banda paralelamente aos dos momentos magnéticos dopantes. A contribuição para da interação de troca, que resulta de uma redução da energia cinética de deslocalização, é devida à hibridização dos níveis $3d$ com as bandas s e p ⁷⁹.

A hibridização $s-d$ é simetricamente proibida. Por outro lado, a hibridização $p-d$ sempre é permitida o que pode ser uma razão pela qual os materiais do tipo p são favorecidas para aplicações de DMS. O modelo de banda de impureza não explica satisfatoriamente a temperatura de Curie acima da temperatura ambiente observadas em metais de transição dopados com óxidos magnéticos⁸¹.

2.5 MAGNETISMO EM ÓXIDOS SEMICONDUTORES DOPADO COM ÍONS MAGNÉTICOS

Os metais de transição que têm os estados d parcialmente preenchidos (Cr, Mn, Fe, Co, Ni entre outros), e elementos terras raras, que têm os estados f parcialmente preenchidos (Eu, Gd, Er entre outros), são utilizados frequentemente como os dopantes da matriz semicondutora.

Trabalhos recentes mostram que a dopagem de SnO_2 com metal de transição (MT) produz um comportamento ferromagnético no sistema cuja magnitude depende da concentração de dopante⁸² (ver Figura 16). A dopagem com MT em concentrações baixas pode produzir ferromagnetismo com um momento magnético considerável, como foi determinado em *Sharma-2003*⁸³, em NPs de $\text{Sn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$ ⁸⁴. Quando se aumenta a concentração de Co para produzir $\text{Sn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ observou-se uma diminuição da contribuição ferromagnética quando é comparado à amostra com menos Co⁸⁴. Neste sentido (*Ogale et al. 2003*)⁸⁵, reportaram que esta diminuição da contribuição ferromagnética com o aumento da concentração de dopante esta associada a efeitos eletrônicos ou que o momento orbital do cobalto permanece (*unquenched*)⁸⁵.

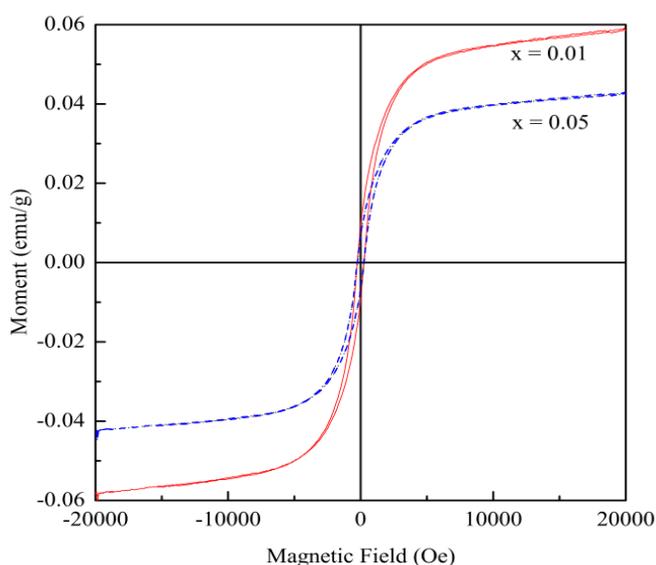


Figura 16. Curvas de histerese obtidas à temperatura ambiente de NPs de $\text{Sn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{Sn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ ⁸⁴.

Num estudo recente de NPs de SnO_2 dopadas com Ni, têm-se determinado o estado de valência dos íons Ni^{2+} e este estado não muda ao variar a concentração de níquel⁸⁶. O estudo de NPs de SnO_2 dopadas com Ni através de espectroscopia Raman confirmou a presença de modos relacionados com a desordem superficial e que a presença de íons de Ni, que preferencialmente se localizam na superfície das partículas em concentrações acima de 2 mol%, estabiliza essa desordem diminuindo o grau à medida que se incrementa o dopante⁸⁶;⁸⁷, diferentes tipos de ordem magnética podem ser observados em sistemas magnéticos, como paramagnética, antiferromagnética, ferromagnética etc. ou a coexistência delas. Devido à

distribuição não homogênea de íons magnéticos numa matriz semicondutora existe a possibilidade de observar-se a ordem magnética definida como vidro de spin, a qual é geralmente observada na região de baixas temperaturas. Esta última ordem magnética pode estabelecer-se num sistema magnético onde as interações entre momentos magnéticos são uma mistura de interações ferromagnéticas com antiferromagnéticas, que provocam as conhecidas frustrações magnéticas.

Muitas técnicas experimentais têm sido utilizadas na determinação do comportamento de vidro de spin. Uma das técnicas mais usadas é a susceptibilidade AC, onde a curva de susceptibilidade AC em função da temperatura, obtida variando a frequência de excitação proporciona informações importantes do comportamento dinâmico do sistema. Baseado em medidas de susceptibilidade AC que é associada a um estado vidro de spin⁸⁸. A possível formação de um estado vidro de spin nestes sistemas nanométricos demanda um estudo mais detalhado nas propriedades com respeito às propriedades magnéticas, na procura bibliográfica foi constatado que existem vários estudos de filmes finos principalmente de SnO₂ dopado como Co e alguns trabalhos que se referem a NPs⁸⁹. No entanto, a existência de um estado vidro de spin nestes sistemas nanométricos demanda um estudo mais detalhado das propriedades magnéticas.

Em geral, apesar de os intensos estudos em NPs de SnO₂ dopado com metais de transição, ainda existem controvérsias principalmente relacionadas com a origem intrínseca da ordem magnética nestes sistemas. Neste sentido, baseados no modelo de pólarons magnéticos ligados (Coey *et al.* 2005)⁸¹ propuseram uma explicação plausível para a origem do ferromagnetismo observado em óxidos. Neste modelo, a presença de impurezas magnéticas é necessária para a formação dos pólarons magnéticos de tamanho finito. Estes pólarons podem interagir dando origem a uma ordem magnética observada experimentalmente.

Outro modelo proposto na literatura para explicar o magnetismo de óxidos dopados é o modelo de transferência carga⁶⁷. Este modelo foi proposto para explicar o ferromagnetismo observado em filmes finos de TiO₂ dopadas com íons de Fe que se encontram em dois estados de valência (diferente configuração *3d*). A diferença de estado de valência constitui-se num reservatório de carga capaz de ser transferida para os defeitos na rede especialmente

localizados na superfície das NPs. Esta possível transferência incrementa a densidade local de estados, dando origem à ordem magnética observada.

Segundo *Rahman et al. 2008*⁹⁰ realizaram estudos exaustivos por cálculo de primeiros princípios das propriedades magnéticas e eletrônicas relacionadas com defeitos na matriz SnO₂. Os resultados do SnO₂ (*bulk*) mostraram magnetismo associado com vacâncias de estanho (V_{Sn}) com um momento magnético em torno de 4,00 μ_B por defeito. O momento magnético vêm principalmente de átomos dos oxigênios envolvendo aos átomos de Sn e V_{Sn} , que se acoplam antiferromagneticamente com os átomos de oxigênio em presença de V_{Sn} . O acoplamento entre as diferentes V_{Sn} também foi estudado e descobriram que esses defeitos não só têm acoplamento ferromagnético, mas também antiferromagnético e ferrimagnético. Estes cálculos demonstram que o momento magnético gigante observado experimentalmente em SnO₂ dopado com metal de transição pode ser atribuído a V_{Sn} ⁹⁰.

Cabe ressaltar que a energia de formação deste defeito V_{Sn} é alta e isso traz como consequência que seja menos provável a sua formação.

2.6 ESTUDO DA CINÉTICA DO CRESCIMENTO DO TAMANHO DOS GRÃOS

Reportes na literatura *Mukherjee et al. 2003*⁹¹ sugerem que o crescimento de grão se dá através do movimento das fronteiras⁹². Assume-se que a pressão de condução (P) é gerada pelas tensões superficiais atuando sobre os limites de grão que induzem às fronteiras avançar no sentido do centro de suas curvaturas, o que leva à coalescência dos grãos. A origem desta pressão resulta da redução da energia de superfície dos grãos. Assumindo que a energia total da partícula é nomeada como E ao longo do processo de coalescência pode ser descrita em termos das contribuições *bulk* e de superfície, temos⁹¹:

$$E = \underbrace{N_W[\epsilon_b(0) + c_v T_p]}_{E_{bulk}} + \underbrace{\sigma_s a_p}_{E_{superfície}} \quad (11)$$

O primeiro termo representa a contribuição *bulk*, onde N_W é massa equivalente de N átomos no processo de coalescência (kg), $\epsilon_b(0)$ é a energia fundamental a 0 K (J), c_v é o calor

específico a volume constante (J/kgK) e T_p é a temperatura da partícula (K). O Segundo termo é a contribuição superficial, onde σ_s é a tensão superficial (J/m^2) e a_p é a área superficial (m^2).

Através da eq.(11) observa-se que quando aumenta o tamanho do grão, diminui-se a área superficial e, conseqüentemente, a energia da partícula também diminui, como é esperado para este processo de coalescência.

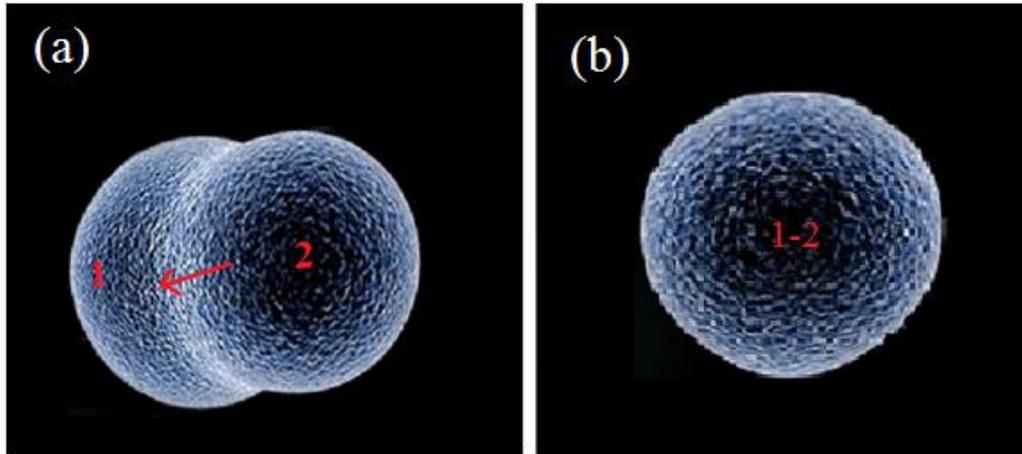


Figura 17. (a) Formação do pescoço entre a partícula 1 e 2, devido à pressão de condução (P), gerado durante o tratamento térmico a coalescência das partículas. (b) A formação de uma partícula maior após a coalescência.

Na Figura 17(a) mostra-se esquematicamente o processo de crescimento de grão. Antes da coalescência é formado um pescoço entre as partículas⁹³. Seguidamente, devido à pressão de condução (P), uma partícula menor coalesce formando-se uma maior (ver Figura 17(b)). A pressão de condução (P) é proporcional ao inverso do tamanho do grão (D), resultando que $P = 4\alpha\gamma/D$, onde α é uma constante geométrica e $\gamma(J/m^2)$ apresenta a energia específica interfacial, para todos os contornos do grão e não varia durante o processo de crescimento.

CAPÍTULO 3

3. Matérias e métodos experimentais

3.1 SÍNTESE DE NPs NANOESTRUTURADAS DE SnO₂, Sn_{1-x}M_xO₂ (M = Co, Cr e Dy)

3.1.1 Síntese de NPs de SnO₂

Os materiais e reagentes utilizados no presente trabalho são apresentados na Tabela 4. Primeiramente, inicia-se a síntese com a preparação do citrato de estanho, que é considerado um precursor catiônico já que o ânion respectivo pode ser facilmente eliminado durante o processo de calcinação. Os principais passos para obter o SnO₂ são mostrados esquematicamente na Figura 18.

Tabela 4. Reagentes utilizados na preparação das amostras.

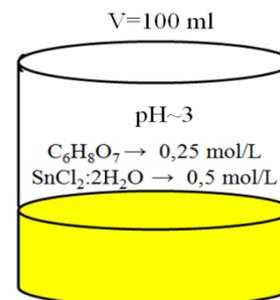
Materiais	Reagentes (Matriz)
1. Proveta graduada-Funil-papel filtro	1. Acido cítrico, HOC(CH ₂ CO ₂ H)(0,25mol/L)
2. Bécquer de 2 litros	2. Cloreto de estanho, SnCl ₂ 2H ₂ O (0,5mol/L)
3. Agitador magnético com aquecedor	3. Hidróxido de amônia, NH ₃ H ₂ O (35,05mol/L)
3. Barra magnética	4. Etileno glycol, HOCH ₂ CH ₂ OH
5. Água destilada ultrapura deionizada	5. Acido nítrico, HNO ₃
6. O medidor de pH universal para laboratórios série HI 422x-02	Reagentes (Dopantes)
7. Capela de exaustão de gases	1. Nitrato de cobalto (Co(NO ₃) ₃ .6H ₂ O)
8. Forno cerâmico	2. Nitrato de cromo (Cr(NO ₃) ₃ .5H ₂ O)
	3. Nitrato de disprósio (Dy(NO ₃) ₃ .5H ₂ O)

A preparação do citrato de estanho:

Inicialmente, se preparam uma solução aquosa com ácido cítrico (0,25mol=L) e cloreto de estanho (0,5mol=L), considerações reais na quantidade da síntese experimental:

$V = 100 \text{ ml} \rightarrow$ volume da solução

- $C_6H_8O_7 \rightarrow 0,25 \text{ mol/L} \cong 192,05g$
- $Sn_2Cl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow 0,5 \text{ mol/L} \cong 224,03g$
- $(0,25 \text{ mol/L})(C_6H_8O_7)(0,1L)(192,06 \text{ gr/1 mol})(C_6H_8O_7) = 4,802 \text{ g}$
- $(0,5 \text{ mol/L})(Sn_2Cl_2 \cdot 2H_2O)(0,1L)(225,56 \text{ g/1mol})(Sn_2Cl_2 \cdot 2H_2O) = 11,230 \text{ g}$



Para obter a solução já solubilizada precisa-se misturar com a ajuda de um agitador magnético. Adiciona-se amônia vagarosamente monitorando o pH. A precipitação do citrato ocorre quando o pH = 3,0 (se o pH for maior ou menor ocorre dissolução, então deve tomar-se cuidado com o ajuste), resultando em um pó branco.

O precipitado de citrato de estanho é então filtrado e lavado com água destilada abundantemente (3 L de água para cada 100 g de sólido). Após isso, o produto é secado em uma estufa a 60 °C durante 24h. Usa-se na filtragem uma proveta graduada, funil e papel filtro⁹⁴.

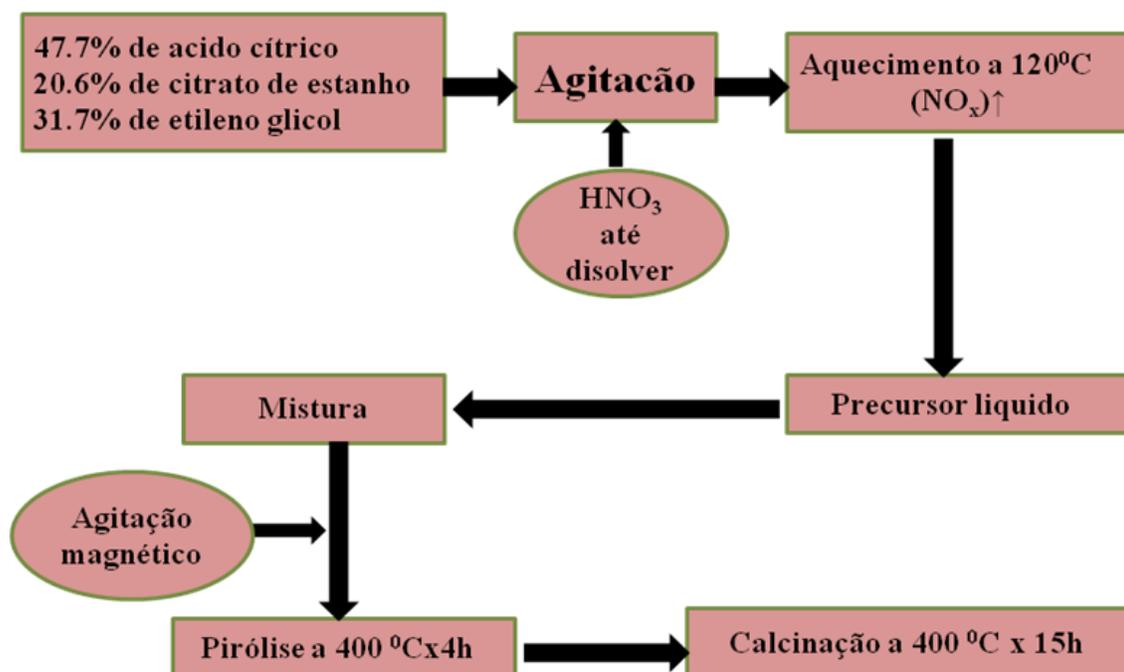


Figura 18. Esquema de preparação dos pós NPs de SnO_2 pelo método de precursores poliméricos.

A preparação da resina:

Numa quantidade pre-estabelecida de etileno glicol previamente aquecido aproximadamente a 70°C se adiciona ácido cítrico lentamente. A dissolução deve ser completa, mas sem o início da reação de polimerização. Por isso, não pode ser aquecida acima de 70 °C. O citrato de estanho é então introduzido lentamente na solução em uma 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. Adiciona-se água com um gotejador, se for necessário, para ajudar a dissolução e evitar transbordamento na reação.

Como o citrato de estanho é pouco solúvel no etileno glicol, adiciona-se uma solução concentrada de HNO_3 lentamente para obter-se a dissolução completa. Quando necessário, são adicionadas pequenas quantidades de água devido a reação é exotérmica. A temperatura foi mantida a aproximadamente 120 °C durante a dissolução formando um polímero viscoso, quanto maior o tempo mais viscoso deve ficar. Então deve verificar-se quando a ocorrência de polimerização (a polimerização ocorre quando existe muita eliminação de gases). O produto é armazenado em embalagem plástica, pois podem ocorrer contaminações de silício se ficar muito tempo em béquer de vidro.

As reações químicas envolvidas para obtenção do precursor polimérico são demonstradas na Figura 19

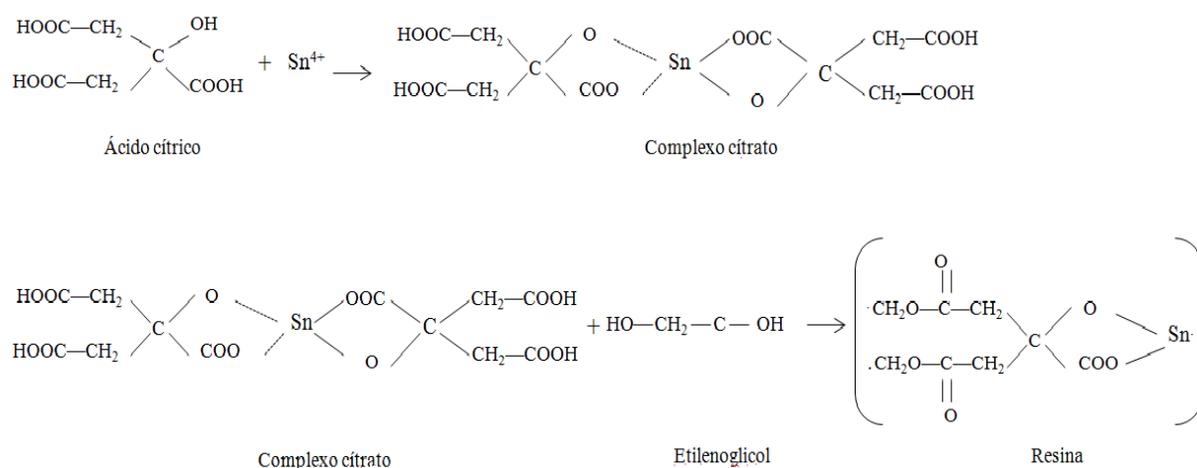


Figura 19. Reações envolvidas na síntese do precursor polimérico (MACIEL et al. 2003).

Para o procedimento da dopagem (inserção de íons magnéticos), primeiramente foi obtido o rendimento da resina, calculando-se a partir da seguinte equação:

$$R = \left[\frac{\text{massa}_{\text{canudo+resina}} - \text{massa}_{\text{canudo}}}{\text{massa}_{\text{resina inicial}}} \right] \times 100 \% \quad (12)$$

- $\text{massa}_{\text{canudo+resina}}$ → Após do tratamento
- $\text{massa}_{\text{canudo}}$ → Antes do tratamento
- $\text{massa}_{\text{resina inicial}}$ → Antes do tratamento

onde a resina foi tratada termicamente a 600 °C (2 °C/min) por 15 h para a eliminação dos materiais orgânicos. O rendimento em porcentagem apresenta um valor de $R = 11,18 \%$, que se precisa para alguns cálculos matemáticos para o processo da dopagem.

3.1.2 Síntese de NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=Co, Cr e Dy)

As NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Cr}$ e Dy) estudadas na presente tese também foram sintetizadas pelo método de precursores poliméricos (método de Pechini). Para obter as NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ foram utilizados os reagentes de nitratos à base do dopante desejado listados na Tabela 4, que são considerados como agentes redutores.

As manipulações, bem como as reações químicas, foram realizadas em atmosfera normal (ar). Após efetuar-se o cálculo proporcional que se precisa do dopante e do precursor polimérico (resina), a porcentagem preestabelecida de dopante (apresentada na forma de nitrato) é dissolvido em água destilada ultra pura e colocada num agitador por ~30 min. Após, é inserida à solução de resina em estado aquoso. A mistura total passa novamente por um agitador por ~30 min para obter uma solução homogênea mais detalhado no apêndice A (pág. 167). Para finalizar, a solução é levada a um forno para o processo de tratamento térmico. Realizam-se dois processos: i) Processo de pirólise: tratamento térmico a 400 °C por 4 horas para eliminar o material orgânico. ii) Processo de calcinação: tratamento térmico a 400 °C por 15 horas para garantir a homogeneidade e ter o sistema nanoparticulado (ver Figura 20).



Figura 20. Nps de SnO₂ dopados com Co, Cr e Dy que foram sintetizados pelo método de precursores poliméricos (método de Pechini).

3.1.3 Tratamento térmico.

Neste trabalho, as amostras de Sn_{0,95}Co_{0,05}O₂ foram estudadas sem aplicar nenhum tratamento térmico após a sua síntese. Por outro lado, com o intuito de estudar o efeito do tratamento térmico sobre as propriedades estruturais, vibracionais e magnéticas, as NPs foram submetidas a tratamentos térmicos adicionais.

Uma parte das amostras foram tratadas termicamente em um forno cerâmico resistivo fechado em ar, com taxa de aquecimento de 5 °C/min e à temperatura $T = 500, 800$ e 900 °C (ver Figura 21(a)). As amostras foram tratadas termicamente por um período de 2h e resfriadas até a temperatura ambiente (ver Figura 21(b)). O processo de síntese das amostras foi realizado no Laboratório de Química do NFA da UnB. Os tratamentos térmicos foram realizados no laboratório de fornos de nosso grupo, *LSNCM-IF* (UnB).

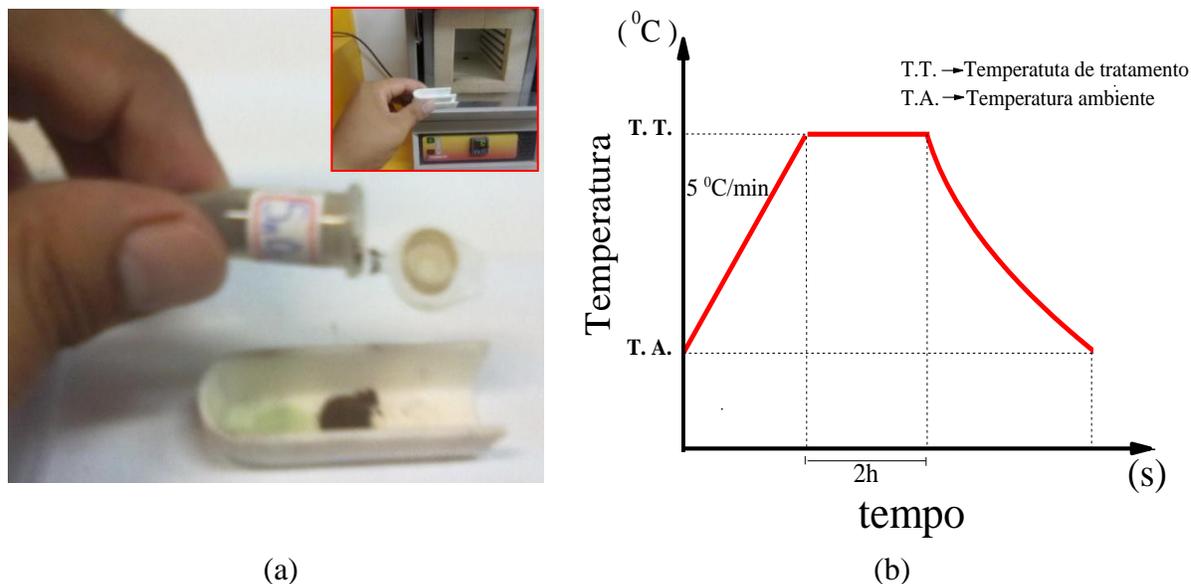


Figura 21. (a) Mostra-se o tratamento térmico utilizando um forno cerâmico resistivo. (b) ciclo térmico utilizado no processo de tratamento térmico nas amostras $\text{Sn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ de NPs.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nessa seção são descritos em forma sucinta as técnicas que foram utilizadas para caracterizar as amostras.

3.2.1 Espectroscopia de energia dispersa de raios-X (EDS)

Esta técnica analítica é muito utilizada para determinar a estequiometria das amostras. Baseia-se no princípio de que cada elemento tem uma estrutura atômica que permite identificar os picos de emissão de raios-X em energias características, quando um feixe de raios-X bate na amostra desconhecidas. Nessa interação excitam-se elétrons das camadas internas que deixam buracos, os quais são preenchidos por elétrons de camadas externas, emitindo um fóton com energia própria na região de raios-X que pode ser detectado. Desta forma, pode-se quantificar os elementos que compõem as amostras estudadas.

Para obter estas medidas foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo *JEOL JEM 840A*, equipado com o opcional de medidas de espectroscopia de raios-X

por dispersão de energia (EDS). Esses experimentos foram realizados no Instituto de Ciências Biológicas (IB–UnB).

3.2.2 Difração de Raios X (DRX) e refinamento Rietveld

As medidas de difração de raios-X serão obtidas à temperatura ambiente. Para isto, foi utilizado o difratômetro *Rigaku* (modelo *Ultima IV*) do laboratório de raios-X do instituto de Geociência da UnB. A fonte de radiação utilizada foi um tubo de cobre, $K\alpha$ com comprimento de onda médio de 1,5418 Å. As medidas foram feitas no intervalo de 20° a 80°, com um passo de 0,05° e uma velocidade de varredura de 0,5 °/min, operando com uma tensão de 40 kV e uma corrente de ~ 30 mA. A identificação de fases do material foi realizada com uma base de dados comercial.

Método de Refinamento de Rietvel

Os difratogramas foram ajustados usando o método Rietveld utilizando padrões da estrutura rutilo de SnO_2 obtidos do banco de dados *ICSD-Inorganic Crystal Structure*. O programa usado no refinamento foi o GSAS (*General Structure Analysis System*) e os picos de difração foram modelados com a função *pseudo-Voigt*. Para o ajuste do *background* utilizou-se a função polinomial tipo *Chebyshev*⁹⁵. A função *Pseudo-Voigt* modificada por Thompson-Cox-Hastings (TCHZ) é formada por uma mistura de funções Gaussiana (G) e Lorentziana (L), sendo escrita da seguinte forma⁹⁵:

$$TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G \quad (13)$$

Quando, $\eta = 0$: *TCHZ* descreve a forma dos picos do difratograma somente pela função Gaussiana, $\eta = 1$: *TCHZ* descreve a forma dos picos somente pela função Lorentziana e se $0 \leq \eta \leq 1$: *TCHZ* descreve a forma dos picos por uma mistura de funções Lorentziana e gaussiana.

$$\eta = 1,36603q - 0,47719q^2 + 0,11116q^3 \quad (14)$$

onde

$$q = \frac{\Gamma_L}{\Gamma} \quad (15)$$

$$\Gamma = \left(\Gamma_G^5 + 2,69269\Gamma_G^4\Gamma_L + 2,42843\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + 4,47163\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + 0,07842\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5 \right)^{0,2} \quad (16)$$

é a largura a meia altura da mistura (Γ) Gaussiana e Lorentziana, cujas larguras são escritas, respectivamente, da seguinte forma⁹⁵:

$$\Gamma_G^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W + \frac{Z}{\cos^2\theta} \quad (17)$$

$$\Gamma_L = Y \tan\theta + \frac{X}{\cos\theta} \quad (18)$$

onde U , V e W são os coeficientes refináveis descritos por Cagliotti, Pauletti e Ricci, e Z é a Γ da função gaussiana. Por outro lado, na eq.(18), o primeiro termo descreve o alargamento dos picos devido às tensões e o segundo termo a largura à meia altura para a função Lorentziana. A expressão integral (β) da função *Pseudo-Voigt* é então calculada usando a expressão (19) da aproximação *pseudo -Voigt*, através do cálculo prévio de Γ e η usando as expressões (16) e (14).

$$\beta = \frac{\pi\Gamma/2}{\eta + (1 - \eta)\sqrt{\pi\ln 2}} \quad (19)$$

O refinamento de Rietveld foi realizado usando o programa GSAS⁹⁶. O tamanho médio do cristalito foi estimado usando a relação do *Scherrer*, aplicado para todos os picos refinados:

$$D_P = \frac{k \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (20)$$

onde D_P é o tamanho médio do cristalito em nm , k é a constante de *Scherrer* (tipicamente $\sim 0,89$), λ é o comprimento de onda, β é a largura integrada do pico e θ é o ângulo de difração e $\beta(2\theta)$ é a largura a meia altura do pico de difração.

O Gráfico de Williamson-Hall

O alargamento de linha observado experimentalmente está relacionado com outras contribuições, as quais devem ser consideradas na análise. Dependendo da forma do pico usado para modelar o pico de difração de raios-X, a relação que deve usar-se para determinar as diferentes contribuições. Normalmente, na análise de um difratograma, se usa a função Lorentziana, Gaussiana ou uma mistura delas para representar a forma do pico. Neste caso, o alargamento da linha obtido experimentalmente é dado por:

$$\beta_{exp} = \beta_D + \beta_\varepsilon + \beta_{inst} \quad (\text{Lorentziana}) \quad (21)$$

$$\beta_{exp}^2 = \beta_D^2 + \beta_\varepsilon^2 + \beta_{inst}^2 \quad (\text{Gaussiana}) \quad (22)$$

onde β_D , β_ε e β_{inst} são as contribuições do tamanho de cristalito, microdeformação e alargamento de linha provocado pelo arranjo experimental (alargamento instrumental) respectivamente⁹⁷.

Considera-se que a forma do pico Lorentziano e substituindo a equação de Scherrer e a largura de linha está relacionada com a microdeformação, temos:

$$\frac{\beta_{exp} - \beta_{inst}}{\beta_{W-H}} = \frac{\beta_D}{\frac{k\lambda}{D \cdot \cos\theta}} + \frac{\beta_\varepsilon}{4\varepsilon \tan\theta} \quad (23)$$

Finalmente, a equação de Williamson-Hall (W-H) pode ser colocada num gráfico de $\beta_{W-H} \cos\theta$ vs. $4\varepsilon \sin\theta$

$$\underbrace{\beta_{W-H} \cdot \cos\theta}_y = \underbrace{\varepsilon \cdot 4 \sin\theta}_a \cdot \underbrace{x}_x + \underbrace{\frac{k\lambda}{D}}_b \quad (24)$$

A eq.(24) tem a forma de uma equação linear oblíqua $y = ax + b$, onde $a = \varepsilon$ e $b = \frac{k\lambda}{D}$

No caso de uma forma Gaussiana, temos:

$$\frac{\beta_{exp}^2 - \beta_{int}^2}{\beta_{W-H}} = \frac{\beta_D^2}{\frac{K^2 \lambda^2}{D^2 \cos^2\theta}} + \frac{\beta_\varepsilon^2}{16\varepsilon^2 \tan^2\theta} \quad (25)$$

Neste caso, a equação de W-H proporcionará uma reta ao graficar $\beta^2_{W-H} \cos^2\theta$ vs. $16\text{sen}^2\theta$

$$\underbrace{\beta^2_{W-H} \cdot \cos^2\theta}_y = \underbrace{\varepsilon^2}_{a} \underbrace{16\text{sen}^2\theta}_x + \underbrace{\frac{k^2\lambda^2}{D^2}}_b \quad (26)$$

onde $a = \varepsilon^2$ e $b = \frac{k^2\lambda^2}{D^2}$

A eq.(24) corresponde à expressão para o ajuste Lorentziano e a eq.(26) à expressão para o ajuste Gaussiano. Cabe ressaltar que mediante estas duas equações podem se determinar o tamanho médio do cristalito e a microdeformação (estresse residual).

3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para obter boas micrografias é necessário seguir um bom método de preparação das amostras. Primeiramente uma quantidade de amostra é diluída em água destilada, depois é agitada com ultra-som por ~ 20 minutos. Após a dispersão final foi depositada sobre um filme de formivar suportado por uma grade de cobre de 100 mesh e é secado à temperatura ambiente por 24 horas. As imagens obtidas no microscópio foram usadas para contar n tamanhos com a ajuda do software *Imag-J*. Para montar o histograma dos tamanhos das partículas usa-se o método *Sturges*. A largura de cada caixa (W) do histograma é obtida da relação: $W = (D_{\max} - D_{\min})/k$, onde $k = 1 + 3,322 \log(n)$. Os histogramas obtidos foram modelados com a distribuição log-normal:

$$f(D) = 1/\sqrt{2\pi}\sigma D \exp\left[-\frac{\ln^2(D/D_0)}{2\sigma^2}\right] \quad (27)$$

Onde D_0 é o diâmetro mediano da distribuição e σ representa o grau de polidispersão da distribuição de tamanhos. O diâmetro correspondente ao máximo da função é dado por $D_{\max} = D_0 \exp(-\sigma^2)$, o valor médio do diâmetro é $\langle D \rangle = D_0 \exp(\sigma^2/2)$ e o desvio padrão é $\sigma_D = \langle D \rangle \sqrt{e^{\sigma^2} - 1}$ ⁹⁸.

As imagens foram feitas com um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) *JOEL, modelo 1011*, operando em 80 kV. Adicionalmente foram realizadas medidas de microscopia

eletrônica de alta resolução (HRTEM) de algumas amostras, utilizando um microscópio de alta resolução *modelo JEM-2100*, operando em 200 kV, no Laboratório Lab-MIC da Universidade Federal de Goiás (UFG).

3.2.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A técnica de *AFM* foi usada para estudar a superfície dos filmes. A topografia da superfície é traçada à medida que a ponta extremamente fina se movimenta em trajetória de *zig-zag*. A resolução do instrumento é diretamente proporcional ao tamanho da ponta. A ponta de prova é colocada numa haste que pode movimentar-se livremente. Na parte superior da haste é colocado um espelho que reflete a luz vindo de um laser para o fotodetector gerando uma diferença de potencial (*ddp*). O *ddp* da área iluminada pelo feixe de laser, por sua vez, depende da altura da ponta de prova. A localização da ponta de prova varia na direção *z* (perpendicular à superfície) conforme o relevo da superfície em estudo e, conseqüentemente, o *ddp* gerada no fotodetector traduz os deslocamentos da ponta durante a varredura. Estes deslocamentos são quantificados pela amplitude da *ddp* gerada no fotodetector (ver Figura 22). Através de imagens de AFM, pode-se determinar as propriedades morfológicas e topografia em 2D e 3D dos nanocristais crescidos em diferentes substratos quanto a homogeneidade do tamanho e da distribuição espacial.

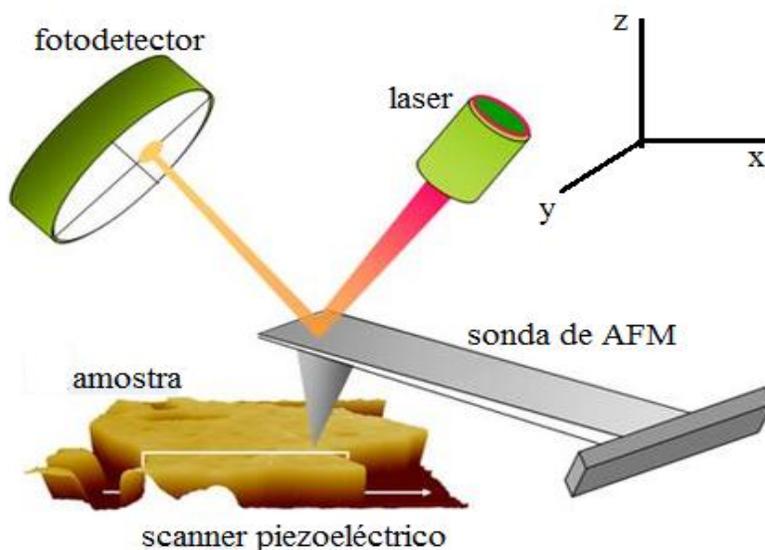


Figura 22. Esquema simplificado do princípio de operação do AFM. A varredura é feita no plano *xy* e a ponta oscila na direção *z*.

As imagens de AFM foram obtidas no *Laboratório de Superfície e Interfaces (LabSInt)* do NFA do Instituto de Física da UnB. O equipamento usado para este estudo foi um microscópio *Nanosurf Flex-Axiom AFM* com um controlador *Nanosurf C300*, que permite uma resolução de 24 *bits*, facilitando com isso a precisão e aquisição dos dados.

3.2.5 Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-vis)

Esta técnica de espectroscopia na região UV-Vis fornece uma análise quantitativa, e consiste em detectar a absorbância (A) ou transmitância (T) de uma amostra quando esta é irradiada com uma luz monocromática, variando o comprimento de onda dentro da faixa visível ultravioleta. Neste intervalo do espectro eletromagnético, os elétrons podem ser promovidos a níveis de energia mais elevados mediante a absorção de energia. Essas transições eletrônicas geram uma banda de absorção na curva de absorbância (A), que fornece uma relação com a concentração de material absorvedor e é dada pela lei de *Beer-Lambert*:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \vartheta bc.$$

Onde I_0 é a intensidade do feixe que incide na amostra e I é a intensidade após atravessar a amostra, ϑ é a absorvidade molar (uma constante de proporcionalidade que depende do comprimento de onda da radiação incidente), b é a espessura da amostra e c é a concentração da amostra absorvedora.

As propriedades óticas das nanoestruturas de $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Co}$ e Dy) foram obtidos no laboratório de caracterização óptica do Núcleo de Física Aplicada (NFA) do Instituto de Física da UnB. Estas medidas foram determinadas usando um espectrofotômetro comercial (Shimadzu, UV-vis NIR) com esfera integradora, na faixa de 200 e 900 nm com as amostras sólidas colocadas dentro de uma cubeta de quartzo de 1cm de diâmetro.

3.2.6 Espectroscopia Raman

As medidas de espalhamento Raman foram obtidos no laboratório de espectroscopia Raman do Núcleo de Física Aplicada (NFA) do Instituto de Física da UnB. Os espectros Raman foram obtidos usando um espectrômetro triplo *Jobin Yvon*, modelo *T64000* equipado com detector CCD (*Charge-Coupled Device*) refrigerado a nitrogênio líquido. Todas as medidas

foram obtidas em geometria de retroespalhamento. Para a excitação das amostras utilizou-se um laser de argônio operando nas linhas de 405 ou 532 nm. As fendas do espectrômetro foram ajustadas para ter uma resolução espectral da ordem de 2 cm^{-1} . Para a excitação das amostras no estudo dos modos adicionais Raman em NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($0,00 \leq x \leq 0,10$), utilizou-se um laser *Verdi-V5* e um laser de argônio (*Coherent CW*). Todas as medidas foram feitas com potência de operação de $\sim 10 \text{ mW}$ e densidade de potência de $\sim 1 \text{ kW/cm}^2$. Nas medidas de altas pressões o feixe do laser foi focalizado utilizando-se um microscópio da marca *Olympus* equipado com uma lente objetiva Nikon 20x possuindo uma distância focal $f = 20,5 \text{ mm}$ e abertura numérica de 0,35. Esta lente foi utilizada para focalizar o feixe de laser sobre a superfície da amostra.

3.2.7 Medidas de Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas à temperatura ambiente para as amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($0,00 \leq x \leq 0,10$). Estas medidas foram obtidas na configuração de transmissão e operando com aceleração constante. A fonte usada foi $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ com uma atividade de $\sim 10 \text{ mCi}$ na geometria de transmissão. Os espectros Mössbauer foram analisados utilizando-se um programa comercial (Normos), e os ajustes foram feitos usando o critério de mínimos quadrados. As medidas de espectroscopia Mössbauer foram obtidas no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Instituto de Física da USP, com a colaboração do Prof. Luiz Nagamine.

3.2.8 Espectroscopia de fotoelétrons de raio-X (XPS)

O XPS é bastante usado para estudar as propriedades superficiais de materiais orgânicos ou inorgânicos. É usada para analisar a composição elementar, fórmula empírica, estado químico, estado eletrônico dos elementos que compõem uma amostra. Através de XPS, pode-se analisar uma área de até $\sim 10 \text{ nm}^2$ e todos os elementos com número atômico 3 ou maiores são detectados (NZOKOU & KAMDEM-2005).

O aparelho XPS é constituído pelo: detector, canhão de íons, sistema de vácuo, controles eletrônicos, e um sistema computadorizado. Durante a análise um feixe monoenergético de

Raios-X arranca elétrons da superfície da amostra. O detector de energia cinética E_k dos elétrons emitidos é dado pela equação (KAMDEM et. al. 2001):

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi_a \quad (28)$$

Onde $h\nu$ é a energia dos fótons incidentes, φ_a é a função trabalho, e o E_b é a energia de ligação do elétron em relação ao nível de Fermi (ver Figura 23).

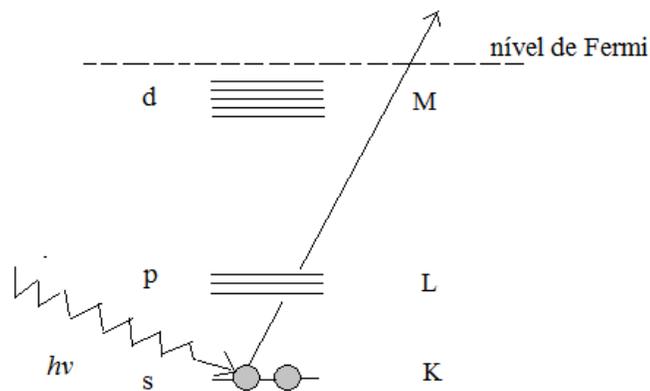


Figura 23. Esquema do efeito fotoelétrico em termos de níveis de energia. Um fotoelétron é ejetado do átomo devido à energia absorvida do fóton incidente ($h\nu$).

As medidas de XPS foram feitas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) Belo Horizonte- (MG). Para isto, se utilizou um sistema *SPECS* equipado com analisador de elétrons, *Proibos 150*, equipado uma fonte de radiação *Al K α* monocromada (1486,6 eV) e operando com 350 W de potência de saída. O sinal C(1s) (284,6 eV) foi utilizado como referência para a calibração das energias de ligação de diferentes elementos, a fim de corrigir o efeito de carga. A obtenção de informações sobre o ambiente químico e as concentrações atômicas nas amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Co, Cr e Dy). O software *CasaXPS* foi utilizado para a subtração do background (*Shirley-type*), integração de picos, ajuste e análises quantitativas.

3.2.9 Medidas magnéticas

As medidas magnéticas foram feitas usando um magnetômetro VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*). Neste caso, a amostra é colocada em uma região com campo

magnético ajustável, fixada no extremo de uma haste que está unida a um transdutor que origina um movimento oscilatório com frequência bem definida na amostra. Uma tensão alternada da mesma frequência é induzida nas bobinas de detecção localizadas perto da amostra que é proporcional ao sinal magnético da amostra, um esquema da montagem do magnetômetro VSM é mostrado na Figura 24. A vibração da amostra produz uma variação do fluxo magnético e gera uma diferença de potencial induzindo uma corrente elétrica através das bobinas de detecção que estão próximas da amostra. Segundo a *Lei de Faraday*, esta diferença de potencial é dada por:

$$V = \frac{d\varphi}{dt} = \frac{d\varphi}{dz} \frac{dz}{dt} \quad (29)$$

onde, φ é o fluxo magnético, z é a posição no eixo vertical da amostra com respeito à bobina, e t é o tempo. Para uma oscilação senoidal da amostra, a voltagem obtida nas bobinas detectoras é expressa pela seguinte equação.

$$V_{coil} = 2\pi f C m A \sin(2\pi f t) \quad (30)$$

Onde, C é a 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 ($43Hz$).

.....

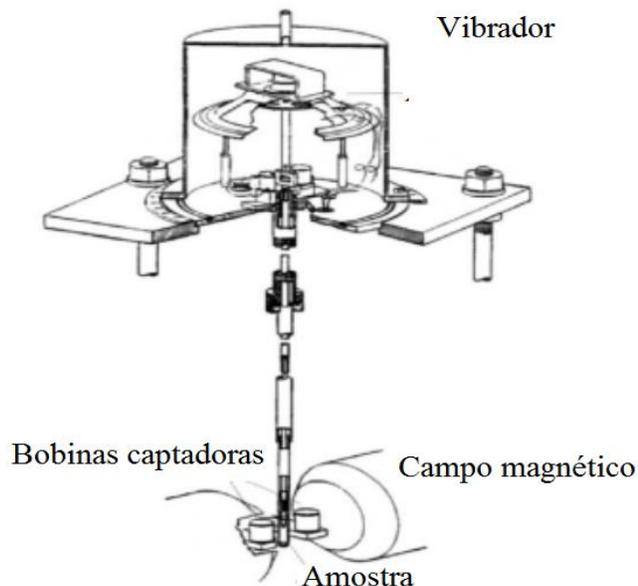


Figura 24. Magnetômetro de amostra vibrante

As medidas magnéticas nas amostras foram obtidas através de um magnetômetro SQUID usando o módulo de magnetometria VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*). O esquema de um magnetômetro SQUID pode ser visto na Figura 25. Ele possui um ímã supercondutor, que gera um campo magnético da mesma forma que as bobinas de um eletroímã, um gradiômetro que filtra o fluxo magnético da amostra, um SQUID e uma bobina de cancelamento. A amostra está dentro de uma câmara envolvida por hélio líquido justamente para poder baixar a temperatura da câmara, já o nitrogênio está entorno do hélio líquido com a finalidade de manter conservado. A vantagem do SQUID consiste em sua alta sensibilidade nas medidas magnéticas.

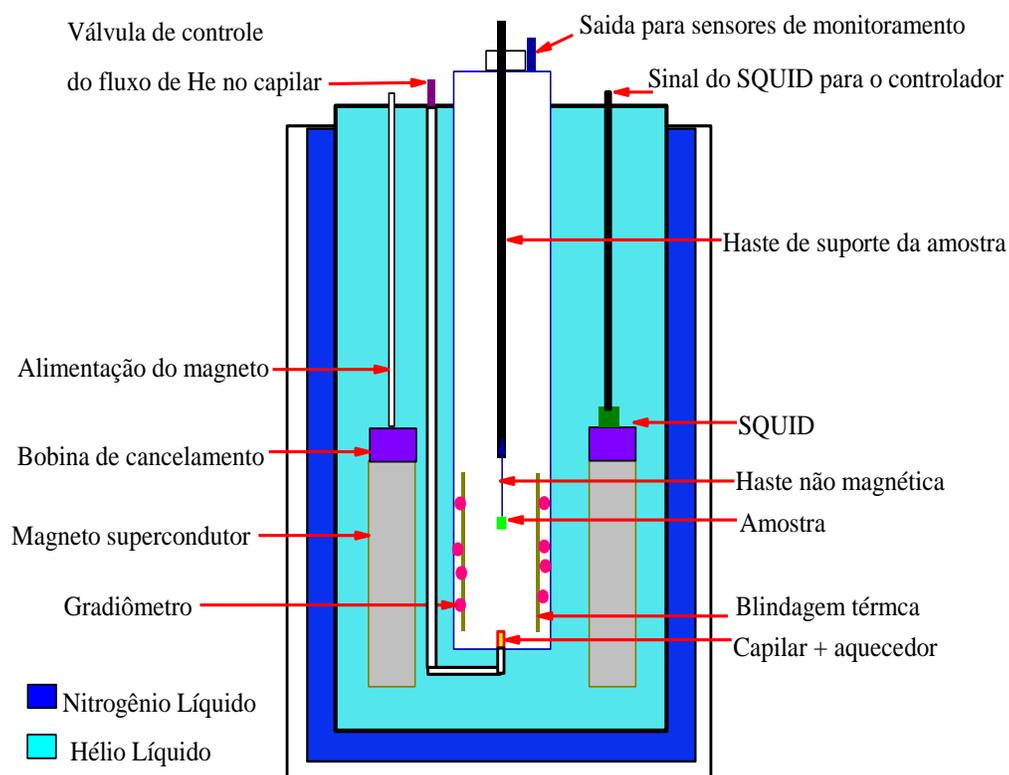


Figura 25. Esquema interno de um magnetômetro SQUID

Para as amostras de diferentes series foram realizadas curvas de $M(H)$, com o intuito de avaliar os seguintes parâmetros magnéticos: possível campo coercitivo, magnetização de saturação, momento efetivo magnético, entre outros. As amostras foram pesadas e colocadas num porta amostra, que é inserida em uma vareta. Posteriormente, foi realizada a calibração

da posição e amplitude de oscilação do equipamento, antes de iniciar as medidas magnéticas. As medidas magnéticas foram realizadas usando o magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) da marca *Quantum Design* com campo magnético aplicado de até 70 kOe e temperatura variando entre 5 e 300 K no laboratório de Caracterização Magnética do Núcleo de Física Aplicada do Instituto de Física da UnB. Também, foi usado o modulo VSM de um PPMS da *Quantum Design*, modelo 6000, do Instituto de Física da UnB.

CAPÍTULO 4

Resultados experimentais e discussões

Nesta seção serão desenvolvidos os resultados experimentais obtidos, assim como, análises e suas respectivas discussões baseadas em reportes da literatura científica. Estudaremos os semicondutores nanoestruturados como: semicondutores magnéticos diluídos (*DMS*), as análises serão divididas em duas partes: (i) Estudos das propriedades físicas de NPs de SnO₂ tratadas termicamente, fazendo um estudo da dependência das propriedades estruturais, morfológicas, vibracionais, hiperfinas e magnéticas em relação ao tamanho. (ii) Estudo das propriedades físicas de NPs semicondutoras de SnO₂ dopadas com íons magnéticos. Estudaremos os efeitos da mudança na quantidade de dopante sobre as propriedades estruturais, morfológicas, vibracionais, ópticas, magnéticas e hiperfinas.

4.1. Estudo das propriedades físicas das NPs de SnO₂

Um importante fator que determina a sensibilidade de um material semicondutor é a variação da altura da barreira de potencial para o transporte de elétrons entre grãos vizinhos, tal como foi estudado para o sistema SnO₂ (CuO)⁹⁹. Nesse trabalho, foi demonstrado que a energia de barreira para diferentes temperaturas de trabalho decresce com o incremento de tamanho de partícula e, por tanto, a sensibilidade do sensor também decresce. Isto introduz a possibilidade de controlar a sensibilidade do material sensor simplesmente ajustando as dimensões da partícula de forma adequada durante o processo de produção. A seguir, serão discutidas as propriedades físicas de NPs de SnO₂ sintetizadas para este trabalho.

4.1.1 Caracterização estrutural por difração de raios-X (DRX)

A Figura 26(a) mostra os padrões de difração de raios-X das NPs de SnO₂ como preparada e tratadas termicamente a 500; 700; 800 e 900 °C, por 2 horas. As reflexões mais intensas observadas estão de acordo com o padrão de difração esperado para a estrutura tipo rutilo de grupo espacial ($P/4_2mm$).

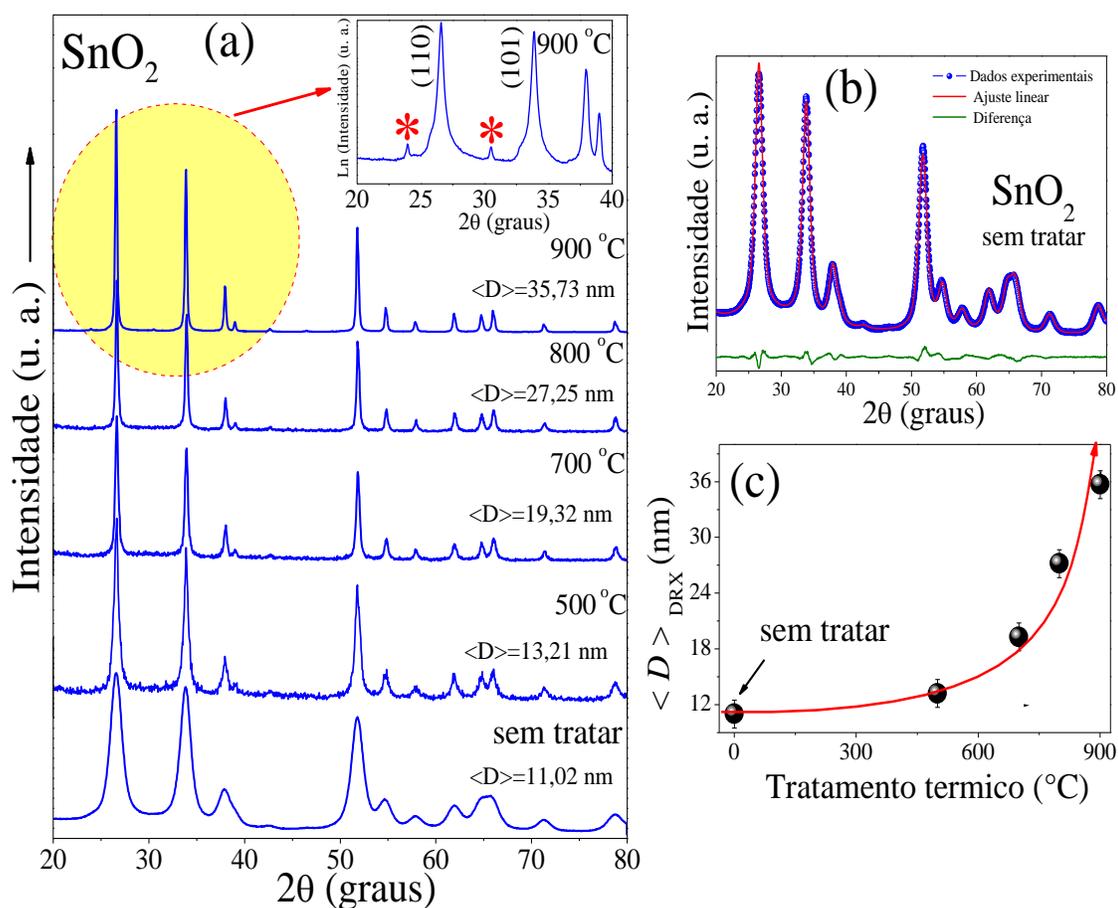


Figura 26. (a) Padrões de DRX de NPs de SnO₂ como preparada e tratadas em várias temperaturas até 900 °C por 2 h. (*) Representa os picos extras observados na amostra tratada a 900 °C. (b) Difratoograma de raios X das NPs de SnO₂ como preparada refinado via o método de Rietveld. Os pontos representam os dados experimentais, a linha vermelha o ajuste e a linha verde, a diferença. (c) Tamanho médio do cristalito em função da temperatura de tratamento, a linha foi desenhada para guiar os olhos.

Na amostra como preparada observam-se três picos bem intensos nas posições $2\theta \sim 26,7^\circ$; $33,9^\circ$ e $51,8^\circ$, os que correspondem às reflexões (110), (101) e (211) da estrutura rutilo

(*cassiterita*). Ao aplicar o tratamento térmico de 500 °C, os picos de difração ficam mais estreitos, mas o padrão de difração se mantém. Esse estreitamento da largura dos picos é progressivo à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico, sem evidências de fases cristalográficas adicionais com exceção da amostra tratada a 900 °C, que mostra picos adicionais de pequena intensidade (só observáveis em escala logarítmica) centrados em ~23,9 e ~30,5 como pode observar-se na figura inserida (Figura 26(a)). Estes picos extras foram identificados como reflexões do óxido Sn₂O₃ (mistura de Sn²⁺ e Sn⁴⁺)¹⁰⁰. A formação desta fase (Sn₂O₃) foi confirmada através de medidas de espectroscopia Mössbauer, que serão mostradas mais em diante nesta tese.

O estreitamento da largura dos picos é atribuído ao aumento de tamanho da partícula ou à mudança no estresse residual. Para obter informação adicional sobre a variação da largura de linha dos picos, os difratogramas foram refinados usando o método de Rietveld^{95;101}. A largura de linha obtida dos refinamentos foi corrigida subtraindo adequadamente a largura de linha obtida da amostra padrão utilizado como calibração (*silício monocristalino*). Esta largura pode ser usada para determinar o tamanho médio do cristalito e avaliar as microdeformações⁵. Esta última grandeza foi calculada usando as larguras (β) de todos os picos observados eles serão montados no gráfico de Williamson-Hall, como foi descrito no Capítulo 3.

A Figura 26(b) mostra-se o refinamento realizado para a amostra SnO₂ com preparada. Similares refinamentos dos difratogramas foram realizados para as outras amostras analisadas.

Tabela 5. Lista dos parâmetros obtidos dos refinamentos estruturais (tamanho meio cristalino $\langle D \rangle_{DRX}$, parâmetros de rede a e c , parâmetro interno u , volume e estresse residual ε) obtido via refinamento dos difractogramas de raio-X usando o método de Rietveld. A qualidade dos refinamentos é representada por $S=Rwp/R$.

Amostra	T (°C)	$\langle D \rangle$ (nm)	a (Å)	c (Å)	a/c	u	volume (Å ³)	estresse(ε) (%)	S
-	s.t.	11,02 (1,5)	4,7363	3,1881	1,4856	0,3045	71,519	0,7665	1,30
SnO ₂	500	13,21 (1,5)	4,7356	3,1855	1,4866	0,3039	71,384	0,4913	1,20
	700	19,32 (1,5)	4,7359	3,1854	1,4867	0,2996	71,445	0,1876	1,21
	800	27,25 (1,5)	4,7351	3,1854	1,4865	0,2993	71,642	0,0683	1,26
	900	35,73 (1,5)	4,7374	3,1869	1,4865	0,3030	71,523	0,0581	1,30

Na Tabela 5 mostram-se os parâmetros de rede (a e c), o volume da célula unitária (V), o tamanho médio ($\langle D \rangle$) das NPs de SnO₂. Os parâmetros de redes a e c , não apresentam uma

variação significativa com o aumento do tamanho das NPs. O aumento de tamanho das NPs origina uma diminuição de distorções na rede cristalina evidenciando a diminuição do estresse residual (ϵ) até alcançar uma cristalização (*bulk*). O valor da deformação residual determinada para a amostra como preparadas (0,77%) é maior que para as amostras tratadas termicamente. Este resultado reflete o maior valor do parâmetro interno ($u = 0,305$), o qual determina a posição dos átomos de oxigênio que forma o octaedro (ver Tabela 5). Valores maiores de u implicaria um octaedro mais distorcidos, uma vez que uma coordenação octaédrica ideal requer um $u = 0,2929$ ¹⁰³. Porém precisa ser feita uma análise mais detalhada em diferentes temperaturas e atmosferas de tratamento térmico para entender melhor estes efeitos.

Como é mostrado na Figura 26(c), o aumento da temperatura de tratamento térmico leva ao aumento do tamanho das partículas. Este crescimento dos grãos implica um processo de crescimento com baixa energia de ativação. Este crescimento tem a facilidade de coalescer e aniquilar defeitos na superfície. Acreditamos que os tratamentos térmicos originam este crescimento de grão por movimento de fronteira (crescimento do entorno), como é considerado no modelo teórico. O que origina um reordenamento cristalino levando a uma diminuição do estresse residual. Após 120 min, uma constância tanto do tamanho e o estresse residual, como é listado na Tabela 5.

4.1.2 Estudo do crescimento do tamanho das NPs de SnO₂ induzido por tratamento térmico

Assumindo que as NPs são esféricas, o raio médio das NPs pode ser estimado dos resultados obtidos da análise dos dados de DRX, $R_{DRX} = \langle D \rangle / 2$, o tamanho das NPs cresce ao aumentar a temperatura de tratamento térmico. Este crescimento pode ser modelado segundo o *processo de difusão*. Neste processo as partículas menores se movem em direção às maiores para formar partículas maiores, segundo a seguinte relação¹⁰⁵:

$$R_{DRX}^n = R_0^n + kt, \quad (33)$$

onde, $k = \frac{3\beta c_0 \gamma M}{4\rho RT}$, c_0 é a solubilidade de equilíbrio, β é o coeficiente de difusão, γ a energia superficial e ρ é a densidade do material. O raio médio R_{DRX} das NPs após o tratamento térmico, R_0 é o raio inicial antes do tratamento térmico, T é a temperatura, t é o tempo de

recozimento e a taxa de convergência dependerá do fator n que é um expoente empírico relacionado com o crescimento¹⁰⁶. Segundo trabalhos anteriores¹⁰⁷, os valores de n dependem da microestrutura e do mecanismo de crescimento. Para o crescimento normal de grão em um sistema monofásico $n=2$, para $n=3$ o crescimento do grão na presença de soluto e $n=4$ crescimento na presença de poros¹⁰⁸. Segundo a literatura, quando o tamanho do grão excede a ~ 130 nm, a cinética de crescimento mostra uma transição suave de linear para não-linear, sugerindo que o mecanismo de controle da taxa de crescimento dos grãos depende do tamanho do grão¹⁰⁹.

Sabendo que $k(T)$ é dado pela equação de Arrhenius: $k(T) = Ae^{(-E_a/RT)}$, sendo A um fator refinável, E_a é a energia de ativação para crescimento isotérmico e R a constante universal de gás ($8,314 \times 10^{-3}$ J/molK), logo:

$$R_{DRX} = (R_0^n + Ate^{(-E_a/RT)})^{1/n} \quad (34)$$

Alguns trabalhos sugerem que o valor de $R_0 \ll R_{DRX}$ ¹¹⁰. Na eq. (34), se assume que R_0 é um parâmetro refinável que representa o limite menor do raio das NPs. Rearranjando a eq. (34) e a utilização da equação de Arrhenius na forma de logaritmo natural temos:

$$\ln(R_{DRX}^n - R_0^n) = \ln(At) - E_a/RT \quad (35)$$

Para ambas aproximações A e E_a são parâmetros refináveis. Assumindo $n=2$, o ajuste dos pontos experimentais proporciona uma anergia de ativação de $E_a=34,8$ kJ/mol e $A= 234,7$ (ver Figura 27). O valor obtido da energia de ativação é bem menor que o reportado para o sistema *bulk* de ~ 200 kJ/mol (*Park et al. 2011*)¹¹¹, mas esta de acordo com os valores reportados para NPs de SnO₂, 32 – 44 kJ/mol (*Lai et al. 2003*)¹¹⁰, 53,5 kJ/mol (*Song et al. 2010*)⁶. Entretanto, a difusão de vacâncias durante o processo parece limitar à taxa de crescimento linear ($n=2$).^{109; 112} A menor energia de ativação encontrada para nosso sistema com o incremento de temperatura observada, pode estar relacionada com o maior coeficiente difusional entre os elementos através dos contornos de grão, o qual é maior quanto mais elevada for a temperatura.

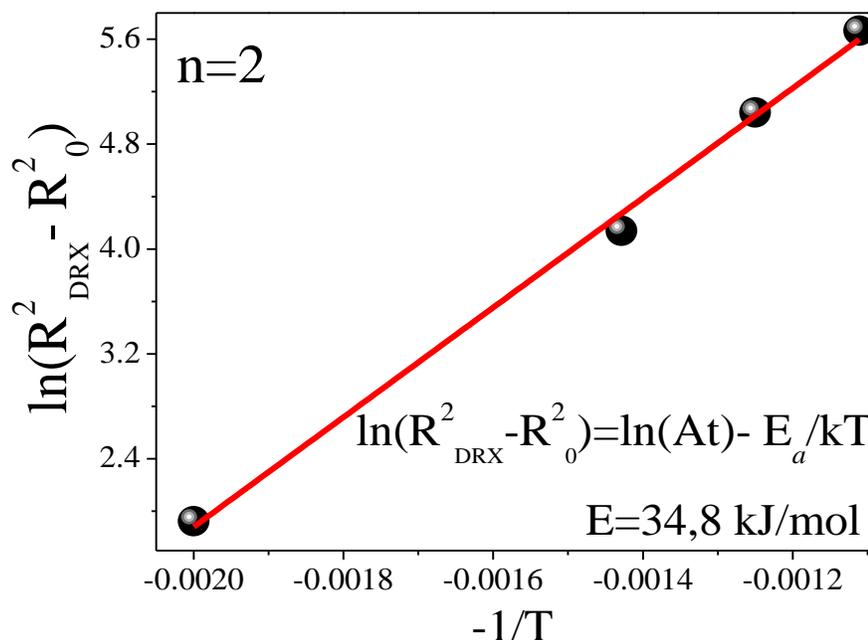


Figura 27. Ajuste dos dados experimentais obtidos por DRX usando o modelo teórico de aproximação para $n=2$ (linha contínua vermelha).

Deste modo, a determinação da energia de ativação para o processo de difusão pode ser realizada por meio de medidas da taxa de cristalização a diferentes temperaturas. A cristalização é um processo termicamente ativado, no qual novos grãos maiores são formados a partir de grãos menores formados na amostra como preparada.

Resultado similar (Shukla et al. 2003)¹⁰⁴ foi reportado para ítria-estabilizada com zircônia com energia de ativação de 13 J/mol para o tamanho de $\sim 18\text{nm}$ e uma energia de ativação de 580 J/mol para a amostra *bulk*. Percebe-se que a energia de ativação aumenta com o tamanho do cristal. Portanto, sugere-se que a baixa energia de ativação obtida nas nossas amostras foi atribuída ao tamanho nanoparticulado. A baixa energia de ativação foi atribuída ao incremento da concentração das vacâncias de oxigênios juntamente com o efeito da diminuição de tamanho médio.

Por outro lado, acreditamos que devido aos tratamentos térmicos originaram uma variação no tamanho do grão por movimento de fronteira (crescimento de contorno). Isto origina um reordenamento cristalino levando a redução do estresse residual.

Cabe ressaltar que as medidas feitas em atmosfera de ar e tratadas termicamente em diferentes atmosferas teriam uma forte influência no crescimento do grão, já que numa atmosfera determinada teria uma influência tanto na pressão de condução* como também no coeficiente de difusão. Em experimentos preliminares do crescimento de grão de NPs de SnO₂ observou-se um maior crescimento em amostra tratadas em vácuo, seguido de crescimento no ar e um menor crescimento em atmosfera de oxigênio. No entanto, precisa-se de mais estudos em diferentes temperaturas e atmosferas para entender a relação do crescimento do grão e os parâmetros usados nos experimentos, os quais serão feitas em trabalhos futuros.

4.1.3 Caracterização morfológica usando microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Após a caracterização estrutural, fez-se a análise da morfologia das amostras por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Na Figura 28 (a) e (b) mostramos imagens MET de NPs à base de dióxido de estanho (SnO₂) como preparada e tratada a 900 °C, respectivamente. De forma representativa, escolhemos uma imagem em menor escala, para mostrar a morfologia das NPs obtidas. Como se observa, fica clara a simetria quase esférica das NPs, bem definidas, para as duas amostras. O cálculo dos tamanhos das NPs se conseguiu utilizando as imagens MET realizadas para as duas amostras NPs, os resultados foram listadas na Tabela 6.

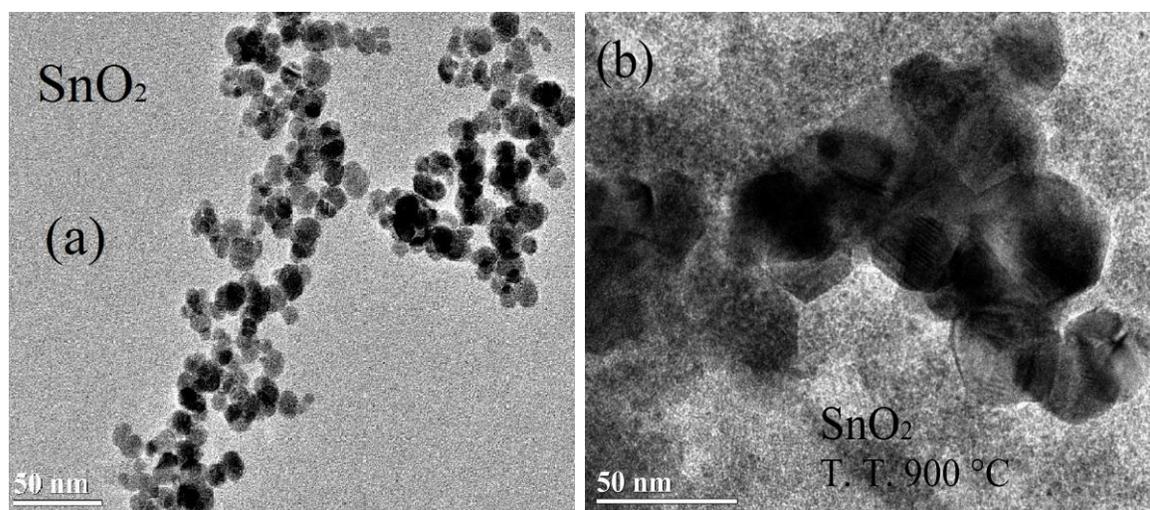


Figura 28. Imagens de MET das amostras com diferentes tamanhos médios: (a) SnO₂ como preparada e (b) SnO₂ tratada a 900 °C.

*Pressão de condução é originada pelas tensões superficiais, na qual atua sobre os limites de grão, e obriga as fronteiras de grão avançarem no sentido do centro de curvatura.

Para montar histogramas para duas amostras se usou o critério de *Sturges*⁹⁸. Na Figura 29 (a) e (b) mostramos os histogramas para as amostras de SnO₂ como preparada e tratadas a 900 °C, respectivamente. Estes histogramas foram ajustados usando a função de distribuição log-normal (eq.(27), no capítulo 3).

A partir do ajuste dos dados de MET com a função log-normal foi possível extrair os parâmetros de cada amostra nanoparticulada listados na Tabela 6. Como se observa, tem-se tamanhos médios bem diferentes para as duas amostras, confirmando o crescimento das NPs após o tratamento térmico. Os dados experimentais obtidos indicam uma menor polidispersão para NPs com tamanho maior. Cabe ressaltar que o tamanho MET médio obtido para a amostra como preparada é maior (~36%) do que o obtido por DRX, o que indicaria a presença de uma região não cristalina, provavelmente na superfície das NPs, devido a defeitos nativos estabilizados durante a síntese.

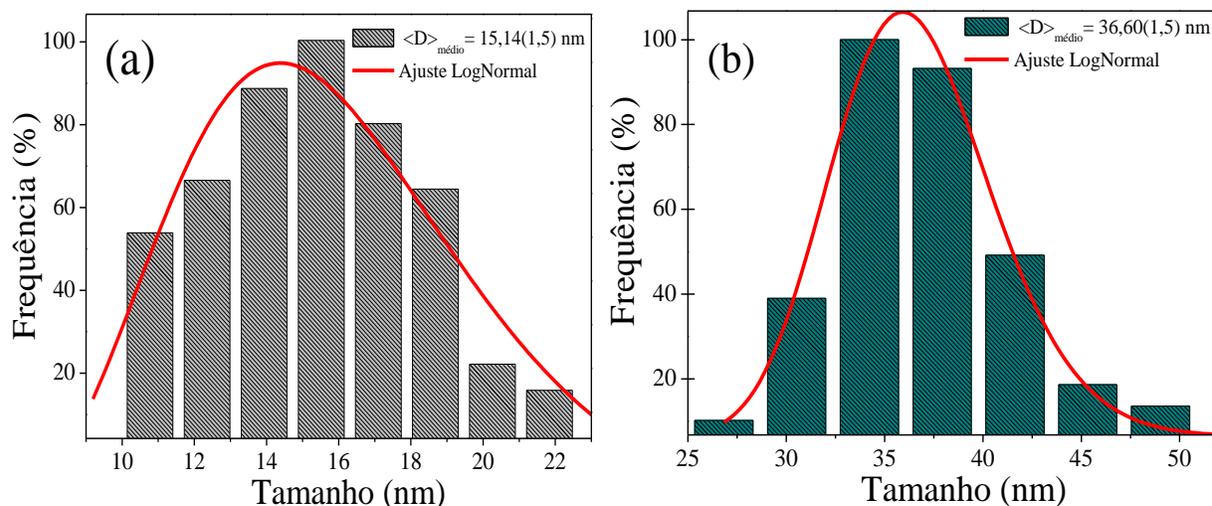


Figura 29. Histogramas e seus respectivos ajustes usando a função log-normal das amostras de SnO₂ com preparada (lado esquerdo) e tratada a 900 ° C (lado direito). Mostra-se um deslocamento do diâmetro médio das amostras.

Já para a amostra tratada termicamente a 900 °C, o tamanho médio obtido por MET é mais consistente com o tamanho médio obtido por DRX, o que indicaria a ocorrência de um processo de cristalização através da aniquilação de defeitos na superfície das NPs provocado pelo tratamento térmico.

Tabela 6. Dados das análises de MET da amostra de SnO₂ como preparada e tratada termicamente. Diâmetro mediano, diâmetro médio, polidispersão (σ) e planos cristalinos.

Amostra	T.T. (°C)	contagem	σ	$\langle D \rangle_{\text{mediana}}$ (nm)	$\langle D \rangle_{\text{médio}}$ (nm)	Planos (hkl)
SnO ₂	s.t.	497	0,28	14,6	15,1(1,5)	(110)
SnO ₂	900	220	0,11	36,4	36,6(1,5)	(110) e (101)

Através das imagens de microscopia eletrônica de alta resolução podem-se obter informações adicionais (ver Figura 30). Sabendo que o dióxido de estanho apresenta uma rede cristalina tetragonal, a distância interplanar, $d_{(h,k,l)}$ para um conjunto de planos (h,k,l) pode ser calculada a partir do parâmetro de rede usando a relação: $1/d_{hkl} = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2$.

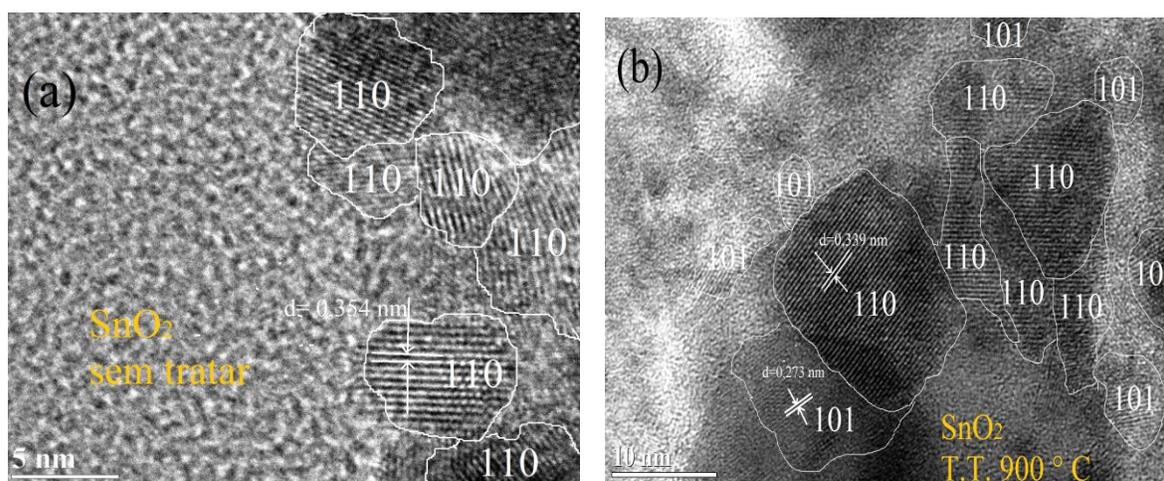


Figura 30. Micrografias MET de alta resolução das NPs de SnO₂ como preparada (a) e tratadas a 900 °C (b).

Na Figura 30 são mostradas algumas das distâncias interplanares obtidas para as NPs de SnO₂. Como se mostra, é possível identificar planos com $d_{hkl} = \sim 0,331$ nm que correspondem ao conjunto de planos (110) e a distância $\sim 0,263$ nm que corresponde ao plano (101) (ver Tabela 6). Estes resultados das imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para estas amostras confirmam a formação da estrutura tipo rutilo nas NPs de SnO₂.

4.1.4 Propriedades vibracionais de NPs de SnO₂

Na Figura 31(a) mostra-se o espectro Raman à temperatura ambiente da amostra de SnO₂ como preparada e tratadas termicamente a diferentes temperaturas. A linha de excitação do laser de argônio usada foi de $\lambda=532$ nm. Como se observa, os espectros Raman (acima de 400 cm⁻¹) é dominada pelos modos ópticos¹¹³.

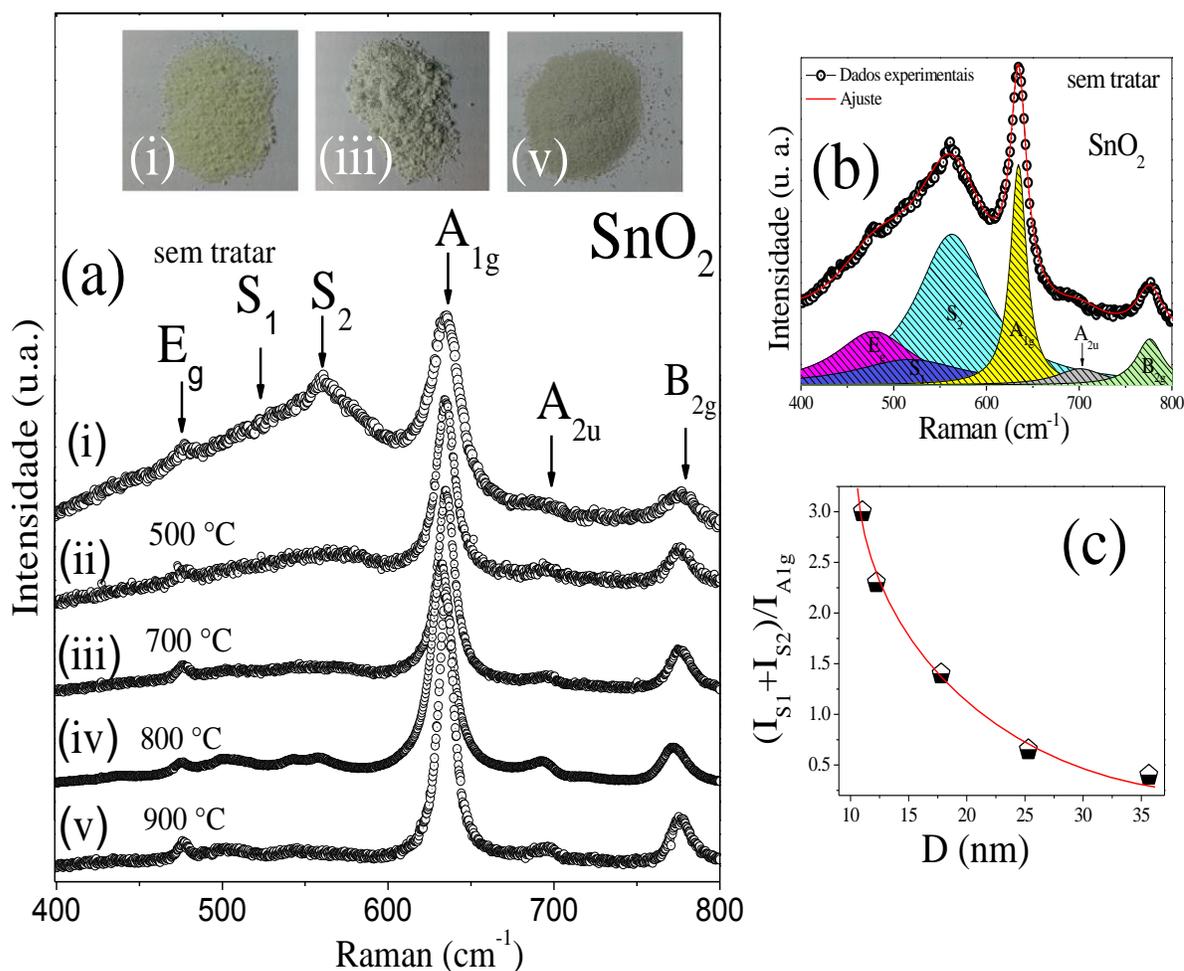


Figura 31. (a) Espectro Raman das amostras de SnO₂ como preparada e tratadas a diferentes temperaturas. (b) Ajuste do espectro Raman da amostra de SnO₂ sem tratar. (c) Evolução da razão entre soma das intensidades integradas I_{S_1} e I_{S_2} com relação à intensidade integrada do modo A_{1g} versus o tamanho médio obtido por DRX. A linha contínua representa o ajuste realizado.

A amostra preparada mostra os modos clássicos Raman do SnO₂ correspondentes a A_{1g} , B_{2g} , E_g e o modo ativo no infravermelho A_{2u} localizados em $\sim 634,3$; $\sim 776,2$; $\sim 478,2$ e $\sim 701,3$ cm⁻¹, respectivamente. Essas características nos espectros Raman confirmam a estrutura tetragonal,

tipo rutilo do SnO₂. Também foram identificados outros modos (S₁ e S₂). Os modos canônicos ficam mais definidos (mais finos e intensos) à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico, já os modos S₁ e S₂ vão ficando enfraquecidos com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Na Figura 31(b) mostra-se o desconvolução dos picos para a amostra como preparada. Na Tabela 7 são listadas as posições e larguras dos picos ajustados para todas as amostras. A intensidade do modo Raman A_{1g} cresce e sua largura de linha fica menor à medida que a temperatura de tratamento térmico é incrementada como se pode observar. Isto indica o incremento das cristalinidades que podem ser causadas pelas aniquilações de defeitos como: vacâncias de oxigênio, átomos intersticiais de Sn, vacância de Sn na estrutura cristalina¹¹⁴. Sabe-se que num cristal ideal, devido à conservação do momento de fônons apenas no centro da zona de Brillouin (q=0) podem ser observados através de espalhamento Raman.

Por outro lado, os modos identificados como A_{2u} e B_{2g} não sofrem alterações após o tratamento térmico, as suas larguras permanecem quase inalteradas após os tratamentos térmicos (ver Tabela 7). Foram também analisados os modos adicionais (S₁ e S₂). Estas bandas S₁ e S₂ foram relacionadas com a desordem superficial introduzida devido à quebra de ligações químicas dos átomos na superfície das NPs^{113; 115}. Segundo a literatura (Pagnier *et al* 2000)¹¹⁶, foram reportadas bandas centradas em 501 cm⁻¹ e 568 cm⁻¹ em espectros Raman de NPs de SnO₂ de ~11 nm. As intensidades dessas bandas mostram uma diminuição e suas posições se deslocam para menores números de onda à medida que o tamanho das partículas aumenta, semelhante ao que foi observado para S₁ e S₂ neste estudo.

Tabela 7. Lista das posições e larguras (Γ) dos picos de SnO₂ obtidos dos ajustes dos espectros Raman.

Temperatura Tratamento	E _g	Γ _{Eg}	S ₁	Γ _{S1}	S ₂	Γ _{S2}	A _{1g}	Γ _{A1g}	A _{2u}	Γ _{A2u}	B _{2g}	Γ _{B2g}
(°C)	(cm ⁻¹)											
sem tratar	473,2	6,3	517,2	73,3	562,1	60,6	634,1	21,7	691,8	20,8	776,1	20,2
500	474,3	10,8	501,3	49,1	563,2	47,0	634,6	18,2	694,3	29,7	776,3	19,6
700	474,5	8,7	500,3	15,4	567,2	43,8	634,9	16,9	694,6	24,4	776,7	19,2
800	475,5	6,3	501,2	15,1	558,2	12,2	632,3	12,0	693,2	24,1	773,6	19,7
900	476,5	5,2	504,5	5,9	546,3	11,3	635,1	10,9	694,8	23,9	776,7	19,6

Como se mostra na Figura 31(c), a soma das intensidades integradas dos modos S₁ e S₂ com relação à intensidade do modo A_{1g} é fortemente reduzida à medida que o tamanho das

partículas aumenta (aumento da temperatura de tratamento térmico). Esta tendência mostra que estas bandas mostram com o aumento do tamanho corrobora a sua origem superficial, indicando que à medida que aumenta o tamanho das partículas, a razão superfície/volume diminui em conformidade com o reportado na literatura^{64; 117}.

Assumindo que estas bandas estejam relacionadas com modos vibracionais vindo da região da superfície da partícula, onde se espera que as imperfeições modifiquem a simetria local. Estes estados desordenados devem ser tal que forme uma casca (camada recoberta). Uma estimativa da espessura da casca (d) pode ser feita usando um modelo de caroço-casca⁶⁴. A intensidade integrada deverá ser proporcional ao volume ocupado pelos centros de dispersão Raman em cada parte da partícula (caroço-casca). A partir da razão das intensidades integradas e os volumes ($[I_{S1}+I_{S2}]/I_{A1g} \propto V_{casca}/V_{caroço}$), pode-se obter que:

$$f(D) = K[(D/d - 2d)^3 - 1] \quad (37)$$

onde K é uma constante de proporcionalidade, D é o tamanho médio da partícula. Como $f(D) = [I_{S1} + I_{S2}]/I_{A1g}$ e I representa a intensidade integrada de cada modo obtido dos ajustes dos espectros Raman. Assumindo a espessura da camada superficial (d) como constante, do ajuste dos pontos experimentais se obtém o valor de $d = 1,7 \pm 0,2$ nm (Figura 31(c)). Este valor é consistente com o valor de d reportado na literatura ($d \sim 1-2$ nm)^{64; 118} e consistente com o obtido através de cálculos teóricos de primeiros princípios ($d \sim 1,8$ nm)¹¹⁹.

4.1.5 Propriedades Hiperfinas de NPs de SnO₂

Antes das medidas de espectroscopia Mössbauer, foi realizada a calibração utilizando uma folha de β -Sn. O espectro Mössbauer obtido à temperatura ambiente e com uma fonte de Ca¹¹⁹SnO₃ é mostrado na Figura 32. O ajuste deste espectro com um singleto proporcionou um desvio isomérico (IS) de 2,53 mm/s, com relação a CaSnO₃.

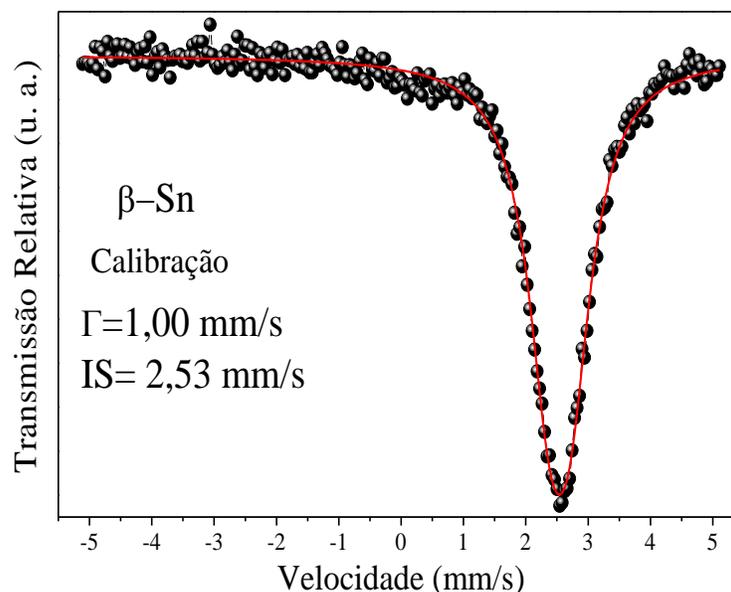


Figura 32. Espectro Mössbauer da folha de β -Sn utilizada para a calibração da velocidade. Γ representa a largura de linha e o desvio isomérico (IS).

A Figura 33 mostra-se os espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras de SnO_2 como preparada e tratadas termicamente a 900°C , em vácuo e ar. Dentro da resolução experimental, todos os espectros não mostram desdobramento magnético, ou seja, não se observa a presença de sextetos. O ajuste do espectro da amostra como preparada com um dublete proporcionou uma largura de linha de $\sim 1,7$ mm/s, esta largura de linha é maior o que esperado para SnO_2 bulk ($\sim 0,9$ mm/s)¹²⁰ o que poderia estar associada a defeitos estruturais (distorções estruturais, distribuição de carga, e quebra de simetria na superfície das partículas), que afeta principalmente o entorno dos íons Sn localizados na superfície da partícula. Isto sugere a presença de uma distribuição de desdobramentos quadrupolares (QS)¹²¹ ou desvio isomérico (IS). O ajuste com uma distribuição de desdobramentos quadrupolares não proporciona informação relevante. Isto se deve à presença de vacâncias de oxigênio modifica a vizinhança dos átomos de Sn, introduzem distorções e levam a uma diminuição de caráter iônico do estado Sn^{4+} na ligação Sn-O¹²². Portanto, os átomos de Sn^{4+} têm, aproximadamente, o mesmo entorno. No entanto, como o número de vacância de oxigênio é relativamente pequeno, isso implica ter uma população muito pequena de átomos de estanho afetados no material próximo a vacância de oxigênio, o que implica ter quase o mesmo desdobramento quadrupolar, mesmo quando o tamanho das partículas muda²⁹.

Por outro lado, a mudança do deslocamento isomérico é o resultado da mudança na densidade eletrônica no núcleo de Sn e é dada por: $\delta = 2,5 \times 10^{-41} \left(|\psi(0)_{\text{absorvedor}}|^2 - |\psi(0)_{\text{referencia}}|^2 \right) \delta R/R$, onde o $\delta R/R$ é a mudança da fração no raio nuclear, $|\psi(0)_{\text{absorvedor}}|^2$ e $|\psi(0)_{\text{referencia}}|^2$ é a densidade eletrônica da amostra (absorvedor) e a referência¹²³, respectivamente. A variação no IS ocorrerá como resultado de uma variação da densidade de eletrônica de tipo *s* no núcleo. Como esta magnitude depende do ambiente químico, pressão, deformação e concentração de elétrons de condução, espera-se uma distribuição do deslocamento isomérico nas nossas amostras. Portanto, se optou por ajustar os espectros Mössbauer com uma distribuição de IS's. Os espectros ajustados são mostrados na Figura 33.

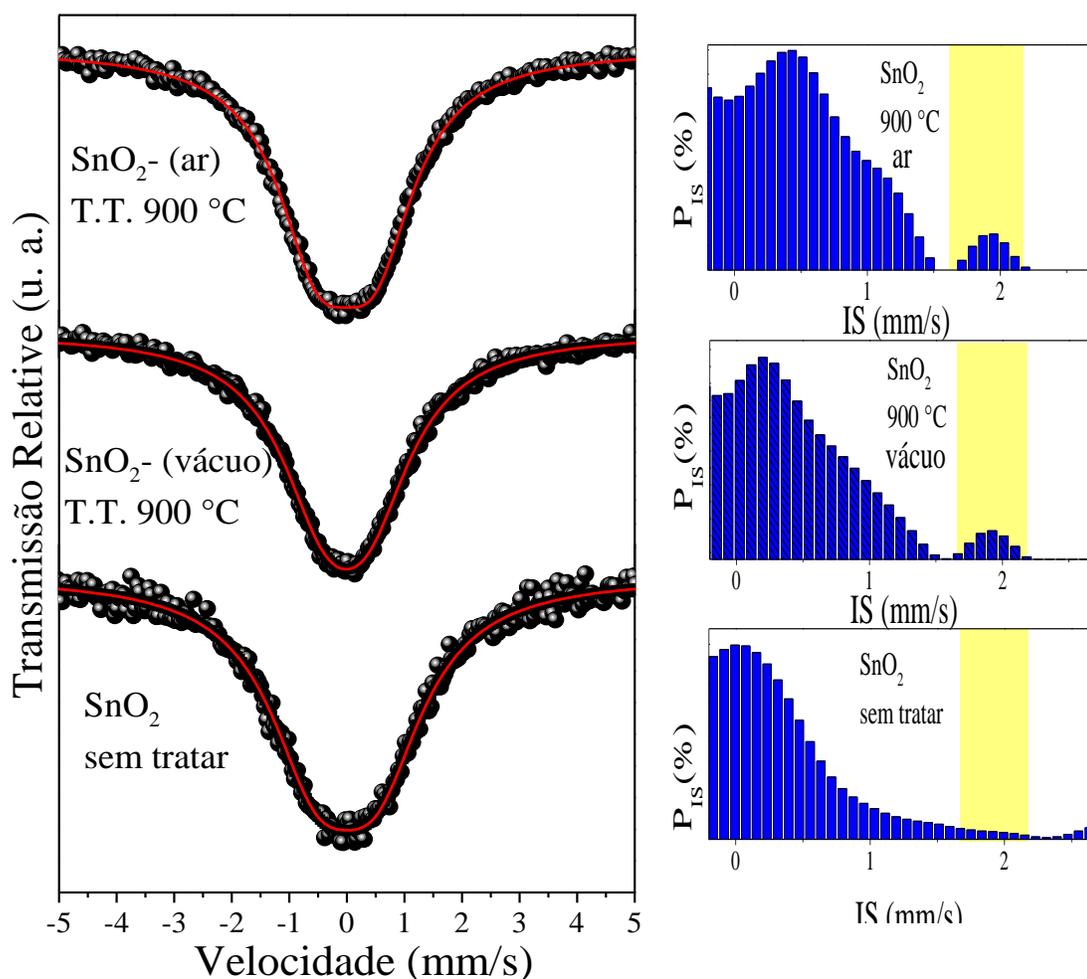


Figura 33. Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para amostra de SnO₂ como preparada e tratadas a 900 °C (ar e vácuo). Os pontos escuros são os dados experimentais e a linha sólida (vermelha) representa o ajuste com distribuição de IS. As distribuições IS são mostrado no lado direito dos espectros.

As distribuições do IS's da amostra como preparada e tratada termicamente mostram diferenças entre si. A amostra SnO₂ como preparada mostra um pico amplo centrado em IS= -0,012 mm/s (ver Figura 33)¹²⁰. Já as amostras tratadas termicamente a 900 °C, em ar e vácuo, mostram uma distribuição alargada na região de valores baixos de IS, centrada em IS= ~0,025 mm/s, e um pico adicional centrado em IS ~ 1,95 mm/s (ver Figura 33). Este pico foi associado à coexistência de Sn²⁺ e Sn⁴⁺ da fase Sn₂O₃ cujo reportado é de IS ~1,94 mm/s¹⁰⁰. A presença desta fase também foi determinada (coexistência de Sn⁴⁺ e Sn²⁺) por DRX, o que sugere uma série de mudanças eletrônicas na superfície da partícula em altas temperaturas de tratamento térmico.

O resultado obtido mostra-se que (i) os valores de IS centrados em torno de zero, representam os íons Sn⁴⁺ do núcleo que não são afetados pela temperatura de tratamento apresentado e (ii) os valores maiores de IS representam os íons de estanho (coexistência de Sn²⁺ e Sn⁴⁺) na região de alta densidade eletrônica *s* produzida pelos defeitos estruturais como vacâncias de oxigênio e na superfície da partícula¹²⁰.

4.1.6 Propriedades Magnéticas de NPs de SnO₂

Foram realizadas medidas magnéticas das NPs de SnO₂ com tamanhos entre ~10 a 40 nm. Na Figura 34 (a) e (b) mostra-se a magnetização em função do campo aplicado $M(H)$ das amostras de SnO₂ como preparada e tratadas termicamente a 900 °C, as curvas obtidas à temperatura ambiente, são representativas para o análise das amostras aqui estudadas, já que nesta temperatura qualquer contribuição ferromagnética é evidentemente clara. Nas curvas mostradas, a componente diamagnética proveniente do porta amostra (plástico) foi subtraída para cada um das curvas $M(H)$.

Cabe mencionar que estas medidas foram realizadas com muito cuidado para evitar contaminação¹²⁴. Como pode observar-se, existe uma clara diferença entre as medidas para as duas amostras (como preparada e tratada a 900 °C). Na Figura 34(a) mostra-se que para a amostra de SnO₂ como preparada, a curva de $M(H)$ mostra um *S* na parte central da curva (baixos campos). Acima de $H \sim 800$ Oe, podemos observar um comportamento linear e

oposto ao campo magnético, o que foi relacionado com a contribuição diamagnética da amostra.

A curva de $M(H)$ da amostra tratada a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostra unicamente um comportamento linear em toda a faixa de campos magnéticos (Figura 34(b)). Estes resultados sugerem que existe uma contribuição ferromagnética vinda de alguma região das NPs de SnO_2 como preparadas e não teria relação com fontes extrínsecas no material, já que o sinal ferromagnético some nas NPs tratadas a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

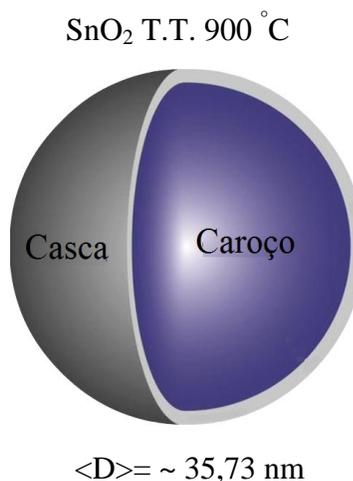
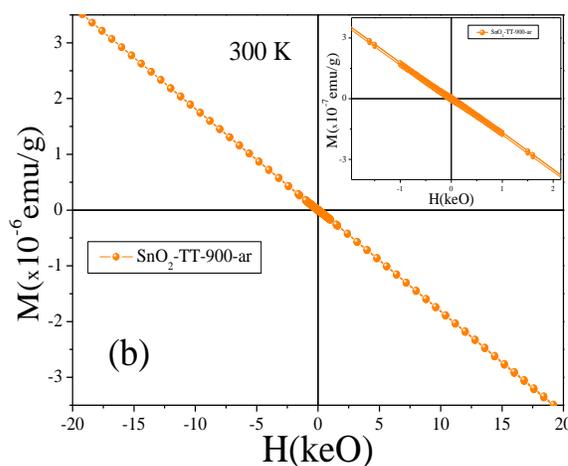
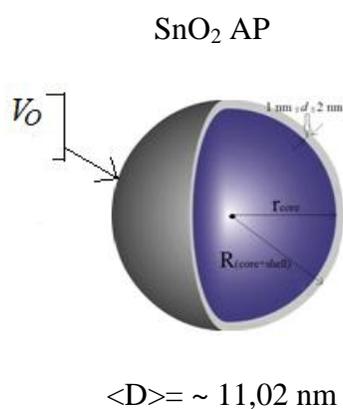
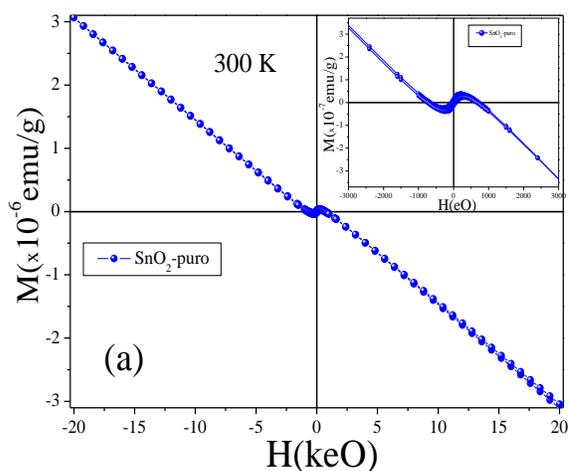


Figura 34. Curva de magnetização (M) em função do campo magnético (H) obtidas a 300 K para as NPs de SnO_2 como preparada (a) e tratadas termicamente $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b). Na inserção da figura mostra a ampliação na região em baixo campo. No lado direito ilustra-se as diferenças entre caroço-casca para os dois tamanhos médios das NPs.

A presença desta contribuição ferromagnética (FM) observada na amostra como preparada foi associada com elétrons desemparelhados e armadilhados em vacâncias de oxigênio (V_{O^-}), vacância de estanho (V_{Sn}), ou possivelmente em outros defeitos. Dentre estes defeitos, as vacâncias de oxigênio apresentam menor energia de formação em comparação aos outros defeitos o que torna mais prováveis defeitos no material⁴⁰.

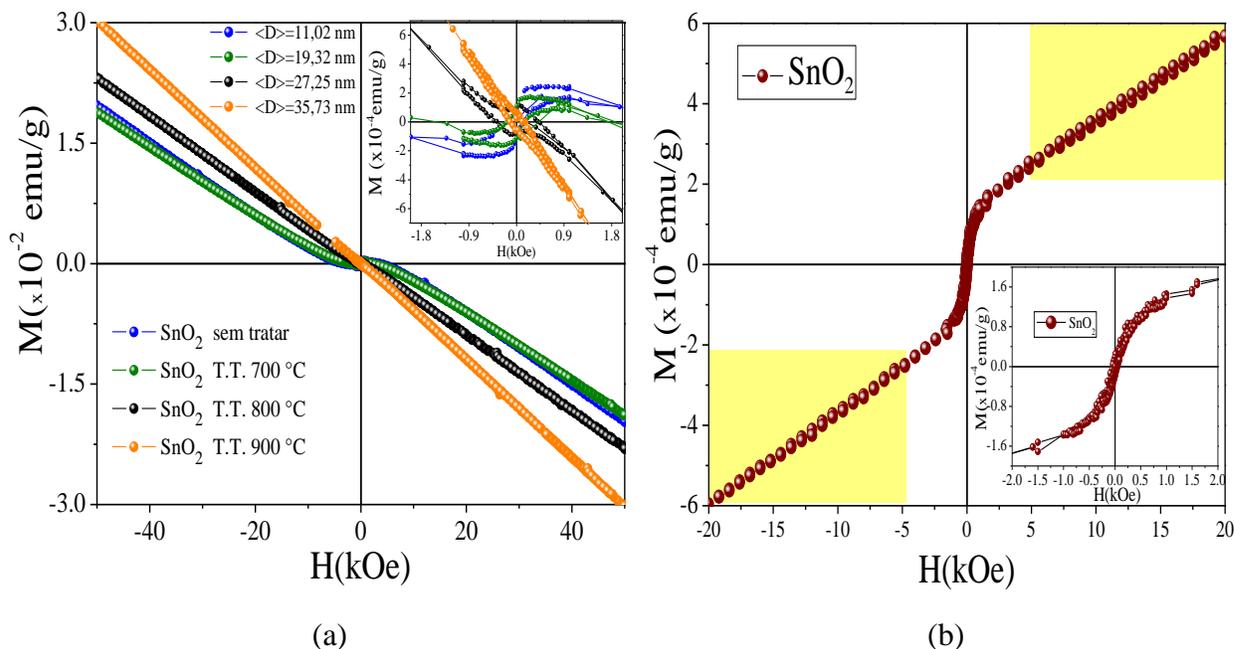


Figura 35. (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado obtidas a 300 K para as NPs de SnO₂ como preparadas e tratadas termicamente a diferentes temperaturas. Na Figura inserida superior mostra-se a ampliação da região central de campos. (b) Curva de M vs. H obtido a 300 K das NPs de SnO₂ após da subtração da contribuição diamagnética determinada da amostra tratada a 900 °C. Na parte inferior direita mostra-se a ampliação na região de baixo campo.

Com o intuito de corroborar a evolução da contribuição ferromagnética com o tamanho médio das NPs, foram realizadas medidas $M(H)$ para as amostras tratadas em diferentes temperaturas (Figura 35) com a finalidade de observar a aniquilação do ordenamento ferromagnético com o incremento do tamanho das NPs. Como se observa na Figura 35(a), a contribuição ferromagnética claramente mostra uma diminuição com o aumento do tamanho das NPs. Isto foi associado ao decréscimo da razão superfície/volume (redução da densidade de vacâncias de oxigênio) devido ao aumento de tamanho das NPs provocado pelo tratamento térmico.

Para obter mais informações, na Figura 35(b) se mostra o sinal magnético da amostra como preparadas após ser corrigida com o sinal magnético (diamagnético) da amostra tratada à maior temperatura (900 °C). O que se observa é um comportamento ferromagnética abaixo de ~1kOe. Acima deste campo, se observa um crescimento de M com H, o que foi associado com a diferença das contribuições diamagnéticas da amostra como preparada e tratada termicamente (marcado com quadros amarelos). Uma estimativa da magnetização de saturação (M_s) da contribuição ferromagnética da amostra como preparada foi de $\sim 2,35 \times 10^{-4}$ emu/g.

Origem do ferromagnetismo no composto de SnO₂

Segundo *Hong et al.* e *Gao et al.*,¹²⁵ a origem do FM em óxidos semicondutores esta relacionada aos defeitos estruturais. Com o intuito de quantificar a contribuição ferromagnética originada pelas vacâncias de oxigênio se analisaram os dados da Figura 35(a). Usando os dados obtidos da análise das propriedades estruturais listados na Tabela 5, podemos estimar o número de células unitárias da estrutura de SnO₂ para uma partícula na região da casca:

$$N_{c.u.} = \frac{\text{volume da casca}}{\text{volume célula unitária}} = 7,36 \times 10^{-3} \left[1 - \left(\frac{D - 2d}{D} \right)^3 \right] \quad (38)$$

Substituindo o valor do tamanho médio $D=11,02$ nm e espessura da casca $d=1$ nm podemos estimar que o número da célula unitária em uma partícula é $N_{c.u.} = 2453$. Além disso, temos que na massa total usada na medida o número de partículas da amostra é $n_{particulas} = \text{massa}_{total} / \text{massa}_{1\ particula} = 7,42 \times 10^{15}$. O número das células unitárias na amostra usada é de $N'_{c.u.} = 1,82 \times 10^{19}$.

Por outro lado, 1mol de elétrons (e^-) tem um momento magnético igual $1N_A\mu_B = 5585$ emu. A contribuição ferromagnética experimental obtida da Figura 33(b) corresponde a um momento magnético $m_{FM} = 4,94 \times 10^{-6}$ emu. Assumindo que este momento está associado a elétrons desemparelhados aprisionadas nas vacâncias de oxigênio na região da superfície, podemos assim estimar o número de vacâncias de oxigênio obtendo-se um valor de $n_{vac} = 5,32 \times 10^{14}$.

O número de células unitárias na região da casca com relação ao número de vacâncias de oxigênio que contribuem com o sinal ferromagnético (armadilhando um elétron) é dado por:

$$\frac{N'_{c.u.}}{n_{vac}} = 7,57 \times 10^4 \left[1 - \left(\frac{D - 2d}{D} \right)^3 \right] \quad (39)$$

Na Figura 36 mostra-se esta razão em função da espessura da casca (d).

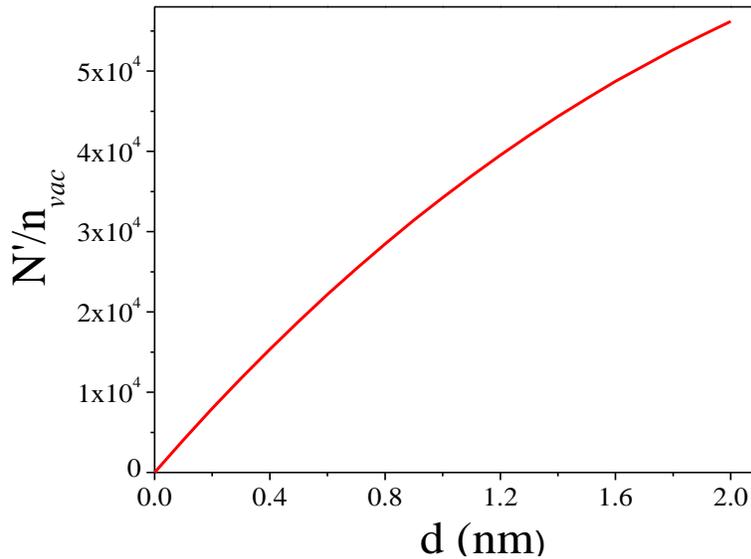


Figura 36. Razão do número de células unitárias e número de vacâncias de oxigênio na região da casca em função da espessura da casca nas partículas.

Este resultado sugere que para as nanopartículas de SnO₂ com tamanho médio de 11 nm, e espessura da casca de 1 nm, a relação de $N'_{c.u.}/n_{vac}$ com respeito ao $N_{c.u.}$ é de 7 é a 1. Este resultado implica que para cada 7 células unitárias temos uma vacância de oxigênio contendo um elétron (elétron desemparelhado). Assumindo o anterior, o elétron confinado produz um orbital com raio de hidrogenoide $r_H = \epsilon_r(m/m^*)a_0 = 0,86 \text{ nm}^*$, este valor produz uma região que pode conter mais de 7 células unitárias, o que sugere que o volume de duas esferas contendo cada uma 1 vacância podem se sobrepor para produzir a percolação necessária para observar ferromagnetismo de longo alcance.

onde ϵ_r é a constante dielétrica de alta frequência, m é a massa do elétron e m^ a massa efetiva do elétron doador, a_0 é o raio de Bohr.

Outra característica determinada destas medidas é que à medida que o tamanho da nanopartícula aumenta, o valor da susceptibilidade (χ) aproxima-se ao valor esperado para o SnO_2 *bulk* ($-3,26 \times 10^{-7}$ emu/gOe)¹²⁶. Para entender este resultado, usamos a relação de Langevin do diamagnetismo, dada por¹⁶⁹:

$$\chi = -\mu_0 \frac{Z_i e^2 N}{6m_e V} \langle r^2 \rangle \quad (40)$$

onde $\frac{N}{V}$ é a razão que representa o número de átomos em um determinado volume, o Z_i representa o número atômico dos íons, com um raio iônico médio ao quadrado $\langle r^2 \rangle$, m_e é a massa do elétron, μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo.

Como mencionamos antes, a parte linear (extremos) da curva de M vs H da Figura 35(b) representa a variação da susceptibilidade diamagnética da matriz. A susceptibilidade diamagnética para amostra de SnO_2 como preparada é de $\chi_{\text{SnO}_2} = -4,54 \times 10^{-7}$ emu/gOe, porém após o tratamento a 900 °C o valor é de $\chi_{900^\circ\text{C}} = -3,98 \times 10^{-7}$ emu/gOe. O menor valor da amostra como preparada (em valor absoluto) sugere a presença de um número menor de N/V que participam da susceptibilidade diamagnética provavelmente influenciada devido à maior densidade de defeitos no material na amostra como preparada.

4.2 Estudo das Propriedades Físicas das NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$

Nesta seção serão estudadas as NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$. Esta série de amostras foi caracterizada amplamente usando as técnicas de EDS, MEV, DRX, espectroscopia Raman, XPS, espectroscopia Mössbauer e magnetometria.

4.2.1 Caracterização estrutural e morfológica das NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$

Os difratogramas obtidos das amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ (onde $0,00 \leq x \leq 0,10$) são mostradas na Figura 37(a). Como se observa, todas as amostras mostram padrões de difração consistentes com a estrutura tipo rutilo indicando a ausência de fases extras nas amostras.

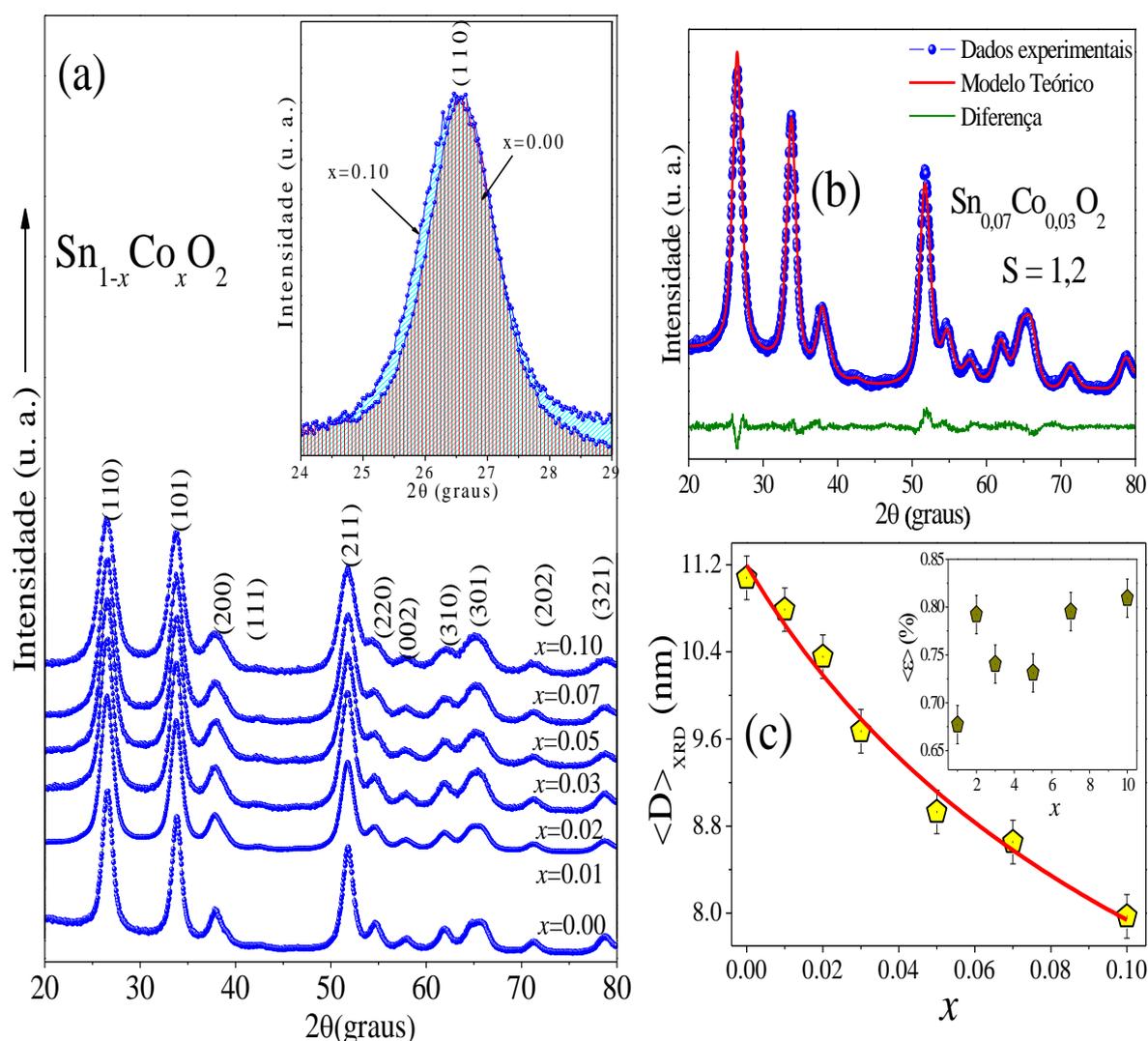


Figura 37. (a) Difratogramas de raios-X para as de NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0,00 \leq x \leq 0,10$). Na inserção superior mostra a evolução da largura de linha do plano (110). (b) Refinamento de Rietveld para a amostra de $\text{Sn}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O}_2$, onde pode-se observar os dados experimentais (pontos), linha vermelha contínua (curva calculada) e a diferença entre os dois (linha inferior contínua). (c) Tamanho médio das partículas $\langle D \rangle$ e estresse residual em função do conteúdo de Co.

Uma característica observada é que à medida que aumenta o conteúdo de Co nas amostras a largura de linha dos picos aumenta como se mostra o gráfico inserido (ver Figura 37(a)). Esse alargamento dos picos de difração pode ser assinado à variação do tamanho do cristalito e/ou a ocorrência de estresse residual.

Com o objetivo de estudar mais em detalhe a dependência dos parâmetros de rede assim como o tamanho do cristalito, estresse residual e outros, os difractogramas foram refinados via o método de Rietveld⁹⁵. Na Figura 37(b) é mostrado o refinamento obtido para a amostra com $x=0,03$. As larguras obtidas foram usadas para montar os gráficos de Williamson-Hall de onde se obtiveram o tamanho médio do cristalito e estresse residual. Uma vez que os refinamentos foram feitos com uma função que mistura formas de linha Lorentziana e Gaussiana (ver secção 3.2.2, no capítulo 3), a análise foi feita considerando cada componente por separado. Na Figura 38 (a) e (b) mostram-se os gráficos de Williamson-Hall da contribuição Lorentziana e Gaussiana, respectivamente, de todas as amostras estudadas. Para uma mesma amostra, os pontos experimentais apresentam um comportamento linear para ambas contribuições, cuja inclinação está relacionada com o estresse residual. Já o ponto de corte no eixo vertical está relacionado com o tamanho médio dos cristalitos (eq.(24) no capítulo 3).

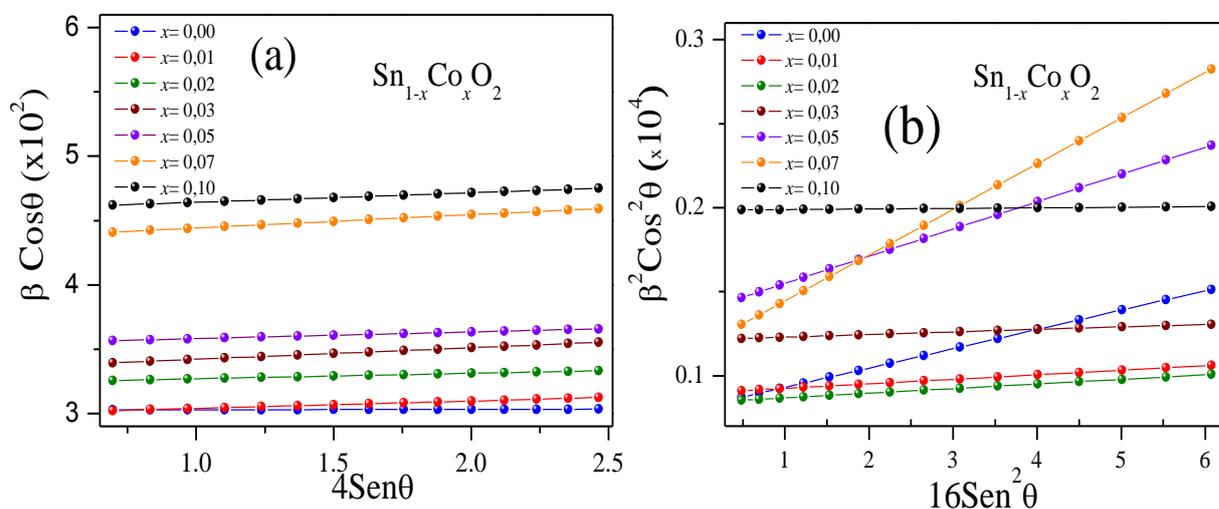


Figura 38. Gráficos de Williamsom-Hall para a contribuição Lorentziana (a) e Gaussiana (b).

Os parâmetros obtidos dos refinamentos e da análise dos gráficos Williamson-Hall são listados na Tabela 8. Na Figura 37 (c) mostra-se a variação do tamanho com a concentração de Co. Como pode verificar-se, existe uma clara diminuição do tamanho médio do cristalito à medida que se aumenta o conteúdo de Co desde ~ 11 (para $x=0,00$) para ~ 8 nm ($x=0,10$). Esta

diminuição do tamanho do cristalito pode ser associada a efeitos de distribuição inhomogênea de íons dopantes na superfície das partículas o que fica mais acentuada à medida que se aumenta a concentração de Co. Esta distribuição inhomogênea de íons dopantes foi determinada em reportes da literatura⁶². Para tentar modelar o comportamento dos dados experimentais, os mesmos podem ser ajustado usando a seguinte relação fenomenológica:

$$D_{DRX} \approx D_0(1 - bx^m) \quad (41)$$

onde, x é a concentração do dopante, D_0 é o tamanho médio das NPs para $x=0,00$, b e m são parâmetros adimensionais a serem obtidos. O ajuste proporcionou os seguintes valores: $D_0 = 11,2 \text{ nm}$, $b = 1,62$ e $m = 0,73$. Por outro lado, o estresse residual (gráfico inserido na Figura 37(c)) mostra uma tendência a aumentar com o conteúdo de Co, o que evidencia que o Co entrou na matriz de SnO_2 . No entanto, a partir destes resultados não se pode afirmar se os íons de Co entraram substitucional ou intersticial. Para isso analisamos a evolução dos parâmetros de rede que é listada na Tabela 8.

Tabela 8. Lista de parâmetros estruturais: tamanho médio cristalino ($\langle D \rangle_{DRX}$), estresse residual ($\langle \epsilon \rangle$), parâmetros de rede a , c , parâmetro interno u e volume (V) obtidos dos refinamentos dos difratogramas usando o método de Rietveld. $S=Rwp/R$ representa a qualidade do refinamento. A concentração de Co determinada por EDS também está listada.

x	$x(\text{EDS})$	$\langle D \rangle_{DRX} \pm 0,2$ (nm)	$\langle \epsilon \rangle \pm 0,02$ (%)	a (Å)	c (Å)	u	V (Å ³)	S (%)
0,00	-	11,1	0,77	4,7363	3,1881	0,3045	71,5171	1,3
0,01	0,014 ± 0,1	10,8	0,68	4,7401	3,1892	0,3001	71,6548	1,2
0,02	0,022 ± 0,2	10,1	0,79	4,7390	3,1892	0,2995	71,6222	1,2
0,03	0,039 ± 0,2	9,7	0,74	4,7402	3,1899	0,3013	71,6649	1,3
0,05	0,060 ± 0,5	8,9	0,73	4,7394	3,1899	0,2989	71,6535	1,2
0,07	0,071 ± 0,2	8,6	0,79	4,7407	3,1895	0,2986	71,6823	1,3
0,10	0,108 ± 0,5	8,0	0,81	4,7421	3,1869	0,2887	71,6657	1,3

Os parâmetros de rede a e c assim como o volume mostram uma tendência aumentar com o aumento do valor de x . Os raios iônicos dos íons de cobalto nos estados de valência mais possíveis Co^{2+} e Co^{3+} são 0,58 Å e 0,61 Å, respectivamente, e o raio iônico de Sn^{4+} é 0,69 Å¹²⁷. O aumento do volume sugere que os íons de cobalto entram na matriz principalmente no estado de valência 2+, uma vez que estes íons têm um tamanho maior que o Sn^{4+} o que provocaria o aumento de V . Este resultado sobre o estado de oxidação 2+ dos íons de Co está em boa concordância com os resultados de medidas XPS e magnéticas que serão apresentados mais adiante.

Com a finalidade de corroborar o tamanho das NPs obtido por DRX foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Na Figura 39(a), é mostrada uma das imagens de MET para amostra dopada com $x=0,02$. O histograma obtido após a contagem de um grande número de partículas ($N=250$) é apresentada na Figura 39(b).

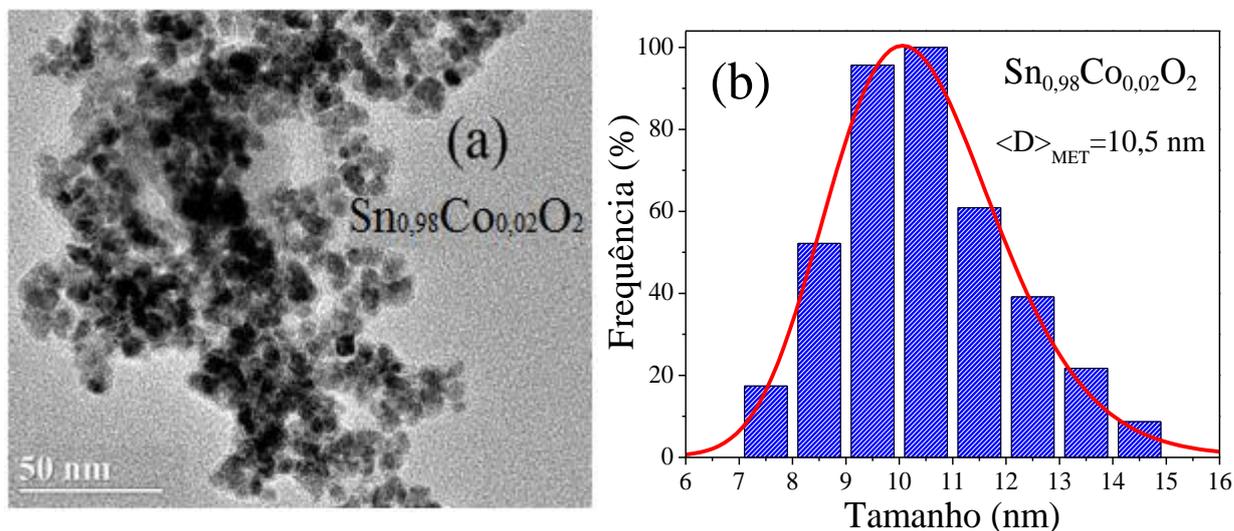


Figura 39. (a) Micrografia das NPs de $\text{Sn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_2$. (b) Histograma dos tamanhos das partículas. A linha sólida (vermelha) representa o ajuste usando a função log-normal.

Este histograma foi modelado com uma função log-normal (eq.(27)). O ajuste dos dados proporcionou o valor da mediana, $D_0 = 10,32 \text{ nm}$ e o índice de polidispersão, $\sigma = 0,16$. O tamanho médio das partículas é de $\langle D \rangle_{\text{MET}} = (10,5 \pm 0,5) \text{ nm}$. Este valor médio é consistente com o tamanho médio do cristalito obtido pelas análises dos dados de DRX.

Com o intuito de quantificar a concentração de cobalto foram realizadas medidas de espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS). Na Figura 40(a) mostra-se o espectro para $\text{Sn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$. Foram feitas varias medidas em diferentes regiões da amostra para obter um valor experimental que represente bem a quantidade de Co nas amostras. Os resultados estão listados na Tabela 8. Como se observa, os valores obtido por EDS indicam que a dopagem foi obtida com sucesso, apesar das diferenças em relação à concentração nominal, que acredita-se estejam relacionadas com a incerteza nas medidas. Isto garante que qualquer variação nas propriedades estruturais, vibracionais, magnéticas entre outras, deve estar relacionada diretamente com a presença do dopante na estrutura.

Também foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução HRTEM. Na Figura 40 (b) e (c) mostram-se as imagens para a amostra $\text{Sn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$, na qual pode observar-se os planos interatômicos com nitidez. Sabendo-se que no caso da estrutura tipo rutilo do SnO_2 (cassiterita), de rede tetragonal, a distância interplanar, d_{hkl} , do conjunto de planos (hkl), pode ser calculada a partir do parâmetro de rede usando a relação: $1/d_{hkl} = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2$.

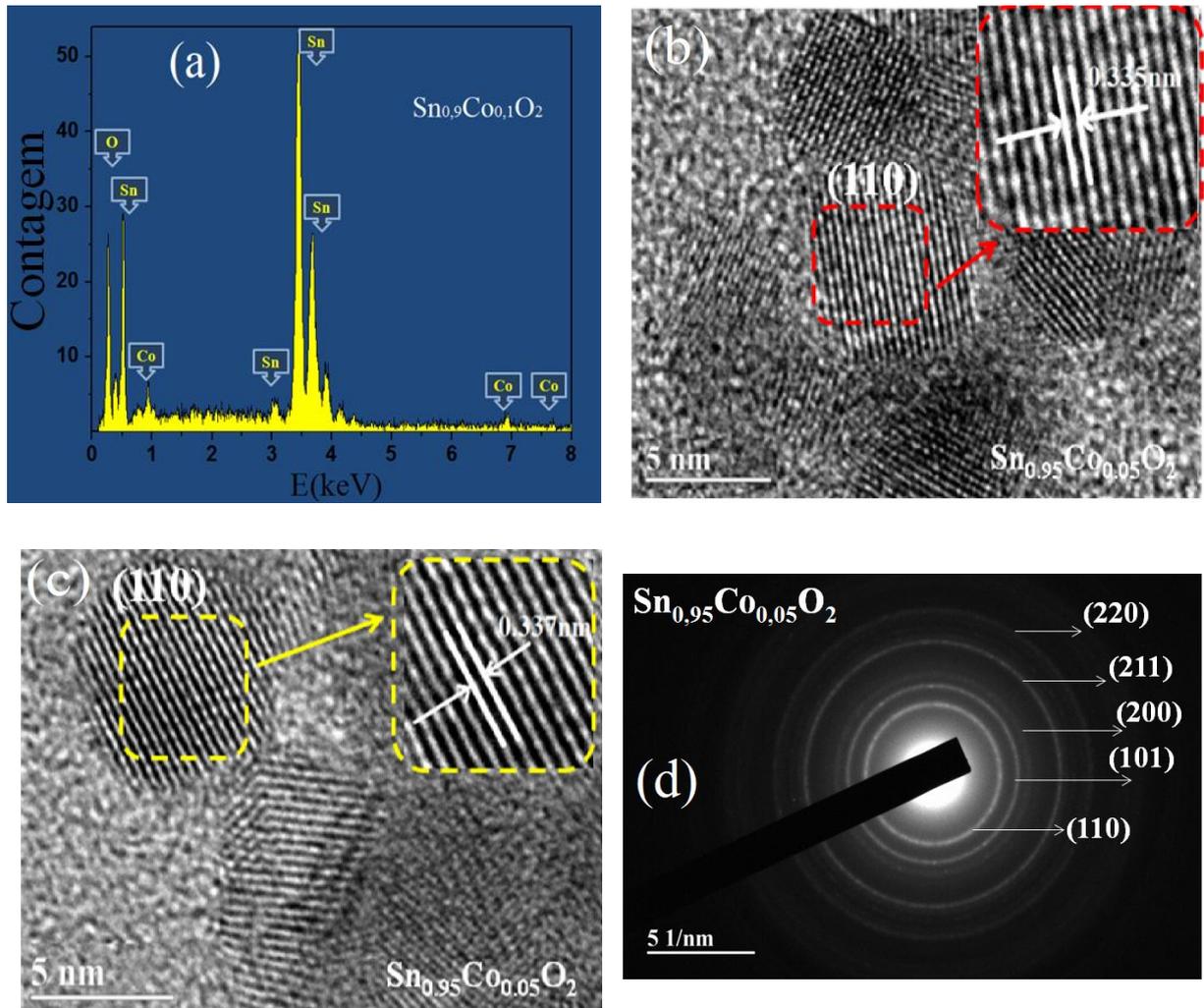


Figura 40. (a) Espectro de EDS para as NPs de $\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$. (b) e (c) Imagens MET de alta resolução das NPs de $\text{Sn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$. (d) Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) das NPs de $\text{Sn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$.

Como se observa na Figura 40 (b) e (c) foram determinadas unicamente distâncias interplanares $d_{hkl} = \sim 0,335$ nm que correspondem ao conjunto de planos (110). Por outro lado foram obtidos também padrões de difração de elétrons de área selecionada (SAED), como se mostra na Figura 40(d) para a amostra com $x=0,05$. Como pode observar-se, são

possível identificar anéis correspondentes aos planos (110), (101), (200), (211) e (220) confirmando a formação da estrutura tipo rutilo nas amostras dopadas com Co e pode excluir-se a ausência de outras fases.

4.2.2 Caracterização das propriedades vibracionais por espectroscopia infravermelha (FTIR)

As propriedades vibracionais das NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ foram caracterizadas usando a técnica FTIR. Para a análise foram preparadas pastilhas de KBr contendo $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0,01 \leq x \leq 0,10$) e os espectros obtidos são apresentados na Figura 41(a).

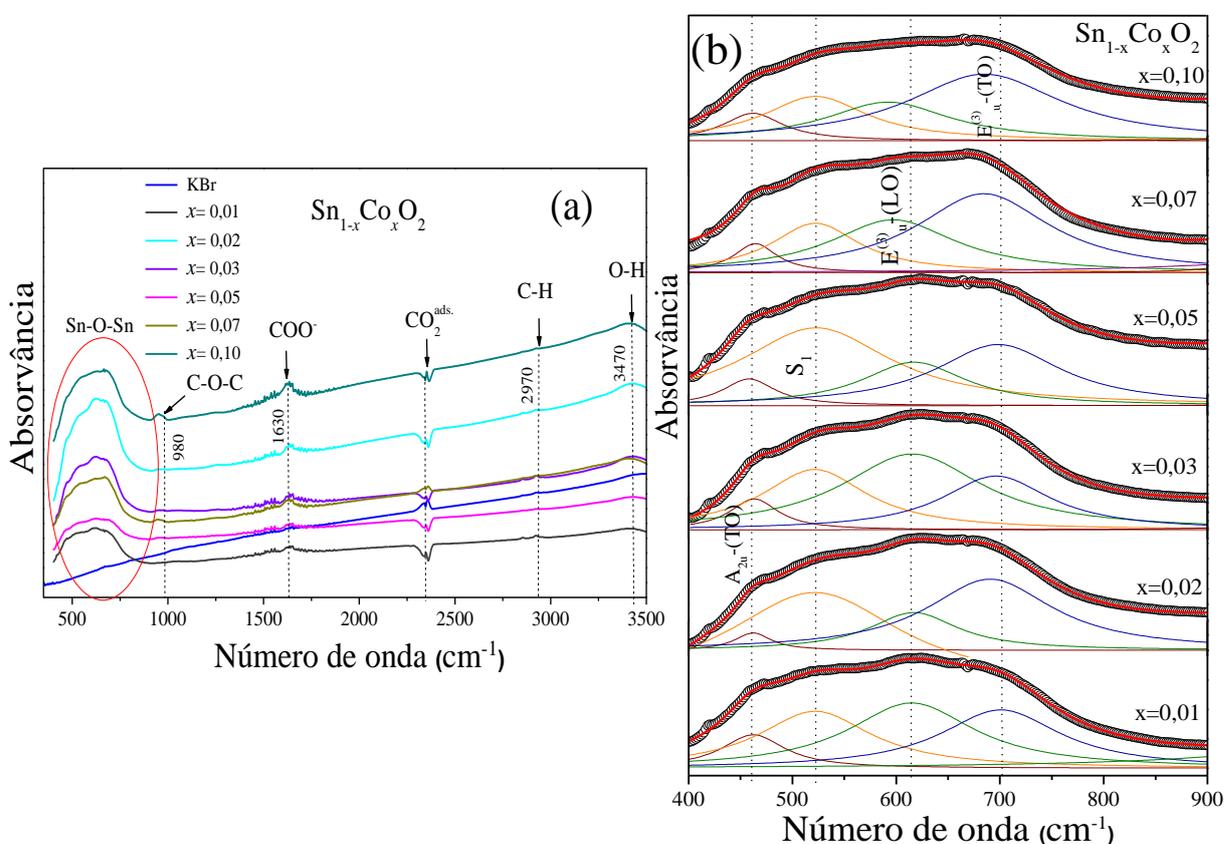


Figura 41. (a) Espectros FTIR obtidos à temperatura ambiente. O espectro de KBr (*pureza de 99,999%*) usado na preparação das pastilhas também é incluído. (b) Desconvolução dos espectros FTIR das amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0,00 \leq x \leq 0,10$) na região de 400 a 900 cm^{-1} . Os pontos representam os dados experimentais e a linha vermelha representa o ajuste com funções Lorentzianas.

Os espectros evidenciam a existência de algumas bandas de absorção comuns em toda a série associadas a traços residuais de matéria orgânica resultante da síntese que permanecem no material mesmo após finalizado o processo de síntese com calcinação a $400 \text{ °C}/15\text{h}$. Algumas dessas bandas foram associadas a impurezas presentes no KBr usado para obter as

pastilhas. A banda em 2970 cm^{-1} são atribuídas à vibração C–H. A banda com fraca intensidade centrada em torno de 1000 cm^{-1} foi associada com os modos de vibração C–O¹²⁸. Segundo *Harrison et al.*, a banda em aproximadamente 1630 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração C=O. O surgimento de bandas de absorção centradas em 3400 cm^{-1} e presentes em todas as amostras foram atribuídos aos modos de vibração das ligações O–H da água absorvida no material^{129; 130}. O pico localizado em $\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ esta relacionado com a adsorção e interação do dióxido de carbono atmosférico com água de acordo com a literatura¹³¹.

As bandas em torno de $500 - 750\text{ cm}^{-1}$ mostra-se que os grupos de vibração Sn-O-Sn característicos do SnO₂ não variam de forma significativa até $x=0,10$. A indexação destas bandas é apresentada na Tabela 9.

A região de 400 a 900 cm^{-1} foram analisadas com mais detalhe. A desconvolução dos espectros nesta região é mostrada na Figura 41(b). Para efeitos de comparação, os espectros foram normalizados e as posições das bandas identificadas nesta região são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 9. Bandas identificadas nos espectros FTIR na região entre 450 e 3500 cm^{-1} .

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibração
3470	Estiramento O-H da molécula de água
2970	Estiramento C-H
1630	Estiramento assimétrico COO^- do carboxilato ácido. Vibração (C=O do laser)
980	Estiramento simétrico C-O-C
450–750	Estiramento Sn-O-Sn

Estes modos ativados no infravermelho foram identificados como os modos $E_u^{(3)}$ -(TO) posicionado em ($600-614\text{ cm}^{-1}$), $E_u^{(3)}$ -(LO), posicionado em ($685-700\text{ cm}^{-1}$) e A_{2u} -(TO) posicionado em ($460-475\text{ cm}^{-1}$)¹³². Determinou-se que a localização destes modos não mostra uma dependência bem definida na concentração de dopante. Além disso, também foi determinada a banda S_1 , a qual foi associada ao modo vibracional relacionado com a desordem superficial^{118; 133}.

Tabela 10. Lista das posições dos modos infravermelhos ativos obtidos dos ajustes dos espectros na região de 450 a 750 cm^{-1} e obtidos à temperatura ambiente.

x	$A_{2u}-(\text{TO})$	S_1	$E_u^{(3)}-(\text{TO})$	$A_{2u}-(\text{LO})$
	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})
0,01	462,5	522,1	615,7	701,7
0,02	461,0	522,6	616,3	691,5
0,03	462,4	518,3	621,8	702,8
0,05	458,8	522,1	609,7	694,6
0,07	462,4	521,2	598,9	685,3
0,10	461,0	521,2	595,2	684,1

4.2.3 Caracterização das propriedades vibracionais por espectroscopia Raman

Os espectros obtidos à temperatura ambiente, usando a linha de laser de 532 nm para as NPs de SnO_2 puro e dopadas com Co são mostrados na Figura 42(a). Como pode ser visto na parte superior da Figura 42(a), as amostras têm uma clara mudança de cor, evidenciado o sucesso no processo de dopagem com cobalto¹³⁴. Além disso, os picos observados na amostra não dopada vão perdendo intensidade e/ou ficando mais alargados ao aumentar o conteúdo de Co nas amostras.

Estes espectros foram ajustados com picos de forma Lorentziana. Na Figura 42(a) mostram-se os modos que foram identificados. O pico bem intenso localizado em $\sim 632,2 \text{ cm}^{-1}$ na amostra sem Co foi assinado ao modo canônico A_{1g} . A maior intensidade deste modo sugere que as amostras apresentam uma boa qualidade cristalina¹³⁵.

O pico posicionado em $\sim 772,6 \text{ cm}^{-1}$ foi identificado como o modo B_{2g} , o pico posicionado em $\sim 472,7 \text{ cm}^{-1}$ como o modo E_g . Com a presença de Co na rede cristalina surgiram novos picos. O pico posicionado em $\sim 455 \text{ cm}^{-1}$ associado com o modo $A_{2u}(\text{TO})$ ^{49; 62}. Também foi identificado o modo $E_u^{(3)}-(\text{TO})$ centrado em $\sim 602,9 \text{ cm}^{-1}$, que é um modo ativo no infravermelho^{136; 137}. Acredita-se que este modo seja ativado devido a efeitos da dopagem das partículas e/ou induzidos pela desordem estrutural gerada pela presença de Co na estrutura. Também foram observados dois modos S_1 e S_2 posicionados em ~ 510 e $\sim 555 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Estes modos são ativados pela desordem superficial introduzido pela quebra de ligações químicas e mudanças no número de coordenação^{128; 133}. As posições e larguras dos picos identificados são listadas na Tabela 11. O modo A_{1g} mostra pequeno deslocamento para menores números de onda e a largura de linha fica maior à medida que a concentração de Co é aumentada como pode observar-se na Figura 42(b) e (c).

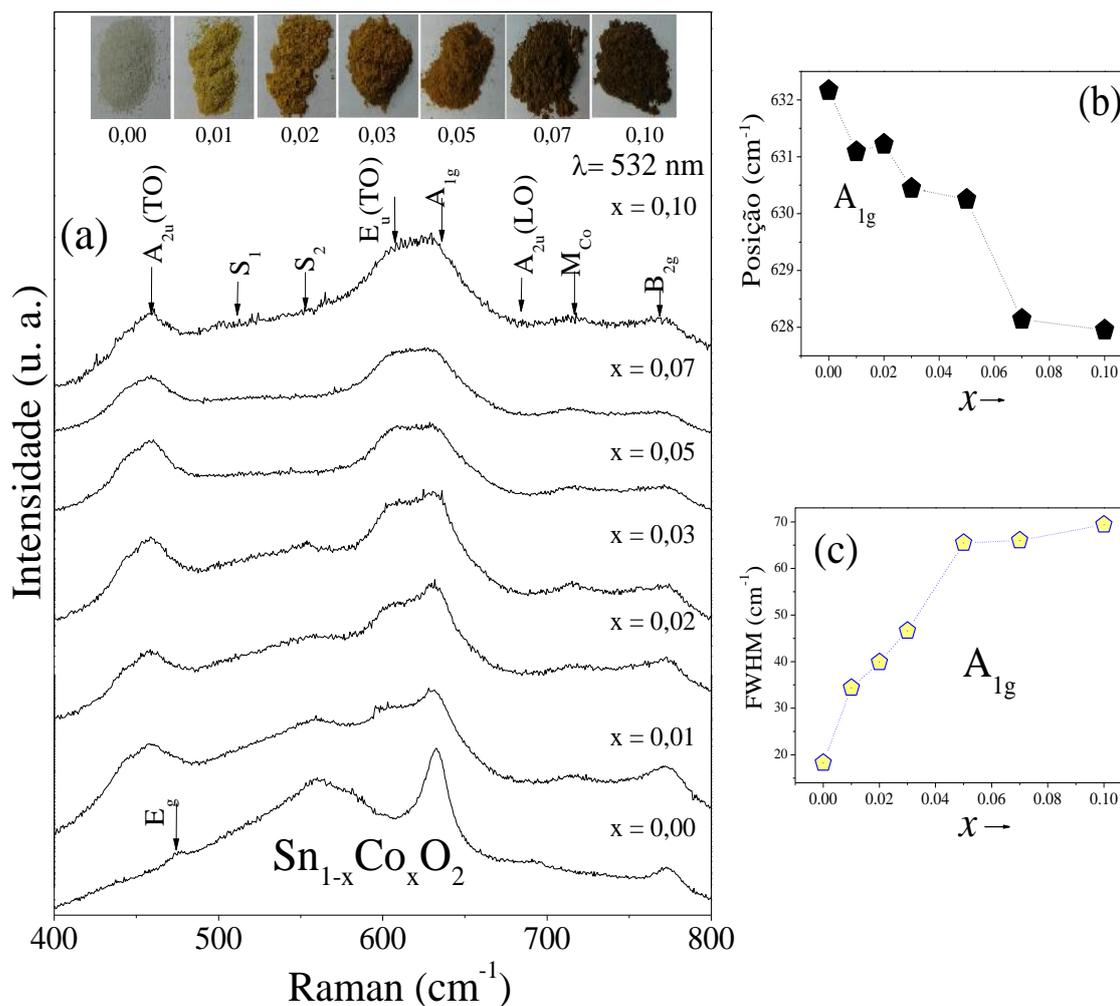


Figura 42. (a) Espectro Raman obtidos à temperatura ambiente para as NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0,00 \leq x \leq 0,10$). (b) Posição do pico A_{1g} e (c) sua largura à meia altura (FWHM) em função da concentração de Co.

Este deslocamento para números de onda menores do modo canônico A_{1g} está relacionado com o efeito produzido pela dopagem (efeito de liga). Isto pode explicar-se da seguinte forma: devido à conservação do momento, num cristal perfeito apenas fônons no centro da zona de Brillouin ($q=0$) podem sofrer espalhamento Raman. Quando os átomos de Sn são substituídos por átomos de Co no cristal, os fônons podem sofrer um confinamento local devido a possíveis flutuações do potencial cristalino, que dão origem a uma quebra parcial das regras de seleção do espalhamento Raman perto do centro da zona de Brillouin¹³⁸. Por outro lado, o aumento na largura de linha indica uma distorção da rede nas amostras com o aumento da concentração de Co (diminuição de tamanho da partícula). Essa perda de cristalinidade pode ser causada pela geração de defeitos como vacância de oxigênio ou a presença de átomos em sítios intersticiais da estrutura¹¹⁴.

4. Resultados experimentais e discussões

Tabela 11. Posições, larguras (Γ) e áreas espectrais relativas (Área) dos picos obtidas dos ajustes dos espectros Raman das amostras $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$.

x	Area (A_{2u} - (TO)/ A_{1g})	A_{2u} (TO) (cm^{-1})	E_g (cm^{-1})	Area ($(S_1+S_2)/A_{1g}$)	S_1 (cm^{-1})	S_2 (cm^{-1})	Area ($E_u^{(3)}$ - (TO)/ A_{1g})	$E_u^{(3)}$ - (TO) (cm^{-1})	$\Gamma(A_{1g})$ (cm^{-1})	A_{1g} (cm^{-1})	A_{2u} (LO) (cm^{-1})	Area (M_{Co}/A_{1g})	M_{Co} (cm^{-1})	Area (B_{2g}/A_{1g})	Γ (B_{2g}) (cm^{-1})	B_{2g} (cm^{-1})
0,00	-	-	478,30	4,81	517,19	562,70	-	-	21,70	634,12	697,42	-	-	0,39	14,20	772,55
0,01	1,51	455,90	-	2,06	512,23	559,72	0,19	600,02	45,40	629,97	-	0,21	715,66	0,24	73,31	772,09
0,02	0,82	455,16	-	1,67	511,07	556,61	0,39	603,01	52,33	629,01	-	0,22	715,04	0,19	83,32	773,83
0,03	0,85	456,05	-	1,21	510,03	554,73	0,45	603,91	52,42	630,85	-	0,25	716,52	0,16	54,73	771,59
0,05	0,89	455,26	-	0,93	510,82	550,96	0,55	605,10	55,91	630,49	-	0,29	716,49	0,49	58,94	772,99
0,07	0,55	454,83	-	0,98	513,34	558,05	0,56	605,91	58,52	630,48	-	0,37	718,42	0,24	47,33	771,92
0,10	0,47	456,29	-	0,69	513,70	558,15	0,48	604,96	70,90	630,45	-	0,36	717,10	0,30	84,90	771,59

Além disso, também foi analisada a evolução das áreas espectrais do modo canônico B_{2g} com relação à área espectral do modo A_{1g} em função da concentração do Co. A partir dos dados concluiu-se que estes modos não mostram uma tendência clara ao variar a concentração de Co.

Por outro lado, a área espectral relativa do modo não canônico $E_u^{(3)}-(TO)$ com relação à área espectral do modo A_{1g} mostra um aumento à medida que se aumenta a concentração de Co (ver Tabela 11). Este resultado indica que à medida que se aumenta a concentração do dopante na estrutura, a ativação destes modos fica mais intensificada. Acredita-se que devido à dopagem com íons de Co de menor tamanho que íons de Sn, a substituição produz tensões locais na rede e vacâncias geradas a rede para compensar carga ou complexos de defeitos cria um cenário adequado para a ativação destes modos ativos no infravermelho^{139; 140}.

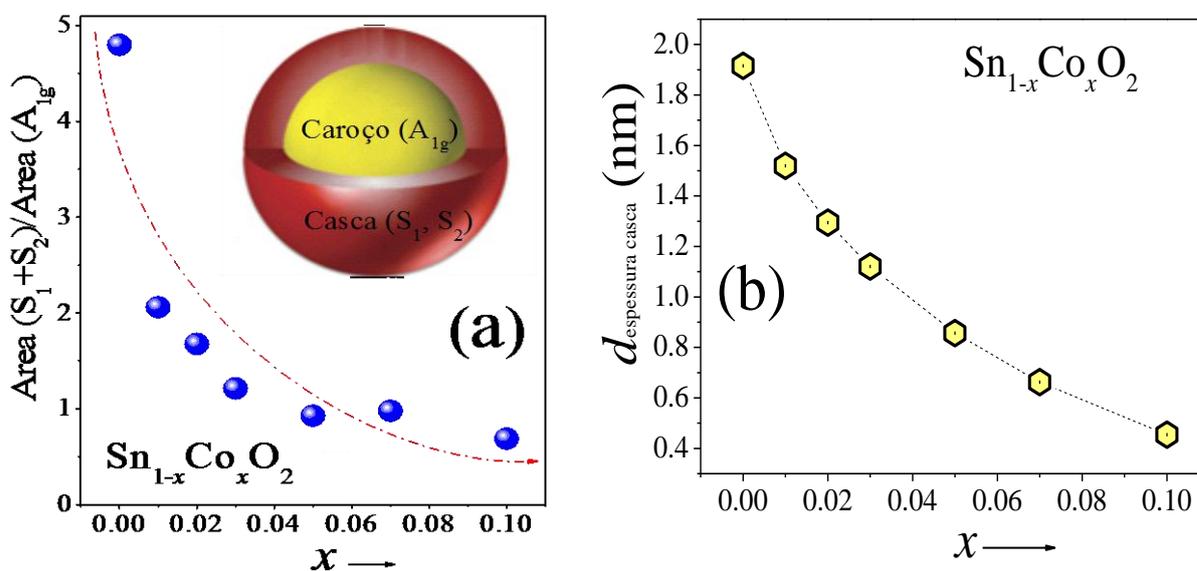


Figura 43. (a) A razão das áreas espectrais dos modos ($S_1 + S_2$) dividida pela área do modo A_{1g} em função da concentração de Co. A linha tracejada representa o ajuste com a eq.(43). (b) Espessura da casca de uma partícula em função da concentração de Co.

Os modos S_1 e S_2 foram analisados adicionalmente. Com o intuito de determinar a espessura da camada superficial onde se concentram estes modos na partícula foram analisadas as suas áreas espectrais (ver Figura 43(a)). Assumindo partículas esféricas e que a razão das áreas $A_{S_1} + A_{S_2} / A_{1g}$ é proporcional à razão do volume da camada de desordem (casca) e o volume do centro da partícula (caroço), temos que:

$$A_{S1} + A_{S2}/A_{A1g} \approx V_{casca}/V_{caroço} \approx k[(1 + 2d/D_{DRX})^3 - 1] \quad (42)$$

Onde D_{DRX} é o diâmetro médio da partícula obtido por DRX, d é a espessura da camada de desordem e k uma constante de proporcionalidade. Segundo a literatura, a espessura da casca⁶⁴, tanto teórico como experimental está na faixa de $\sim 1 - 2 \text{ nm}$. Assumindo que esta desordem tenha origem na quebra de simetria devido ao tamanho nanométrico, a espessura da camada de desordem geradora dos modos S_1 e S_2 (casca) espera-se que seja proporcional ao diâmetro do cristalito segundo (Gouvêa *et al.* 2011)¹⁴¹:

$$d \approx \gamma D_{DRX}^n \quad (43)$$

Uma vez que D_{DRX} é dado por $D_{DRX} \approx 11,22(1 - 1,62x^{0,73})$, substituindo a eq.(41) e eq.(43) na eq. (42) obtemos que:

$$\frac{A_{S1} + A_{S2}}{A_{A1g}} \approx k [1 + 2\gamma(11,22(1 - 1,62x^{0,73})^{n-1})^3 - 1] \quad (44)$$

Usando a eq.(41) podem-se ajustar os dados experimentais da Figura 42(a). O ajuste proporcionou os parâmetros de $k = 13,4$, $\gamma = 1,18 \times 10^{-4}$ e $n = 4,0$. Desta forma, pode obter-se a dependência da espessura da casca da nanopartícula com a concentração de Co e é dada por:

$$d \approx \gamma D_{DRX}^n \approx 1,18 \times 10^{-4} (11,22(1 - 1,62x^{0,73}))^{4,01} \quad (45)$$

Como se mostra na Figura 43(b), a espessura da casca diminui com o aumento da concentração de Co. Este resultado sugere fortemente que o enriquecimento dos íons dopantes na superfície da partícula à medida que se aumenta a concentração de Co¹⁴¹ favorece com a diminuição da desordem superficial, provavelmente aniquilando vacâncias de oxigênio.

Por outro lado, a presença de íons de Co na matriz leva ao surgimento de um modo localizado em $\sim 713-718 \text{ cm}^{-1}$. A posição deste modo não mostra uma tendência clara com o conteúdo de dopante. Em alguns trabalhos (Hays *et al.* 2005)¹⁴² e (Bouaine *et al.* 2007)⁶² se reportaram um pico adicional em 712 cm^{-1} que foi atribuído à presença de íons de Co^{2+} na matriz de SnO_2 substituindo íons de Sn^{4+} .

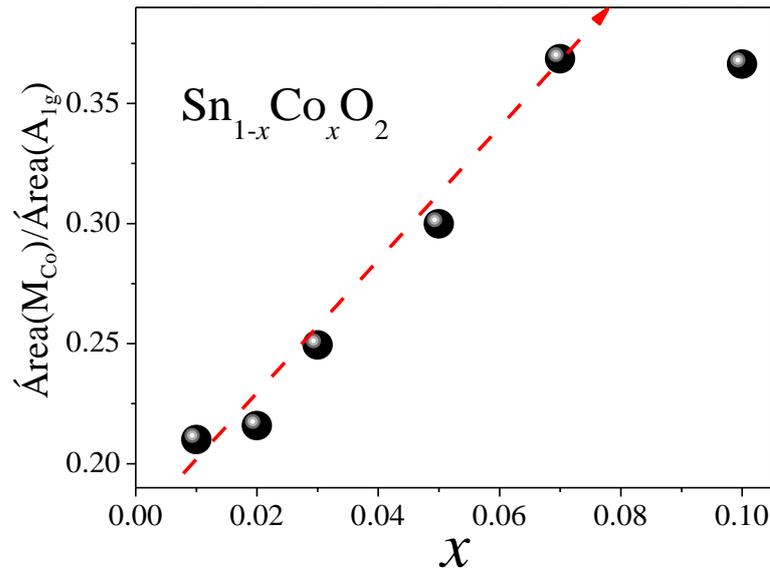


Figura 44. Dependência da área espectral do modo local M_{Co} em relação à área do modo canônico A_{1g} em função da concentração de Co.

Nessa substituição de íons de Co^{2+} por íons de Sn^{4+} e devido a massa do Co é menor que a massa do Sn, é esperado o surgimento de um modo vibracional em maiores comprimentos de onda⁶². Assumindo que esse modo chamado de M_{Co} é um modo local, a posição deste modo pode ser estimada usando a equação de massa defetiva:

$$\omega = \omega_M \sqrt{\frac{1 - f\epsilon}{1 - \epsilon}} \quad (46)$$

$$\epsilon = 1 - \frac{m_{Co}}{m_{Sn}} = 0,5 \quad (47)$$

onde ω_M é a posição de modo Raman mais intenso da estrutura rutilo ($A_{1g} = \sim 632,2 \text{ cm}^{-1}$ para a amostra não dopada), f é a fração relativa da densidade de estados vibracionais ópticos e acústicos o qual é igual a 0,72 (válido para o sistema de TiO_2 com estrutura rutilo), m_{Co} é a massa do Co e m_{Sn} é a massa do Sn substituindo os valores, a posição do modo local é estimado em $\sim 715,25 \text{ cm}^{-1}$. Este valor está próximo da posição do modo M_{Co} localizado na faixa entre $713 - 718 \text{ cm}^{-1}$ (ver Tabela 11). Este pico não pode ser atribuído a fases extras como CoO_2 , Co_2O_3 ou Co_3O_4 , já que essas fases não mostram picos nessa posição (ver apêndice B).

Na Figura 44 mostra-se a dependência da área espectral do modo M_{Co} na concentração de Co. Como pode observar-se, a área espectral cresce linearmente com as concentrações de Co e se observa uma ligeira tendência a saturar para altas concentrações de Co. Assumindo que este modo é o modo local de íons de Co na estrutura rutilo, em baixas concentrações ($\leq 0,07$), a entrada de íons de Co na estrutura rutilo é coerente com uma ocupação de sítios substitucionais que aumenta à medida que se aumenta o conteúdo de Co nas amostras. Acima de $x=0,07$, os íons de Co começam a ocupar tanto sítios substitucionais como intersticiais da estrutura que modifica o cenário e introduz um efeito de saturação na área espectral do modo M_{Co} . Este resultado é corroborado com o obtido por DRX que indica que os átomos de Co entram preferencialmente substituindo átomos de Sn na região de baixas concentrações ($x < 0,07$) e, acima desta concentração, espera-se a presença de cátions também em sítios intersticiais, além do enriquecimento na região da superfície das partículas.

4.2.4 Caracterização óptica por espectroscopia ultravioleta – visível

Com o objetivo de determinar a banda proibida de energia óptica (E_g^{opt}) das amostras de SnO_2 não dopadas e dopadas com Co, foram realizadas medidas de espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) à temperatura ambiente em toda a série incluindo uma mostra de SnO_2 comercial (*bulk*), com o objetivo de comparar com os resultados. Na Figura 45 é mostrado o coeficiente de absorção (α) em função da energia dos fótons ($h\nu$), onde h é a constante de Planck e ν é a frequência de radiação. Nas amostras dopadas se observa o surgimento de duas bandas localizadas em ~ 432 nm (2,87 eV) e ~ 667 nm (1,86 eV) as quais foram associadas a níveis de defeitos profundos (dentro do *gap* de energia) que surgem com a entrada de cobalto na rede e as quais não foram observadas na amostra pura nanoparticulada nem na amostra *bulk* (ver Figura 45).

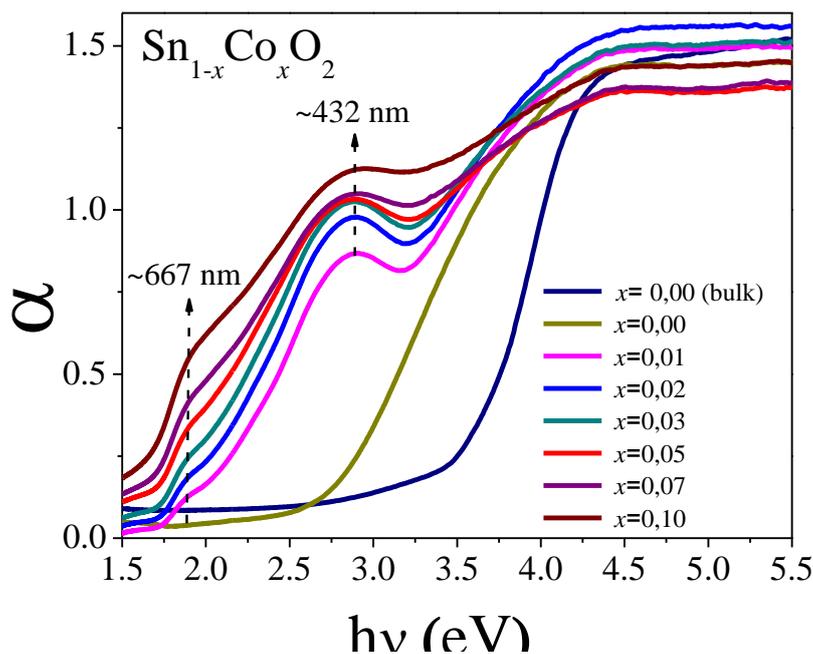


Figura 45. Espectros UV-Vis (absorbância em função da energia) das amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$.

O surgimento destas bandas é corroborado por cálculos de primeiros princípios que indica que a entrada de Co na matriz de SnO_2 induz a formação de níveis dentro do *gap* de energia, devido principalmente à hibridização dos orbitais $3d$ dos íons de Co com os orbitais $2p$ dos íons de oxigênio^{143; 144}. Também, observou-se uma mudança drástica na variação da absorbância em função da energia na região de altas energias. Esta mudança é melhor observada no gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ como se mostra na Figura 46(a) (chamado de gráfico de *Tauc*). A regressão linear dos dados experimentais proporciona o valor do *gap* de energia, como se mostra no gráfico inserido da Figura 46(a) para amostra com $x=0,03$ de Co. Como se observa na Figura 46(b), uma redução no valor do *gap* de energia de ~15% foi determinada na amostra de SnO_2 nanoparticulada (3,23 eV) em relação da amostra *bulk* (3,80 eV).

A presença de Co conduz a uma diminuição do *gap* de energia (E_g^{opt}) à medida que se aumenta o conteúdo de Co (ver Figura 46(b)). Este diminuição do *gap* foi associado com o aumento do defeito (vacâncias de oxigênio) ou densidade de estado dentro do *gap* originado devido à compensação de carga ao substituir íons de Co^{2+} por Sn^{4+} . Deve-se mencionar que efeitos de confinamento quântico foram descartados, já que se espera um aumento no valor do *gap* além de esperar-se que efeitos quânticos sejam relevantes em partículas com tamanhos menores a ~5 nm¹⁴⁵.

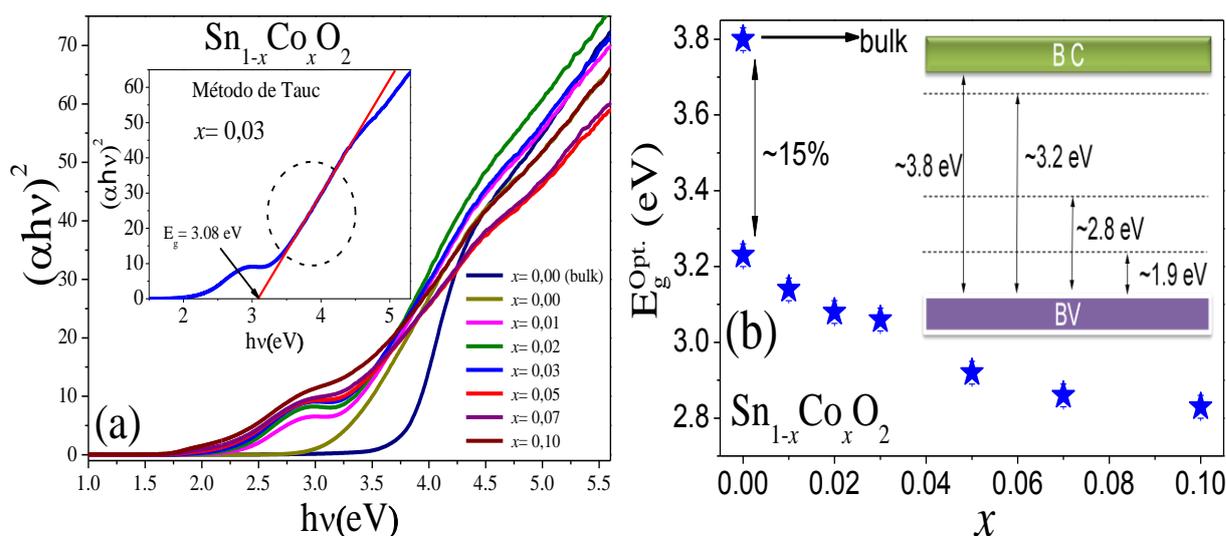


Figura 46. (a) Gráfico de $(\alpha hv)^2$ em função da energia dos fótons para as NPs de SnO_2 dopadas com Co em diferentes concentrações. Na figura inserida mostram-se as análises usando o método de Tauc. (b) E_g^{opt} em função da concentração de Co para toda serie.

Entretanto a desaceleração na variação do E_g^{opt} com respeito ao aumento do conteúdo de Co (Figura 46(b)), é devido ao aumento das vacâncias de oxigênio (V_O) a baixas concentrações de dopante ($x \sim 0,02$) com respeito à amostra não dopada o qual aparece suceder majoritariamente na superfície das NPs, para depois observar uma diminuição das mesmas. Por outro lado, a variação no estado de oxidação Sn^{4+} para Sn^{2+} , originaria a formação de complexos SnO na região da superfície da partícula, como será observado nos resultados XPS mostrado mais adiante, o que conduziria a uma diminuição do E_g^{opt} .

4.2.5 Propriedades hiperfinas de NPs de SnO_2 dopadas com Co

Medidas de espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente foram realizadas utilizando como fonte ^{119}Sn . Na Figura 47(a) mostram-se os espectros Mössbauer. Estes espectros foram bem modelados com dubletos como resultado do desdobramento quadrupolares (QS), o que indica a ausência de ordenamento magnético.

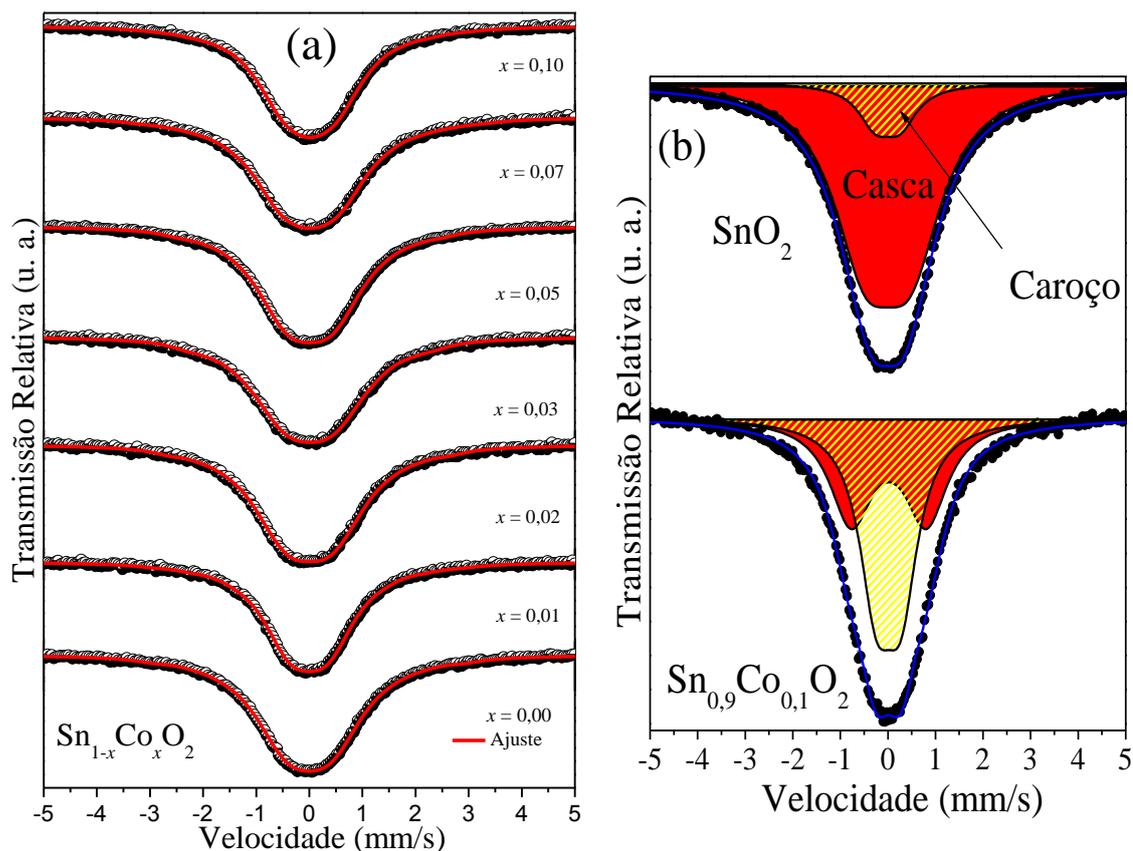


Figura 47. (a) Espectro Mössbauer de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0,00 \leq x \leq 0,10$) NPs medidas à temperatura ambiente. Os símbolos escuros são os dados experimentais e a linha contínua representa os ajustes. (b) Espectros Mössbauer de SnO_2 não dopado e dopado com $x=0,10$ no sistema nanoparticulado.

Os valores de QS e deslocamento isomérico (IS) obtidos dos ajustes é consistente com a presença dos íons Sn^{4+} na estrutura tipo rutilo. A largura de linha do espectro da amostra não dopada (SnO_2) é $\Gamma \sim 1,3$ mm/s. Este valor é maior que o valor reportado para o SnO_2 bulk¹²⁰. Esta maior largura de linha foi determinada também nas amostras dopadas. Este aumento na largura de linha deve estar associado ao tamanho nanométrico que, devido à quebra de simetria translacional e de ligações químicas na superfície das NPs e afetam principalmente o entorno dos íons Sn localizados na superfície da partícula. Para poder explicar estes resultados e baseado em evidências anteriores que sugere um processo de enriquecimento de íons dopante na superfície¹²⁸, propusemos um modelo core/shell (caroço/casca). A fim de determinar a relação entre o núcleo e o caroço, foram utilizados os resultados das áreas espectrais da espectroscopia Raman relacionados com os modos de desordem na superfície ($S_1 + S_2$)¹¹⁸ (ver Figura 43(a)). Assumindo que esta razão da área espectral dos modos $S_1 + S_2$ relativas ao modo A_1 é proporcional à razão da área espectral das contribuições da casca e do

núcleo no espectro de Mössbauer, os espectros Mössbauer foram reajustados com duas contribuições: um representando os íons de Sn localizados no caroço e o segundo os íons da casca (região desordenada). Na Figura 47(b) mostram-se estes ajustes para duas amostras.

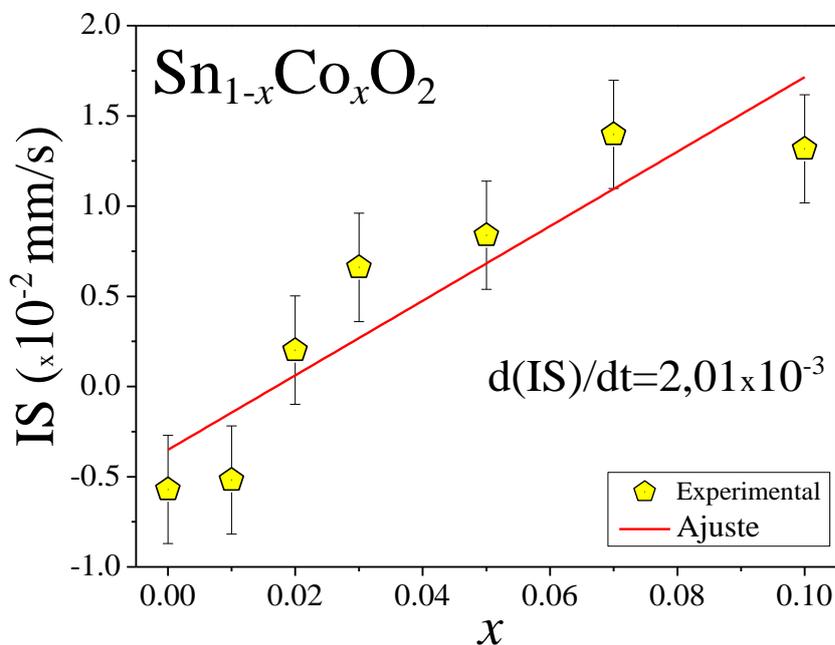


Figura 48. Dependência do deslocamento isomérico (IS) na quantidade de Co.

Os resultados obtidos mostram que o primeiro dubleto representando o núcleo da partícula tem um desdobramento quadrupolar (QS) e a largura (Γ) consistente com o reportado para SnO_2 *bulk*. Enquanto o segundo dubleto mostra um aumento no valor do QS com o aumento o conteúdo de Co, evidenciando um aumento na extensão das distorções na região da superfície à medida que se aumenta o conteúdo de Co. Além disso, o valor de IS mostram um aumento com o conteúdo de Co (ver Figura 48), que é esperado devido ao aumento dos íons de Co, que substituem os íons de Sn na matriz hospedeira na região do núcleo da partícula¹²¹.

4.2.6 Caracterização por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

As medições (*X-ray photoelectron spectroscopic*) XPS das amostras foram realizadas para determinar os estados eletrônicos e suas correspondentes energias de ligação. Inicialmente, foi feita uma varredura numa faixa ampla (ver Figura 49) e logo uma varredura detalhada sobre a região de energias de cada elemento: Sn, Co e O (os picos dos níveis do núcleo são marcados com as caixas coloridas). Um pico característico fraco localizado em 284,6 eV corresponde ao C(1s) que vem do suporte feito de carbono utilizado como base.

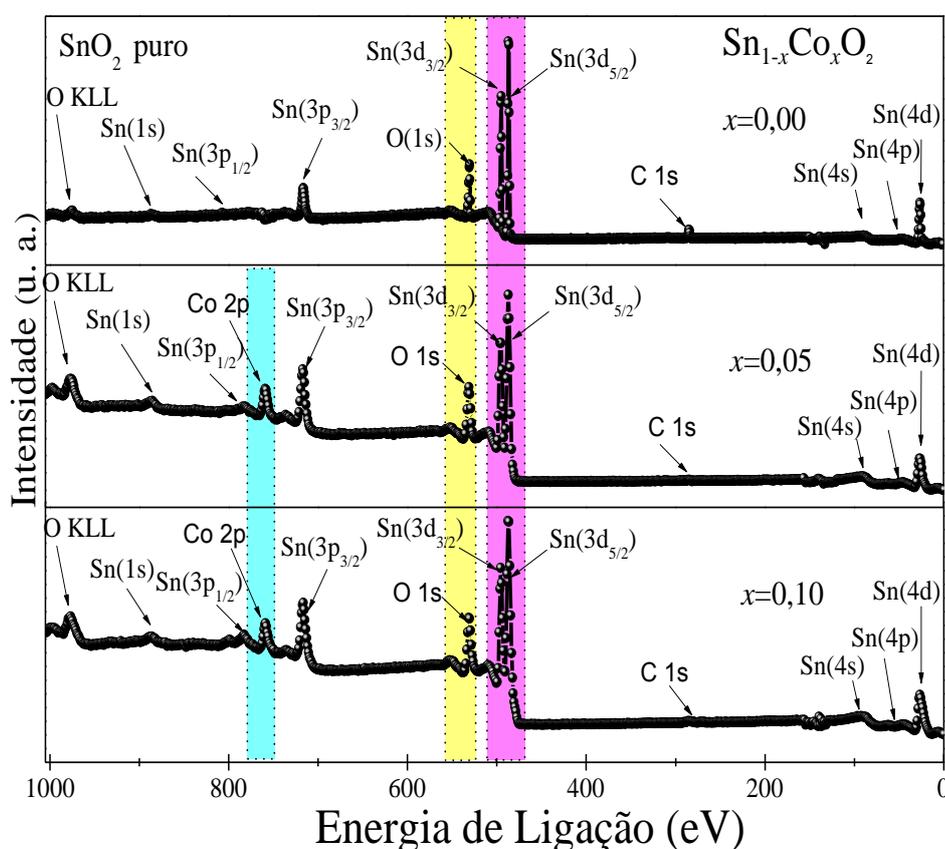


Figura 49. Espectros XPS das NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$; $0,05$ e $0,10$) que mostram picos relacionados ao Sn, Co, O e C.

O espectro XPS de NPs de SnO_2 não dopadas é apresentado na Figura 49 (superior). Uma análise preliminar indica que a diferença de energia entre os picos Sn ($3d_{5/2}$) e O(1s) é de 43,89 eV. Essa diferença pode ser usada para determinar o estado de oxidação dos íons de Sn. Sabe-se que para o SnO_2 estequiométrico, esta diferença é de 43,90 eV e é 80 meV menor para o SnO estequiométrico¹⁴⁶. Este resultado confirma que os Sn^{4+} são a espécie dominante nas NPs não dopadas.

Nível interno Sn3d

A Figura 50(a) mostra os espectros XPS na posição do Sn. Para determinar a posição dos picos de Sn3d_{5/2} e Sn3d_{3/2} foram ajustados usando dois conjuntos de componentes de forma de pico Gaussiano. A análise dos dados experimentais para a amostra não dopada (SnO₂) as posições dos picos 3d_{5/2} em 487,5 eV e de 3d_{3/2} em ~495,9 eV. Segundo a literatura, as energias de ligação do pico 3d_{5/2} associado com o Sn²⁺ e Sn⁴⁺ estão centradas em 485,3 e 487,6 eV, respectivamente^{147, 148}. Estes resultados corroboram com a mudança progressiva do estado de oxidação Sn⁴⁺ para Sn²⁺ na superfície da nanopartícula.

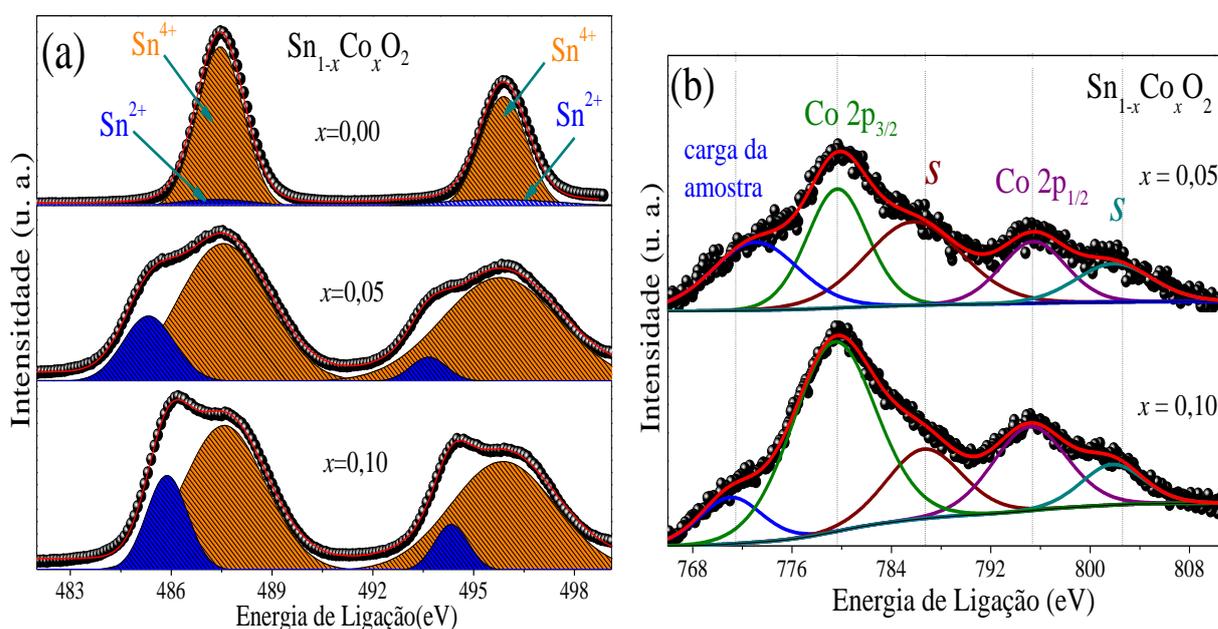


Figura 50. (a) Espectros de XPS na região de Sn3d para as amostras de Sn_{1-x}Co_xO₂ ($x = 0,00; 0,05$ e $0,10$) a temperatura ambiente. (b) Deconvolução dos espectros XPS na região de Co 2p para amostras de Sn_{1-x}Co_xO₂ ($x = 0,05$ e $0,10$). O pico satélite é denotado como “S”.

Para as amostras dopadas com Co, encontramos a aparição de picos adicionais em menores energia de ligação localizados em ~486 e ~494 eV. Estes picos ficam mais intensos à medida que se aumenta o conteúdo de Co e foram associados com picos Sn(3d_{5/2}) e Sn(3d_{3/2}) de Sn²⁺ (ver a Figura 50(a)). Esse resultado é uma clara evidência de que o estado de oxidação do estanho muda de Sn⁴⁺ para Sn²⁺ à medida que o conteúdo de Co aumenta. Também observou-se um ligeiro deslocamento dos picos Sn (3d_{5/2}) e Sn (3d_{3/2}) para valores de maiores energias à medida que se aumenta o conteúdo de Co (ver Tabela 12).

Nível interno Co2p

A Figura 50(b) mostra-se os espectros XPS na região da energia de ligação de íons Co(2p). Se observam quatro picos associados com o dubleto devido ao efeito de acoplamento spin-orbital e seus satélites relacionada com os processos “*shake up*”, localizadas em energias ligeiramente altas. A natureza do processo eletrônico responsável pelos satélites corresponde a $O2p \rightarrow 3d$.¹⁴⁹

Na Figura 50(b) mostram-se os dois picos XPS localizados em ~ 779 e ~ 795 eV para as amostras dopadas ($x=0,05$ e $0,10$) que foram atribuídos a $Co(2p_{3/2})$ e $Co(2p_{1/2})$, respectivamente. Enquanto seus picos satélites (sat1 e sat2) estão localizados em $785,8$ e $801,9$ eV (ver Tabela 12). A presença do dopante leva à mudança da nuvem eletrônica ao redor dos átomos de Co e ao consequente aumento da energia de ligação dos níveis $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$. A diferença de energia entre os níveis $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ é de $15,6$ eV. Este valor é maior ao valor relatado para o Co metálico ($15,06$ eV)¹⁵⁰. Portanto, pode excluir-se a presença de clusters metálicos nas nossas amostras. Para íons de Co rodeados por íons de oxigênio, espera-se que a diferença de energia seja de $15,5$ eV¹⁵⁰.

A diferença de energia de ligação determinada entre os níveis $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ ($\Delta BE \approx 15,6$ eV) é compatível com valores relatados na literatura para SnO_2 dopado com Co, Co_3O_4 ($2+/3+$ estado de valência) e CoO ($2+$ estado de valência)^{151; 152} e sugere que o estado de valência dos íons de Co seja Co^{2+} ¹⁵³.

Como os valores de ΔBE para Co_3O_4 e CoO são muito próximos, isso dificulta identificar com precisão o estado de valência dos íons de Co através das medidas de XPS. Wang *et al.*¹⁵⁴, sugere que os óxidos de Co^{2+} e Co^{3+} podem ser diferenciados através de medidas XPS usando suas diferenças em propriedades magnéticas.

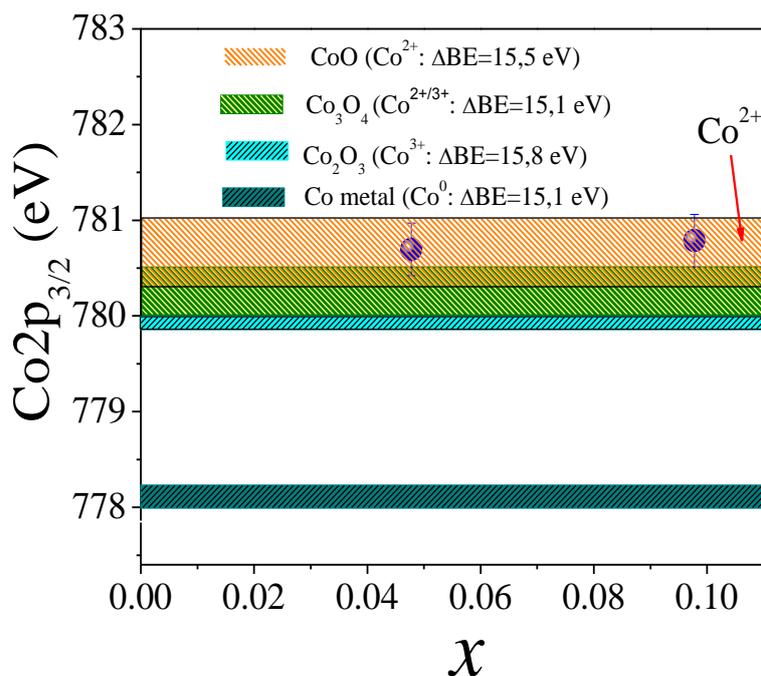


Figura 51. Esboço para uma melhor visualização das posições da variação dos picos Co $2p_{3/2}$ XPS reportadas na Tabela 15.

O composto CoO mostra uma configuração *high-spin*¹⁵⁵ e mostra dois picos satélites localizados em energias de ligação mais altas (785,8 e 801,9 eV) como listado na Tabela 13. Entretanto, em compostos contendo íons Co^{3+} na configuração *low-spin*, a estrutura do satélite é fraca ou ausente¹⁰². O óxido Co_3O_4 apresenta uma mistura de estados de valência Co^{3+}/Co^{2+} e mostra uma estrutura satelital fraca relacionada com o “*shake up*” do Co^{2+} . O espectro de Co_2O_3 (Co em estado de valência 3+) é praticamente idêntico ao do Co_3O_4 ¹⁵⁶. Portanto, os resultados revelam que os íons de Co estão no estado de valência Co^{2+} e sítios substitucionais na estrutura de SnO_2 . A presença de íons de Co em sítios intersticiais são menos prováveis, já que espera-se que os íons Co intersticiais estejam em estados *low-spin*¹⁵⁷.

Por outro lado, foi calculado o conteúdo relativo de Co/Sn na superfície das NPs nas amostras usando as áreas espectrais dos picos Co(3p) e Sn(3d) das energias de ligação de Sn e Co, como se mostra na Tabela 12. Como pode ser visto a razão [Co]/[Sn] mostra um aumento à medida que o conteúdo nominal de Co aumenta. Por outro lado, foi determinado também a razão [O]/[Sn] de 1,60 para as NPs de SnO_2 não dopadas, o que é bem baixo do valor esperado para o sistema SnO_2 (*bulk*). Os valores da razão [O]/[Sn] abaixo de 2 já foram relatados na literatura, que aumenta ao expor em oxigênio molecular (O_2)^{150; 158}. A baixa razão encontrada nas NPs de SnO_2 não dopada confirmam a ausência do caráter não estequiométrico na superfície das NPs.

Tabela 12. Resultados obtidos a partir da análise XPS de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ à temperatura ambiente.

Amostra x	Composição atômica experimental (%)				Energia de ligação (eV)				$[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Sn}^{4+}]$	Energia de ligação (eV)					
	Sn	O	Co	Co/Sn	$\text{Sn}^{2+}3p_{3/2}$	$\text{Sn}^{4+}3p_{3/2}$	$\text{Sn}^{2+}3p_{3/2}$	$\text{Sn}^{4+}3p_{3/2}$		Co $2p_{3/2}$ (2+)	Sat.1 Co $2p_{3/2}$ (2+)	Co $2p_{3/2}$ (3+)	Co $2p_{1/2}$ (2+)	Sat. 2 Co $2p_{1/2}$ (2+)	Co $2p_{1/2}$ (3+)
0,00	37,5	60,1	-	-	487,4	487,5	495,7	495,9	0,22	-	-	-	-	-	-
0,05	35,3	56,8	4,9	0,139	485,5	487,9	493,8	496,0	0,46	779,7	785,8	-	795,3	801,9	-
0,10	35,5	51,3	7,1	0,200	486,0	487,9	494,4	496,3	0,84	779,4	786,6	-	795,0	801,8	-

Tabela 13. São listados os picos dos compostos de cobalto que são relatados na literatura.

Amostra		Co $2p_{3/2}$ (+2)	sat 1 Co $2p_{3/2}$ (+2)	Co $2p_{3/2}$ (3+)	Co $2p_{1/2}$ (2+)	sat 2 Co $2p_{1/2}$ (2+)	Co $2p_{1/2}$ (3+)
Co metálico	Refs. ^{156; 159}	778,0; 778,3	-	-	-	-	-
CoO(2+)	Refs. ^{160; 161; 162}	779,4; 779,1; 780,5	786,0; 787,3	-	796,0; 796,2; 795,3	802,0; 802,5; 803,0	-
Co $_2$ O $_3$ (3+)	Refs. ^{156; 163}	-	-	779,9; 780,0	-	-	797,1
Co $_3$ O $_4$ (2+/3+)	Refs. ^{151; 160; 162}	780,0; 780,3; 780,7	789,3; 789,5	779,6	795,4; 796,0	804,9; 804,5	794,5

Tabela 14. Relação determinada para o SnO_2 e $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ NPs a partir das medidas XPS.

Amostra x	Energia de ligação O (1s)			$[\text{O}^{\text{Sn}^{4+}}]/[\text{O}^{\text{Sn}^{2+}}]$	$[\text{O}^{\text{vac}}, \text{O}^{\text{abs}}]/[\text{O}^{\text{Sn}^{4+}} + \text{O}^{\text{Sn}^{2+}}]$
	$\text{O}^{\text{Sn}^{2+}}$	$\text{O}^{\text{Sn}^{2+}}$	O^{vac}		
0,00	529,8	530,5	531,3	5,02	0,54
0,05	528,6	530,7	532,5	3,28	0,41
0,10	529,7	531,3	532,5	2,89	0,33

Nível central O(1s)

A Figura 52 mostra os espectros XPS na região O(1s). Como se observa, o pico é bem assimétrica indicando a presença de várias espécies. A deconvolução usando três funções Gaussianas revelou a presença de três tipos de espécies de oxigênio. De acordo com a literatura, os primeiros dois picos no lado de menor energia localizados em ~530,1 e ~529,8 eV devem corresponder a oxigênios ligando-se a ions Sn^{2+} (SnO) e Sn^{4+} (SnO_2), respectivamente¹⁶⁴. A origem do terceiro pico localizado em torno de ~532,9 eV é controversa e pode ser atribuído aos oxigênios ($\text{O}^{\text{abs.}}$) de radicais, tais como hidroxila (OH^-) ou outros radicais de CO ou CO_2 adsorvidos na superfície das partículas^{165; 166} ou pode estar associado a vacâncias de oxigênio (O^{vac})^{167; 168}. Esta última origem pode estar associada com o estado de valência Co^{2+} que substitui ao Sn^{4+} que favorece a formação de O^{vac} para compensar a neutralidade de carga.

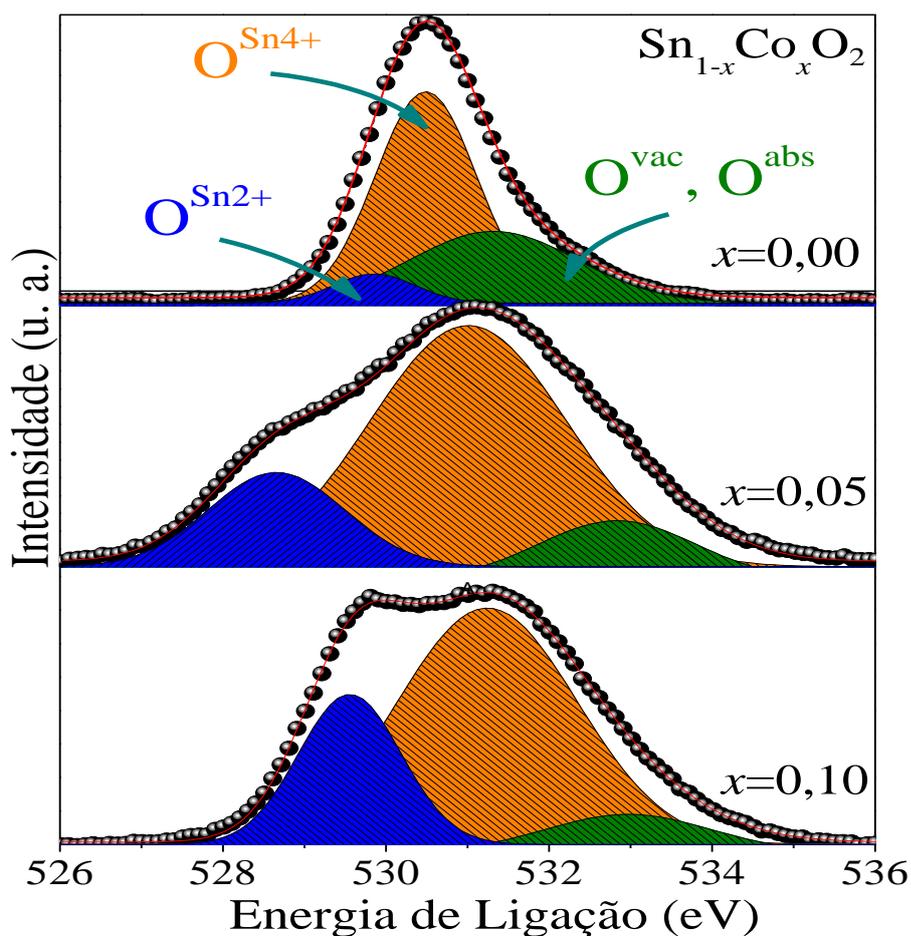


Figura 52. Espectros XPS de O(1s) da NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0,00; 0,05$ e $0,10$). O quadro mostra a evolução experimental do pico com o conteúdo de Co.

Por outro lado, a relação $[O^{Sn^{4+}}]/[O^{Sn^{2+}}]$ diminui quando o conteúdo de Co aumenta como pode ser observado na Tabela 14, corroborando assim a suposição de que o estado de oxidação dos íons de estanho muda gradualmente de Sn^{4+} para Sn^{2+} , de acordo com os resultados obtidos com o $Sn(3d_{5/2})$ energia de ligação. Conforme observado na Tabela 14, a razão $[O^{vac}, O^{abs}]/[O^{Sn^{4+}}+O^{Sn^{2+}}]$ mostra uma ligeira diminuição com o aumento do conteúdo de Co. Esta evidência de comportamento sugere que o enriquecimento superficial de íons Co leva à redução de O^{abs} e/ou O^{vac} .

4.2.7 Caracterização magnética de NPs de $Sn_{1-x}Co_xO_2$

A Figura 53 mostram as curvas de susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura (T). Como se observa, as curvas mostram um comportamento paramagnético que pode ser analisado utilizando a lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C_{Curie}}{T - \Theta_{CW}} \quad (48)$$

onde, C_{Curie} é a constante de Curie e Θ_{CW} é a temperatura de Curie. Sabendo que o valor do momento magnético efetivo pode ser calculado utilizando a seguinte expressão:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3AK_B TC_{Curie}}{xN_A\mu_B^2}} \mu_B \quad (49)$$

Onde, A é a massa molecular, K_B é a constante de Boltzman, T é a temperatura, N_A é o constante de Avogadro, C é a constante de Curie obtida do ajuste da curva χ vs.T.

Substituindo as constantes ($3K_B$, N_A , μ_0 e μ_B^2) na eq.(49), pode-se determinar o número efetivo de magnétons de Bohr por átomo de Co¹⁶⁹:

$$\mu_{eff} = 2,828 \sqrt{\frac{CA}{x}} \cdot \mu_B \quad (50)$$

onde x representa a concentração de Co na matriz hospedeira SnO_2 , e A a massa molecular do composto $Sn_{1-x}Co_xO_2$.

No gráfico inserido da Figura 53 mostra-se uma linearidade observada na curva $(\chi - \chi_0)^{-1}$ vs T, confirmando esse comportamento paramagnético.

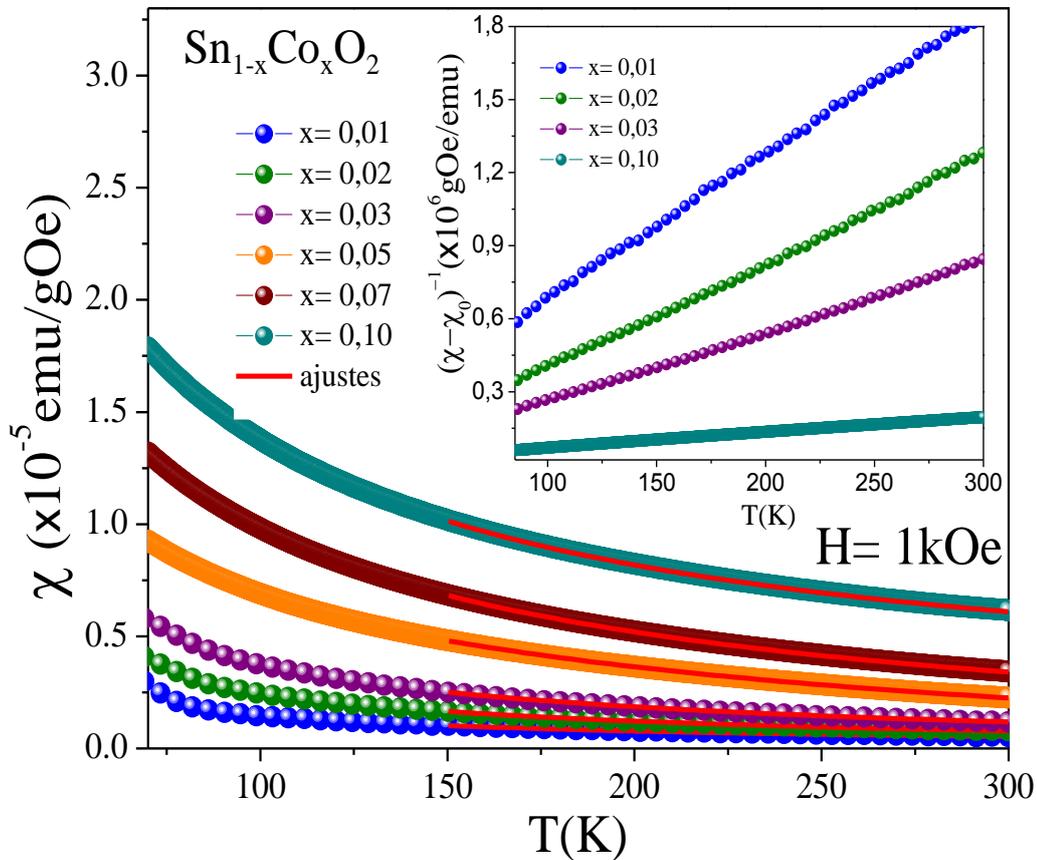


Figura 53. Susceptibilidade magnética em função da temperatura com campo magnético aplicado de 1 kOe para as amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0,01 \leq x \leq 0,10$). Na inserção apresenta-se as curvas $(\chi - \chi_0)^{-1}$ vs T.

Na Figura 53 apresentam-se as medidas de susceptibilidade vs. a temperatura, para diferentes concentrações de dopante. As curvas foram ajustadas usando a lei de Curie-Weiss (eq.48) e estes ajustes foram feitos variando a temperatura como descrito no Apêndice E (pág .177) com a finalidade de obter um valor médio de C e θ_{CW} . Percebe-se que o valor de C cresce com a concentração de Co o que é coerente com o aumento do conteúdo de Co. Como se observa, o valor de θ_{CW} é negativo e tende a diminuir com a concentração de Co, o que sugere a ocorrência de interações antiferromagnéticas entre os momentos magnéticos dos íons de Co na estrutura SnO_2 . O valor absoluto do θ_{CW} aumenta com o aumento de Co sugerindo um fortalecimento das interações antiferromagnéticas. O momento magnético efetivo (μ_{eff}) obtido através da constante de Curie (C) para todas as amostras estão próximo do valor

esperado de Co^{2+} ($4,8 \mu_B$), considerando somente a contribuição de spin do íon livre. Isto sugere a presença majoritária de íons de Co^{2+} nas amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$.

Tabela 15. Parâmetros obtidos dos ajustes das curvas χ vs T usando a lei de Curie-Weiss para série de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0,01 \leq x \leq 0,10$).

x	C ($\times 10^{-5} \text{ emuK/gOe}$)	Θ_{CW} (K)	χ_0 ($\times 10^{-4} \text{ emu/gOe}$)	μ_{eff} (μ_B)
0,01	$1,5 \pm 0,01$	$-3,0 \pm 0,05$	3,24	$4,24 \pm 0,01$
0,02	$3,0 \pm 0,01$	$-14,6 \pm 0,05$	-17,30	$4,25 \pm 0,01$
0,03	$4,5 \pm 0,01$	$-12,2 \pm 0,03$	-25,30	$4,23 \pm 0,01$
0,05	$9,3 \pm 0,01$	$-24,6 \pm 0,13$	11,80	$4,69 \pm 0,01$
0,07	$12,5 \pm 0,01$	$-25,6 \pm 0,05$	8,60	$4,59 \pm 0,01$
0,10	$14,5 \pm 0,01$	$-18,9 \pm 0,02$	2,60	$4,09 \pm 0,01$

A Figura 54 mostram as curvas de M vs. H obtidas a 300 K. Para concentrações de Co com $x \leq 0,02$, observa-se a coexistência de ferromagnetismo e paramagnetismo. O gráfico inserido da Figura 54 mostram-se as curvas de M vs. H na região de baixos campos, evidenciando-se com mais clareza essa coexistência. Como se observa esta contribuição ferromagnética é mais forte para a amostra com $x=0,01$.

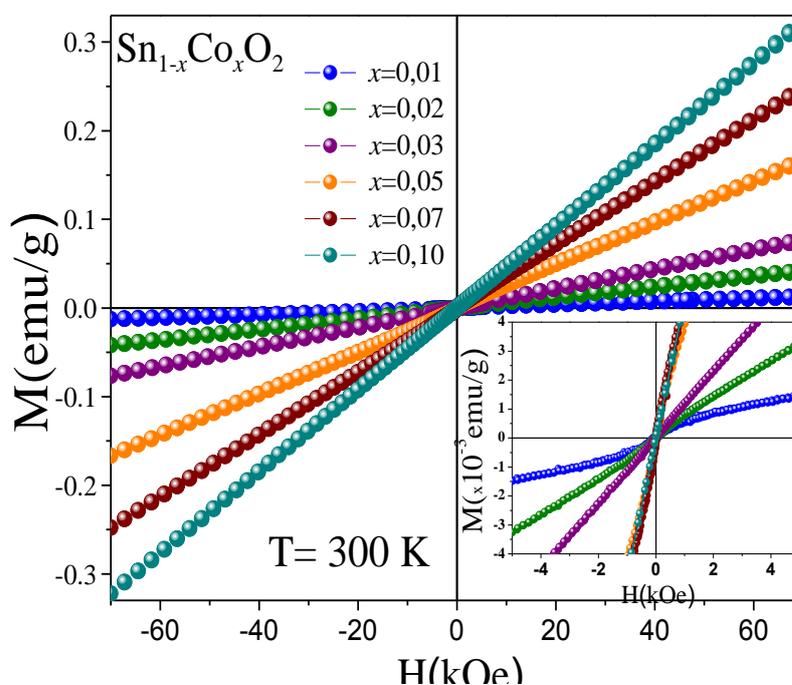


Figura 54. Curvas de M vs. H para série $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ obtidas a 300 K. Na figura inserida mostra-se uma amplificação da região de baixos campos.

Para concentrações acima de $x=0,02$, a contribuição ferromagnética começa a ficar enfraquecida e se observa somente um comportamento paramagnético para concentrações maiores.

Análise das curvas M vs. H obtidas a 5 K

As curvas de M vs. H obtidas a 5 K são mostradas na Figura 55. As curvas mostram um comportamento reversível para todas as amostras. Observa-se um aumento de magnetização à medida que aumenta a quantidade de Co. A dependência da magnetização com o campo magnético pode ser bem modelada com a função de Brillouin, que representa o comportamento paramagnético. No entanto, evidências anteriores indicam contribuições ferromagnética e paramagnética. Os mecanismos como dupla troca ou super-troca canônicos não podem ser usados para explicar o ferromagnetismo observado. Isto devido a que as concentrações de dopante (x) estudadas estão abaixo do limite de percolação catiônica (ou seja, $x < x_c$ ($x_c^{SnO_2} = 0,25$)^{81; 170}, então, os resultados foram modelados usando o método reportado por *Duan et al. 2008*¹⁷⁰, que foi utilizado para explicar o ferromagnetismo no sistema $Zn_{1-x}Co_xO_2$ relacionado com a existência de pólarons magnéticos ligados (BMPs)¹⁷⁰.

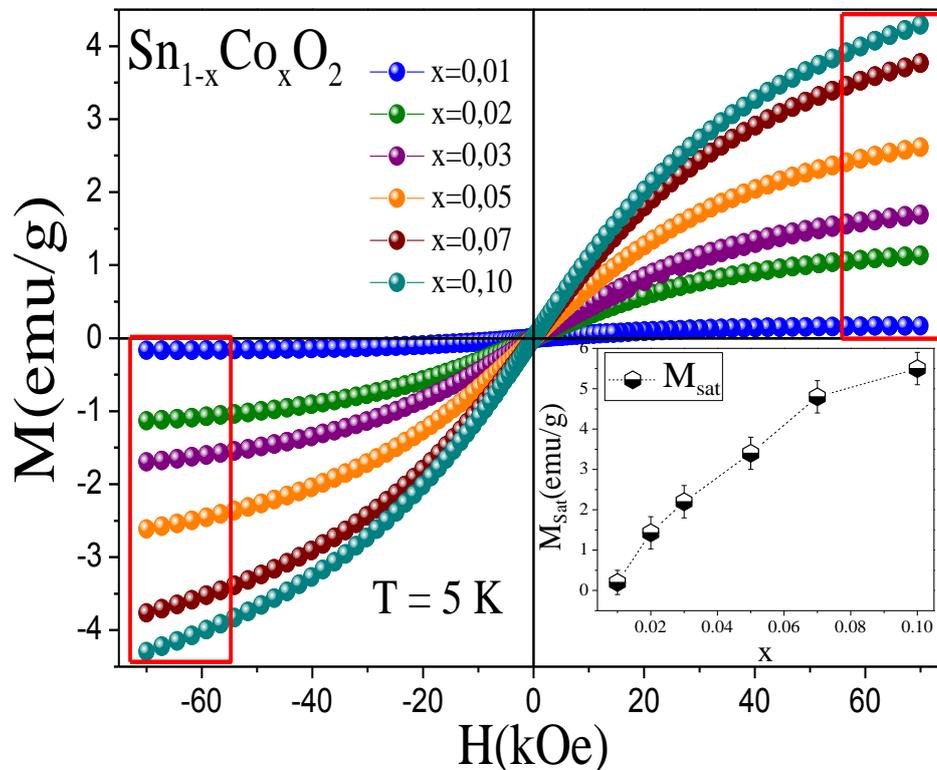


Figura 55. Curvas de M vs. H a 5 K das amostras de SnO_2 dopadas com Co. A figura inserida mostra a magnetização de saturação em função da concentração de Co.

Com o objetivo de determinar a magnetização de saturação destas curvas pode usar-se a lei de aproximação à saturação⁸¹:

$$M = M_{sat} \left(1 - \frac{\alpha}{H} - \frac{\beta}{H^2} \right) + \chi H \quad (51)$$

sendo M_{sat} sendo a magnetização de saturação experimental, α é um parâmetro que representa as contribuições de inclusões não magnéticas e β a anisotropia¹⁷¹:

$$\beta = \frac{8k^2}{105 (M_{sat})^2} \quad (52)$$

A variável k representa a constante de anisotropia de 1ª ordem. Considerando apenas as inclusões não magnéticas, temos que:

$$M = M_{sat}^{max} - \alpha M_{sat}^{max} \frac{1}{H} \quad (53)$$

A eq. (53) foi usada para determinar a magnetização de saturação (M_{sat}) a partir do gráfico de M vs. $1/H$ para todas as amostras. Na Figura 56 mostram-se os ajustes lineares nas regiões de campo magnético positivo e negativo para determinar M_{sat} para a amostra de $\text{Sn}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O}_2$.

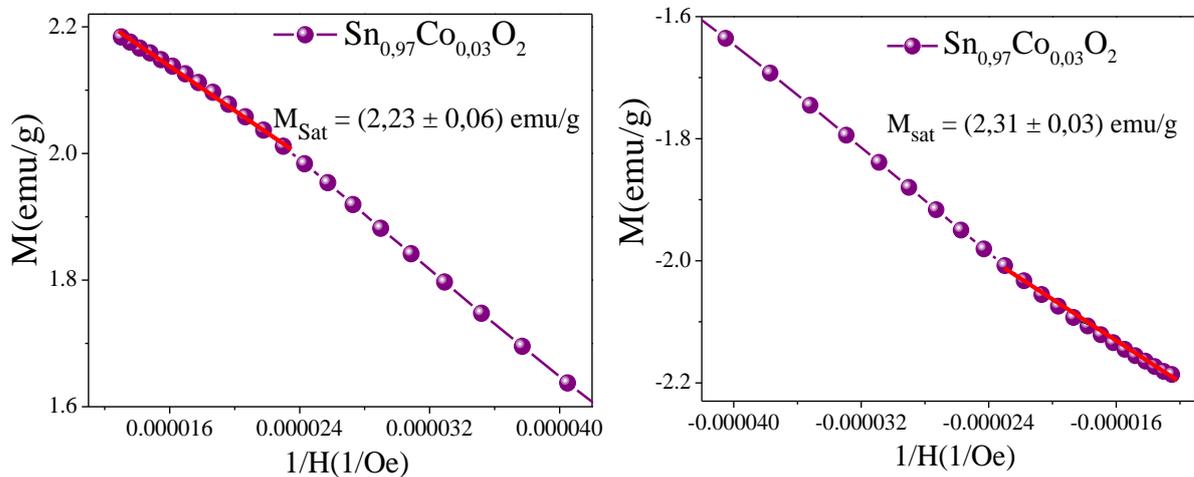


Figura 56. M vs. $1/H$ para os extremos da histerese para a amostra de $\text{Sn}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O}_2$.

Os valores da magnetização de saturação em função da concentração de Co observa-se no gráfico inserido da Figura 55. Como se observa, a magnetização de saturação mostra um

crescimento em função da concentração do dopante x . Isto corrobora o ingresso de Co na matriz hospedeira, já que as propriedades magnéticas são determinadas pelos íons Co.

Com o intuito de determinar a origem da fase ferromagnética e a dependência com a concentração de Co, as curvas M vs. H foram analisadas usando o modelo proposto por *Duan et. al. 2008*¹⁷⁰. Para isto, as curvas de M vs. H obtidas a 5 K foram ajustadas usando a eq.(7) descrita no capítulo 2.

$$M = \overbrace{N_{\text{eff}} S_{\text{eff}} g \mu_B \left\{ \left(\frac{2S_{\text{eff}} + 1}{2S_{\text{eff}}} \right) \coth \left[\frac{(2S_{\text{eff}} + 1)y_1}{2S_{\text{eff}} + 1} \right] - \left(\frac{1}{2S_{\text{eff}}} \right) \coth \left(\frac{y_1}{2S_{\text{eff}}} \right) \right\}}^{B(y)_1} + \underbrace{N_{\text{pol}} S_{\text{pol}} \mu_B \left\{ \left(\frac{2S_{\text{pol}} + 1}{2S_{\text{pol}}} \right) \coth \left[\frac{(2S_{\text{pol}} + 1)y_2}{2S_{\text{pol}} + 1} \right] - \left(\frac{1}{2S_{\text{pol}}} \right) \coth \left(\frac{y_2}{2S_{\text{pol}}} \right) \right\}}_{B(y)_2} \quad (7)$$

A primeira função de Brillouin ($B(y_1)$) poderia estar relacionada com os íons de Co atuando isoladamente ou formando grupos dentro da matriz semicondutora. A segunda função de Brillouin ($B(y_2)$) esta relaciona a contribuição de pólarons magnéticos ligados (BMPs) formados por íons de Co. Na Figura 57 mostram-se os ajustes usando as eq.(7). Os parâmetros obtidos destes ajustes são listados na Tabela 15.

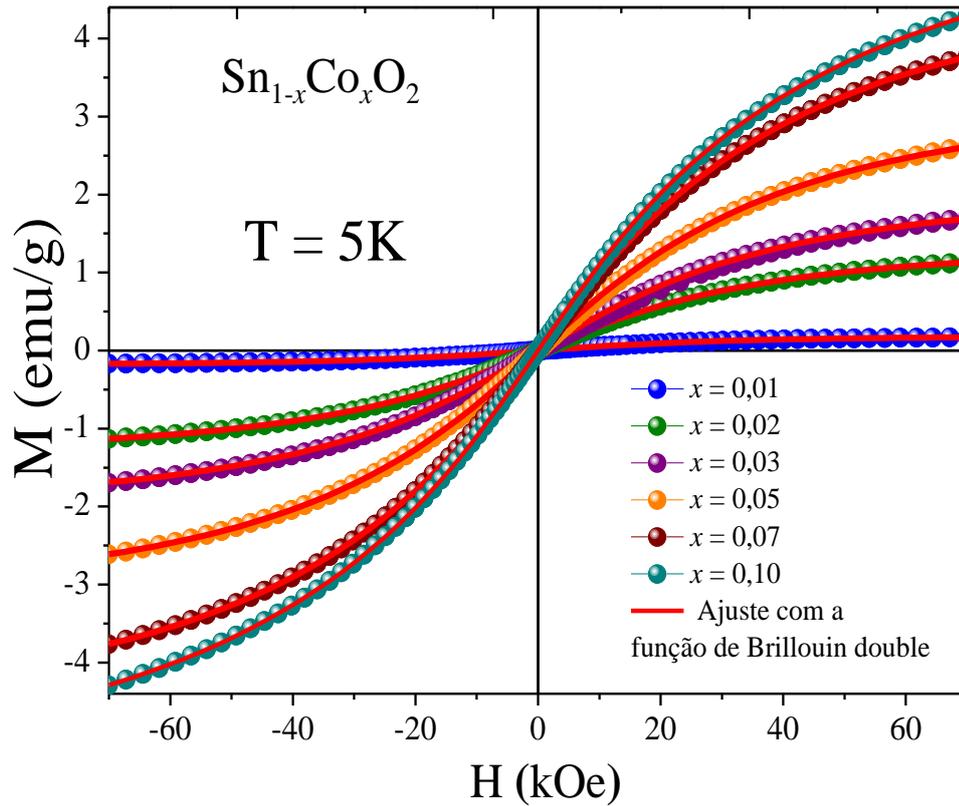


Figura 57. Ajustes com duas funções de Brillouin da curva M vs. H a 5 K para o sistema de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$.

No modelo de BMPs, o número de BMPs presentes na matriz semicondutora pode ser estimada usando⁷⁹:

$$\delta = \frac{N_{pol}}{N_A} \quad (54)$$

Onde, o N_{pol} foi obtido através dos ajustes, e N_A é o número de Avogadro. Os valores de δ estão listadas na Tabela 16.

Tabela 16. Resultados dos ajustes com as duas funções de Brillouin com destaque para número de pólarons por mol (N_{pol}) e a concentração de elétrons doadores (δ) para as amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0,01 \leq x \leq 0,10$).

x	N_{eff} ($\times 10^{22}$)	S_{eff} -	N_{pol} ($\times 10^{22}/\text{mol}$)	δ ($\times 10^{-3}$)	μ_s ($\mu_B/\text{Co ion}$)
0,01	$0,04 \pm 0,02$	$4,81 \pm 0,1$	$0,189 \pm 0,01$	$3,15 \pm 0,01$	0,296
0,02	$1,35 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,1$	$0,067 \pm 0,01$	$1,12 \pm 0,03$	1,739
0,03	$0,97 \pm 0,01$	$1,23 \pm 0,1$	$0,042 \pm 0,01$	$0,70 \pm 0,01$	1,706
0,05	$1,61 \pm 0,01$	$1,33 \pm 0,1$	$0,031 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,05$	1,566

0,07	$2,39 \pm 0,01$	$1,32 \pm 0,1$	$0,036 \pm 0,02$	$0,61 \pm 0,01$	1,604
0,10	$2,82 \pm 0,02$	$1,12 \pm 0,1$	$0,028 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,05$	1,114

Segundo o modelo de BMPs, uma contribuição ferromagnética é observada quando se cumpre a condição de $\delta > \delta_p$ ($\delta_p^{SnO_2} = 1,0 \times 10^{-3}$)^{79; 170}. Como observado na Tabela 16, os valores de δ para as amostras com $x=0,01$ e $0,02$ são maiores que δ_p o que sugere que nestas amostras coexistem as fases ferromagnéticas e paramagnéticas e cuja origem poderia estar relacionada à formação de BMPs. Acima de $x=0,02$, os valores de δ são menores que δ_p , o que indicaria que nestas concentrações as amostras não apresentariam contribuições ferromagnéticas, somente um comportamento paramagnético. Estes resultados estão de acordo com o determinado das curvas M vs. H a 300 K e sugerem fortemente a origem pólaron magnético da contribuição ferromagnética nas amostras. Deve-se lembrar que os BMPs se formam como resultado da presença de vacâncias de oxigênio que surgem devido à substituição de íons Co^{2+} por Sn^{4+} para compensar a carga e manter a neutralidade do sistema.

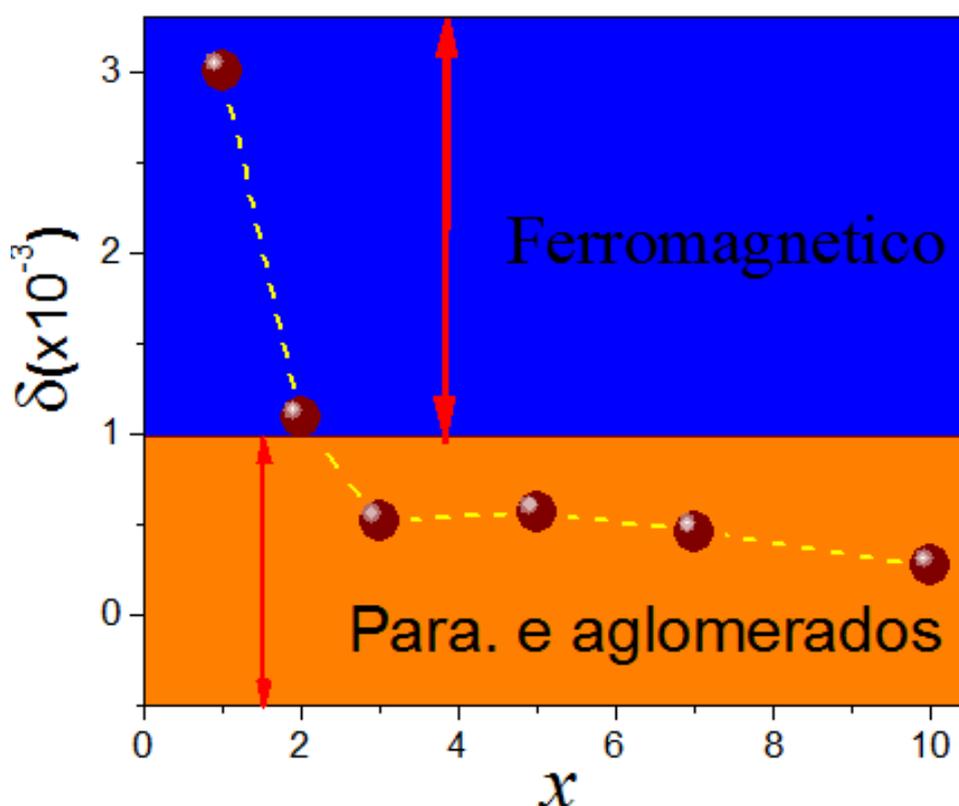


Figura 58. Diagrama de fases magnéticas para a série $Sn_{1-x}Co_xO_2$.

Nesse sentido, um BMP está associado a um defeito particular (vacância de oxigênio), no qual um elétron fica confinado em um orbital tipo hidrogenóide. A densidade das vacâncias está relacionada com o estado de oxidação do dopante em relação aos Sn^{4+} , onde o estado de oxidação menor como o Co^{2+} deve produzir uma maior densidade de vacância de oxigênio e, por conseguinte, um maior sinal ferromagnético comparado ao observado com estado de oxidação ligeiramente maior. Este fato está em concordância com cálculos de primeiros princípios (*Bouzerar et al.*)¹⁷². Nesse trabalho, 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 com uma alta temperatura ferromagnética (T_C)¹⁷³.

Na Figura 58, mostra-se um diagrama de fases da série $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, evidenciando que o δ apresenta um máximo valor para $x=0,01$, o que é coerente com o sinal ferromagnético observado nas curvas M vs. H a 300 K como se mostra no gráfico inserido da Figura 54. Isto demonstra a validade do modelo de pólarons para as NPs de SnO_2 dopadas com Co, em consistência com o reportado para NPs de SnO_2 dopadas com terras raras^{174; 175}.

4.3 Estudo das Propriedades Físicas de NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$

4.3.1 Propriedades estruturais

Nesta seção serão estudadas as propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e magnéticas de NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ (onde $0,00 \leq x \leq 0,20$) que foram sintetizadas pelo método de precursores poliméricos. Para isso, serão apresentados os resultados de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia de energia dispersiva de raios X (XPS) e magnetometria (VSM e SQUID).

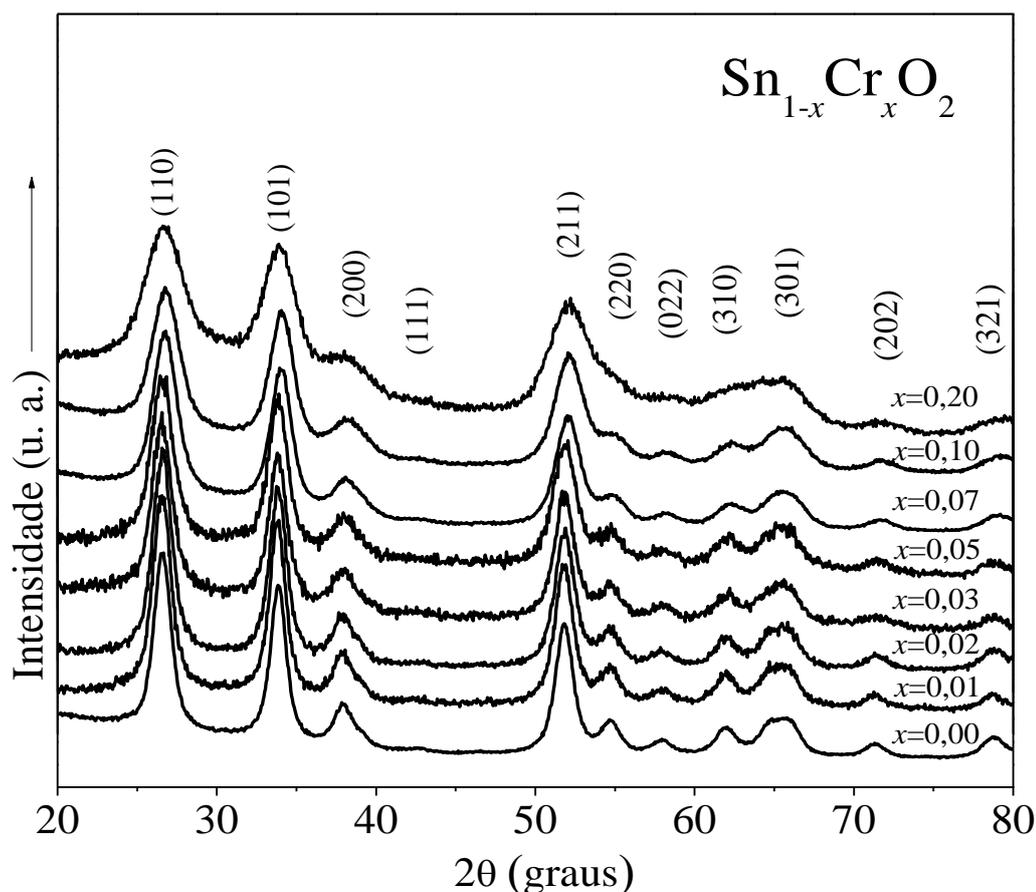


Figura 59. Padrões de DRX de NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ com conteúdo de x variando de 0,00 a 0,20.

A Figura 59 mostra-se os difratogramas de DRX de todas as amostras. Como se observa, todos os difratogramas são consistentes com a estrutura cristalina de tipo rutilo para concentrações de Cr de até $x=0,20$ (20%). Isto indica que o limite de solubilidade obtido por este método de síntese está acima de $x = 0,20$. Uma diferença importante é que a largura de linha dos picos de reflexão (I) aumenta com x . Esse alargamento é atribuído à redução do tamanho das partículas e/ou a variações no estresse residual na rede cristalina. Para estimar estes parâmetros: o tamanho médio das partículas cristalinas ($\langle D \rangle_{\text{DRX}}$) e o estresse residual ($\langle \epsilon \rangle$), os padrões de difração foram refinados via método de Rietveld¹⁷⁶. A Figura 60(a) mostram os refinamentos obtidos para a amostra com $x = 0,00$; 0,10 e 0,20. Os parâmetros estruturais obtidos a partir destes ajustes foram listados na Tabela 17.

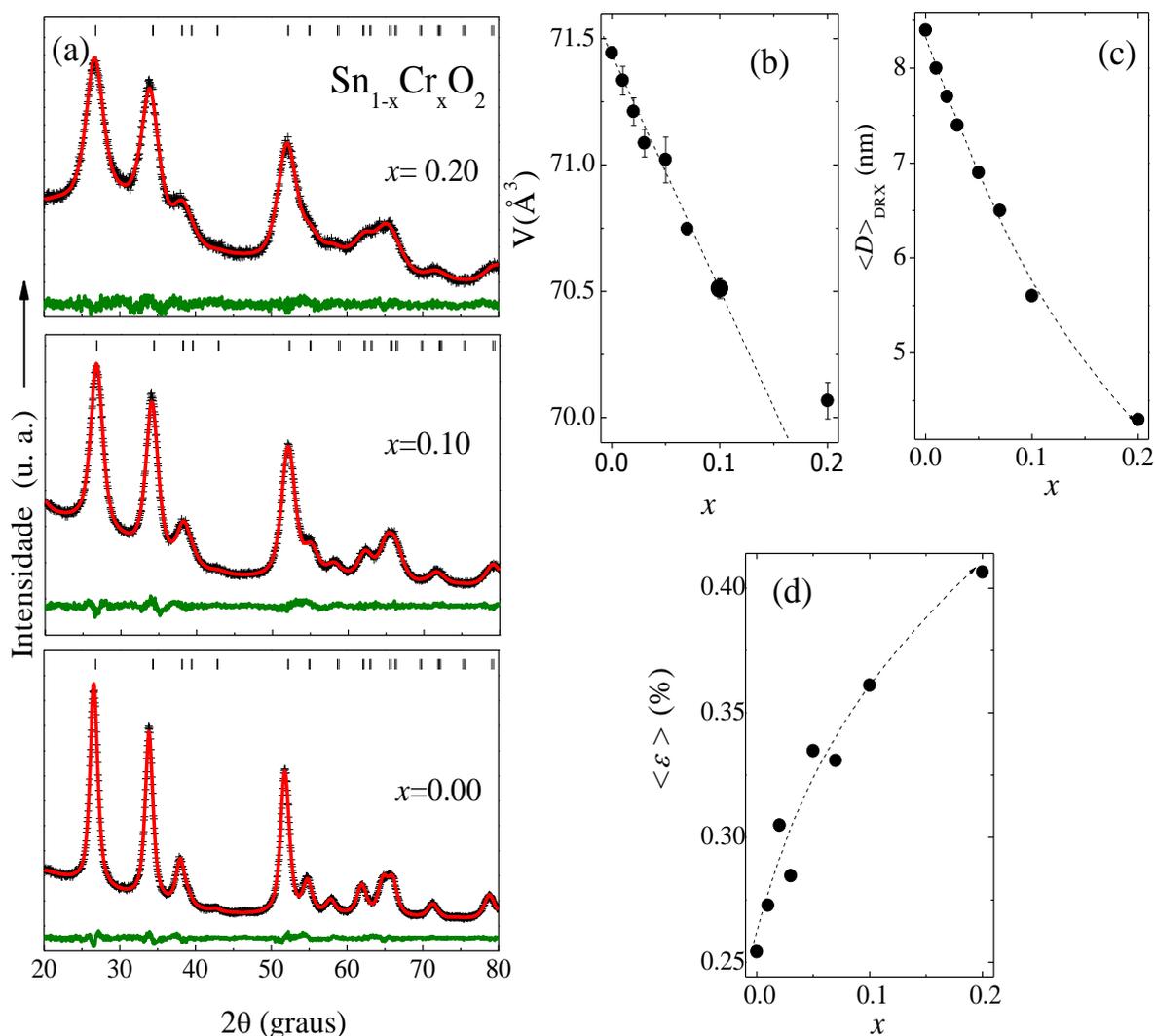


Figura 60. (a) Refinamento Rietveld das NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ não dopadas ($x = 0,00$) e dopadas ($0,01 < x < 0,20$). (b) Volume da célula unitária versus o conteúdo de Cr. (c) Tamanho médio do cristalino versus conteúdo de Cr. (d) Estresse residual versus o conteúdo de Cr. As linhas pontilhadas foram inseridas apenas como uma guia para os olhos.

Os parâmetros de rede a e c determinados a partir dos refinamentos de Rietveld (ver Tabela 17) foram utilizados para calcular o volume (V) da célula unitária. Como se observa na Figura 60(b), o volume mostra uma queda linear com o aumento da concentração de Cr na região de $x \leq 0,10$. Esta redução de V é esperada uma vez que o raio iônico de Cr^{3+} ($0,615 \text{ \AA}$) ou Cr^{4+} ($0,55 \text{ \AA}$) é menor que o raio iônico de Sn^{4+} ($0,69 \text{ \AA}$)¹⁷⁷. Este resultado da variação linear de V vs. x sugere a ocorrência de um regime substitucional de íons de estanho por cromo na estrutura do tipo rutilo. Acima de $x = 0,10$, a ocupação em sítios intersticiais e/ou o enriquecimento com cromo nas superfícies das NPs parece ser determinante no processo da

dopagem. Evidências desta distribuição não homogênea de íons dopantes foi reportado na literatura^{118; 166}.

Tabela 17. Lista de parâmetros estruturais do sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ das NPs. x é o conteúdo nominal. O $x(\text{EDS})$ é o conteúdo obtido por espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS). $\langle D \rangle_{\text{DRX}}$ é o tamanho médio das partículas. a , c são os parâmetros de redes e $\langle \varepsilon \rangle$ é o estresse residual. Estes parâmetros foram determinados a partir do refinamento de Rietveld dos padrões de DRX. S representa a qualidade do refinamento.

x	$x(\text{EDS})$	$\langle D \rangle_{\text{DRX}} \pm 1,0$ (nm)	$\langle \varepsilon \rangle \pm 0,01$ (%)	a (Å)	c (Å)	S (%)
0,000	-	8,4	0,25	4,736	3,188	1,31
0,010	0,011 \pm 0,007	8,0	0,27	4,733	3,185	1,30
0,020	-	7,7	0,31	4,731	3,183	1,30
0,030	0,027 \pm 0,006	7,4	0,28	4,732	3,185	1,45
0,050	-	6,9	0,33	4,725	3,181	1,30
0,070	0,061 \pm 0,009	6,5	0,33	4,727	3,181	1,80
0,100	0,088 \pm 0,013	5,6	0,36	4,722	3,180	1,90
0,200	0,150 \pm 0,010	4,3	0,41	4,721	3,179	1,36

O tamanho médio da partícula e o estresse residual foram obtidos a partir da análise do gráfico de Williamson-Hall¹⁷⁸ (descrito no capítulo 3) usando a largura a meia altura (FWHM) dos picos de difração obtidos do refinamento de Rietveld. A Figura 60(c) se mostra que o tamanho médio das partículas decresce notoriamente com o aumento do conteúdo de Cr. Este decréscimo tem sido atribuído ao excesso de íons dopantes concentrados numa região da superfície das NPs, o que leva a uma redução de energia de superfície^{158; 175}. Por outro lado, o estresse residual mostra um crescimento bem definido com a quantidade de dopante (ver Figura 60(d)). Este incremento sugere um aumento nas distorções locais na rede e evidência a entrada dos íons de Cr preferencialmente em sítios substitucionais de acordo com o que foi sugerido anteriormente onde os parâmetros de rede diminuí em função da quantidade de dopante, a qual foi assumido como uma forte evidência de solução sólida^{121; 179}.

4.3.2 Caracterização por microscopia eletrônica

Foram obtidas imagens MET para as NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$. Na Figura 61(a) mostra-se uma das imagens obtidas para a amostra com $x = 0,10$. Estas imagens foram usadas para montar o histograma de tamanho das NPs mostrado na Figura 61(b) que foi montado usando o critério de *Sturges*⁹⁸. O histograma é bem modelado por uma função de distribuição log-normal (linha vermelha sólida da Figura 61(b)).

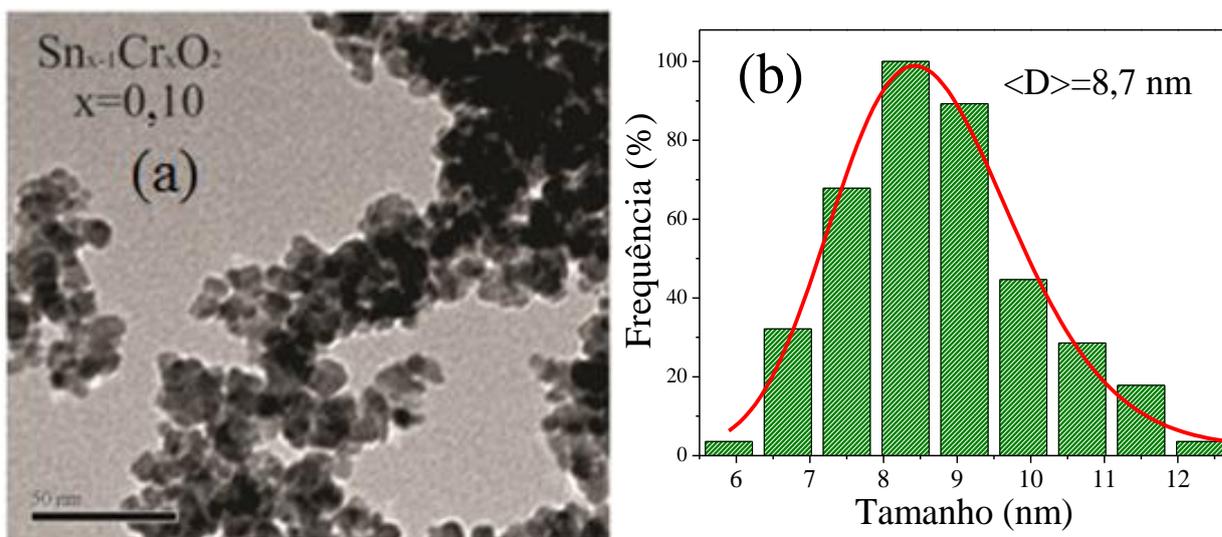


Figura 61. (a) Imagem MET das NPs $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ dopadas com $x = 0,10$. (b) Histograma montado para determinar o tamanho médio. A linha vermelha sólida representa o ajuste com a função log-normal.

O tamanho médio das partículas ($\langle D \rangle_{\text{MET}}$) foi estimado usando a expressão: $\langle D \rangle_{\text{MET}} = \langle D_0 \rangle \exp(\sigma^2/2)$, onde os valores da mediana $\langle D_0 \rangle = 8,6 \pm 0,1$ nm, e o parâmetro da polidispersão, $\sigma = 0,14 \pm 0,01$, foram obtidos do ajuste. O valor obtido é de $\langle D \rangle_{\text{MET}} = 8,7 \pm 1,0$ nm para a concentração de $x = 0,10$. Este valor é maior que o tamanho do cristalito de $\langle D \rangle_{\text{DRX}} = 5,6 \pm 1,0$ nm. Essa diferença nestes tamanhos médios das partículas (avaliados por DRX e MET) foi atribuída possivelmente à presença de uma camada superficial não cristalina (desordenada estruturalmente), que não pode ser estimada na análise dos dados de DRX.

Com o intuito de conferir as características estruturais de uma amostra com alta concentração de cromo, foram obtidas imagens de HRTEM para a amostra com $x = 0,03$. Como se mostra na Figura 62(a), a presença dos planos (110) da estrutura do tipo rutilo é clara e que corresponde a uma distância interplanar de $d = \sim 0,33$ nm. O padrão da área selecionada de difração de elétrons (SAED) foi analisado para amostra de $x = 0,05$. Como se mostra na Figura 62(b) podem ser identificados os planos (110), (101) e (211) que pertencem à estrutura tipo rutilo, confirmando a formação da estrutura esperada após a dopagem, o que é coerente com o obtido por DRX. Similares resultados foram obtidos para outras dopagens.

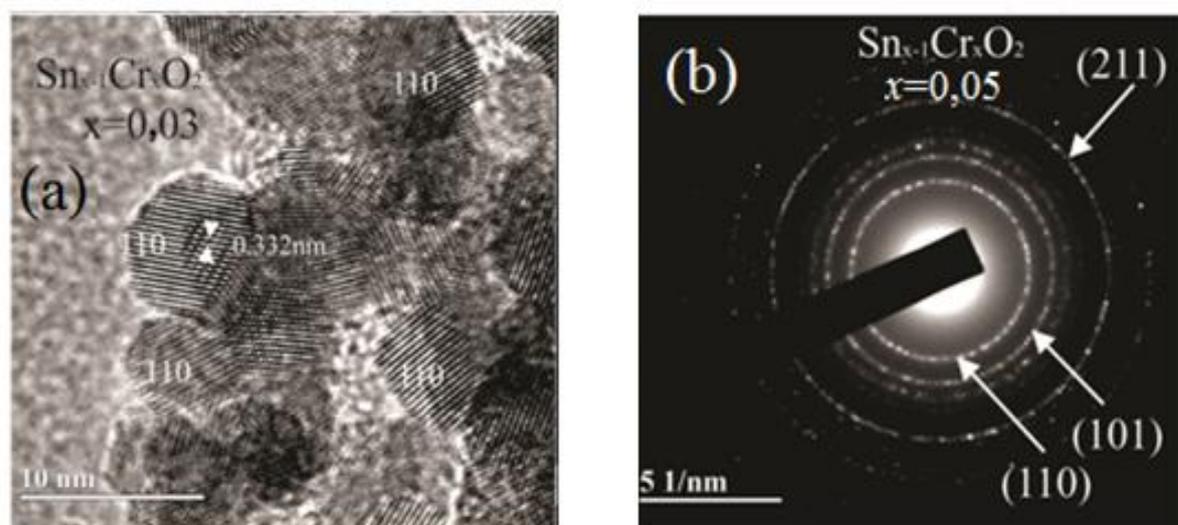


Figura 62. (a) Micrografias MET de alta resolução das NPs de $\text{Sn}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_2$. (b) O padrão da área selecionada de difração de elétrons (SAED) de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ NPs dopadas com $x = 0,05$ de Cr.

4.3.3 Estudo das propriedades superficiais por XPS

De forma similar ao estudo realizado com as amostras dopadas com Co, foram realizadas medidas XPS (*X-ray photoelectron spectroscopic*) das amostras NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$, com $x = 0,03$ e $0,07$. Para o qual, foi feito um varrido detalhado sobre a região de energias de cada elemento relacionado com os níveis eletrônicos (internos) Sn(3d), Cr(2p) e O(1s).

Nível interno Sn(3d)

A Figura 63 mostra as medidas de XPS na posição Sn. Como se observa, os dados mostram picos XPS ficando mais assimétricos à medida que se aumenta a concentração de Cr. Isto evidencia que os íons de Sn apresentam uma mistura dependente da concentração de Cr de estados de oxidação de Sn identificada através de diferentes energias de ligação, similar ao observado para o sistema de NPs de SnO_2 dopadas com Co (mostrado na seção 4.2).

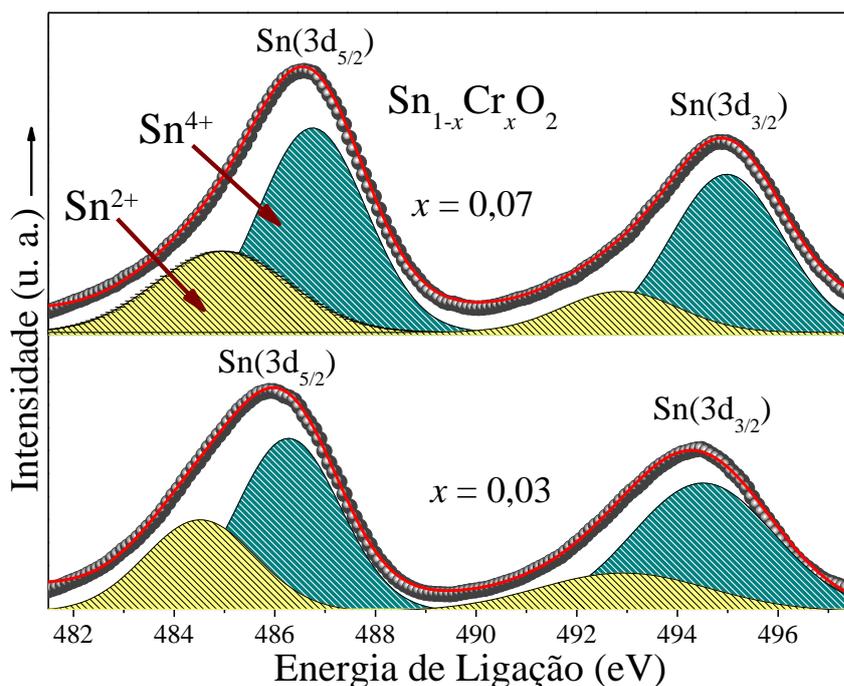


Figura 63. Espectros XPS de alta resolução do nível de núcleo Sn(3d) para NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$. Os símbolos pretos são os dados experimentais enquanto as linhas sólidas vermelhas são as melhores ajuste considerando quatro componentes.

Para quantificar a fração de estados de oxidação dos íons de Sn, os espectros foram ajustados com quatro picos Gaussianos. Os resultados dos ajustes foram listados na Tabela 18. As posições dos picos assinados a Sn ($3d_{5/2}$) e Sn ($3d_{3/2}$) nestas amostras dopadas com Cr, estão em boa concordância com as energias de ligação reportadas na literatura. Estes reportes indicam posições dos picos para Sn^{4+} em 486,3 eV e 494,7 eV e para o Sn^{2+} em 485,8 eV e 494,2 eV para Sn ($3d_{5/2}$) e Sn ($3d_{3/2}$), respectivamente^{180,181,182}.

Para as amostras dopadas com Cr, encontramos um deslocamento sistemático dos picos Sn ($3d_{5/2}$) e Sn ($3d_{3/2}$) para valores de energia mais baixos à medida que o conteúdo nominal de Cr aumenta. Estes resultados pode ser atribuído à mudança ao estado de oxidação do Sn¹⁸³. Conforme se observa na Tabela 18, a razão das áreas espectrais ($A(\text{Sn}^{2+})/A(\text{Sn}^{4+})$) aumenta, o que evidencia uma mudança progressiva do estado de oxidação Sn^{4+} para Sn^{2+} na superfície da nanopartícula. Resultados semelhantes foram observados para NPs de SnO_2 dopadas com Pr¹⁵⁸.

Nível interno Cr2p

O estado de oxidação dos íons de cromo em $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ NPs foi medida por XPS as medições foram realizadas para as amostras para $x = 0,03$ e $0,07$ NPs. As Figuras 64(a) e 64(b) mostra-se os espectros XPS para as amostras com $x = 0,03$ e $0,07$ em torno da região do Cr 2p (ver Tabela 18).

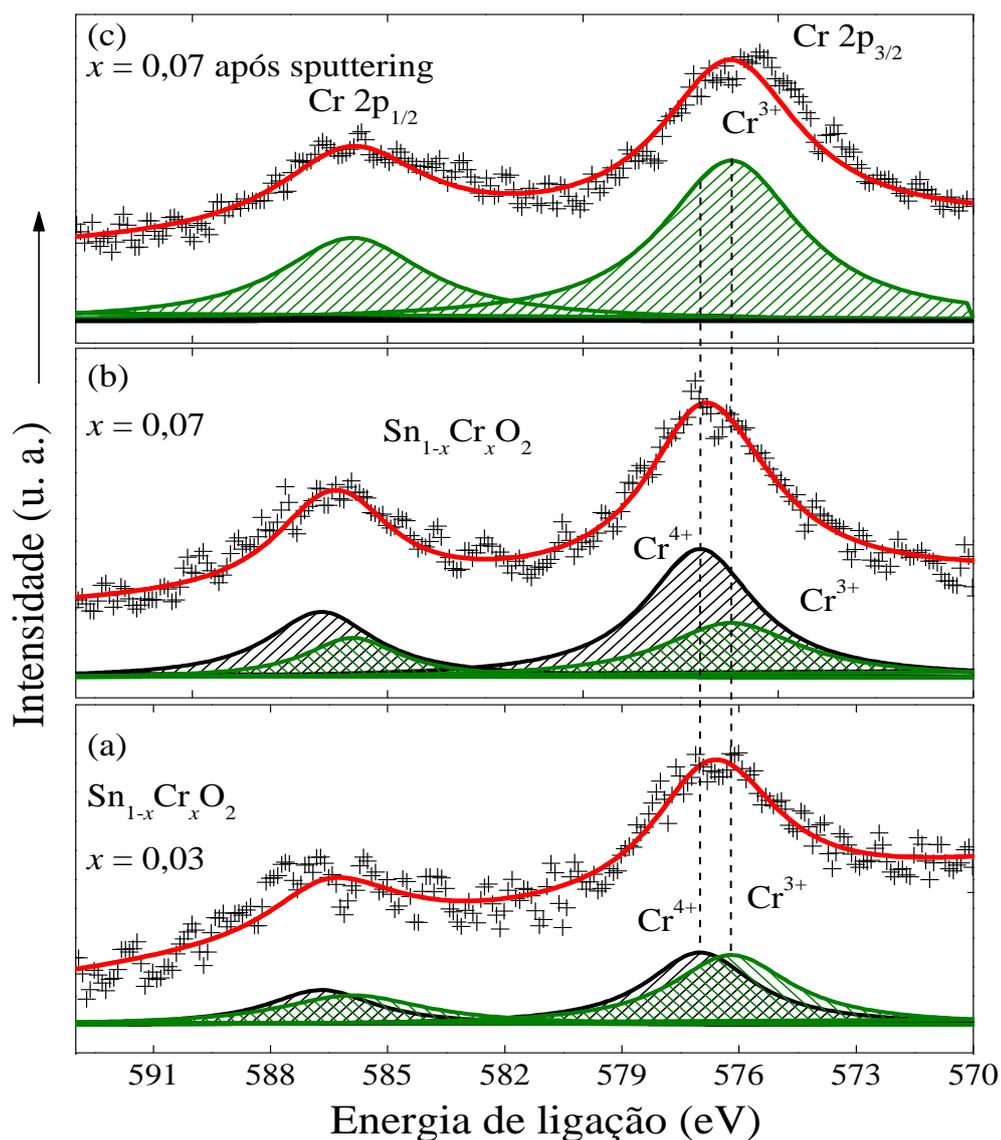


Figura 64. Espectros XPS centrados em Cr2p para NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ com (a) $x = 0,03$, (b) $x = 0,07$ e (c) $x = 0,07$ após ataque sputtering com fluxo de argônio. Os pontos representaram os dados experimentais e a linha vermelha sólida o ajuste usando quatro picos.

Os espectros XPS das amostras com $x = 0,03$ e $0,07$ foram modelados usando dois picos centrados em $585,9$ eV e $576,2$ eV que foram atribuídos a Cr $2p_{1/2}$ e Cr $2p_{3/2}$ do Cr^{4+} ,

respectivamente, e dois picos centrados em 586,7 eV e 577,0 eV associados a Cr $2p_{1/2}$ e Cr $2p_{3/2}$ do Cr³⁺, respectivamente, segundo comparação com os dados reportados a literatura (ver Tabela 19). As posições dos picos para o Cr $2p$ (Cr³⁺ e Cr⁴⁺) estão de acordo com o relatado na literatura^{184; 185}, confirmando a existência de dois estados de valência dos íons cromo (Cr⁴⁺ e Cr³⁺). Por outro lado, a proporção de Cr⁴⁺/Cr³⁺ foi determinada a partir da razão entre as áreas dos picos associados aos íons Cr⁴⁺ e Cr³⁺. O valor obtido foi de ~0,91 e ~1,89 para $x = 0,03$ e $0,07$, respectivamente.

Estes resultados evidenciam o aumento da quantidade de Cr⁴⁺ à medida que o total de dopagem de Cr aumenta. Estes resultados foram confirmados por medidas magnéticas, como se discutirá na seguinte seção. Além disso, após de realizar um ataque *sputtering* com fluxo de argônio na amostra de $x = 0,07$, os picos associados com o Cr⁴⁺ foram quase totalmente suprimidos, restando apenas os picos associados ao Cr³⁺, como se mostra na Figura 64(c). Este resultado sugere fortemente que o Cr⁴⁺ está localizando preferencialmente na superfície das NPs. Por outro lado, assumindo que temos uma fração $x(\text{Cr}^{3+})$ de Cr³⁺ na amostra, uma estimativa da razão $x(\text{Cr}^{3+})/x$ para as amostras com $x = 0,03$ e $0,07$ através das áreas espectrais dos picos proporcionou valores de ~0,525 e ~0,347, respectivamente. Estes resultados sugerem que com o aumento de x existe um enriquecimento de íons Cr⁴⁺ na superfície das NPs.

Na Tabela 18 encontram-se a lista da composição atômica experimental determinada pela análise dos espectros XPS. A análise dos dados apresentados mostra um aumento na percentagem de átomos de cromo e ao mesmo tempo certo aumento na percentagem de átomos de estanho. Usando a razão cromo/estanho (Cr/Sn) calculada para as amostras analisadas, pode-se calcular uma determinação quantitativa da razão Cr/Sn. A razão Cr/Sn pode ser estimada da razão e abundância individuais de cada componente. De acordo com esta relação Cr/Sn encontradas são: 0,115 e 0,190 para $x=0,03$ e $0,07$, respectivamente.

Tabela 18. Resultados obtidos a partir da análise XPS de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ à temperatura ambiente.

Amostra	Composição atômica experimental (%)				Energia de ligação (eV)				Relação de áreas totais $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Sn}^{4+}]$	Energia de ligação (eV)				ΔBM (eV)
	x	Sn	O	Cr	Cr/Sn	$\text{Sn}^{+2}3p_{3/2}$	$\text{Sn}^{+4}3p_{3/2}$	$\text{Sn}^{+2}3p_{3/2}$		$\text{Sn}^{+4}3p_{3/2}$	Cr3+		Cr4+	
										Cr 2p _{1/2}	Cr2p _{3/2}	Cr 2p _{1/2}	Cr2p _{3/2}	
0,03	35,5	56,4	4,1	0,115	484,5	486,3	492,8	494,5	0,57	586,6	577,0	586,0	576,2	~9,6
0,07	35,7	51,6	6,8	0,190	485,4	487,3	493,5	495,6	0,61	586,7	577,0	586,0	576,1	~10,0

Tabela 19. Listagem dos picos dos compostos de cromo que são relatados na literatura.

Amostra		Cr 2p _{1/2} (eV)	Cr2p _{3/2} (eV)	ΔBM (eV)
Cr ₂ O ₃ (3+)	Refs. ^{186; 187}	586,2; 586; 586,3	576,6; 576,4; 576,1; 576,0; 576,3; 575,6	~9,3
CrO ₂ (4+)	Refs. ^{188 189; 190}	586,0; 586,2; 578,6	576,4; 576,5; 576,8; 576,1; 576,3	~10,1
CrO ₃ (6+)	Refs. ^{191; 192}	-	580,1; 580,3	-

Tabela 20. Resultados obtidos para o nível $O(1s)$ para o $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ NPs.

Amostra	Energia de ligação $O(1s)$			$[O^{Sn^{4+}}]/[O^{Sn^{2+}}]$	$[O^{vacância}, O^{abs}]/[O^{Sn^{4+}} + O^{Sn^{2+}}]$
	$O^{Sn^{2+}}$	$O^{Sn^{2+}}$	$O^{vac.}$		
0,03	528,0	530,1	531,1	3,44	0,39
0,07	528,5	531,0	532,8	2,98	0,28

Nível central $O(1s)$

Na Figura 65 se mostra a região $O(1s)$ do espectro XPS revelando picos assimétricos e alargados. Estes picos podem ser ajustados usando três picos gaussianos dois deles associados com o oxigênio estrutural (O^{stru}) correspondente a Sn^{2+} (SnO) e Sn^{4+} (SnO_2) e localizado em 528,5 eV e 530,5 eV, respectivamente¹⁹³. O terceiro pico está localizado em torno de 531,4 eV e foi relacionado ao oxigênio ($O^{\text{abs.}}$) atribuído a espécies quimicamente absorvidas (quimiabsorção) na superfície das partículas, tais como grupos hidroxila (OH^-) ou outros radicais (CO , CO_2)^{165; 166}, ou a vacâncias de oxigênio ($O^{\text{vac.}}$)^{167; 168}. Na Tabela 20, mostram-se os resultados obtidos da análise.

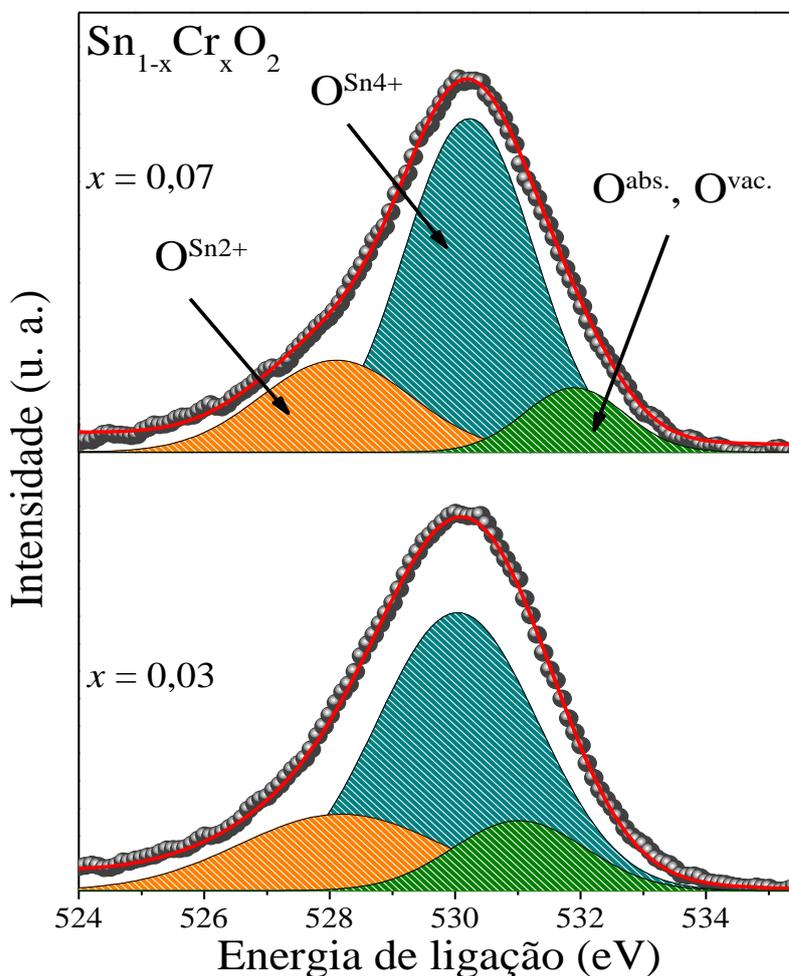


Figura 65. Espectros XPS de $(1s)$ XPS das NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$. Os símbolos pretos são os dados experimentais enquanto as linhas sólidas vermelhas são as melhores ajuste considerando três componentes.

Como se observa na Tabela 12, a razão $[\text{O}^{\text{Sn}^{4+}}]/[\text{O}^{\text{Sn}^{2+}}]$ diminui com o aumento do conteúdo de Cr. Isto indica uma mudança de estado de oxidação dos íons de Sn de Sn^{4+} para Sn^{2+} o que

está de acordo com os resultados obtidos no nível interno de Sn(3d). Além disso, mostra-se a relação das áreas relativas dos picos $[O^{vac}, O^{abs}]/[O^{Sn^{4+}} + O^{Sn^{2+}}]$. Esta razão diminui à medida que o conteúdo de Cr aumenta. Esta tendência está relacionada possivelmente com o enriquecimento superficial de íons como íons de Cr^{4+} , o que levaria a uma redução de (O^{vac}) e/ou (O^{abs}) , já que uma maior presença de Cr^{4+} implica numa menor concentração de íons Sn^{2+} , o que está de acordo com os resultados obtidos na análise do nível central Sn(3d).

4.3.4 Estudo das propriedades magnéticas

A Figura 66 mostra as curvas de magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) obtidas a $T = 300$ K para todas as NPs de $Sn_{1-x}Cr_xO_2$. Como se observa na Figura 66, a amostra não dopada mostra um comportamento diamagnético com uma susceptibilidade de $\chi_d = -2,79 \times 10^{-7}$ emu/gOe. Este valor é diferente da susceptibilidade do SnO_2 bulk (-4×10^{-7} emu/gOe)¹⁹⁴, o que foi associado com a maior densidade de defeito no material nanoparticulado (discutido na seção 4.1).

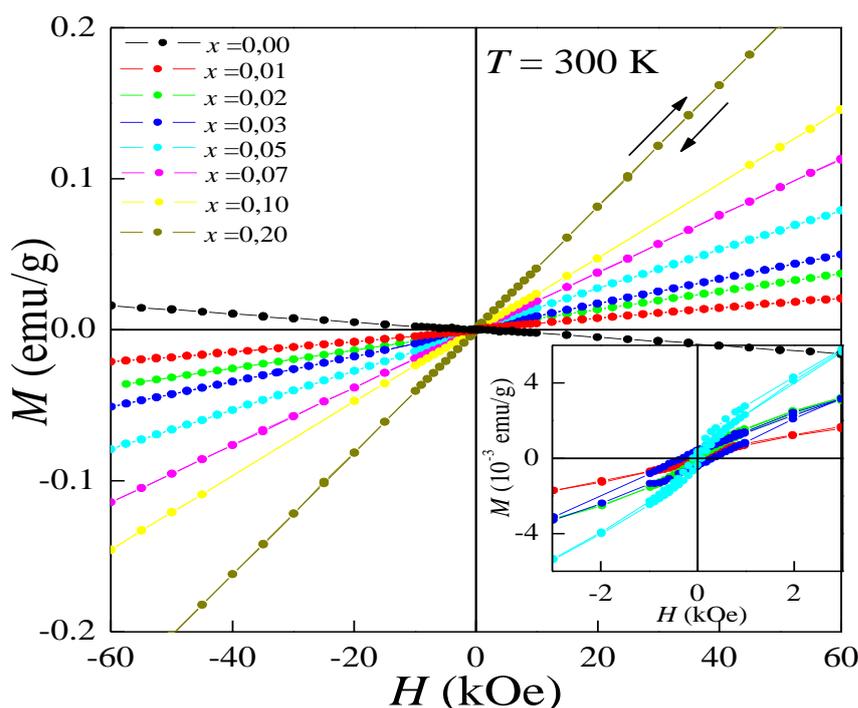


Figura 66. Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado obtidas a $T = 300$ K para todas as NPs de $Sn_{1-x}Cr_xO_2$. A inserção mostra a região de campos baixos das curvas M vs H .

Para o sistema dopado com diferentes concentrações de Cr mostra um comportamento paramagnético (PM), cujo sinal cresce proporcional ao conteúdo de Cr, indicando que o componente PM observado está associado aos íons de cromo (Cr^{4+} e Cr^{3+}). Além disso, para

amostras com baixo conteúdo de Cr ($x < 0,05$) foi detectada uma contribuição ferromagnética (FM) fraca, como pode observar-se na inserção da Figura 66. Uma vez que através de medidas de DRX não foram detectadas fases secundárias tais como aglomerados de estanho ou cromo metálico ou Cr_2O_3 e Cr_3O_4 , esta contribuição FM foi associada com uma resposta intrínseca do semiconductor magnético¹²¹.

Foram realizadas medidas de susceptibilidade paramagnética (χ) em função da temperatura (T) para as NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ num campo aplicado de $H = 5$ kOe. Como é observado na Figura 67, as curvas apresentam uma dependência térmica da susceptibilidade e é bem modelada usando a lei de Curie-Weiss (eq. 48). Como pode observar-se, todas as amostras mostram um claro comportamento paramagnético. Os parâmetros C e θ_{CW} obtidos através dos ajustes usando a lei de Curie-Weiss foram calculados variando a temperatura como é descrito no apêndice E (pág. 177). A listagem destes parâmetros é apresentada na Tabela 21.

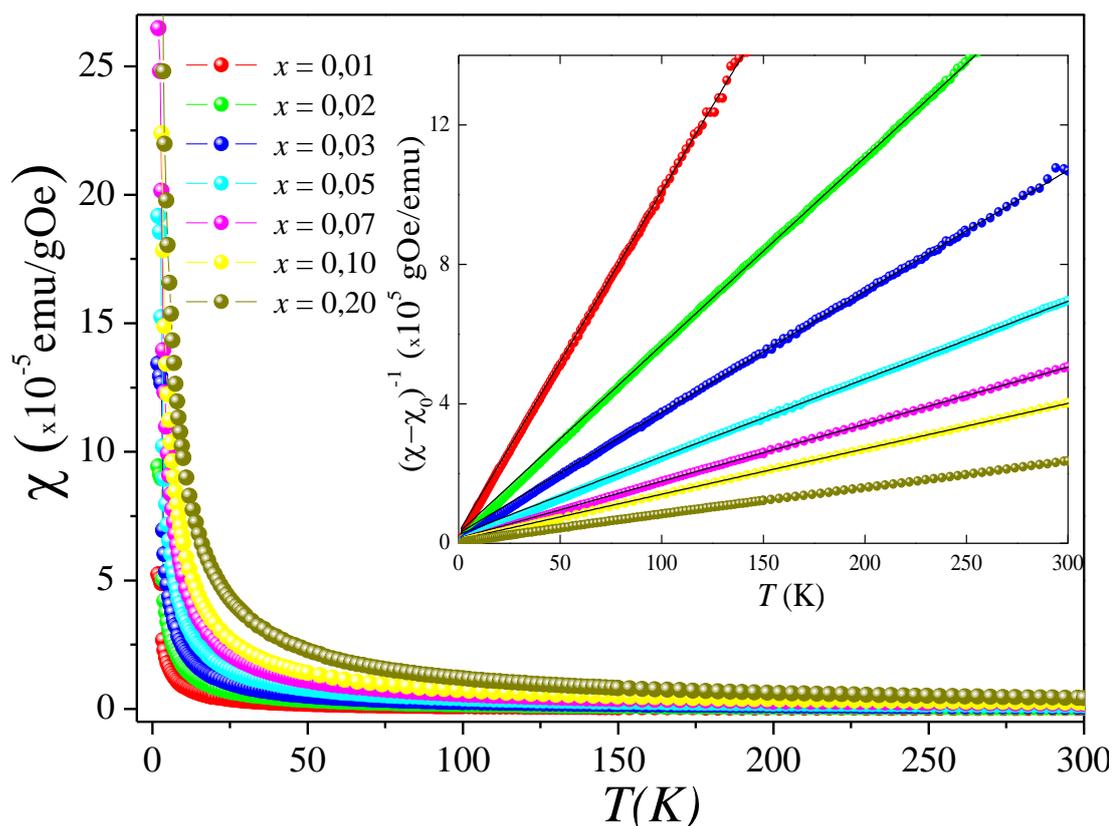


Figura 67. Curva da susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura (T) para todas as NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ num campo aplicado 5kOe. No gráfico inserido apresentam-se as curvas de $1/\chi$ vs. T mostrando o ajuste à lei Curie-Weiss (linha continua).

Além disso, a linearidade observada em $(\chi-\chi_0)^{-1}$ vs. (T), (onde χ_0 representa uma contribuição independente de T) mostrado no gráfico inserido na Figura 66 confirma esse comportamento paramagnético. Para todas as NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$, abaixo de 100 K a curva $(\chi-\chi_0)^{-1}$ versus T se afastou ligeiramente do comportamento esperado segundo a lei Curie-Weiss. Esta característica é explicada pela existência de interações locais entre íons magnéticos no sistema.

Como se observa na Tabela 21, os valores da temperatura de Curie (Θ_{CW}) são negativos e não mudam para todas as amostras, o que indica a ocorrência de interações antiferromagnéticas locais de supertroca entre os momentos magnéticos dos íons de Cr. Por outro lado, os valores de C apresentam um aumento proporcional coerente com o aumento da concentração do dopante. Usando a eq.(50), foram calculados os momentos magnéticos efetivos (μ_{eff}) e os valores encontram-se na faixa de $3,50 \mu_B$ e $2,66 \mu_B$ (ver Tabela 21). A diminuição no valor à medida que se aumenta a concentração de Cr foi atribuída à mudança de estado de valência de Cr^{3+} para Cr^{4+} , o que está de acordo com os resultados obtidos por XPS.

Tabela 21. Valores obtidos do ajuste com a Lei de Curie-Weiss para a serie $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ NPs. Os valores encontram-se com os erros. M_S é o valor da magnetização de saturação da contribuição ferromagnética à temperatura ambiente.

x	C (10^{-4} emu×K/g)	Θ_{CW} (K)	μ_{eff} (μ_B)	M_S (10^{-3} emu/g)
0,000	0	0	0	0
0,010	$1,02 \pm 0,15$	$-3,0 \pm 1,0$	$3,50 \pm 0,10$	$0,86 \pm 0,04$
0,020	$1,86 \pm 0,15$	$-4,0 \pm 1,5$	$3,33 \pm 0,10$	$1,65 \pm 0,05$
0,030	$2,88 \pm 0,10$	$-8,1 \pm 2,0$	$3,38 \pm 0,10$	$1,20 \pm 0,20$
0,050	$4,60 \pm 0,50$	$-11,0 \pm 3,0$	$3,29 \pm 0,10$	$1,97 \pm 0,03$
0,070	$6,10 \pm 0,30$	$-9,0 \pm 3,0$	$3,19 \pm 0,10$	$0,90 \pm 0,07$
0,100	$7,70 \pm 0,50$	$-8,0 \pm 3,0$	$2,98 \pm 0,15$	0
0,200	$13,30 \pm 0,80$	$-12,0 \pm 2,0$	$2,70 \pm 0,15$	0
0,200	$12,90 \pm 0,70$	$-9,0 \pm 3,0$	$2,66 \pm 0,15$	0

Estes resultados podem ser usados para determinar a população de íons de Cr^{3+} e Cr^{4+} nas amostras. Assumindo a presença dos dois tipos de íons com frações de $x(\text{Cr}^{3+})$ e $x(\text{Cr}^{4+})$ nas amostras podemos ter que:

$$x = x(\text{Cr}^{4+}) + x(\text{Cr}^{3+}) \quad (55)$$

e

$$C = C(\text{Cr}^{4+}) + C(\text{Cr}^{3+}) \quad (56)$$

As constantes de Curie ($C(Cr^{4+})$ e $C(Cr^{3+})$) podem ser calculadas utilizando a eq.(56) e assim quantificar a proporção dos diferentes tipos de íons de Cr.

Os resultados indicam que $x(Cr^{3+})/x$ diminui progressivamente à medida que se aumenta x como é mostrada na Figura 68. Para valores baixos de x ($x=0,01$) a população de íons Cr^{3+} é maior ($x(Cr^{3+}) \sim 0,60$). Já quando se aumenta x , o valor de $x(Cr^{3+})$ diminui, o que implica que o valor de $x(Cr^{4+})$ aumenta. Este resultado está de acordo com o obtido por XPS. Para a amostra com $x = 0,20$ obtivemos que o conteúdo $x(Cr^{4+}) = 0,185 \pm 0,005$ assumindo $x(Cr^{3+}) = 0$, que é um resultado compatível com o conteúdo de cromo nominal nesta amostra.

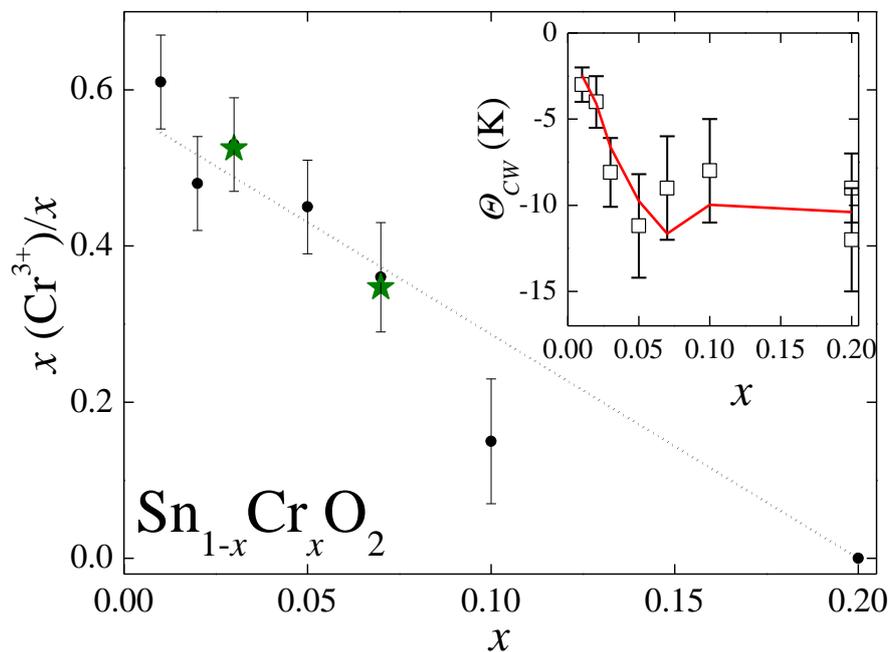


Figura 68. Normalizado Cr^{3+} contendo ($x(Cr^{3+})/x$) versus conteúdo total de Cr (x). O conteúdo de íons foi calculado baseado em $x = x(Cr^{4+}) + x(Cr^{3+})$. Os símbolos das estrelas são valores determinados a partir dos dados XPS. A linha pontilhada é apenas um guia para os olhos. A inserção mostra os valores experimentais da temperatura de Curie-Weiss. A linha vermelha sólida foi o ajuste usando a lei Curie-Weiss como explicado no texto.

No gráfico inserido da Figura 68 mostra-se θ_{CW} em função de x obtidos através dos ajustes. O comportamento não linear de θ_{CW} em função de x sugere a existência de mais de uma constante de troca, o que pode estar relacionado com os diferentes tipos de acoplamento entre íons de cromo como: $Cr^{3+}-Cr^{3+}$, $Cr^{4+}-Cr^{4+}$ e $Cr^{3+}-Cr^{4+}$.

Como temos dois tipos de íons de Cr (Cr^{3+} e Cr^{4+}) podemos definir que a temperatura Curie-Weiss seja expressada da seguinte forma:

$$\theta_{CW} = x(Cr^{3+})\theta_{CW1}^0 + x(Cr^{4+})\theta_{CW2}^0 \quad (57)$$

Onde, θ_{CW1}^0 e θ_{CW2}^0 são as temperaturas de Curie-Weiss relacionadas com Cr^{3+} e Cr^{4+} , respectivamente. Devemos mencionar que a constante θ_{CW2}^0 foi calculado usando o resultado obtido para a amostra de $x = 0,20$, na qual assumimos a presença de somente íons de Cr^{4+} (sem a presença de íons Cr^{3+}). Usando a eq.(57) obtivemos um valor de $\theta_{CW2}^0 = -52$ K. O valor de θ_{CW1}^0 foi obtido do ajuste dos dados (curva solida no gráfico) com a eq.(57), usando os valores conhecidos dos outros parâmetros de onde obtivemos um $\theta_{CW1}^0 = -370$ K.

Por outro lado, sabendo que a constante de interação de troca (J_i) está relacionada à temperatura de Curie-Weiss através de¹⁹⁵:

$$J_i = \frac{3\theta_{CW_i}^0}{2ZS(S+1)} \quad (58)$$

Onde Z é o número de coordenação dos íons magnéticos vizinhos. De acordo com a eq.(58) a diferença nos valores de $\theta_{CW_i}^0$ é explicada por diferentes constantes de troca e/ou números de coordenação dos vizinhos de acoplamento. Para a estrutura cristalina rutilo, os pares vizinhos mais próximos (J_1) têm $Z = 2$, os seguintes pares vizinhos mais próximos (J_2) têm $Z = 8$ e os terceiros pares vizinhos mais próximos (J_3) têm $Z = 4$. Para o caso que $J = J_1 = J_2 = J_3$ ($Z = 12$).¹⁹⁵

Por outro lado, reportes experimentais mostraram que para o Cr^{3+} e Cr^{4+} apresentam valores de $g = 1,975$; $S = 3/2$ e $g = 1,975$; $S = 1$, respectivamente¹⁹⁶. Substituindo os valores de S e na eq.(58) assumindo que temos somente uma constante de acoplamento J (portanto $Z=12$), os cálculos forneceram as seguintes constantes de troca: $J = -12$ K e $J = -3$ K para Cr^{3+} e Cr^{4+} , respectivamente.

Os valores de magnetização de saturação $M_S(FM)$ da contribuição ferromagnética das amostras ($0,01 \leq x \leq 0,07$) à temperatura ambiente (300 K) foram determinadas ajustando com a ajuda da eq.(53) na gráfica $M(H)$ (ver na inserção da Figura 65) e foram listados na Tabela 21. Na Figura 69(a) mostra-se o comportamento de $M_S(FM)$ em função de x . Medidas de magnetização em altas temperaturas mostram que para a amostra com $x = 0,03$, a contribuição FM tem uma temperatura Curie de ~ 860 K, como se mostrado no gráfico inserido na Figura 69(a).

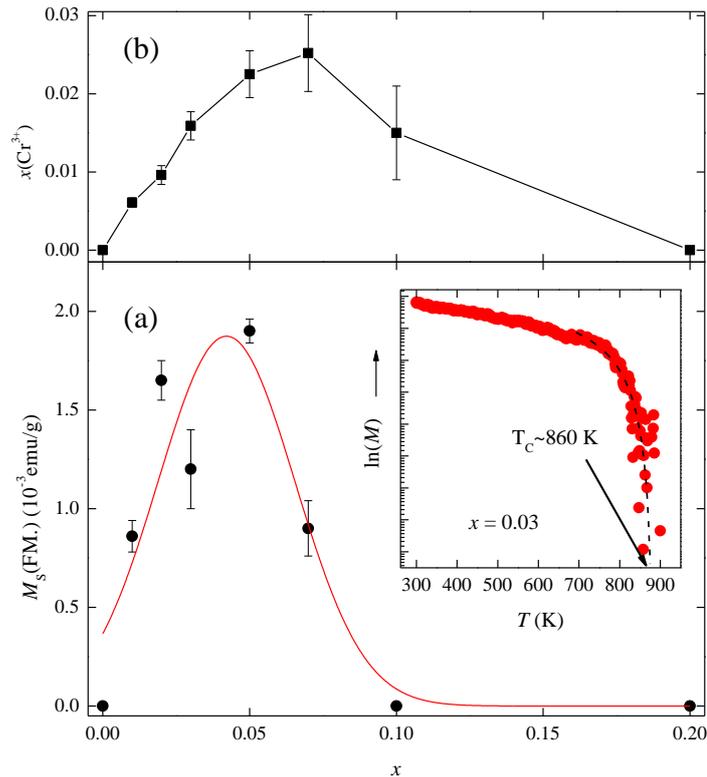


Figura 69. (a) Valores da magnetização de saturação a 300 K da contribuição do FM em relação ao conteúdo de Cr. No gráfico inserido mostra-se a curva de magnetização para altas temperaturas para a amostra com $x = 0,03$. (b) Variação da concentração de Cr^{3+} em função do x .

Como se observa, esta contribuição ferromagnética é claramente dependente do conteúdo de Cr. Em baixas concentrações de Cr, observa-se um aumento no valor de $M_S(\text{FM})$ até um máximo para $x \sim 0,05$. Depois dessa concentração, estes valores tendem a diminuir até desaparecer para concentrações acima de 0,10. Por outro lado, a concentração de Cr^{3+} , $x(\text{Cr}^{3+})$, mostra uma tendência similar mostrada pela $M_S(\text{FM})$, mostrando um máximo em $x \sim 0,07$ e, em seguida, diminui com o aumento de x , como mostrado na Figura 69(b). Embora, este efeito da magnetização com a dopagem seja reportado na literatura^{175; 182}, existe ainda controvérsias na origem do magnetismo. Porém, uma possível explicação na luz do trabalho de (Coey *et al.* 2005)⁸¹, onde o FM é mediado por elétrons dadores rasos que formam polarons magnéticos ligados, os quais será explicado com maior detalhe na frente.

No entanto, evidências anteriores indicam a coexistência de paramagnetismo e ferromagnetismo em baixas concentrações¹⁸². Como não podemos invocar o mecanismo como dupla troca para explicar o ferromagnetismo devido ao fato que estamos abaixo do limite de

percolação, O ferromagnetismo observado deve ser explicada por outros modelos como o modelo de pólarons magnéticos ligados (BMPs)^{81;197}.

Assumindo que na substituição de íons de Cr^{3+} por Sn^{4+} na rede de SnO_2 deveriam gerar-se vacâncias de oxigênio para compensar carga. Isto implica que a carga de dois íons de Cr^{3+} adicionados à rede de SnO_2 gerará uma vacância de oxigênio¹⁹⁵. O FM observado nas amostras preparadas é atribuído aos íons de Cr^{3+} e à geração de vacâncias de oxigênio associadas à presença de íons dopante. Uma provável explicação para o FM observado é baseado no modelo proposto por *Coey et al. 2005*⁸¹. Como descrito no capítulo 2, neste modelo, a ordem magnética de longo alcance é mediada por elétrons doadores rasos que formam pólarons magnéticos ligados (BMPs), ou podem se sobrepor para criar uma faixa de impurezas chamada de *spin-split*.

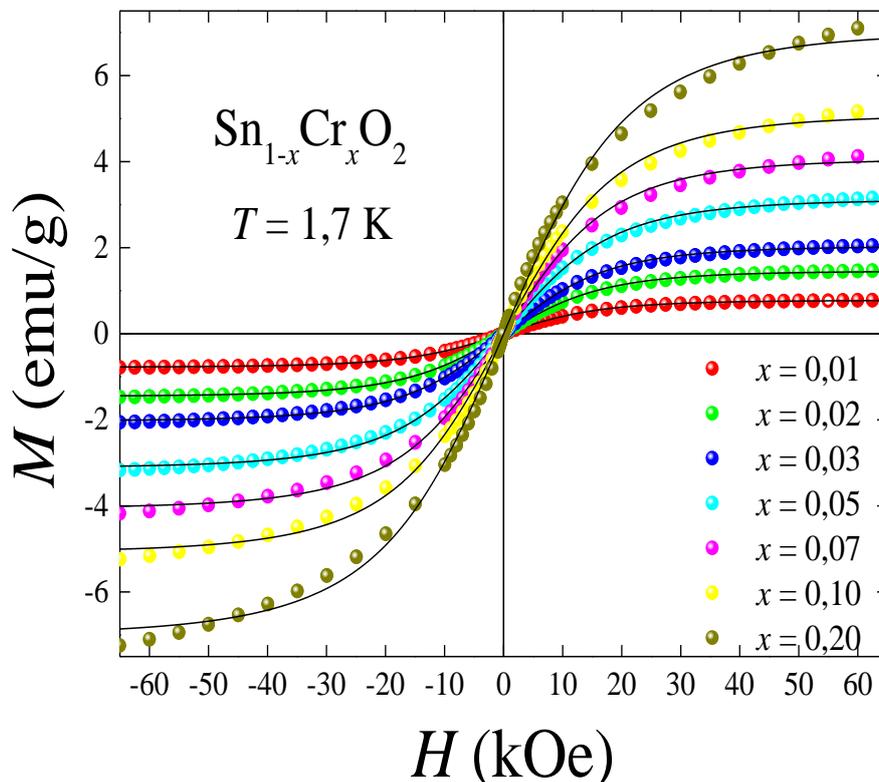


Figura 70. Traços de magnetização obtidos em $T = 1,7 \text{ K}$ para todas as NPs $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ dopadas com Cr. Esferas representaram os dados experimentais enquanto linhas sólidas foram os ajustes dos dados M - H usando a função Brillouin modificada.

A Figura 70 mostra as curvas M vs. H obtidas em $T = 1,7 \text{ K}$ para todas as amostras dopadas com Cr no sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ as amostras com magnetização até um campo de 65 kOe com uma magnetização de saturação aparente ($M_{65\text{kOe}}$) que não corresponde à saturação total

($M_0^{m\acute{a}x.}$) eq.(53). Os valores da M_{65kOe} foram menores que os valores calculados para $M_0^{m\acute{a}x.}$. A diferença entre M_{65kOe} e $M_0^{m\acute{a}x.}$ aumentou com o aumento de x e atingiu cerca de 50% de $M_0^{m\acute{a}x.}$ para $x = 0,20$. A característica observada é devido ao fenômeno de saturação e é consistente com os valores das constantes de troca citadas anteriormente¹⁹⁸. Como é descrito anteriormente (ver Figura 69), os dados de magnetização mostram a coexistência das duas fases FM e PM para amostras com $x < 0,10$.

Para testar este modelo, as curvas de $M(H)$ obtidas a 1,7 K foram ajustadas com a função de Brillouin modificada eq.(7) de forma similar ao realizado para o sistema de NPS de SnO₂ dopadas com Co. Na Figura 70, se mostra os ajustes dos dados experimentais. Os parâmetros refináveis são listados na Tabela 22. As curvas de $M(H)$ foram bem descritas pelas duas a funções de Brillouin (eq.7) para amostras com conteúdo de Cr até $x = 0,07$. Já para as amostras com maior conteúdo de Cr, ou seja, $x = 0,10$ e $x = 0,20$ mostram desvios do modelo. Os resultados indicam que o número efetivo de espécies isoladas (N_{eff}) aumenta junto com o teor de Cr, o que evidência o aumento de íons de Cr na matriz e isso trazem como consequência um aumento da contribuição paramagnética. Entretanto, o número de pólarons (N_{pol}) mostra um aumento até $x = 0,03$. Após essa concentração, o número de pólarons fica cada vez menor.

Tabela 22. Resultados dos ajustes com as duas funções de Brillouin com destaque para número de pólarons por mol (N_{pol}) e a concentração de elétrons doadores (δ) para as amostras de Sn_{1-x}Cr_xO₂.

x	N_{eff} ($\times 10^{22}$ mol)	S_{eff}	N_{pol} ($\times 10^{22}$ /mol)	δ ($\times 10^{-3}$)
0,01	$0,14 \pm 0,02$	$1,21 \pm 0,1$	$0,10 \pm 0,01$	$1,66 \pm 0,01$
0,02	$0,35 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,1$	$0,13 \pm 0,01$	$2,16 \pm 0,03$
0,03	$0,70 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,1$	$0,12 \pm 0,01$	$1,99 \pm 0,01$
0,05	$0,91 \pm 0,01$	$1,33 \pm 0,1$	$0,07 \pm 0,01$	$1,08 \pm 0,05$
0,07	$3,19 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,1$	$0,04 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,01$
0,10	$2,99 \pm 0,02$	$2,12 \pm 0,1$	$0,05 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,05$
0,20	$2,82 \pm 0,02$	$5,12 \pm 0,1$	$0,03 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,05$

Fazendo a mesma análise feita para as NPs de SnO₂ dopadas com Co (seção 4.2), as amostras com $\delta > \delta_p \sim 1 \times 10^{-3}$ devem apresentar um comportamento ferromagnético e quando o $\delta < \delta_p$ apresentam um comportamento paramagnético ou possivelmente formação de aglomerados (*cluster*).⁸¹ Segundo esta análise as amostras com conteúdo de Cr menor a $x = 0,07$ mostram evidências de contribuição ferromagnética (ver Tabela 22). Isso concorda com os resultados

obtidos da análise das curvas $M(H)$ a 300 K. Este modelo foi utilizado satisfatoriamente para explicar o FM em NPs de SnO₂ dopadas com Fe¹⁸², Gd¹⁷⁵ e Er¹⁷⁴.

4.4 Estudo das Propriedades Físicas de NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$

Nesta seção serão estudadas as propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e magnéticas de NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ (onde $0,00 \leq x \leq 0,10$) produzidas pelo método de precursores poliméricos (método de Pechini). Para isso, serão apresentados os resultados de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia óptica (UV-Vis), espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) e magnetometria.

4.4.1 Propriedades microscópicas e estruturais

Na Figura 71(a) mostra-se a evolução dos difratogramas de raios-X para toda a série.

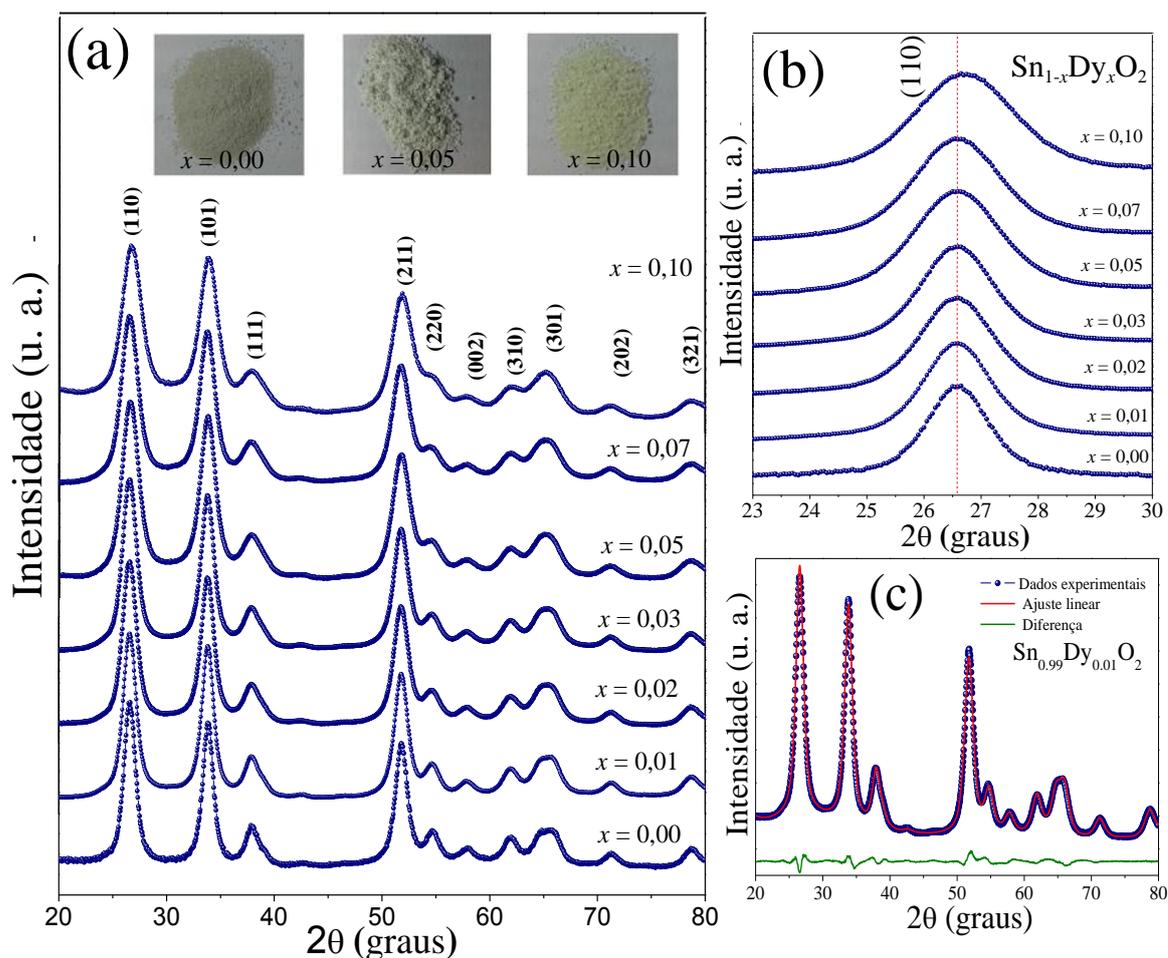


Figura 71. (a) Difratogramas de raios-X das NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ (onde $0,00 \leq x \leq 0,10$). (b) Comportamento da largura de linha do pico pertencente ao plano (110) ao variar a concentração de Dy. (c) Refinamento do difratograma da amostra $\text{Sn}_{0,99}\text{Dy}_{0,01}\text{O}_2$, as bolinhas de cor verde representam os dados experimentais, a linha de cor vermelha o ajuste e a linha de azul a diferença entre os dois.

Como se observa, os padrões confirmam a formação da estrutura tipo rutilo em todas as amostras, sem a presença de picos adicionais até concentrações de Dy de $x=0,10$, o que exclui a formação de fases extras como óxido de disprósio (Dy_2O_3).

Pode observar-se que a largura dos picos fica maior ao aumentar-se o conteúdo de Dy (ver Figura 71(b)). Isto foi relacionado com a diminuição do tamanho das NPs ou estresse residual. Estes padrões de DRX foram refinados utilizando o método de Rietveld. Na Figura 71(c), mostra-se o refinamento do difratograma de raios-X da amostra de $\text{Sn}_{0,99}\text{Dy}_{0,01}\text{O}_2$ usando o método de Rietveld¹⁹⁹. Na Tabela 23 são listados os parâmetros obtidos dos refinamentos dos difratogramas. A análise dos resultados mostra que o tamanho dos cristalitos das NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ estão na escala nanométrica com tamanhos médios que variam de ~ 11 a ~ 6 nm à medida que se aumenta o conteúdo de Dy como se mostra na Figura 72(a). Esta diminuição do tamanho foi associada à segregação superficial dos dopantes que se encontra na superfície da nanopartícula. Como mencionado em seções anteriores, essa segregação pode ser estabilizada pela diminuição progressiva da energia de superfície ao aumentar a concentração de dopante e pode estabelecer uma barreira para a difusão dos íons durante o crescimento dos cristalitos^{158; 174; 200}. No gráfico inserido na Figura 72(a) mostra-se o aumento progressivo no estresse residual com o aumento do conteúdo de Dy o que evidencia que os íons de Dy entraram na matriz de SnO_2 .

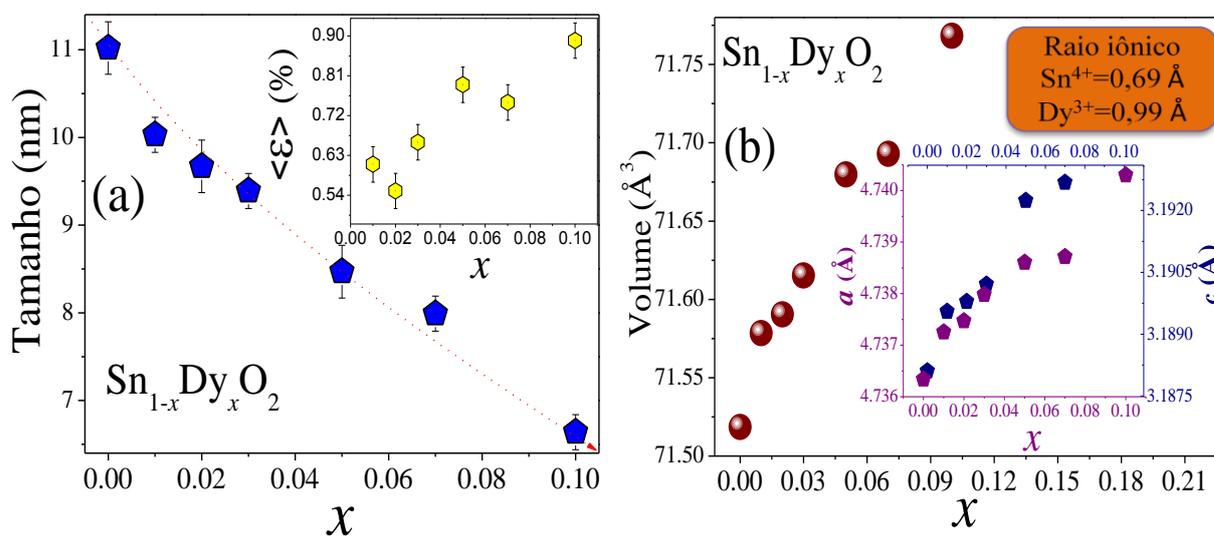


Figura 72. (a) Tamanho médio em função da concentração de dopante na serie de $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$. (b) Dependência do volume da célula unitária sobre a concentração de Dy. Na figura inserida se mostra a variação dos parâmetros de rede em função do conteúdo de Dy.

Por outro lado, como pode observa-se na Figura 72(b), os parâmetros de rede a , c e o volume da célula unitária cresce ao aumentar-se a concentração do dopante. Isto confirma a substituição de íons de Sn^{4+} por íons de Dy^{3+} leva um incremento nos parâmetros de redes devido a que o raio iônico do Dy^{3+} (0,99Å) é maior que o raio iônico do Sn^{4+} (0,69Å). A possibilidade de que os íons dopantes de Dy entrem em sítios intersticiais em concentrações intermediárias é pouco provável, já que se isso acontecesse não se observaria uma variação quase linear no volume em toda a faixa de concentrações de Dy.

Entretanto, como se observa na Tabela 23, o parâmetro interno u (o qual descreve a posição relativa da sub-rede do ânion com respeito à sub-rede do cátion ao longo do eixo c) aumenta discretamente com o aumento do dopante. Este aumento de u deve ser o responsável pelo aumento da razão c/a , que sugere uma variação assimétrica da célula unitária; ou seja, ficando mais alongada no eixo c do que no plano ao aumentar x . Isto provoca também que o octaedro fique mais achatado no seu plano basal à medida que mais íons de Dy são colocados na rede cristalina.

Tabela 23. Parâmetros obtidos dos refinamentos Rietveld. Também são mostrados os valores de S-wp/R-exp que representam a qualidade dos refinamentos.

x	$\langle D \rangle_{\text{DRX}}$ (nm)	a Å	c Å	c/a	u -	volume (V) (Å ³)	$\langle \varepsilon \rangle$ (%)	S -
0,00	11,02±0,3	4,7363	3,1881	0,67312	0,3045	71,5186	0,77±0,02	1,3
0,01	10,03±0,2	4,7373	3,1896	0,67329	0,3046	71,5785	0,61±0,04	1,2
0,02	9,67±0,3	4,7375	3,1898	0,67331	0,3050	71,5904	0,55±0,04	1,2
0,03	9,39±0,2	4,7380	3,1902	0,67332	0,3053	71,6153	0,66±0,04	1,2
0,05	8,47±0,3	4,7386	3,1922	0,67366	0,3054	71,6798	0,79±0,04	1,3
0,07	7,99±0,2	4,7387	3,1926	0,67373	0,3057	71,6930	0,75±0,04	1,3
0,10	6,64±0,2	4,7403	3,1939	0,67378	0,2992	71,7414	0,89±0,04	1,2

Como se observa, o parâmetro de rede a cresce linearmente à medida que se aumenta a concentração de Dy, até $x=0,10$. Com o intuito de confirmar os sítios onde o dopante entra na matriz SnO_2 podemos modelar o parâmetro da rede a usando a seguinte relação:

$$a(x) = \sqrt{2}((r_{\text{Dy}} - r_{\text{Sn}} - 0.5r_{\text{O}} + 0.5r_{\text{Vo}})x + 2r_{\text{O}} + r_{\text{Sn}}) \quad (59)$$

Onde, r_{Sn} , r_{Dy} , r_{O} , e r_{Vo} são raio iônico de estanho, disprósio, oxigênio e vacância de oxigênio, respectivamente.

Assumindo um regime de solução substitucional entre íons de Dy^{3+} e Sn^{4+} na estrutura rutilo de SnO_2 , pode usar-se a eq.(D.14) (Apêndice D) para ajustar os dados experimentais como se

mostra na Figura 73. O resultado do ajuste proporcionou o valor $r_{V_o}=0,92 \text{ \AA}$ para o tamanho das vacâncias de oxigênio (V_o). Este tamanho de vacância de oxigênio é consistente com o reportado na literatura para o sistema SnO_2 dopado com Er ($r_{V_o}=1,11 \text{ \AA}$).¹⁷⁴

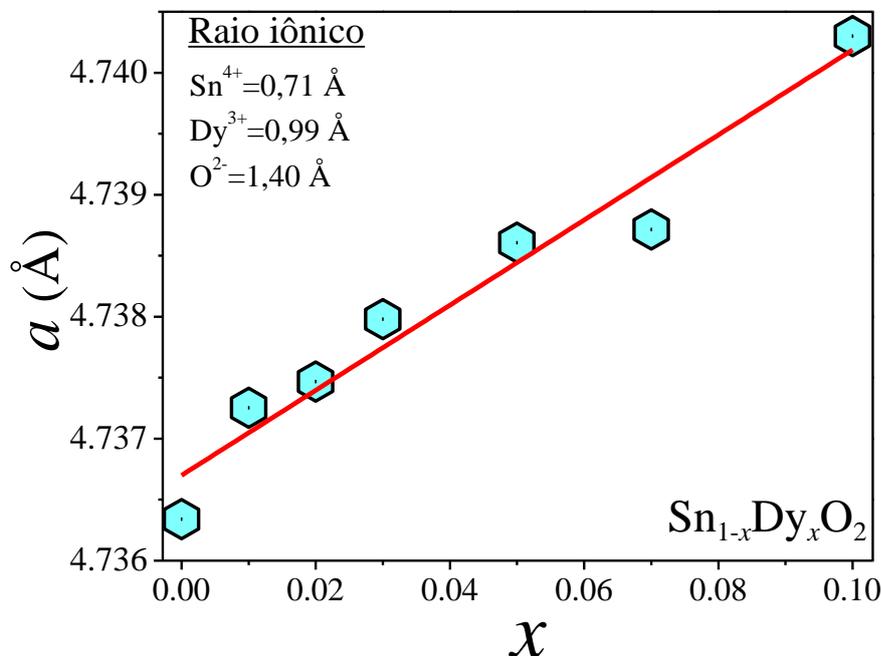


Figura 73. Dependência do parâmetro de rede a na concentração de Dy. Os pontos representam os dados obtidos dos refinamentos e a linha contínua o ajuste usando a eq.(D.14)²⁰¹.

Estes resultados sugerem fortemente que os íons de Dy entram na estrutura majoritariamente substituindo os íons Sn, para x de até 0,10. Por outro lado, a entrada de íons de Dy em sítios substitucionais na célula unitária tetragonal²⁰², também provocaria um aumento do tamanho na célula unitária, devido principalmente à repulsão eletrostática exercida pelos íons de Sn localizados nos centros dos octaedros de sítios substitucionais. Estes resultados estão em concordância com cálculos teóricos²⁰³, o que sugere uma forte preferência dos íons de Dy por solução substitucional na matriz de SnO_2 e a criação de vacâncias de oxigênio para alcançar a neutralidade de carga.

4.4.2 Caracterização por microscopia eletrônica

Com o intuito de estudar a morfologia e estrutura das NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$, foram obtidas imagens de MET para amostra de $x=0,01$ como são mostradas nas Figura 74(a). A morfologia das NPs apresenta uma aparência de forma esférica, no entanto, partículas

aglomeradas também são observadas quando aparecem como aglomeramentos. Isto poderia estar associado à existência de interações dipolares magnéticas interpartículas.

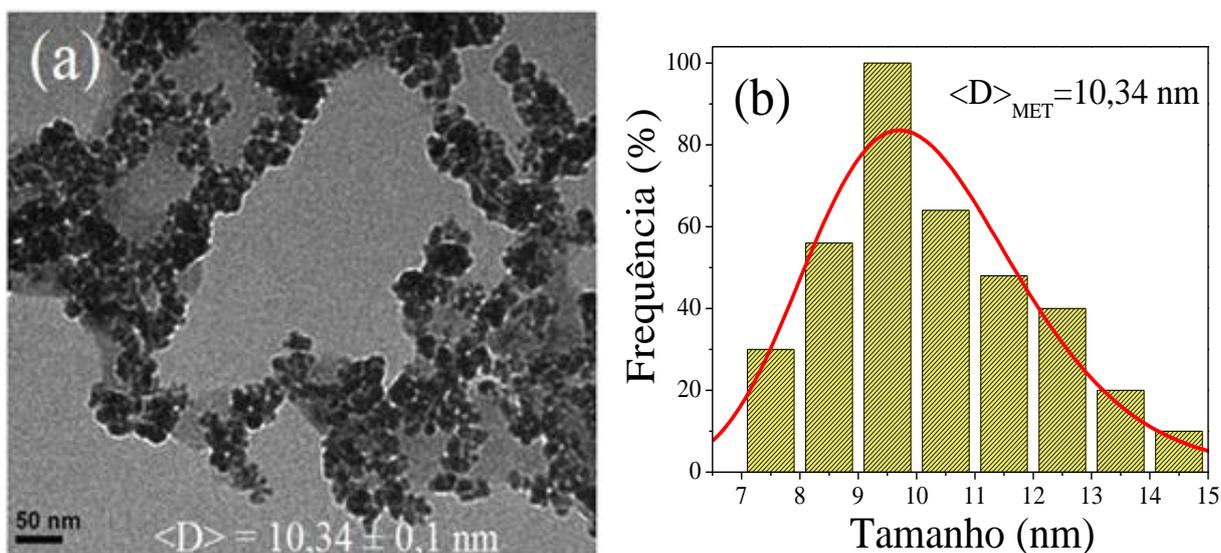


Figura 74. (a) Imagem de MET das NPs $\text{Sn}_{0,99}\text{Dy}_{0,01}\text{O}_2$. (b) Mostra-se sua distribuição histográfica de tamanho da partícula ajustado com a função log-normal (linha sólida vermelha).

Foram estudadas e analisadas varias micrografias de MET para determinar seu respectivo histograma e polidispersão (ver Figura 74(b)). Este histograma obtido após a contagem de um grande número de partículas $N \sim 350$. Para montar o histograma foi usado o método de *Sturges*⁹⁸. Entretanto, a distribuição histográfica foi bem modelada com uma função log-normal e o ajuste dos dados proporcionou um valor da mediana $D_0 = 10,14 \text{ nm}$ com uma polidispersão de $\sigma = 0,19$. Usando a relação: $\langle D \rangle = D_0 e^{(\sigma^2/2)}$, pode determinar-se o tamanho médio das partículas que foi de $\langle D \rangle_{MET} = (10,3 \pm 0,1) \text{ nm}$. Este diâmetro médio está de acordo com o valor do cristalito estimado por DRX.

Para obter um estudo ainda mais rigoroso na informação estrutural, foram analisadas por imagem feita por microscopia eletrônica de alta resolução (*HRTEM*) obtidos para a amostra de $\text{Sn}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{O}_2$. Nas Figuras 75(a) e (b) mostram-se micrografias MET de alta resolução (*HRTEM*) obtidas em diferentes regiões, onde podem observar-se com maior nitidez as características das NPs e é possível observar claramente as distancias interplanares (linhas de planos cristalinos) revelando a não presença de NPs agregados (Dy_2O_3), que provavelmente possam ser formados durante o processo da síntese (pirólise ou calcinação).

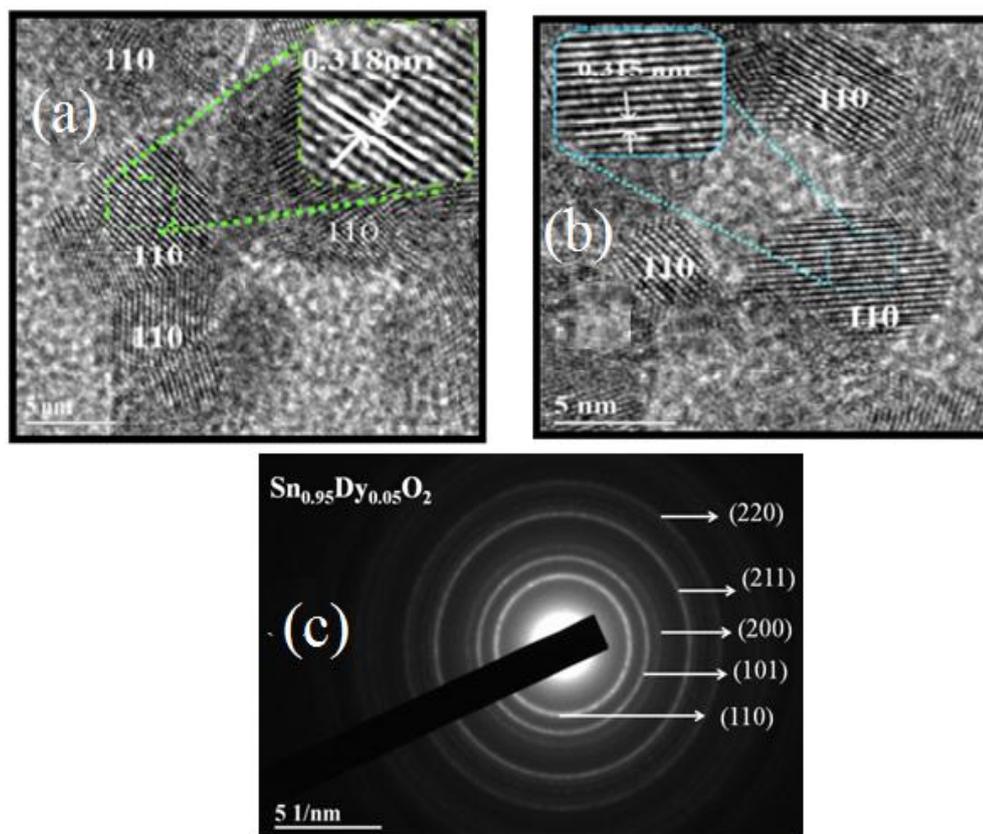


Figura 75. (a),(b) Micrografias de *HRTEM* em diferentes regiões para as NPs de $\text{Sn}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{O}_2$. (c) Padrão de difração de elétrons de área selecionada (*SAED*) das NPs de $\text{Sn}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{O}_2$.

A partir dessas micrografias, foram estimadas as distâncias interplanares utilizando-se *Transformada de Fourier inversa (IFFT)*. Os valores obtidos foram de $\sim 0,315$ e $\sim 0,318$ Å que corresponderia ao plano cristalográfico (110) pertencente à matriz SnO_2 (ver Figura 75(a),(b)). Os Padrões de difração de elétrons de área selecionada (*SAED*) é mostrado na Figura 75(c) mostrando os anéis luminescentes dos planos (110), (101), (200), (211) e (220) são tipicamente representativos de monocristais aqui indexados pertencentes à matriz SnO_2 .

Na Figura 76(a) mostra-se a região na qual foi realizada a medida de *EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy)*. A análise da estequiometria nos espectros *EDS* revela somente a presença dos elementos Dy, Sn e O. Os picos relativos ao Cu estão relacionados com a base de suporte que foi utilizada para a preparação da medida *MEV*, não foi observado outro elemento adicional. Os resultados de *EDS* indicam que a dopagem foi obtida com sucesso, apesar das ligeiras diferenças em relação à concentração nominal e a concentração

experimental como é observado no gráfico inserido na Figura 76(b), que acredita-se estar relacionado com a incerteza nas medidas.

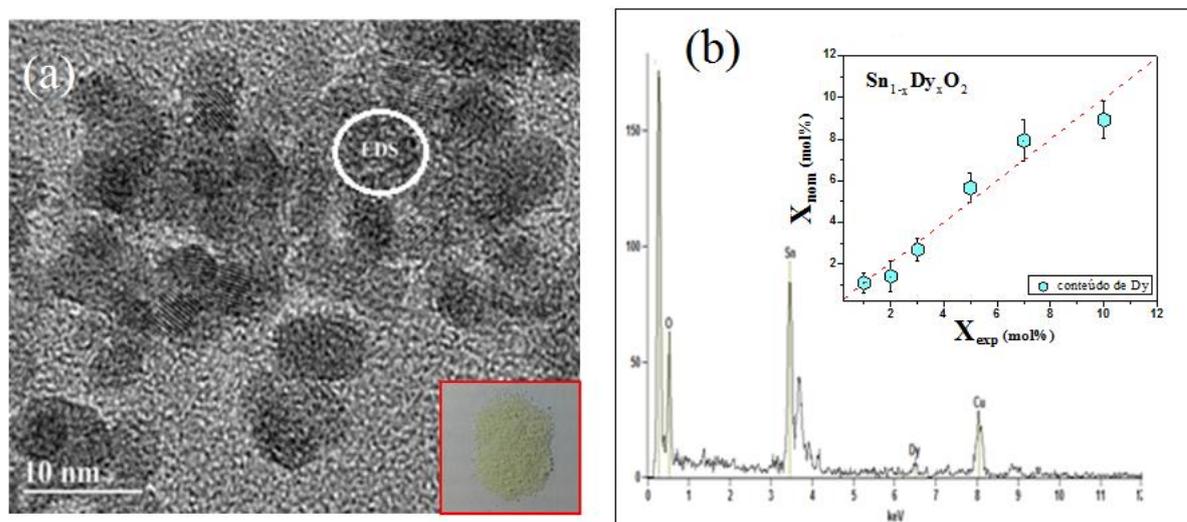


Figura 76. (a) Imagem MET das NPs de $\text{Sn}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{O}_2$, na qual se mostra a região da amostra na qual se realizou as medidas de EDS. (b) Espectro de EDS das NPs de $\text{Sn}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{O}_2$. Na Figura inserida mostra o resultado de EDS de toda a serie $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($0,01 \leq x \leq 0,10$) descrevendo os valores nominais em comparação com os valores obtidos por EDS apresentando uma tendência linear (a linha tracejada foi desenhada para guiar os olhos).

4.4.3 Caracterização por espectroscopia Raman

Na Figura 77(a) apresenta os espectros Raman de NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ medidas com uma fonte de laser sintonizada na linha de 532 nm. Os espectros correspondentes foram analisados em detalhe e determinadas para toda a série da banda de 400 a 800 cm^{-1} . A Figura 77(a) superior mostra o espectro Raman de NPS de Dy_2O_3 . Por comparação exclui-se a possibilidade de uma segunda fase. A desconvolução dos espectros Raman foram feitos usando a função Lorentziana. Os ajustes obtidos revelaram a presença de modos vibracionais da estrutura tetragonal do SnO_2 ²⁰⁴. É claramente observado os modos A_{1g} , B_{2g} , A_{2u} e E_g da estrutura de SnO_2 . Também foram observadas as bandas S_1 e S_2 as quais foram associadas a modos ativos pela desordem superficial⁶⁴. Segundo a literatura (Zeng *et al.* 2006)²⁰⁵, os modos Raman de desordem superficial surgem devido à perda de periodicidade de longo alcance nos materiais nanoestruturados. Na Tabela 24 apresentamos as posições dos picos na análise dos espectros Raman.

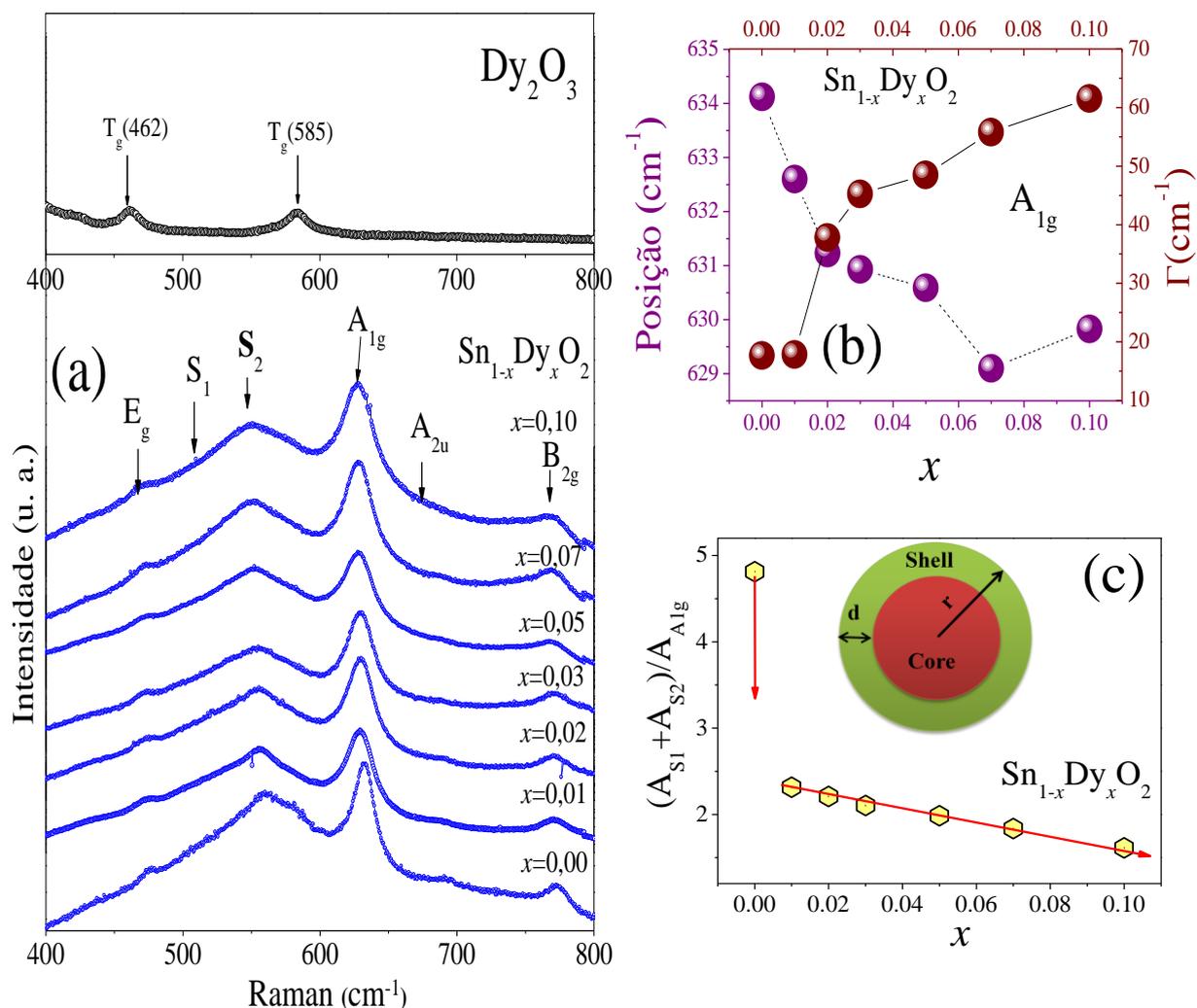


Figura 77. (a) Espectros Raman obtidos com uso de linha 532 nm com potência 20 mW. Na figura inserida superior mostra-se o espectro Raman de Dy_2O_3 . (b) Evolução da posição e a largura de meia altura (Γ) em função do tamanho das NPs. (c) Dependência da soma das áreas espectrais ($S_1 + S_2$) com relação à área do modo A_{1g} em função de x das NPs $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$.

A principal mudança no espectro Raman das NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ com o aumento do conteúdo de Dy é o crescimento dos modos E_g , A_{1g} , A_{2u} e B_{2g} em ~ 470 ; ~ 630 ; ~ 684 e $\sim 772 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Com os ajustes foi possível comparar a posição dos modos vibracionais canônicos pertencentes à estrutura rutilo comparados também com amostra sem dopagem. Isto confirma que se formou a fase rutilo. Todos estes modos sofrem deslocamentos para número de ondas menores à medida que se aumenta a concentração de dopante (ver Tabela 24). O pico centrado em $\sim 684 \text{ cm}^{-1}$ é correspondente ao modo Raman A_{2u} cuja ativação foi associado ao efeito de tamanho^{64; 118}. A Figura 77(b) mostra-se o deslocamento da posição do pico principal A_{1g} para menores valores de número de onda (*redshift*) em função da quantidade de dopante. Este deslocamento está associado ao confinamento de fônons devido

ao tamanho nanométrico^{64; 118}. Por outro lado, a intensidade desse modo Raman A_{1g} decresce e sua largura de linha fica maior à medida que a concentração de Dy é incrementada como pode ser observada na Tabela 24. Isto indica a perda de cristalinidade das amostras com o aumento de dopante. Essa perda de cristalinidade pode ser causada pelas distorções introduzidas com a entrada dos íons de Dy e a geração de defeitos como vacância assim como a provável presença (minoritária) de átomos intersticiais na estrutura¹¹⁴.

Isto pode ser explicado da seguinte forma. Num cristal ideal, devido à conservação do momento, fônons apenas no centro da zona de Brillouin ($q=0$) podem ser observadas por espalhamento Raman. À medida que se substitui aleatoriamente átomos de Sn pelos dopantes (solução sólida) no cristal, os fônons podem ser confinados localmente devido às distorções causadas com a entrada dos íons de Dy e a geração de defeitos como vacância assim como a provável presença (minoritária) de átomos intersticiais na estrutura¹¹⁴. Tudo isto dá origem a uma quebra parcial das regras de seleção do espalhamento Raman perto do centro da zona de Brillouin¹³⁸, isso traz como consequência um alargamento e assimetria da forma de linha do modo Raman^{206;207}. Portanto, a redução na intensidade e alargamento de linha indica a perda de cristalinidade nas amostras com o aumento de dopante.

Além disso, foram analisados os comportamentos das larguras de linha dos modos B_{2g} e A_{2u} em função da concentração do Dy e os resultados indicam que estas larguras de linha destes modos não apresentam uma tendência clara ao variar o conteúdo de Dy.

Por outro lado, a intensidade dos modos de desordem superficial S_1 e S_2 é fortemente dependente do conteúdo de Dy nas NPs e diminui à medida que o conteúdo de dopante é aumentado (ver Figura 77(c)). Para estudar a influência do conteúdo de dopante nos modos de desordem superficial analisaremos a soma das áreas espectrais relativas dos picos S_1 e S_2 com relação à área do modo principal, A_{1g} [$\text{área}(S_1+S_2)/\text{área}(A_{1g})$]. Como se observa na Figura 77(c), as áreas relativas dos modos de desordem superficial diminuem com o aumento de dopante Dy como se observa, essa razão encontra-se fortemente correlacionada com a inserção de íons dopante neste caso o Dy e a sua diminuição sugere um determinado grau de segregação superficial dos íons dopantes¹¹⁸. Esta segregação superficial de íons de Dy deve acontecer na superfície das partículas e devem localizar-se tanto em sítios substitucionais como também em sítios intersticiais que, acredita-se que deva provocar a diminuição da densidade de vacâncias, e, por conseguinte, a desordem superficial²⁰⁵. Com a intenção de entender melhor o processo físico, segundo o discutido na seção 4.2.

Por outro lado, comparando com a variação relativa das áreas espectrais da serie de Co (seção 4.2) e Dy. Temos que para amostra de Dy dopadas com $x=0,01$ apresenta uma maior área espectral relativa em um $\sim 58\%$ com respeito ao Co. Por conseguinte para o conteúdo com $x=0,10$ de Dy é maior em $\sim 12\%$ com respeito ao Co. Por tanto, podemos dizer que a variação das áreas espectrais relativas ao disprósio apresenta uma maior desordem superficial juntamente com a densidade de vacância de oxigênio.

Tabela 24. Posições, largura de meia altura (Γ) e área integrada dos picos obtidos dos ajustes nas amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ obtidos à temperatura ambiente com uma linha de 532 nm.

x	Γ (E_g)	E_g	Área ((S_1+S_2)/ A_{1g})	S_1	S_2	Γ (A_{1g})	A_{1g}	Γ (A_{2u})	A_{2u}	Γ (B_{2g})	B_{2g}
	(cm^{-1})	(cm^{-1})		(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})
0,00	62,32	478,30	4,82	517,19	562,70	17,69	634,12	13,84	634,12	14,17	772,55
0,01	76,96	472,47	2,32	515,01	555,94	17,84	632,60	83,39	684,58	36,76	771,81
0,02	60,87	472,00	2,21	514,26	554,66	37,81	631,23	36,11	682,86	22,72	771,12
0,03	47,94	471,89	2,10	511,43	551,24	45,24	630,93	35,15	678,67	18,04	772,25
0,05	45,40	470,19	1,99	507,71	550,36	48,51	630,59	93,50	677,96	34,11	769,90
0,07	56,64	470,31	1,84	509,21	547,78	55,81	629,10	73,92	680,91	34,70	768,13
0,10	57,85	471,23	1,61	509,14	548,67	61,54	629,83	87,60	680,69	40,92	769,18

4.4.4 Caracterização óptica por espectroscopia no ultravioleta – visível

Para determinar-se o *gap* óptico de energia das amostras de SnO₂ dopadas com Dy realiza-se medidas de UV-Vis. Na Figura 78 são apresentados os resultados obtidos das curvas do coeficiente de absorção em função da energia do fóton. No gráfico inserido da Figura 78 pode-se observar que na região de baixas energias surgem bandas que ficam mais pronunciadas ao aumentar a concentração de Dy.

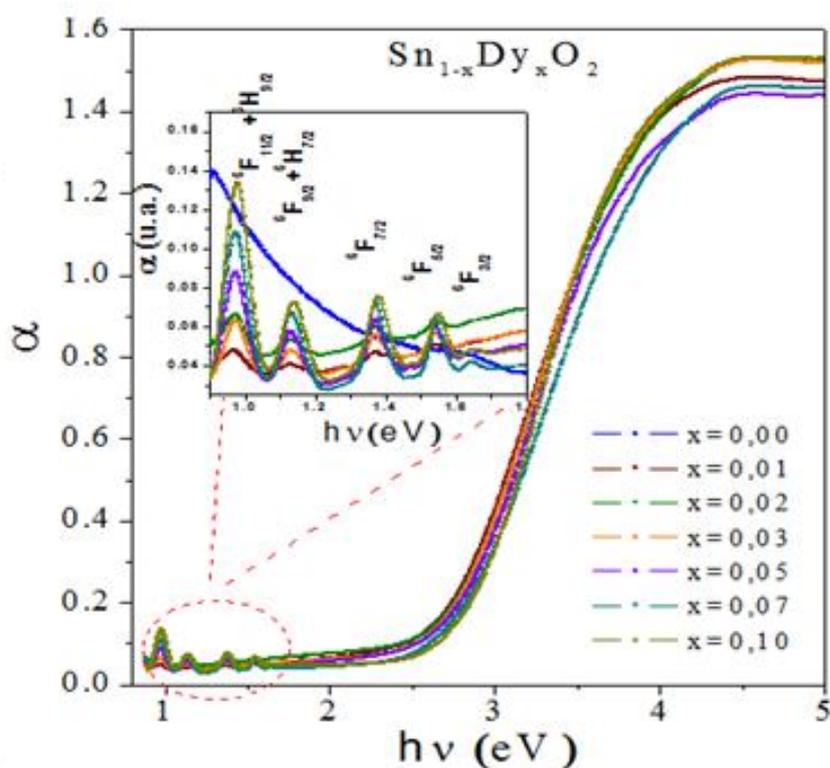


Figura 78. Espectro UV-Vis de absorção vs. energia do fóton para a mostra de Sn_{1-x}Dy_xO₂ em diferentes concentrações. Na figura inserida mostram bandas a baixas energias dos fótons²⁰⁸.

Foram reportados recentemente em trabalhos onde os íons de Dy com estado de valência único (3+), mostram transições eletrônicas nos próprios íons (transições intra-iônicas)²⁰⁸, e cada pico de absorção corresponde às transições desde o estado fundamental ⁶H_{15/2} a diversos estados excitados dos íons Dy³⁺. Os picos posicionados em 753; 801; 899; 1095 e 1277 nm correspondentes a transições ⁶F_{3/2}, ⁶F_{5/2}, ⁶F_{7/2}, ⁶F_{9/2}+⁶H_{7/2} e ⁶F_{11/2}+⁶H_{9/2}, respectivamente, os quais foram determinados por medidas de luminescência²⁰⁸.

A Figura 79(a) são mostradas as análises dos dados utilizando o *método de Tauc*²⁰⁹. Baseada na seguinte relação: $(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g^{\text{opt}})^n$, onde $n = 1/2$ que é um valor próprio para um semiconductor com *gap* direto no gráfico inserido mostra-se a extrapolação de Tauc, usando o intervalo de energia acima do *gap*, onde varia-se a concentração de Dy. Para a amostra não dopada de SnO₂ NPs obteve-se um *gap óptico* de 3,23 eV, já para a amostra de Sn_{0,99}Dy_{0,01}O₂ esse *gap* diminui para 3,12 eV. Percebe-se que com o aumento da concentração de Dy, o valor do *gap* de energia não mostra uma tendência clara como é observado na Figura 79(b), permanecendo quase constante nas amostras dopadas.

Por outro lado, comparando com as amostras estudadas anteriormente dos metais de transição (Co e Cr) e terra rara (Dy), pode observar-se o *gap* de energia dos metais de transição apresentam uma diminuição com aumento do conteúdo de dopante e para as amostras dopadas com terra rara (Dy) mostra um comportamento constante com o aumento do conteúdo de Dy. Com o intuito de explicar a diminuição e diferença com as amostras dopadas com metais de transição podemos citar diferentes possíveis agentes que podem dar origem a esta variação como (i) efeitos de estresse, (ii) formação de aglomerados de SnO, (iii) formação de níveis de defeitos, associadas as vacâncias de oxigênio. Dentre de elas podemos inferir que as duas últimas seriam as mais prováveis segundo o observado por medidas de XPS.

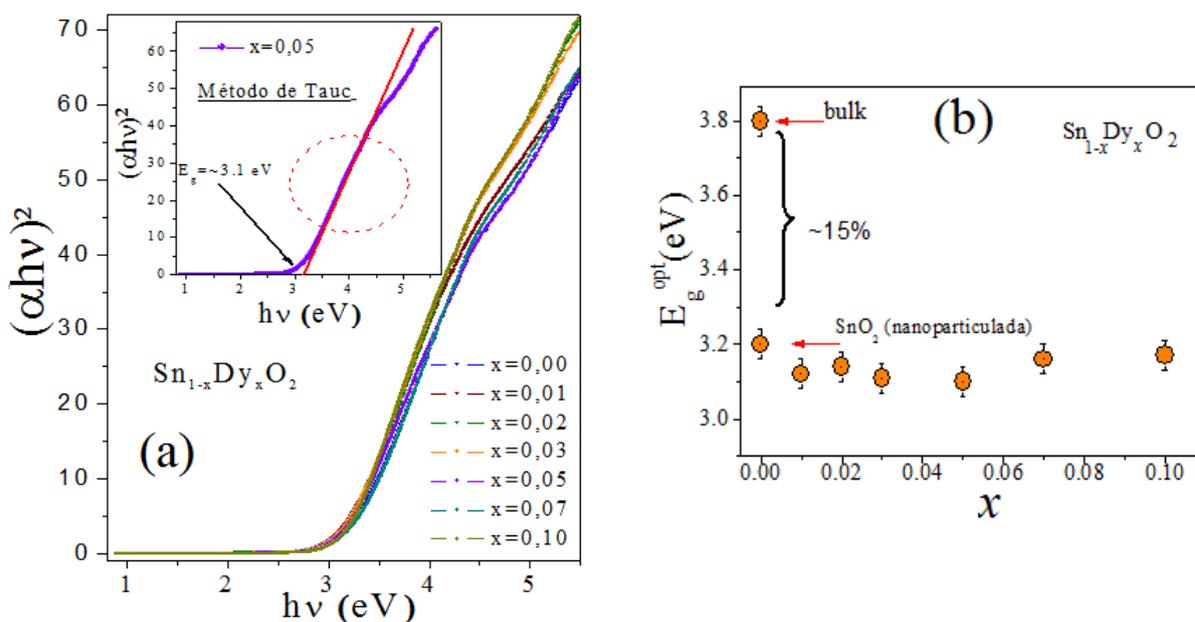


Figura 79. (a) Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs. energia do fótons para as NPs de Sn_{1-x}Dy_xO₂ em diferentes concentrações. Na figura inserida mostra a extrapolação de Tauc para a amostra Sn_{0,95}Dy_{0,05}O₂. (b) E_g^{opt} em função da concentração de Dy nas amostras do sistema Sn_{1-x}Dy_xO₂.

4.4.5 Estudo das propriedades superficiais por XPS

De forma análoga ao estudo realizado com as amostras dopadas com metais de transição (Co e Cr), foram feitas as medidas de XPS (*X-ray photoelectron spectroscopic*) das amostras NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ (com $x=0,05$; $0,07$ e $0,10$). Na Figura 80 observa-se um varredura amplo e detalhado sobre a região dos níveis internos Sn(3d), O(1s), Dy(4d) e C(1s) (os picos dos níveis internos são marcados com as caixas coloridas). O pico característico em 284,5 eV correspondente ao C(1s) que vem do suporte feito de carbono utilizado como base.

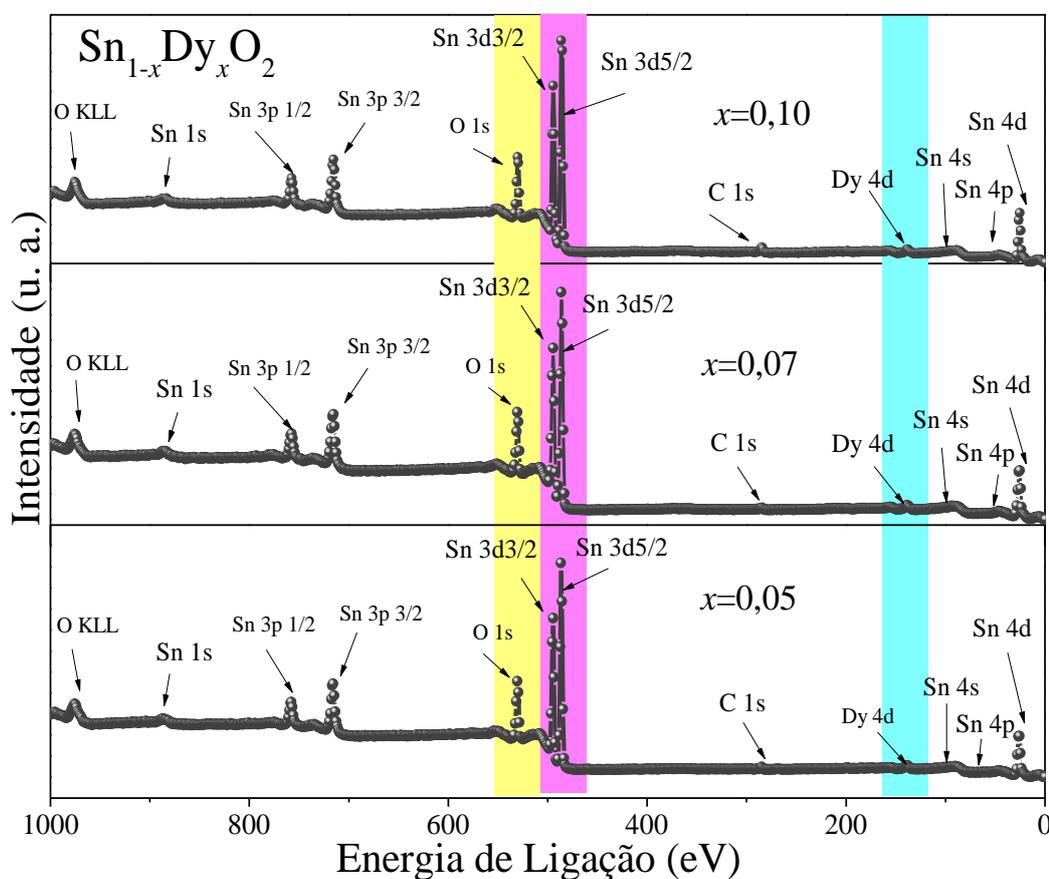


Figura 80. Espectros XPS das NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ (com $x= 0,05$; $0,07$ e $0,10$) mostrando os picos relacionados ao Sn, Dy, O e C.

Nível interno Sn(3d)

Na Figura 81 mostram-se picos XPS do nível interno de Sn3d. Estes picos estão centrados em torno de ~ 486 e ~ 494 eV, respectivamente, e a energia de separação (ΔBE) entre os picos é de ~ 8 eV. Este valor está em boa concordância com os valores relatados para estanho e pertencem ao dublete Sn ($3d_{5/2}$) e Sn ($3d_{3/2}$) do estado de oxidação Sn^{4+} ¹⁸². Além disso,

observa-se um ligeiro deslocamento dos picos Sn ($3d_{5/2}$) e Sn ($3d_{3/2}$) para menores energias de ligações (ver Tabela 25). Esta evidência sugere que os íons de Sn apresentam uma mistura de estados de valência dependente da concentração de Dy. Estes diferentes estados de oxidação de Sn podem ser identificados através das diferenças de energia de ligação, similar ao observado para o sistema de NPs de SnO₂ dopadas com metal de transição (mostrado nas seções 4.2 e 4.3)

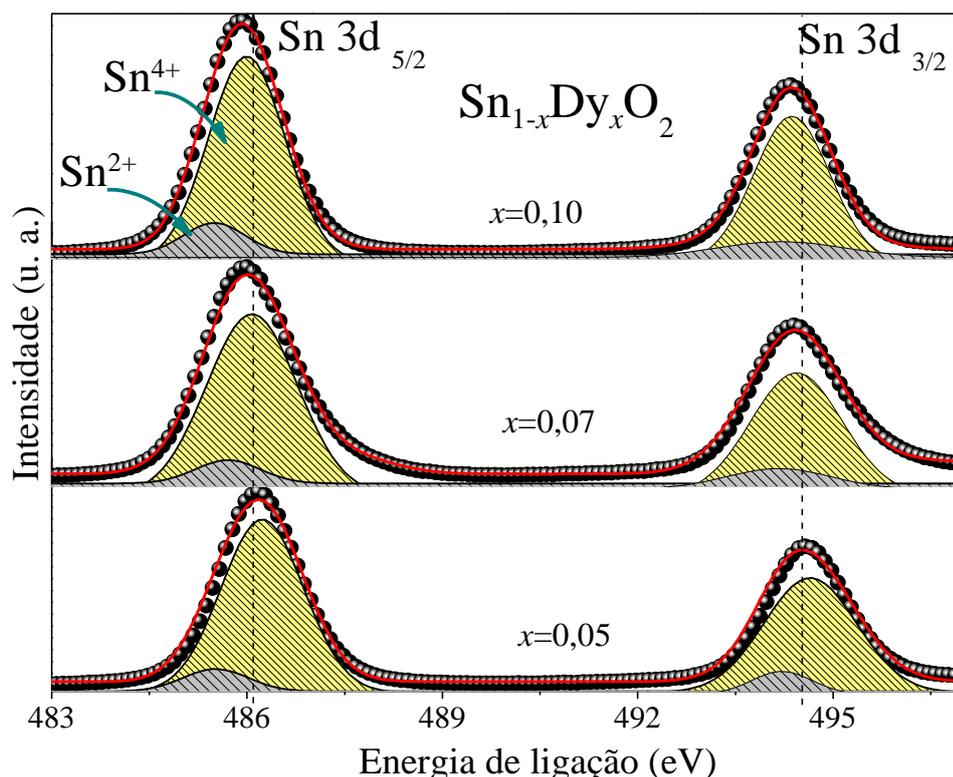


Figura 81. Espectros XPS de alta resolução do nível de núcleo Sn($3d$) para NPs de Sn_{1-x}Dy_xO₂. Os símbolos pretos são os dados experimentais enquanto as linhas sólidas vermelhas são as melhores ajuste considerando quatro componentes.

Para quantificar a fração de estados de oxidação dos íons de Sn, os espectros foram também ajustados com quatro Gaussianas. Os resultados dos ajustes foram listados na Tabela 25. As posições dos picos assinados a Sn ($3d_{5/2}$) e Sn ($3d_{3/2}$) para cada estado de valência estão em boa concordância com as energias de ligação reportadas na literatura. Estes reportes indicam posições dos picos para Sn⁴⁺ em 486,3 eV e 494,7 eV e para o Sn²⁺ em 485,8 eV e 494,2 eV para Sn ($3d_{5/2}$) e Sn ($3d_{3/2}$), respectivamente^{147; 158}. Por outro lado, como se observa na Tabela 25, a razão das áreas espectrais ($A(\text{Sn}^{2+})/A(\text{Sn}^{4+})$) aumenta, o que confirma uma mudança

progressiva do estado de oxidação Sn^{4+} para Sn^{2+} na superfície das nanopartículas. Resultados semelhantes foram observados para NPs de SnO_2 dopadas com Pr^{158} .

Por outro lado, vale salientar que o processo de oxidação monótono de Sn^{4+} para Sn^{2+} apresenta uma correlação com a dopagem independente do tipo de dopagem, embora para nosso caso a dopagem com íons de Co apresentou-se uma melhor população de íons de Sn^{2+} quando é comparado com o metal de transição Cr e a terra rara Dy. Sem embargo, melhores estudos precisam ser feitos em ordem de confirmar este interessante resultado.

Nível interno Dy4d

A Figura 82 mostra-se os espectros XPS analisada na região da energia de ligação de íons Dy(4d). Observaram-se dois picos associados com o dubleto desdobrado devido ao efeito de acoplamento spin-órbita (estados $4d_{3/2}$ e $4d_{5/2}$).

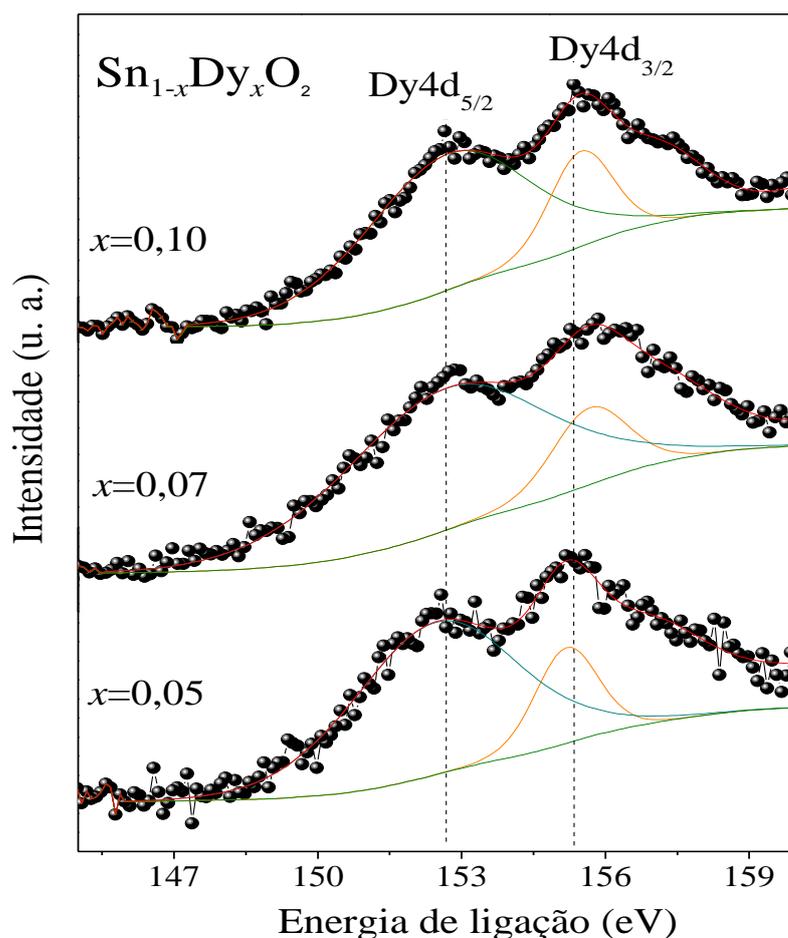


Figura 82. Espectros XPS de Dy(4d) das NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ (com $x= 0,05$; $0,07$ e $0,10$). Os símbolos pretos são dados experimentais, enquanto a linha sólida de cor vermelha é o melhor ajuste.

Estes picos estão centrados nas energias de ligação 152,8 eV para $4d_{5/2}$ e 155,8 eV para $4d_{3/2}$. A diferença de energia entre estes picos é $\Delta BE \approx \sim 3,0$ eV. Estes parâmetros são consistentes com as energias de ligação do nível interno Dy(4d) reportado para o composto Dy_2O_3 , onde o estado de oxidação é trivalente (3+) ^{210; 211}. Também, os picos de Dy(4d) mostram uma assimetria, que pode ser atribuída ao excesso de ions de Dy na superfície das amostras devido à segregação superficial ²¹². Como se observa na Tabela 25, em todas as amostras se determinou o mesmo estado de valência de Dy^{3+} , o que está em concordância com o reportado na literatura ^{211 213}.

Com objetivo de avaliar a evolução da composição atômica experimental (ver Tabela 25) se analisaram com mais detalhe as faixas de energia de ligação de Sn e Dy da amostra de SnO_2 dopado com Dy. Desta forma, pode-se estimar o conteúdo relativo de [Dy] e [Sn] na superfície da nanopartícula utilizando as áreas totais dos picos Dy(4d) e Sn(3d).

A relação [Dy]/[Sn] mostra o esperado aumento à medida que aumenta o conteúdo nominal de Dy. No entanto, a população de Dy apresenta maior valor quando comparado ao nominal ou ao obtido por EDS, o que sugere fortemente que os íons de Dy são segregados na superfície da nanopartícula. Estes resultados estão de acordo com o relatado na literatura o que pode explicar também a redução de tamanho à medida que o conteúdo de Dy aumenta ¹⁸³.

Tabela 25. Resultados obtidos a partir da análise XPS de $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ à temperatura ambiente.

Amostra x	Composição atômica experimental (%)				Energia de ligação (eV)				Relação de áreas totais [Sn^{2+}]/[Sn^{4+}]	Energia de ligação (eV)		ΔBM (eV)
	Sn	O	Dy _o	Dy/Sn	$\text{Sn}^{+2}3p_{3/2}$	$\text{Sn}^{+3}3p_{3/2}$	$\text{Sn}^{+2}3p_{3/2}$	$\text{Sn}^{+4}3p_{3/2}$		Dy 4d _{3/2}	Dy4d _{5/2}	
0,05	35,8	58,6	0,5	0,014-	485,4	486,2	492,2	494,6	0,135	155,8	152,8	3,0
0,07	35,7	59,2	0,8	0,022	485,6	486,0	494,1	494,4	0,147	156,1	152,8	3,3
0,10	31,1	56,2	0,9	0,029	485,4	485,9	493,9	494,3	0,151	156,2	152,9	3,3

Tabela 26. Posição e relação de áreas totais determinada para $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ NPs a partir das medidas XPS.

Amostra x	Energia de ligação O (1s)			Relação de áreas totais	
	$O^{\text{Sn}2+}$	$O^{\text{Sn}2+}$	$O^{\text{vac.}}$	$[O^{\text{Sn}4+}]/[O^{\text{Sn}2+}]$	$[O^{\text{vacância}} + V^{\text{abs}}]/[O^{\text{Sn}4+} + O^{\text{Sn}2+}]$
0,05	529,4	530,4	531,7	5,75	0,17
0,07	529,5	530,2	531,7	5,58	0,14
0,10	529,5	530,2	531,7	5,46	0,10

Nível interno $O(1s)$

Na Figura 83 se mostra a região $O(1s)$ do espectro XPS. Como se observa, existe um pico amplo e assimétrica que pode ser deconvoluída em três picos Gaussianos bem definidos similarmente ao observado nas series de NPs de SnO_2 dopadas Co e Cr (seção 4.2 e 4.3).

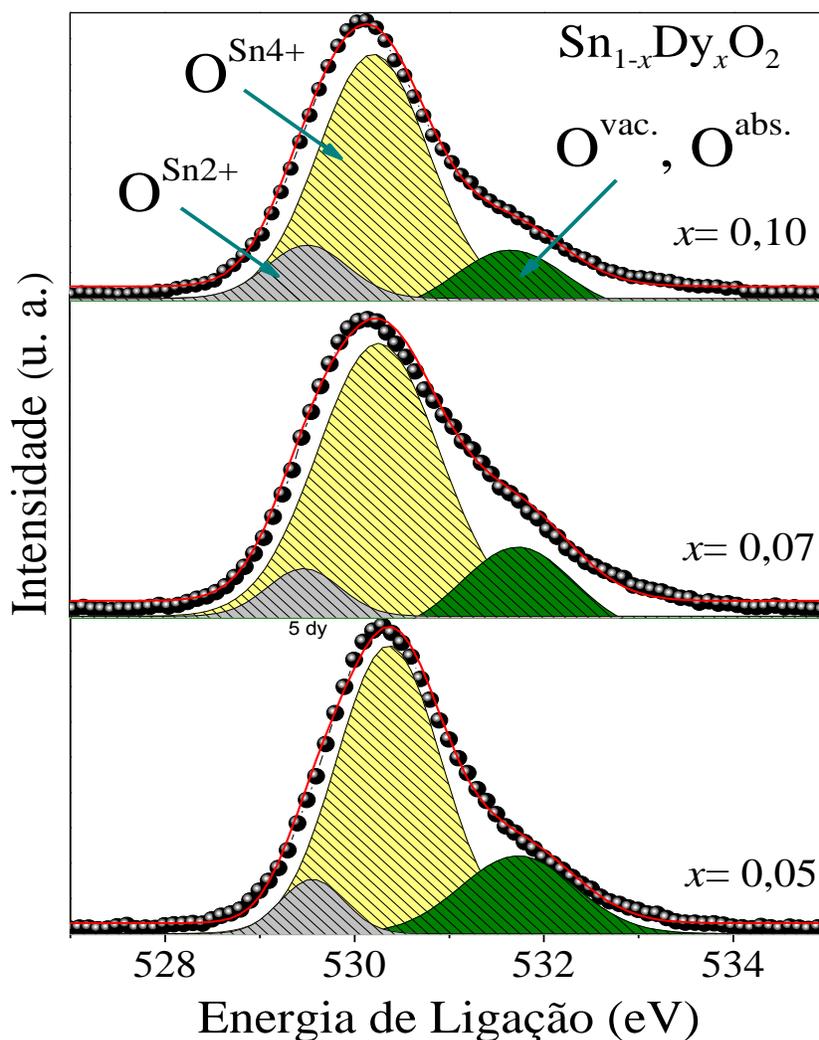


Figura 83. Espectros XPS de $O(1s)$ para as NPs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ (com $x = 0,05$; $0,07$ e $0,10$). Os símbolos pretos são dados experimentais, enquanto a linha sólida de cor vermelha é o melhor ajuste.

Como resultado da deconvolução, os dois picos de menor energia foram associados com o oxigênio estrutural (O^{stru}) relacionado com o Sn^{2+} e Sn^{4+} localizado em $\sim 529,9$ e $\sim 530,9$ eV, respectivamente. A origem do pico de maior energia localizado em $531,7$ eV foi

atribuída à espécie quimicamente absorvida ($O^{\text{abs.}}$) relacionada com o grupo hidroxila (OH^-) ou outros radicais (CO , CO_2) na superfície da amostra¹⁶⁶ ou associada à presença de vacâncias de oxigênio (O^{vac})¹⁶⁷. Acreditamos que nenhuma dessas origens pode ser excluída.

Por outro lado, como listado na Tabela 26, a razão das áreas relativas dos picos $[\text{O}^{\text{Sn}4+}]/[\text{O}^{\text{Sn}2+}]$ diminui ligeiramente conforme o conteúdo de Dy aumenta, confirmando que o estado de oxidação dos íons de estanho muda de Sn^{4+} para Sn^{2+} , de acordo com o resultados obtidos no nível interno de Sn(3d). Por outro lado, comparando com as amostras dopadas com metal de transição (Co e Cr) podemos observar que existe um aumento de íons Sn^{2+} similar aos obtidos nas amostras com Dy.

Além disso, a razão de áreas relativas, $[\text{O}^{\text{vac}}, \text{O}^{\text{abs.}}]/[\text{O}^{\text{Sn}4+} + \text{O}^{\text{Sn}2+}]$ diminui com o incremento do conteúdo de Dy (ver Tabela 26). Esta evidência esta relacionada possivelmente com o enriquecimento superficial dos íons de Dy^{3+} o que levaria uma redução de $\text{O}^{\text{abs.}}$ e/ou $\text{O}^{\text{vac.}}$ que é coerente com a análise do nível central Sn(3d). Por outro lado, comparando quantitativamente as áreas relativas de $[\text{O}^{\text{vac}}, \text{O}^{\text{abs.}}]/[\text{O}^{\text{Sn}4+} + \text{O}^{\text{Sn}2+}]$ das amostras de Co (0,33) com a amostra de Dy (0,10), observou-se que a amostra de Co apresenta uma maior população. Neste sentido, a razão de este efeito é ainda não bem entendido, e maiores estudos precisam serem feitos com o intuito de desvendar o real papel que o tipo de dopante desempenha na oxidação dos íons de Sn.

4.4.6 Estudo das propriedades magnéticas

Medidas de susceptibilidade (χ) em função da temperatura (T) foram feitas num campo aplicado de 5 kOe, tal como pode-se observar na Figura 84.

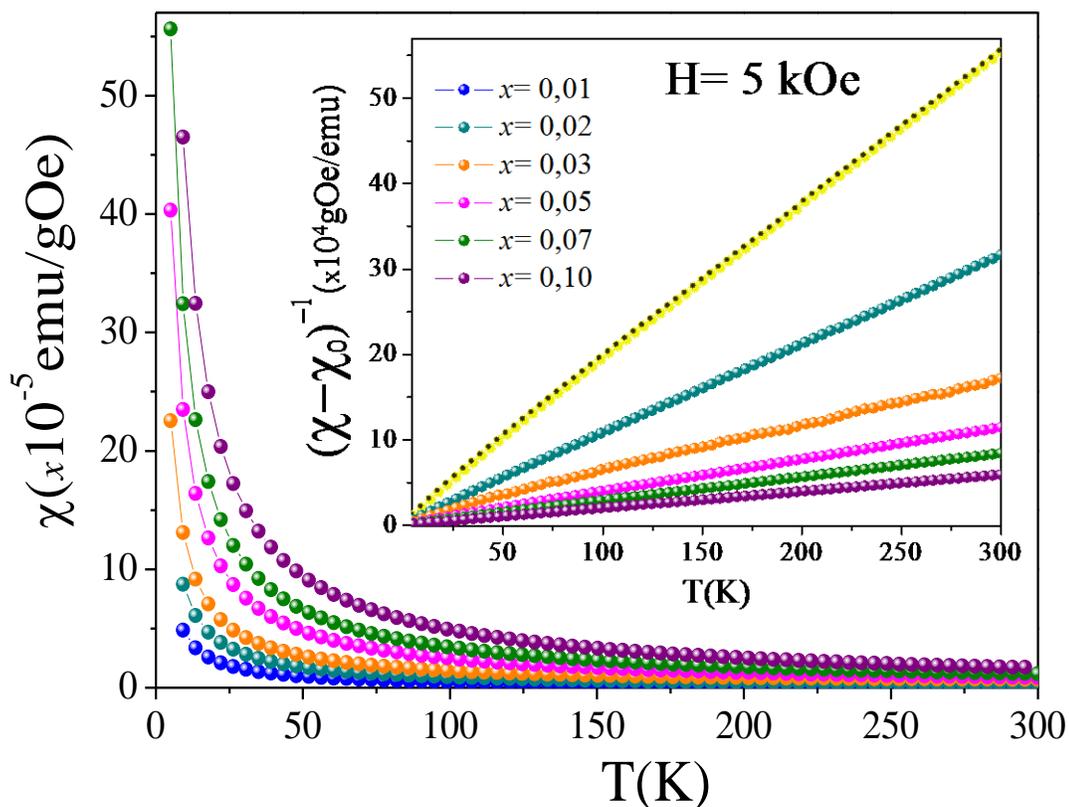


Figura 84. Susceptibilidade magnética em função da temperatura com campo magnético aplicado de 5 kOe para as amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($0,01 \leq x \leq 0,10$). Na inserção apresenta-se as funções lineares de $(\chi - \chi_0)^{-1}$ versus T.

As curvas foram bem modeladas usando a lei de Curie-Weiss (eq.48). Observam-se todas as medidas apresentam um típico comportamento paramagnético. Na mesma Figura inserida mostra-se a linearidade observada na curva de $(\chi - \chi_0)^{-1}$ versus T (onde χ_0 representa uma contribuição independente de T), corroborando assim como um comportamento paramagnético.

Na Tabela 27 são listados os parâmetros obtidos do ajuste usando a lei de Curie-Weiss, os ajustes foram feitos usando o critério descrito no apêndice E (pág. 177) com a finalidade de

obter valores de C e θ_{CW} confiáveis. Como se observa na Tabela 27, a constante de Curie (C) mostra um aumento proporcional à concentração de Dy. Os valores negativos e pequenos de θ_{CW} obtidos para todas as amostras são similares e indicam a ocorrência de interações antiferromagnéticas fracas entre os momentos magnéticos dos íons de Dy.

O momento magnético efetivo (μ_{eff}) é calculado usando a eq.(50) obtendo o momento magnético efetivo em magnétons de Bohr por átomo de Dy. Os resultados destes cálculos estão dispostos na Tabela 27.

Tabela 27. Resultados de μ_{eff} e θ_{CW} para as amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$, obtidos a partir dos ajustes nas curvas de χ vs. T num campo magnético de 5 kOe.

x	C	θ_{cw}	χ_0	$A=Massa\ atômica$	μ_{eff}
	($\times 10^{-4} emuK/gOe$)	(K)	($\times 10^{-7} emu/gOe$)	(g/mol)	(μ_B)
0,01	$6,5 \pm 0,01$	$-0,89 \pm 0,1$	$7,06 \pm 0,01$	151,128	$8,93 \pm 0,01$
0,02	$13,9 \pm 0,01$	$-0,88 \pm 0,1$	$3,85 \pm 0,01$	151,566	$9,24 \pm 0,01$
0,03	$20,9 \pm 0,01$	$-0,86 \pm 0,1$	$2,18 \pm 0,01$	152,004	$9,25 \pm 0,01$
0,05	$39,4 \pm 0,01$	$-0,75 \pm 0,1$	$12,40 \pm 0,01$	152,880	$9,81 \pm 0,01$
0,07	$55,8 \pm 0,01$	$-0,75 \pm 0,1$	$15,21 \pm 0,01$	153,755	$9,88 \pm 0,01$
0,10	$80,9 \pm 0,01$	$-0,66 \pm 0,1$	$20,03 \pm 0,01$	155,069	$9,95 \pm 0,01$

Com o intuito de comparar o momento magnético efetivo (μ_{eff}) experimental e teórico do sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$, determinou-se o momento magnético efetivo teórico conhecendo os parâmetros para os íons de Dy^{3+} . O momento angular atômico, o momento angular de spin, o momento angular total e o fator de Landé para o Dy^{3+} são, $L = +5$, $S = \frac{5}{2}$, $J = \frac{15}{2}$ e $g = 1,33$, respectivamente^{214,215}. Isto proporciona um momento magnético efetivo de $\mu_{eff} = 10,62 \mu_B$.

Podemos observar que os valores experimentais do momento magnético efetivo (μ_{eff}) são menores que o valor teórico e os valores mostram uma suave tendência a aumentar com a quantidade de dopante. A pesar disto, é possível afirmar que o estado de valência dos íons de Dy é 3+ o que corrobora os resultados obtidos das medidas XPS^{216; 217}. Cabe ressaltar que como o dopante é distribuído aleatoriamente nos sítios da rede cristalina, a probabilidade de termos íons de Dy próximos é maior quanto maior for a concentração.

Isso possivelmente se reflita no valor baixo do momento magnético, conforme é visto na Tabela 27.

Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado a 300 K e 5 K

Na Figura 85 mostra-se uma dependência linear de M vs H obtidas a 300 K. Como se observa, todas as amostras confirma o comportamento paramagnético. No entanto, como mostrado no gráfico inserido na Figura 85, aparentemente não se observa nenhuma contribuição ferromagnética.

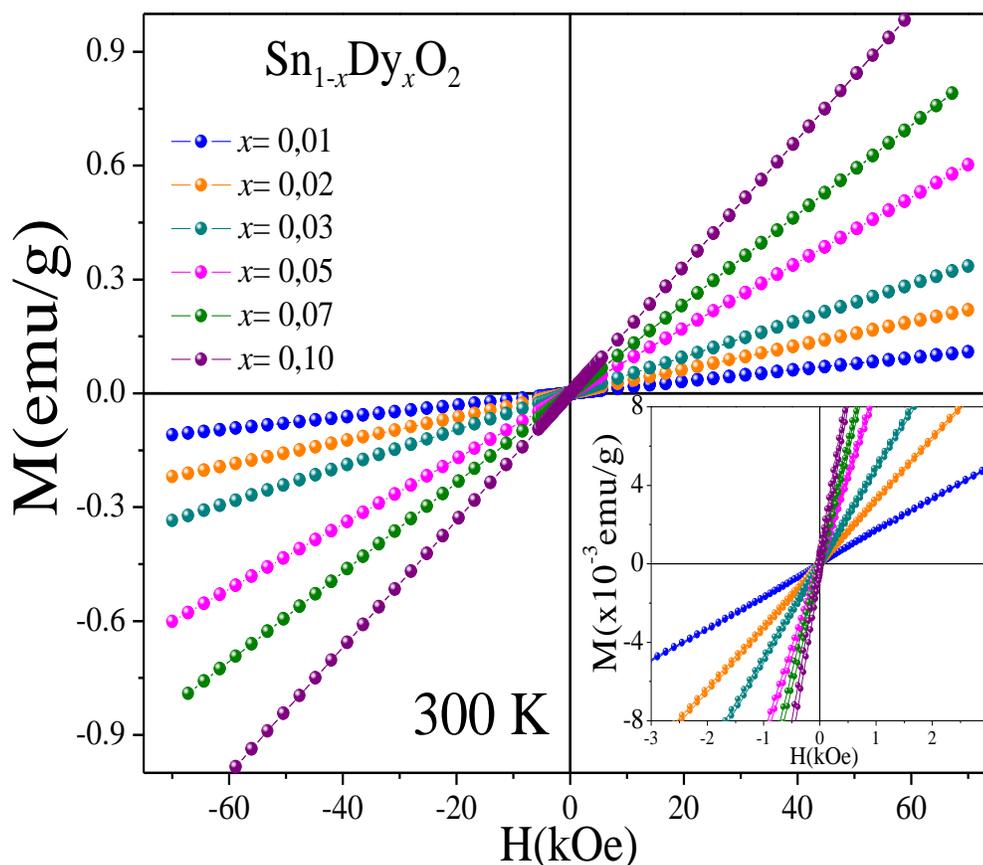


Figura 85. Magnetização (M) versus campo magnético (H) aplicado numa temperatura de 300 K para amostra $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$.

Com o intuito de avaliar melhor a região de baixos campos magnéticos foram resolvidas melhor as curvas M vs H até campos de $H = \pm 1,8$ kOe. Como é observada na Figura 86, as amostras com $x=0,01$ (a) e $x=0,02$ (b), além da contribuição paramagnética mostram curvaturas sugerindo que existe uma contribuição ferromagnética. Esta coexistência de

fases foi observada mais claramente para as series de NPs de SnO_2 dopadas com Co e Cr (nas seções 4.2 e 4.3). A ocorrência de ferromagnetismo à temperatura ambiente na dopagem com terra rara também foi reportada na literatura para amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}$ ^{170,35}.

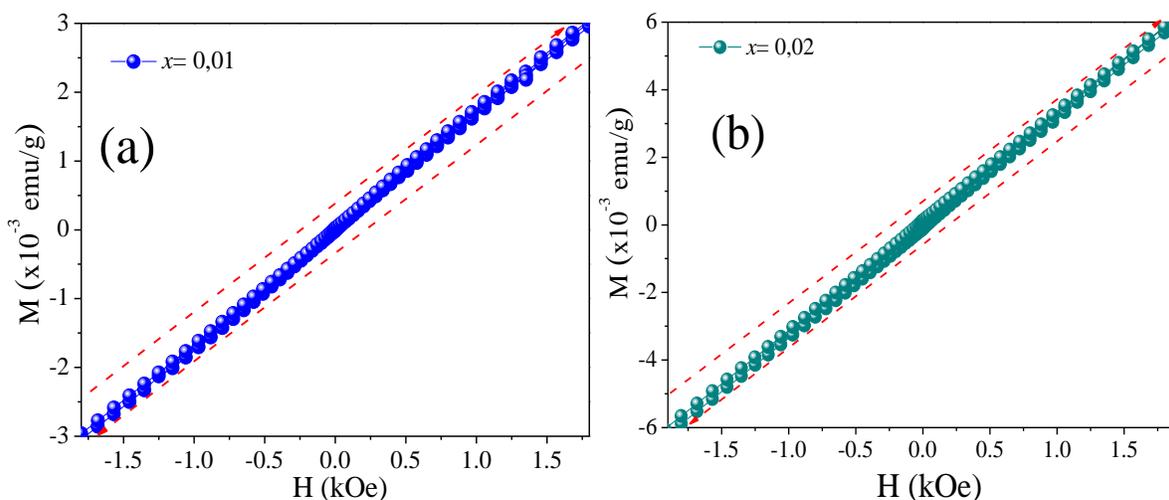


Figura 86. Curvas de M vs. H para amostra de $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ em (a) $x=0,01$ e (b) $x=0,02$. As linhas ponteadas de cor vermelha servem como guia para nossos olhos, para demonstrar a coexistência de fases PM e FM.

As curvas de M vs H aplicado campos de até ± 65 kOe e obtidas a 5 K das amostras dopadas com Dy são mostradas na Figura 87. Para avaliar a magnetização saturação em função da concentração de dopante na matriz semicondutora, utilizamos a *lei de aproximação à saturação*¹⁷¹, (eq. 53). Os resultados indicam que a magnetização de saturação cresce linearmente com a concentração de Dy como se mostra no gráfico inserido da Figura 86. Estes resultados evidenciam a contribuição do Dy na matriz semicondutora, pois é observado um crescimento linear da magnetização em função da concentração do dopante. Isto corrobora a presença de Dy na matriz SnO_2 , uma vez que as propriedades magnéticas são determinadas pelos íons Dy.

Análise das curvas M vs. H obtidas a 5 K.

Analisaremos se o ferromagnetismo observado nesta serie pode ser também explicado usando o modelo pólarons magnéticos ligados (BMPs). As curvas de M vs H a 5K (ver Figura 87) foram ajustadas com a função de Brillouin modificada (descrito na seção 2.4.4),

de forma similar ao realizado para as outras duas series de NPs de SnO_2 dopadas com Co e Cr.

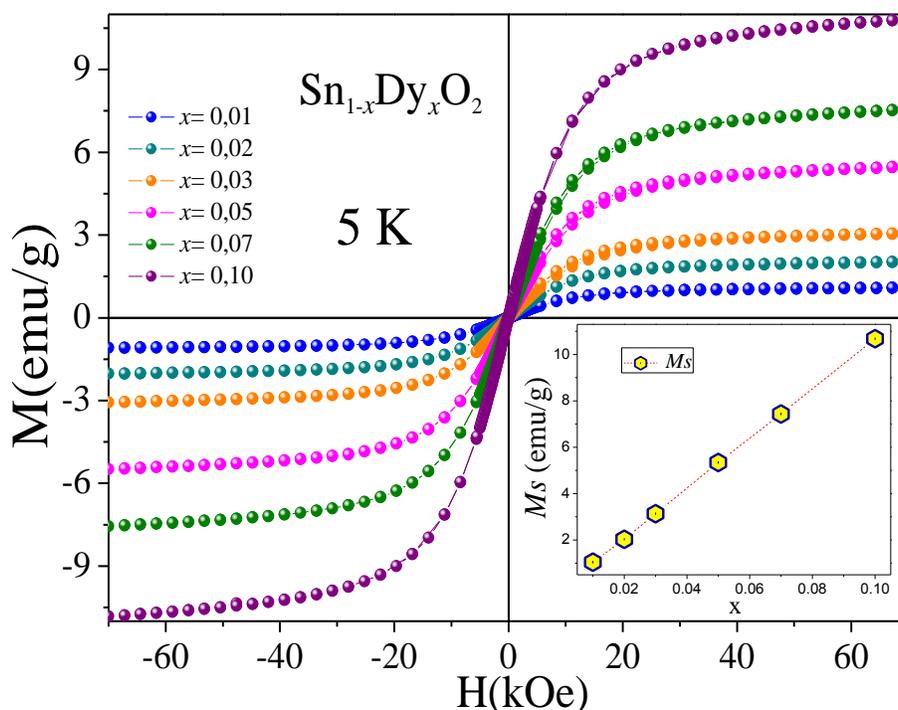


Figura 87. Magnetização (M) versus campo magnético (H) aplicado numa temperatura de 5 K para as amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($0,01 \leq x \leq 0,10$). Na figura inserida mostra um comportamento linear a magnetização de saturação (M_s) em função do conteúdo de Dy.

Tabela 28. Resultados dos ajustes com as duas funções de Brillouin descrita na seção 2.4.4, onde número de pólarons por mol (N_{pol}) e a concentração de elétrons doadores (δ) para as amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$.

x	N_{eff} ($\times 10^{22}$ /mol)	S_{eff} -	N_{pol} ($\times 10^{22}$ /mol)	δ ($\times 10^{-3}$)
0,01	$0,14 \pm 0,02$	$7,81 \pm 0,1$	$0,159 \pm 0,01$	$2,65 \pm 0,01$
0,02	$0,95 \pm 0,02$	$3,26 \pm 0,1$	$0,061 \pm 0,01$	$1,02 \pm 0,03$
0,03	$0,97 \pm 0,01$	$3,23 \pm 0,1$	$0,024 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,01$
0,05	$1,81 \pm 0,01$	$5,33 \pm 0,1$	$0,019 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,05$
0,07	$2,22 \pm 0,01$	$6,32 \pm 0,1$	$0,018 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,01$
0,10	$2,97 \pm 0,02$	$6,12 \pm 0,1$	$0,016 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,05$

Na Tabela 28 são listados os resultados dos ajustes. Observe-se um incremento no valor N_{eff} com o aumento do dopante e isso é coerente com o aumento de íons de Dy na matriz SnO_2 . Por outro lado, o número de pólarons (N_{pol}) apresenta um valor alto para $x=0,01$ e

decrece com o aumento de x . Segundo o modelo de pólarons magnéticos ligados, existe um limite de percolação de pólaron, δ_p , que para o SnO_2 é ($\delta_p \sim 1 \times 10^{-3}$)⁷⁹. Portanto, para amostra $\delta > \delta_p$ deve observar-se uma contribuição ferromagnética e, no caso contrario, $\delta < \delta_p$, se deve observar somente paramagnetismo. Como se observa na Tabela 28, o valor de δ é maior que $\sim 1,0 \times 10^{-3}$ para amostras com $x=0,01$ e $x=0,02$, o que é coerente com o observado na curva de M vs H a 300 K para estas duas amostras. Espera-se que possivelmente para concentrações menores que $x=0,01$ também deva observar-se essa contribuição ferromagnética. Este resultado é consistente com o reportado na literatura para NPs de SnO_2 dopadas com terras raras¹⁷⁵.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

No presente trabalho conseguiu sintetizar com sucesso as NPs não dopadas de SnO₂ e dopadas com (M=Co, Cr e Dy) através do método de precursores poliméricos.

Obtiveram-se NPs de SnO₂ não dopadas de diferentes tamanhos. Os resultados do estudo da cinética do crescimento revelaram que a energia de ativação depende fortemente do tamanho. A energia de ativação de $E_a = \sim 34,8$ kJ/mol é baixa comparado com o valor do sistema *bulk* ($E_a = \sim 200$ kJ/mol). Este valor menor foi atribuído ao efeito da presença de vacâncias de oxigênio, cuja concentração fica alta devido ao tamanho nanométrico das NPs. Os resultados obtidos de DRX e espectroscopia Mössbauer revelaram que as NPs de SnO₂ tratadas termicamente formaram uma estrutura do tipo rutilo. Além disso, para a amostra tratada a 900 °C, observou-se evidências de íons de estanho com estado de valência 2+ provavelmente localizados na superfície da nanopartícula, que coexiste com íons de estanho 4+. O estudo das propriedades vibracionais realizado por espectroscopia Raman das NPs com diferentes tamanhos confirmou a formação da estrutura rutilo e mostrou a presença de bandas ativadas pela desordem superficial provavelmente associadas à presença de vacâncias de oxigênio que criam distorções na rede. A região de existência desses modos foi quantificada através de uma casca superficial de espessura $\sim 1,7$ nm. As medidas de magnetização obtidas a 300 K das NPs de SnO₂ como preparada mostraram uma contribuição ferromagnética (FM). Esta contribuição FM foi atribuída aos elétrons desemparelhados aprisionados em vacância de oxigênio que se acoplam magneticamente e podem interagir através da sua superposição de orbitais, polarizando-se e gerando uma sinal ferromagnético que diminui com o aumento de tamanho da partícula.

Após a dopagem com Co (série Sn_{1-x}Co_xO₂) observou-se a formação da estrutura tetragonal de tipo rutilo em NPs com $x \leq 0,10$. Determinou-se um decréscimo no tamanho médio do cristalito com x . Essa tendência de diminuição de tamanho médio foi associada com o enriquecimento progressivo de íons de Co na superfície das partículas à medida que o teor

de Co é aumentado. Também, observou-se um decrescente do volume da célula unitária (V) à medida que se aumenta a concentração de Co, o que sugere uma solução substitucional de íons de Co e Sn na matriz SnO_2 . Os resultados obtidos de espectroscopia Raman revelaram amostras com alta cristalinidade, a formação da fase tipo rutilo, sem a presença de fases secundárias. Determinou-se a presença de modos associados com a desordem superficial, os quais ficam menos intensos à medida que se aumenta a concentração de Co. Na análise dos espectros Raman se determinou um modo posicionado em $\sim 718 \text{ cm}^{-1}$, o qual foi atribuído ao modo local de cobalto. Medidas XPS revelaram que os íons Co se estabilizam no estado de valência 2+ e que acontece um enriquecimento destes íons na superfície das partículas, à medida que o conteúdo de dopante aumenta. Além disso, as medidas XPS revelaram a coexistência de estados de oxidação dos íons de Sn^{4+} e Sn^{2+} e um aumento progressivo de Sn^{2+} à medida que a concentração de Co aumenta. Determinou-se uma diminuição do oxigênio quimicamente absorvido e/ou relacionado a vacâncias de oxigênio na superfície das partículas à medida que o conteúdo de Co é aumentado o que corrobora com a diminuição da desordem superficial determinada por medidas de espectroscopia Raman. Medidas de espectroscopia Mössbauer revelam a ocorrência de fortes interações de quadrupolo elétrico e nenhuma evidência magnética nos espectros de toda a série. As medidas magnéticas revelaram a presença de contribuição ferromagnética (FM) coexistindo com uma fase paramagnética. A intensidade da fase FM cresce com o aumento de x até 0,02 e acima dessa concentração somente a fase paramagnética persiste e fica mais forte ao aumentar x . A fase FM pode ser bem modelada com o modelo de pólarons magnéticos ligados (BMP). A análise dos dados de magnetização revelaram que amostras com $x \leq 0,02$ apresentam uma concentração de elétrons doadores (δ) superior à concentração crítica ($\delta_p = 1,0 \times 10^{-3}$) que separa o ordenamento ferromagnético do paramagnético. Para concentrações maiores, o $\delta < \delta_p$ e, por conseguinte, as amostras mostram somente paramagnetismo (PM).

A série $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ também mostrou a formação de unicamente a fase da estrutura tipo rutilo para concentrações de Cr de até $x=0,20$. Similar ao observado na série dopada com Co, se determinou uma redução monótona de tamanho médio e um aumento do estresse residual nas NPs com o aumento do conteúdo de Cr. Medidas magnéticas mostraram uma coexistência de PM e FM, onde o PM domina o comportamento magnético de todas as

amostras e é atribuído à coexistência de íons Cr^{3+} e Cr^{4+} . O FM observado nesta série é mais fraco que o observado na série de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ e foi também bem modelado com o modelo de BMP. Medidas de magnetização em altas temperaturas revelaram um valor de $T_C \sim 860$ K para a amostra $x=0,03$. As medidas de XPS confirmaram a coexistência de íons de Cr^{3+} e Cr^{4+} determinada das medidas de magnetização. Também, foram determinadas evidências de segregação superficial do dopante mais acentuadas nesta série, que pode estar associada à coexistência de íons de Cr^{3+} e Cr^{4+} e ao enriquecimento com íons Cr^{4+} na região da superfície das partículas. Através da análise das curvas de suscetibilidade magnética vs. temperatura determinou-se valores de Θ negativos evidenciando a ocorrência de interações antiferromagnéticas. Não determinou-se tendência clara destes valores com a concentração de dopante.

Na série $\text{Sn}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ também observou-se a formação de fase única tipo rutilo e uma diminuição de tamanho médio do cristalito com o aumento da quantidade de dopante, sendo esta diminuição menor que para as séries com Co e Cr. Similarmente ao obtido na série de Cr, foram encontradas evidências de solução sólida na qual os íons de Sn são substituídos por íons de Dy na matriz de SnO_2 . Isto leva a geração de vacâncias de oxigênio para compensar a carga. A análise de dados XPS corroborou a presença de íons Dy em estado de oxidação $3+$ e uma contínua mudança de estado de oxidação de íons de Sn^{4+} para Sn^{2+} com o aumento do conteúdo de Dy. Esta mudança de estado de oxidação é menos evidente que nos outros dois tipos de dopante. Similarmente ao observado nas séries de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ e $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ os resultados das medidas magnéticas revelaram a coexistência de PM e FM. Determinou-se que a contribuição FM foi bem modelada em concentrações de Dy inferiores a $x=0,02$ é mais fraca que na série de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ e $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$. Em concentrações acima de $0,02$ somente a contribuição PM permanece. A análise da contribuição PM revelou momentos magnéticos efetivos consistentes com o estado de valência $3+$ do Dy, corroborando os resultados obtidos por medidas XPS. A análise da dependência térmica da susceptibilidade magnética proporcionou valores de Θ negativos evidenciando a ocorrência de interações antiferromagnéticas, similar ao observado nas séries de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ e $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$.

CAPÍTULO 6

PERSPECTIVAS FUTURAS

Dentre as perspectivas futuras que surgiram da pesquisa realizada neste trabalho são:

- Investigar as propriedades magnéticas de NPs de SnO₂ nominalmente puro e dopado com íons magnéticos após tratamento térmico em vácuo, atmosfera de ar, fluxo de N₂ e He, com a finalidade de observar uma troca de carga;
- Realizar um estudo sistemático de óxidos condutores baseados em SnO₂ dopado com íons magnéticos em baixas concentrações, com a finalidade de conhecer melhor o comportamento magnético a baixos campos;
- Realizar um estudo sistemático de espectroscopia de fotoluminescência na série de Dy para entender o mecanismo das transições eletrônicas;
- Investigar as propriedades físicas de óxidos nanoestruturados como Sn_{1-x}M_xO₂ (M= Co, Fe, Cr, Dy, La, Sr) os quais serão depositadas pelo técnica de pulverização catódica (sputtering), com a finalidade de obter uma melhora na sensibilidade para o uso como bio-sensores.
- Com continuidade desta linha de trabalho convém realizar uma caracterização aprofundada da sensibilidade da repetibilidade dos sensores, visto a elevada deriva (*aging*) comum aos sensores de oxido de estanho de um modo geral. Também precisa um aprofundado estudo sobre os mecanismos de adsorção (filme/gás) usando técnicas analíticas de alta precisão para esta finalidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. et al. Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 4063-4104, 2004/09/01 2004. ISSN 0009-2665. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/cr030032f> >.
- ² TRICOLI, A.; RIGHETTONI, M.; TELEKI, A. Semiconductor Gas Sensors: Dry Synthesis and Application. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 42, p. 7632-7659, 2010. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200903801> >.
- ³ WANG, X.; YEE, S. S.; CAREY, W. P. Transition between neck-controlled and grain-boundary-controlled sensitivity of metal-oxide gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 25, n. 1, p. 454-457, 1995/04/01/ 1995. ISSN 0925-4005. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0925400594013950> >.
- ⁴ CASTRO, R. H. R. et al. Surface Segregation in SnO₂-Fe₂O₃ Nanopowders and Effects in Mössbauer Spectroscopy. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2005, n. 11, p. 2134-2138, 2005. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ejic.200400879> >.
- ⁵ AQUINO, J. C. R. et al. Evidence of Cr³⁺ and Cr⁴⁺ Coexistence in Chromium-Doped SnO₂ Nanoparticles: A Structural and Magnetic Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 39, p. 21670-21677, 2017/10/05 2017. ISSN 1932-7447. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06054> >.
- ⁶ SONG, X. et al. Grain growth kinetics of SnO₂ nanocrystals synthesized by precipitation method. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 25, n. 6, p. 929-934, December 01 2010. ISSN 1993-0437. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s11595-010-0122-z> >.
- ⁷ ARAGÓN, F. H. et al. Characterization of polycrystalline SnO₂ films deposited by DC sputtering technique with potential for technological applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 10, p. 3375-3380, 2017/08/01/ 2017. ISSN 0955-2219. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221917302479> >.
- ⁸ DALUI, S. et al. Structural, electrical and magnetic studies of Co:SnO₂ and (Co,Mo):SnO₂ films prepared by pulsed laser deposition. **Applied Surface Science**, v. 278, p. 127-131, 2013/08/01/ 2013. ISSN 0169-4332. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433212021903> >.
- ⁹ ARAGÓN, F. H. et al. The effect of oxygen vacancies on the hyperfine properties of metal-doped SnO₂. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 11, p. 115103, 2017. ISSN 0022-3727. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0022-3727/50/i=11/a=115103> >.
- ¹⁰ UHM, H. S. et al. High-efficiency plasma display panel based on a high xenon mole fraction. v. 16, n. 9, p. 094503, 2009. ISSN 1070-664X.
- ¹¹ WANG, Y.-F. et al. Hierarchical Tin Oxide Octahedra for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemistry – A European Journal**, v. 16, n. 29, p. 8620-8625, 2010. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.201001333> >.
- ¹² LEE, Y. et al. Development of inverted OLED with top ITO anode by plasma damage-free sputtering. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 14, p. 4019-4022, 2009/05/29/ 2009. ISSN 0040-6090. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609009002223> >.

- 13 LAVANYA, N. et al. Fabrication of Cr doped SnO₂ nanoparticles based biosensor for the selective determination of riboflavin in pharmaceuticals. **Analyst**, v. 138, n. 7, p. 2061-2067, 2013. ISSN 0003-2654. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C3AN36754A> >.
- 14 SHIN, J. et al. Thin-Wall Assembled SnO₂ Fibers Functionalized by Catalytic Pt Nanoparticles and their Superior Exhaled-Breath-Sensing Properties for the Diagnosis of Diabetes. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 19, p. 2357-2367, 2013. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201202729> >.
- 15 LAVANYA, N. et al. Fabrication of folic acid sensor based on the Cu doped SnO₂ nanoparticles modified glassy carbon electrode. **Nanotechnology**, v. 25, n. 29, p. 295501, 2014. ISSN 0957-4484. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0957-4484/25/i=29/a=295501> >.
- 16 CHOI, S.-J. et al. Selective Detection of Acetone and Hydrogen Sulfide for the Diagnosis of Diabetes and Halitosis Using SnO₂ Nanofibers Functionalized with Reduced Graphene Oxide Nanosheets. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 4, p. 2588-2597, 2014/02/26 2014. ISSN 1944-8244. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/am405088q> >.
- 17 PUNNOOSE, A. et al. Magnetic gas sensing using a dilute magnetic semiconductor. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 11, p. 112509, 2006. Disponível em: < <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2349284> >.
- 18 SUNDARESAN, A. et al. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides. **Physical Review B**, v. 74, n. 16, p. 161306, 10/20/ 2006. Disponível em: < <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.161306> >.
- 19 ADHIKARI, R. et al. Structure and magnetism of Fe-doped SnO₂ nanoparticles. **Physical Review B**, v. 78, n. 2, p. 024404, 07/03/ 2008. Disponível em: < <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.024404> >.
- 20 ADHIKARI, R. et al. Gd-doped SnO₂ nanoparticles: Structure and magnetism. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 22, p. 3631-3637, 2010/11/01/ 2010. ISSN 0304-8853. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885310004701> >.
- 21 SAMBASIVAM, S.; CHOI, B. C.; LIN, J. G. Intrinsic magnetism in Fe doped SnO₂ nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 1, p. 199-203, 2011/01/01/ 2011. ISSN 0022-4596. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459610005165> >.
- 22 ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 041301, 2005/08/15 2005. ISSN 0021-8979. Disponível em: < <https://doi.org/10.1063/1.1992666> >. Acesso em: 2018/10/01.
- 23 SUBRAMANYAM, K. et al. Structural, optical and magnetic properties of Cr doped SnO₂ nanoparticles stabilized with polyethylene glycol. **Physica B: Condensed Matter**, v. 454, p. 86-92, 2014/12/01/ 2014. ISSN 0921-4526. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452614006036> >.
- 24 DIETL, T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. **Nature Materials**, v. 9, p. 965, 11/23/online 2010. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2898> >.
- 25 COEY, J. M. D. et al. Anisotropy of the magnetization of a dilute magnetic oxide. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290-291, p. 1405-1407, 2005/04/01/ 2005. ISSN 0304-8853. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030488530401710X> >.
- 26 COEY, J. M. D. et al. Ferromagnetism in Fe-doped SnO₂ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 8, p. 1332-1334, 2004. Disponível em: < <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1650041> >.

- 27 FRANCO, A.; PESSONI, H. V. S.; SOARES, M. P. Room temperature ferromagnetism in Eu-doped ZnO nanoparticulate powders prepared by combustion reaction method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 355, p. 325-330, 2014/04/01/ 2014. ISSN 0304-8853. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885313009219> >.
- 28 LUZ, G. V. et al. Optical and structural characteristics of ZnO nanopowders for different preparation methods. 2017.
- 29 WANG, X. L.; DAI, Z. X.; ZENG, Z. Search for ferromagnetism in SnO₂ doped with transition metals (V, Mn, Fe, and Co). **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 4, p. 045214, 2008. ISSN 0953-8984. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=4/a=045214> >.
- 30 ANANDAN, K.; RAJENDRAN, V. J. J. N.-O. G. Size controlled synthesis of SnO₂ nanoparticles: facile solvothermal process. v. 2, p. 83-89, 2010.
- 31 LEWIS, B. G.; PAINE, D. C. J. M. B. Applications and processing of transparent conducting oxides. v. 25, n. 8, p. 22-27, 2000. ISSN 1938-1425.
- 32 ARLINGHAUS, F. J. J. O. P.; SOLIDS, C. O. Energy bands in stannic oxide (SnO₂). v. 35, n. 8, p. 931-935, 1974. ISSN 0022-3697.
- 33 RANTALA, T. T.; RANTALA, T. S.; LANTTO, V. J. M. S. I. S. P. Electronic structure of SnO₂ (110) surface. v. 3, n. 1-2, p. 103-107, 2000. ISSN 1369-8001.
- 34 OLIVEIRA, M. **Estudo da Influência dos Óxidos de Al, Pr, Ce e La nas propriedades varistoras do sistema SnO₂. CoO. Nb₂O₅ e um novo modelo de degradação, 2002, São Carlos. 2002.** Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos
- 35 HOU, S.; SUMMITT, R.; TUCKER, R. J. P. R. Electron-Paramagnetic-Resonance and Optical Spectra of Cr³⁺ in SnO₂ Single Crystals. v. 154, n. 2, p. 258, 1967.
- 36 RANGEL, J. H. G. et al. Síntese e caracterização estrutural de SnO₂ dopado com Ni. v. 4, p. 112-127, 2011. ISSN 1807-1600.
- 37 BAUR, W. H.; KHAN, A. A. J. A. C. S. B. Rutile-type compounds. IV. SiO₂, GeO₂ and a comparison with other rutile-type structures. v. 27, n. 11, p. 2133-2139, 1971. ISSN 0567-7408.
- 38 KILİÇ, Ç.; ZUNGER, A. Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂. **Physical Review Letters**, v. 88, n. 9, p. 095501, 02/12/ 2002. Disponível em: < <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.095501> >.
- 39 ROBERTSON, J. Defect levels of SnO₂. **Physical Review B**, v. 30, n. 6, p. 3520-3522, 09/15/ 1984. Disponível em: < <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.30.3520> >.
- 40 SUN, Y. et al. Study on the intrinsic defects in tin oxide with first-principles method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 115, p. 228-232, 2018. ISSN 0022-3697.
- 41 MUSA, M. C. et al. Electrical and optical properties of point defects in ZnO thin films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, n. 19, p. 195104, 2012. ISSN 0022-3727. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0022-3727/45/i=19/a=195104> >.
- 42 BORGES, P. D. **Propriedades físicas do SnO₂: defeitos, impurezas, ligas e superredes.** 2011. Universidade de São Paulo

- 43 RAHMAN, G.; GARCÍA-SUÁREZ, V. M.; HONG, S. C. Vacancy-induced magnetism in SnO₂: A density functional study. **Physical Review B**, v. 78, n. 18, p. 184404, 11/07/ 2008. Disponível em: < <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.184404> >.
- 44 KOHAN, A. F. et al. First-principles study of native point defects in ZnO. **Physical Review B**, v. 61, n. 22, p. 15019-15027, 06/01/ 2000. Disponível em: < <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.15019> >.
- 45 JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. LDA + U and hybrid functional calculations for defects in ZnO, SnO₂, and TiO₂. **physica status solidi (b)**, v. 248, n. 4, p. 799-804, 2011. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.201046384> >.
- 46 GODINHO, K. G.; WALSH, A.; WATSON, G. W. Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO₂. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 1, p. 439-448, 2008. ISSN 1932-7447.
- 47 JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. New insights into the role of native point defects in ZnO. **Journal of Crystal Growth**, v. 287, n. 1, p. 58-65, 2006/01/18/ 2006. ISSN 0022-0248. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024805011656> >.
- 48 JANOTTI, A. Native point defects in ZnO. **Physical Review B**, v. 76, n. 16, p. 165202, 10/04/ 2007. Disponível em: < <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.165202> >.
- 49 BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, n. 2, p. 47-154, 2005/01/01/ 2005. ISSN 0079-6816. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007968160500050X> >.
- 50 DIÉGUEZ, A.; ROMANO-RODRÍGUEZ, A.; VILÀ, A. AND MORANTE, J. R. The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles. v. 90, n. 3, p. 1550-1557, 2001. Disponível em: < <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1385573> >.
- 51 KATIYAR, R. S. et al. Dynamics of the rutile structure. III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO₂. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 4, n. 15, p. 2421, 1971. ISSN 0022-3719. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0022-3719/4/i=15/a=027> >.
- 52 MERLE, P. et al. Uniaxial-stress dependence of the first-order Raman spectrum of rutile. I. Experiments. **Physical Review B**, v. 21, n. 4, p. 1617-1626, 02/15/ 1980. Disponível em: < <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.21.1617> >.
- 53 COX, P. A. et al. Observation of surface optical phonons on SnO₂ (110). **Vacuum**, v. 33, n. 10, p. 835-838, 1983/10/01/ 1983. ISSN 0042-207X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0042207X83906218> >.
- 54 Ansari, S. G.; Dar, M. A.; Dhage, M. S.; Young Soon Kim, Ansari Z. A.; Al-Hajry, A. and Hyung-Shik Shin. A novel method for preparing stoichiometric SnO₂ thin films at low temperature. v. 80, n. 4, p. 045112, 2009. Disponível em: < <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3115222> >.
- 55 NINGTHOUJAM, R. S.; KULSHRESHTHA, S. K. Nanocrystalline SnO₂ from thermal decomposition of tin citrate crystal: Luminescence and Raman studies. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 1, p. 57-62, 2009/01/08/ 2009. ISSN 0025-5408. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540808001347> >.
- 56 DIEGUEZ, A. et al. The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles. v. 90, n. 3, p. 1550-1557, 2001. ISSN 0021-8979.

- 57 RUMYANTSEVA, M. N. et al. Raman Surface Vibration Modes in Nanocrystalline SnO₂: Correlation with Gas Sensor Performances. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 4, p. 893-901, 2005/02/01 2005. ISSN 0897-4756. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/cm0490470> >.
- 58 STAVOLA, M. Chapter 3 Vibrational Spectroscopy of Light Element Impurities in Semiconductors. In: STAVOLA, M. (Ed.). **Semiconductors and Semimetals**: Elsevier, v.51, 1999. p.153-224. ISBN 0080-8784.
- 59 Preface. In: STAVOLA, M. (Ed.). **Semiconductors and Semimetals**: Elsevier, v.51, 1999. p.ix-xi. ISBN 0080-8784.
- 60 PEERCY, P. S.; MOROSIN, B. Pressure and Temperature Dependences of the Raman-Active Phonons in SnO₂. **Physical Review B**, v. 7, n. 6, p. 2779-2786, 03/15/ 1973. Disponível em: < <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.7.2779> >.
- 61 PEREIRA, M. S. et al. Synthesis and properties of Sn_{1-x}Fe_xO₂ nanoparticles obtained by a proteic sol-gel method. v. 20, n. 8, p. 212, August 08 2018. ISSN 1572-896X. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4316-1> >.
- 62 BOUAINÉ, A. et al. Structural, optical, and magnetic properties of Co-doped SnO₂ powders synthesized by the coprecipitation technique. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 7, p. 2924-2928, 2007. ISSN 1932-7447.
- 63 ARAGÓN, F. H. et al. Structural and hyperfine properties of Ni-doped SnO₂ nanoparticles. v. 211, n. 1, p. 77-82, May 01 2012. ISSN 1572-9540. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s10751-011-0435-0> >.
- 64 DIÉGUEZ, A. et al. The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 3, p. 1550-1557, 2001. Disponível em: < <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1385573> >.
- 65 DIETL, T. et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. v. 287, n. 5455, p. 1019-1022, 2000. ISSN 0036-8075.
- 66 SATO, K.; KATAYAMA-YOSHIDA, H. J. J. O. A. P. Stabilization of ferromagnetic states by electron doping in Fe-, Co-or Ni-doped ZnO. v. 40, n. 4A, p. L334, 2001. ISSN 1347-4065.
- 67 COEY, J.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. J. N. M. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. v. 4, n. 2, p. 173, 2005. ISSN 1476-4660.
- 68 BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter (Oxford master series in condensed matter physics)**. Oxford University Press, 2001.
- 69 WEISS, A. John B. Goodenough: Magnetism and the Chemical Bond. Interscience Publishers. New York, London 1963. 393 Seiten, 89 Abbildungen. Preis: DM 95 s. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 68, n. 10, p. 996-996, 1964. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bbpc.19640681015> >.
- 70 BRUNO, P.; CHAPPERT, C. J. P. R. B. Ruderman-Kittel theory of oscillatory interlayer exchange coupling. v. 46, n. 1, p. 261, 1992.
- 71 YOSIDA, K. J. P. R. Magnetic properties of Cu-Mn alloys. v. 106, n. 5, p. 893, 1957.
- 72 KASUYA, T. J. P. O. T. P. A theory of metallic ferro-and antiferromagnetism on Zener's model. v. 16, n. 1, p. 45-57, 1956. ISSN 1347-4081.

- 73 GETZLAFF, M. **Fundamentals of magnetism**. Springer Science & Business Media, 2007. ISBN 3540311521.
- 74 WERPACHOWSKA, A.; WILAMOWSKI, Z. The RKKY coupling in diluted magnetic semiconductors. **arXiv preprint arXiv:1111.1030**, 2011.
- 75 KAMINSKI, A.; SARMA, S. D. J. P. R. L. Polaron percolation in diluted magnetic semiconductors. v. 88, n. 24, p. 247202, 2002.
- 76 CALDERON, M.; SARMA, S. D. J. A. O. P. Theory of carrier mediated ferromagnetism in dilute magnetic oxides. v. 322, n. 11, p. 2618-2634, 2007. ISSN 0003-4916.
- 77 DUAN, L. et al. Structural and magnetic properties of $Zn_{1-x}Co_xO_2$ ($0 < x \leq 0.30$) nanoparticles. v. 320, n. 8, p. 1573-1581, 2008. ISSN 0304-8853.
- 78 ASHCROFT, N.; MERMIN, N. J. N. Y. **Solid State Physics** Harcourt College Publishers. 1976.
- 79 COEY, J. M. D.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. B. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. **Nature Materials**, v. 4, p. 173, 01/16/online 2005. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1310> >.
- 80 KLINGSHIRN, C. F. **Zinc oxide : from fundamental properties towards novel applications**. Berlin: Springer, 2010. ISBN 9783642105760 3642105769.
- 81 COEY, J.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. **Nature materials**, v. 4, n. 2, p. 173, 2005. ISSN 1476-4660.
- 82 LAVANYA, N. et al. Fabrication of Cr doped SnO_2 nanoparticles based biosensor for the selective determination of riboflavin in pharmaceuticals. v. 138, n. 7, p. 2061-2067, 2013.
- 83 SHARMA, P. et al. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO. v. 2, n. 10, p. 673, 2003. ISSN 1476-4660.
- 84 ADITYA SHARMA, MAYORA VARSHNEY, K. D. VERMA, AND RAVI KUMAR. Structural, electronic, and magnetic properties of Co doped SnO_2 nanoparticles. v. 107, n. 9, p. 093918, 2010. Disponível em: < <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3415541> >.
- 85 OGALE, S. et al. High Temperature Ferromagnetism with a Giant Magnetic Moment in Transparent Co-doped $SnO_{2-\delta}$. v. 91, n. 7, p. 077205, 2003.
- 86 ARAGÓN, F. et al. Experimental study of the structural, microscopy and magnetic properties of Ni-doped SnO_2 nanoparticles. v. 356, n. 52-54, p. 2960-2964, 2010. ISSN 0022-3093.
- 87 SUBRAMANYAM, K. et al. Influence of Co co-doping on structural, optical and magnetic properties of SnO_2 : Cr nanoparticles. v. 82, p. 207-218, 2015. ISSN 0749-6036.
- 88 WINKLER, E. et al. Surface spin-glass freezing in interacting core-shell NiO nanoparticles. v. 19, n. 18, p. 185702, 2008. ISSN 0957-4484.
- 89 LIU, X.; SUN, Y.; YU, R. J. J. O. A. P. Role of oxygen vacancies in tuning magnetic properties of Co-doped SnO_2 insulating films. v. 101, n. 12, p. 123907, 2007. ISSN 0021-8979.
- 90 RAHMAN, G.; GARCÍA-SUÁREZ, V. M.; HONG, S. C. Vacancy-induced magnetism in SnO_2 : a density functional study. **Physical Review B**, v. 78, n. 18, p. 184404, 2008.

- 91 MUKHERJEE, D.; SONWANE, C. G.; ZACHARIAH, M. R. Kinetic Monte Carlo simulation of the effect of coalescence energy release on the size and shape evolution of nanoparticles grown as an aerosol. **The Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 6, p. 3391-3404, 2003. Disponível em: < <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1580098> >.
- 92 SMITH, C. S. Grains, phases, and interfaces: An introduction of microstructure. **Trans. Metall. Soc. AIME**, v. 175, p. 15-51, 1948.
- 93 ZACHARIAH, M. R.; CARRIER, M. J. Molecular dynamics computation of gas-phase nanoparticle sintering: a comparison with phenomenological models. **Journal of Aerosol Science**, v. 30, n. 9, p. 1139-1151, 1999. ISSN 0021-8502.
- 94 CASTRO, R. H. et al. Surface segregation in SnO₂-Fe₂O₃ nanopowders and effects in Mössbauer spectroscopy. v. 2005, n. 11, p. 2134-2138, 2005. ISSN 1434-1948.
- 95 LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. Gsas. **Report IAUR**, p. 86-748, 1994.
- 96 TOBY, B. H.; VON DREELE, R. B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 2, p. 544-549, 2013. ISSN 1600-5767.
- 97 PRABHU, Y. T. et al. X-ray analysis by Williamson-Hall and size-strain plot methods of ZnO nanoparticles with fuel variation. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 4, n. 01, p. 21, 2014.
- 98 STURGES, H. A. The choice of a class interval. **Journal of the american statistical association**, v. 21, n. 153, p. 65-66, 1926.
- 99 ZHANG, G.; LIU, M. Effect of particle size and dopant on properties of SnO₂-based gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 69, n. 1-2, p. 144-152, 2000. ISSN 0925-4005.
- 100 ICHIBA, S.; TAKESHITA, M. Mössbauer study of tin (II) chloride hydroxide and tin (II) hydroxide oxide. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 57, n. 4, p. 1087-1091, 1984. ISSN 1348-0634.
- 101 ROMERO AQUINO, J. C. Estudo da estabilidade das propriedades estruturais, vibracionais e hiperfinas de nanopartículas de SnO₂ dopadas com Cr após tratamento térmico. 2014.
- 102 PAIVA-SANTOS, C. et al. An XRD Study of the Structure and Microstructure of the laboratory Synthesized Crystals of MgNb₂O₆ (MN) and PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PMN). **Adv X-Ray Anal**, v. 44, p. 38-43, 2001.
- 103 ROBERTSON, J. Electronic structure of SnO₂, GeO₂, PbO₂, TeO₂ and MgF₂. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 12, n. 22, p. 4767, 1979. ISSN 0022-3719. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0022-3719/12/i=22/a=018> >.
- 104 SHUKLA, S. et al. Reduced activation energy for grain growth in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia. **Nano letters**, v. 3, n. 3, p. 397-401, 2003. ISSN 1530-6984.
- 105 SHEK, C. H.; LAI, J. K. L.; LIN, G. M. Grain growth in nanocrystalline SnO₂ prepared by sol-gel route. **Nanostructured Materials**, v. 11, n. 7, p. 887-893, 1999/10/01/ 1999. ISSN 0965-9773. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0965977399003876> >.
- 106 CHEN, L.; SPAEPEN, F. Analysis of calorimetric measurements of grain growth. **Journal of applied physics**, v. 69, n. 2, p. 679-688, 1991. ISSN 0021-8979.

- 107 BURKE, J. JE Burke and D. Turnbull, Prog. Met. Phys. 3, 220 (1952). **Prog. Met. Phys.**, v. 3, p. 220, 1952.
- 108 SHEK, C.; LAI, J.; LIN, G. Grain growth in nanocrystalline SnO₂ prepared by sol-gel route. **Nanostructured Materials**, v. 11, n. 7, p. 887-893, 1999. ISSN 0965-9773.
- 109 KRILL III, C. et al. Size-dependent grain-growth kinetics observed in nanocrystalline Fe. **Physical review letters**, v. 86, n. 5, p. 842, 2001.
- 110 LAI, J.; SHEK, C.; LIN, G. Grain growth kinetics of nanocrystalline SnO₂ for long-term isothermal annealing. **Scripta materialia**, v. 49, n. 5, p. 441-446, 2003. ISSN 1359-6462.
- 111 PARK, J. Y. et al. Growth kinetics of nanograins in SnO₂ fibers and size dependent sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 152, n. 2, p. 254-260, 2011. ISSN 0925-4005.
- 112 ROHRER, G. S. Influence of interface anisotropy on grain growth and coarsening. **Annu. Rev. Mater. Res.**, v. 35, p. 99-126, 2005. ISSN 0084-6600.
- 113 NINGTHOUJAM, R. S.; KULSHRESHTHA, S. Nanocrystalline SnO₂ from thermal decomposition of tin citrate crystal: Luminescence and Raman studies. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 1, p. 57-62, 2009. ISSN 0025-5408.
- 114 WANG, J. et al. Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 25, p. 252502, 2006. ISSN 0003-6951.
- 115 RUMYANTSEVA, M. N. et al. Raman surface vibration modes in nanocrystalline SnO₂: correlation with gas sensor performances. **Chemistry of materials**, v. 17, n. 4, p. 893-901, 2005. ISSN 0897-4756.
- 116 PAGNIER, T. et al. Reactivity of SnO₂-CuO nanocrystalline materials with H₂S: a coupled electrical and Raman spectroscopic study. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 71, n. 1-2, p. 134-139, 2000. ISSN 0925-4005.
- 117 ANSARI, S. et al. A novel method for preparing stoichiometric SnO₂ thin films at low temperature. **Review of Scientific Instruments**, v. 80, n. 4, p. 045112, 2009. ISSN 0034-6748.
- 118 ARAGÓN, F. et al. Evidences of the evolution from solid solution to surface segregation in Ni-doped SnO₂ nanoparticles using Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n. 5, p. 1081-1086, 2011. ISSN 0377-0486.
- 119 KIRKLAND, J. et al. Superficially porous silica microspheres for fast high-performance liquid chromatography of macromolecules. **Journal of Chromatography A**, v. 890, n. 1, p. 3-13, 2000. ISSN 0021-9673.
- 120 STJERNA, B. et al. Characterization of rf-sputtered SnO_x thin films by electron microscopy, Hall-effect measurement, and Mössbauer spectrometry. **Journal of applied physics**, v. 68, n. 12, p. 6241-6245, 1990. ISSN 0021-8979.
- 121 ARAGÓN, F. et al. Structural and hyperfine properties of Cr-doped SnO₂ nanoparticles. **Journal of Physics: Conference Series: IOP Publishing**, 2010. 012079 p.
- 122 SHEK, C.; LIN, G.; LAI, J. Effect of oxygen deficiency on the Raman spectra and hyperfine interactions of nanometer SnO₂. **Nanostructured materials**, v. 11, n. 7, p. 831-835, 1999. ISSN 0965-9773.

- 123 BOYLE, A.; BUNBURY, D. S. P.; EDWARDS, C. The Isomer Shift in ^{119}Sn and the Quadrupole Moment of the First Excited State. **Proceedings of the Physical Society**, v. 79, n. 2, p. 416, 1962. ISSN 0370-1328.
- 124 GARCIA, M. et al. Sources of experimental errors in the observation of nanoscale magnetism. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 1, p. 013925, 2009. ISSN 0021-8979.
- 125 LI, M. et al. Synthesis, structural and magnetic properties of CeO_2 nanoparticles. **IET Micro & Nano Letters**, v. 5, n. 2, p. 95-99, 2010. ISSN 1750-0443.
- 126 HAYNES, W.; HANDBOOK, C. **Chemistry and Physics**: CRC Press 2010.
- 127 SHANNON, R. Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr. 1976.
- 128 GOUVÊA, D. Efeito da segregação do manganês na morfologia dos pós e na sinterização do SnO_2 . **Teses (Doutorado), Universidade de São Carlos. São Paulo**, p. 48, 1995.
- 129 RAI, R.; SENGUTTUVAN, T.; LAKSHMIKUMAR, S. Study of the electronic and optical bonding properties of doped SnO_2 . **computational materials science**, v. 37, n. 1-2, p. 15-19, 2006. ISSN 0927-0256.
- 130 AMALRIC-POPESCU, D.; BOZON-VERDURAZ, F. Infrared studies on SnO_2 and Pd/SnO_2 . **Catalysis today**, v. 70, n. 1-3, p. 139-154, 2001. ISSN 0920-5861.
- 131 EMIROGLU, S. et al. In situ diffuse reflectance infrared spectroscopy study of CO adsorption on SnO_2 . **Thin Solid Films**, v. 391, n. 2, p. 176-185, 2001. ISSN 0040-6090.
- 132 LONG, D. A.; LONG, D. **Raman spectroscopy**. McGraw-Hill New York, 1977.
- 133 DIEGUEZ, A. et al. The complete Raman spectrum of nanometric SnO_2 particles. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 3, p. 1550-1557, 2001. ISSN 0021-8979.
- 134 CASTRO, R. H. et al. Surface Segregation in Chromium-Doped Nanocrystalline Tin Dioxide Pigments. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 1, p. 170-176, 2012. ISSN 0002-7820.
- 135 HIRATA, T. et al. Concentration dependence of optical phonons in the $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ system. **Physical Review B**, v. 53, n. 13, p. 8442, 1996.
- 136 PEERCY, P.; MOROSIN, B. Pressure and Temperature Dependences of the Raman-Active Phonons in SnO_2 . **Physical Review B**, v. 7, n. 6, p. 2779, 1973.
- 137 MERLE, P. et al. Uniaxial-stress dependence of the first-order Raman spectrum of rutile. I. Experiments. **Physical Review B**, v. 21, n. 4, p. 1617, 1980.
- 138 LIN, L. et al. Raman investigation of anharmonicity and disorder-induced effects in $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ epilayers. **Physical Review B**, v. 69, n. 7, p. 075204, 2004.
- 139 BONU, V. et al. Invoking forbidden modes in SnO_2 nanoparticles using tip enhanced Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 46, n. 11, p. 1037-1040, 2015. ISSN 0377-0486.
- 140 ZHANG, X. et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy biosensors: excitation spectroscopy for optimisation of substrates fabricated by nanosphere lithography. **IET Proceedings-Nanobiotechnology**: IET, 2005. 195-206 p.

- 141 GOUVÊA, D. et al. Quantification of MgO surface excess on the SnO₂ nanoparticles and relationship with nanostability and growth. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 9, p. 4219-4226, 2011/02/15/ 2011. ISSN 0169-4332. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433210017514>>.
- 142 HAYS, J. et al. Relationship between the structural and magnetic properties of Co-doped SnO₂ nanoparticles. **Physical Review B**, v. 72, n. 7, p. 075203, 2005.
- 143 WANG, H. et al. The role of Co impurities and oxygen vacancies in the ferromagnetism of Co-doped SnO₂: GGA and GGA+ U studies. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 19, p. 3114-3119, 2009. ISSN 0304-8853.
- 144 ZHANG, H. et al. Synthesis and magnetic properties of Sn_{1-x}Co_xO₂ nanostructures and their application in gas sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 184, p. 288-294, 2013. ISSN 0925-4005.
- 145 ENTRADAS, T. et al. Synthesis of sub-5 nm Co-doped SnO₂ nanoparticles and their structural, microstructural, optical and photocatalytic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 147, n. 3, p. 563-571, 2014. ISSN 0254-0584.
- 146 HWANG, S. et al. Irregular electrical conduction types in tin oxide thin films induced by nanoscale phase separation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 1, p. 324-327, 2012. ISSN 0002-7820.
- 147 SZUBER, J. et al. XPS study of the L-CVD deposited SnO₂ thin films exposed to oxygen and hydrogen. **Thin Solid Films**, v. 391, n. 2, p. 198-203, 2001. ISSN 0040-6090.
- 148 YAN, L.; PAN, J.; ONG, C. XPS studies of room temperature magnetic Co-doped SnO₂ deposited on Si. **Materials Science and Engineering: B**, v. 128, n. 1-3, p. 34-36, 2006. ISSN 0921-5107.
- 149 HÜFNER, S.; WERTHEIM, G. X-ray photoelectron band structure of some transition-metal compounds. **Physical Review B**, v. 8, n. 10, p. 4857, 1973.
- 150 MOULDER, J. F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. **Physical electronics**, p. 230-232, 1995.
- 151 CHUANG, T.; BRUNDLE, C.; RICE, D. Interpretation of the x-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces. **Surface Science**, v. 59, n. 2, p. 413-429, 1976. ISSN 0039-6028.
- 152 LOMMENS, P. et al. Dopant incorporation in colloidal quantum dots: a case study on Co²⁺ doped ZnO. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 23, p. 5576-5583, 2007. ISSN 0897-4756.
- 153 WANG, S. et al. The structure and optical properties of ZnO nanocrystals dependence on Co-doping levels. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, n. 1, p. 362-366, 2010. ISSN 0925-8388.
- 154 WANG, X.; DAI, Z.; ZENG, Z. Search for ferromagnetism in SnO₂ doped with transition metals (V, Mn, Fe, and Co). **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 4, p. 045214, 2008. ISSN 0953-8984.
- 155 HASSEL, M.; FREUND, H. J. NO on CoO(111)Co(0001): hydroxyl assisted adsorption. **Surface Science**, v. 325, n. 1, p. 163-168, 1995/02/20/ 1995. ISSN 0039-6028. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602894007330>>.
- 156 MCINTYRE, N.; COOK, M. X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper. **Analytical chemistry**, v. 47, n. 13, p. 2208-2213, 1975. ISSN 0003-2700.

- 157 GENG, W. T.; KIM, K. S. Structural, electronic, and magnetic properties of a ferromagnetic semiconductor: Co-doped TiO₂ rutile. **Physical Review B**, v. 68, n. 12, p. 125203, 09/12/ 2003. Disponível em: < <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.125203> >.
- 158 ARAGÓN, F. H. et al. Structural and surface study of praseodymium-doped SnO₂ nanoparticles prepared by the polymeric precursor method. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 16, p. 8711-8717, 2015. ISSN 1932-7447.
- 159 POWELL, C. J. Recommended Auger parameters for 42 elemental solids. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 185, n. 1-2, p. 1-3, 2012. ISSN 0368-2048.
- 160 OKU, M.; HIROKAWA, K. X-ray photoelectron spectroscopy of Co₃O₄, Fe₃O₄, Mn₃O₄, and related compounds. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 8, n. 5, p. 475-481, 1976. ISSN 0368-2048.
- 161 HASSEL, M.; FREUND, H.-J. NO on CoO (111) Co (0001): hydroxyl assisted adsorption. **Surface science**, v. 325, n. 1-2, p. 163-168, 1995. ISSN 0039-6028.
- 162 JIMÉNEZ, V. et al. The state of the oxygen at the surface of polycrystalline cobalt oxide. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 71, n. 1, p. 61-71, 1995. ISSN 0368-2048.
- 163 ANDERSSON, S. L. T.; HOWE, R. F. An X-ray photoelectron study of metal clusters in zeolites. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 93, n. 12, p. 4913-4920, 1989. ISSN 0022-3654.
- 164 KWOKA, M. et al. XPS study of the surface chemistry of L-CVD SnO₂ thin films after oxidation. **Thin Solid Films**, v. 490, n. 1, p. 36-42, 2005. ISSN 0040-6090.
- 165 MULLINS, D.; OVERBURY, S.; HUNTLEY, D. Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces. **Surface Science**, v. 409, n. 2, p. 307-319, 1998. ISSN 0039-6028.
- 166 EL FALLAH, J. et al. Effect of surface treatments, photon and electron impacts on the ceria 3d core level. **Journal of electron spectroscopy and related phenomena**, v. 73, n. 1, p. 89-103, 1995. ISSN 0368-2048.
- 167 SHAH, L. R. et al. Detailed study on the role of oxygen vacancies in structural, magnetic and transport behavior of magnetic insulator: Co-CeO₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 48, p. 486004, 2009. ISSN 0953-8984.
- 168 NAEEM, M. et al. Effect of reducing atmosphere on the magnetism of Zn_{1-x}Co_xO (0 ≤ x ≤ 0.10) nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 17, n. 10, p. 2675, 2006. ISSN 0957-4484.
- 169 KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. **Introduction to solid state physics**. Wiley New York, 1996.
- 170 DUAN, L. B. et al. **Structural and magnetic properties of Zn_{1-x}Co_xO (0 < x ≤ 0.30) nanoparticles**. 2008. 1573-1581
- 171 ANDRÉ FILHO, J. Preparação e caracterização do composto intermetálico GdNiIn e as modificações introduzidas após a absorção de hidrogênio.
- 172 BOUZERAR, G.; ZIMAN, T. Model for vacancy-induced ferromagnetism in oxide compounds. **Physical review letters**, v. 96, n. 20, p. 207602, 2006.
- 173 ZHOU, W.; LIU, L.; WU, P. Nonmagnetic impurities induced magnetism in SnO₂. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 19, p. 3356-3359, 2009. ISSN 0304-8853.

- 174 ARAGÓN, F. et al. Long-range ferromagnetic order induced by a donor impurity band exchange in SnO₂: Er³⁺ nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 20, p. 203902, 2013. ISSN 0021-8979.
- 175 COELHO-JÚNIOR, H. et al. Doping effects on the structural, magnetic, and hyperfine properties of Gd-doped SnO₂ nanoparticles. **Journal of nanoparticle research**, v. 16, n. 12, p. 2689, 2014. ISSN 1388-0764.
- 176 YANG, L. et al. Lattice strain effects on the optical properties of MoS₂ nanosheets. **Scientific reports**, v. 4, p. 5649, 2014. ISSN 2045-2322.
- 177 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976. ISSN 0567-7394.
- 178 TERLAN, B. R. et al. Effect of surface properties on the microstructure, thermal, and colloidal stability of VB₂ nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 14, p. 5106-5115, 2015. ISSN 0897-4756.
- 179 ARAGÓN, F. H. et al. Evolution of the doping regimes in the Al-doped SnO₂ nanoparticles prepared by a polymer precursor method. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 27, n. 9, p. 095301, 2015. ISSN 0953-8984. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0953-8984/27/i=9/a=095301> >.
- 180 KÖVÉR, L. et al. Electronic structure of tin oxides: High-resolution study of XPS and Auger spectra. **Surface and interface analysis**, v. 23, n. 7-8, p. 461-466, 1995. ISSN 0142-2421.
- 181 STRANICK, M. A.; MOSKWA, A. SnO₂ by XPS. **Surface Science Spectra**, v. 2, n. 1, p. 50-54, 1993. ISSN 1055-5269.
- 182 ARAGÓN, F. et al. Fe doping effect on the structural, magnetic and surface properties of SnO₂ nanoparticles prepared by a polymer precursor method. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 49, n. 15, p. 155002, 2016. ISSN 0022-3727.
- 183 CASTRO, R. H. et al. Surface segregation in SnO₂-Fe₂O₃ nanopowders and effects in Mössbauer spectroscopy. **European journal of inorganic chemistry**, v. 2005, n. 11, p. 2134-2138, 2005. ISSN 1434-1948.
- 184 IKEMOTO, I. et al. X-ray photoelectron spectroscopic studies of CrO₂ and some related chromium compounds. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 17, n. 4, p. 425-430, 1976. ISSN 0022-4596.
- 185 HALADA, G. P.; CLAYTON, C. R. Photoreduction of hexavalent chromium during X-Ray photoelectron spectroscopy analysis of electrochemical and thermal films. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 138, n. 10, p. 2921-2927, 1991. ISSN 0013-4651.
- 186 KADARI, A. et al. XPS and morphological properties of Cr₂O₃ thin films grown by thermal evaporation method. **Results in Physics**, v. 7, p. 3124-3129, 2017/01/01/ 2017. ISSN 2211-3797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211379717303844> >.
- 187 ABDULLAH, M. M.; RAJAB, F. M.; AL-ABBAS, S. M. Structural and optical characterization of Cr₂O₃ nanostructures: Evaluation of its dielectric properties. **AIP Advances**, v. 4, n. 2, p. 027121, 2014. Disponível em: < <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4867012> >.

- 188 BULLEN, H. A.; GARRETT, S. J. CrO₂ by XPS: Comparison of CrO₂ Powder to CrO₂ Films on TiO₂ (110) Single Crystal Surfaces. **Surface Science Spectra**, v. 8, n. 3, p. 225-233, 2001. ISSN 1055-5269.
- 189 CHENG, R. et al. Characterization of the native Cr₂O₃ oxide surface of CrO₂. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 19, p. 3122-3124, 2001. ISSN 0003-6951.
- 190 SUN, J. et al. Characterization of chromate conversion film on tinplate substrate by XPS and electrochemistry methods. **Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films**, v. 41, n. 6, p. 449-452, 2009. ISSN 0142-2421.
- 191 BRIGGS, D. et al. Analysis of the surface chemistry of oxidized polyethylene: comparison of XPS and ToF-SIMS. **Surface and Interface Analysis**, v. 35, n. 2, p. 156-167, 2003. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sia.1515> >.
- 192 MIKOLAICHUK, V. et al. XPS study of the supported CrO₃/SiO₂ system: Elimination of the oxide-support contribution from the Cr2p band. **Surface and interface analysis**, v. 20, n. 1, p. 99-100, 1993. ISSN 0142-2421.
- 193 CAJAS, C. et al. Synthesis and characterization of Fe-doped SnO₂. **Revista Mexicana de Física**, v. 58, n. 2, p. 12-15, 2012. ISSN 0035-001X.
- 194 HAYNES, W. M. **CRC handbook of chemistry and physics**. CRC press, 2014. ISBN 1482208687.
- 195 GRATENS, X. et al. Magnetization steps in Mn_{0,084} Zn_{0,916}F₂: Exchange constant and Mn distribution. **Physical Review B**, v. 64, n. 21, p. 214424, 2001.
- 196 HIKITA, H.; TAKEDA, K.; KIMURA, Y. Analytical determination of the local oxygen structure around Cr³⁺ in SnO₂ rutile-type crystals by use of electron paramagnetic resonance. **Physical Review B**, v. 46, n. 22, p. 14381, 1992.
- 197 SUNDARESAN, A. et al. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides. **Physical Review B**, v. 74, n. 16, p. 161306, 2006.
- 198 SHAPIRA, Y.; BINDILATTI, V. Magnetization-step studies of antiferromagnetic clusters and single ions: Exchange, anisotropy, and statistics. **Journal of applied physics**, v. 92, n. 8, p. 4155-4185, 2002. ISSN 0021-8979.
- 199 YOUNG, R. A. **The Rietveld method**. [Chester, England]; Oxford; New York: International Union of Crystallography ; Oxford University Press, 1993. ISBN 0198555776 9780198555773 0198559127 9780198559122.
- 200 SAMBASIVAM, S. et al. Optical and ESR Studies on SnO₂ Nanoparticles Doped with Dy³⁺ Ions. **Advanced Science Letters**, v. 3, n. 4, p. 465-469, 2010. ISSN 1936-6612.
- 201 HONG, S. J.; VIRKAR, A. V. Lattice Parameters and Densities of Rare-Earth Oxide Doped Ceria Electrolytes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 2, p. 433-439, 1995. ISSN 0002-7820.
- 202 KILİÇ, Ç.; ZUNGER, A. Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂. **Physical Review Letters**, v. 88, n. 9, p. 095501, 2002.
- 203 FREEMAN, C.; CATLOW, C. A computer modeling study of defect and dopant states in SnO₂. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 85, n. 1, p. 65-75, 1990. ISSN 0022-4596.

- 204 DILAWAR SHARMA, N. et al. Pressure-Induced Structural Transition Trends in Nanocrystalline Rare-Earth Sesquioxides: A Raman Investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 21, p. 11679-11689, 2016. ISSN 1932-7447.
- 205 ZENG, H. et al. Surface optical phonon Raman scattering in Zn/ZnO core-shell structured nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 18, p. 181905, 2006. Disponível em: < <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2199968> >.
- 206 GOUADEC, G.; COLOMBAN, P. Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. **Progress in crystal growth and characterization of materials**, v. 53, n. 1, p. 1-56, 2007. ISSN 0960-8974.
- 207 RICHTER, H.; WANG, Z.; LEY, L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. **Solid State Communications**, v. 39, n. 5, p. 625-629, 1981. ISSN 0038-1098.
- 208 LI, G. Solid state synthesis and luminescence of NaLa (WO₄)₂: Dy³⁺ phosphors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 10, p. 11012-11016, 2016. ISSN 0957-4522.
- 209 TAUC, J. **Amorphous and liquid semiconductors**. Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 1461587050.
- 210 MOFOKENG, S. et al. Structure and optical properties of Dy³⁺ activated sol-gel ZnO-TiO₂ nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 711, p. 121-131, 2017. ISSN 0925-8388.
- 211 BARRECA, D. et al. Nanostructured Dy₂O₃ films: an XPS investigation. **Surface Science Spectra**, v. 14, n. 1, p. 52-59, 2007. ISSN 1055-5269.
- 212 ISLAM, M. N. et al. XPS and X-ray diffraction studies of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films. **Thin Solid Films**, v. 280, n. 1-2, p. 20-25, 1996. ISSN 0040-6090.
- 213 THOLKAPPIYAN, R.; VISHISTA, K. Tuning the composition and magnetostructure of dysprosium iron garnets by Co-substitution: An XRD, FT-IR, XPS and VSM study. **Applied Surface Science**, v. 351, p. 1016-1024, 2015. ISSN 0169-4332.
- 214 BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. **Physics of magnetism and magnetic materials**. Springer, 2003.
- 215 KITTEL, C. Introduction to solid state physics. **University of Pennsylvania Law Review**, v. 154, n. 3, p. 477, 2005. ISSN 0041-9907.
- 216 MOHAN KANT, K. et al. Magnetic and optical properties of rare earth doped Sn_{0.95} RE_{0.05}O_{2-δ} (RE= Gd, Dy, Er). **Journal of applied physics**, v. 97, n. 10, p. 10A925, 2005. ISSN 0021-8979.
- 217 TERAJ, T. et al. Electronic and magnetic properties of (La-Dy)_{0.7} Ca_{0.3}MnO₃. **Physical Review B**, v. 58, n. 22, p. 14908, 1998.

Apêndice A

Síntese das NPs de SnO₂ dopadas com íons magnéticos

A síntese das NPs em pó contendo diferentes conteúdos de dopantes, procedeu-se da seguinte maneira:

Primeiro é determinar o rendimento de SnO₂ (resina) a partir da resina, precisa tratar os cadinhos e pesar ~10 g de resina, em seguida foram submetidos a tratamentos térmicos de pirolise (400 °C por 4h) e calcinação (400 °C por 15h), finalmente foram pesados os cadinhos com amostras. Determina-se o rendimento por diferença de massa.

Por último foram calculados os volumes de solução aquosa de dopantes a serem adicionadas a 100 g de resina. Como exemplo de cálculo temos a preparação dos pós contendo Co (cobalto).

Rendimento da resina ≈ 11,18 %

M_{SnO₂} = 150,60 g/mol

$$\begin{array}{r} 89,457g \text{ Resina} \text{ _____ } 100 \% \\ x \text{ gSnO}_2 \text{ _____ } 11,18 \% \end{array} \quad x = 10,01 \text{ gSnO}_2$$

n mols de SnO₂:

$$\frac{10,01 \text{ gSnO}_2}{150,60 \text{ g/mol}} \cong 0,066361 \text{ molSnO}_2$$

Agora calculamos a quantidade de Co a adicionar, para a preparação de pó com 2,0 mol % Co:

$$\begin{array}{r} 0,066361 \text{ molSnO}_2 \text{ _____ } 98,0 \% \\ x \text{ mol Co} \text{ _____ } 2,0 \% \end{array}$$

$$x = 0,0013565 \text{ molCo} = 0,079938 \text{ gCo}$$

Preparação da solução de Co

1 mol Co(NO₃)₃·6H₂O = 290,95 g.

$$\frac{290,95 \text{ Co(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ molCo(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ molCo(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ molCo}} \times \frac{1 \text{ molCo}}{58,93 \text{ gCo}} \times \frac{0,079938 \text{ gCo}}{1 \text{ mlsol.}} \cong$$

$$\frac{0,39gCo(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}{1mlsol.}$$

Para 100 ml de solução stock pesamos então 0,3937 g de Co(NO₃)₃.6H₂O o qual representa $\frac{0,39 gCo}{1mlsol.}$ para um pó com 2 mol% de Co e para os outros pós os volumes adicionados são listadas na Tabela A.

Tabela A. Cálculo do volume de solução de Co a ser misturada à resina

Conteúdo de Co	Massa adicionada - solução Stock (g)
0,01	0,1949
0,02	0,3937
0,03	0,5967
0,05	1,0154
0,07	1,4522
0,10	2,1437

Esta solução Stock é introduzida na resina levemente aquecida e agitada para se garantir a homogeneidade dessa mesma.

Apêndice B

Efeitos dos tratamentos térmicos da amostra $\text{Sn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$

Para esta análise foi usada a amostra de $\text{Sn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ foram tratadas termicamente a temperaturas de 0; 500; 800 e 900 °C. Os difratogramas após dos tratamentos térmicos foram refinados usando o método Rietveld. Estes difratogramas são mostrados na Figura B1(a), mostram-se as posições dos picos de difração da estrutura tipo rutilo de SnO_2 . Não foi possível observar a presença de fases adicionais como Co_3O_4 (JCPDS N°. 78-1970) nas amostras calcinadas. A atribuição desta fase como Co_3O_4 é sustentada principalmente pelas medidas de espectroscopia Raman, as quais são mostradas mais adiante.

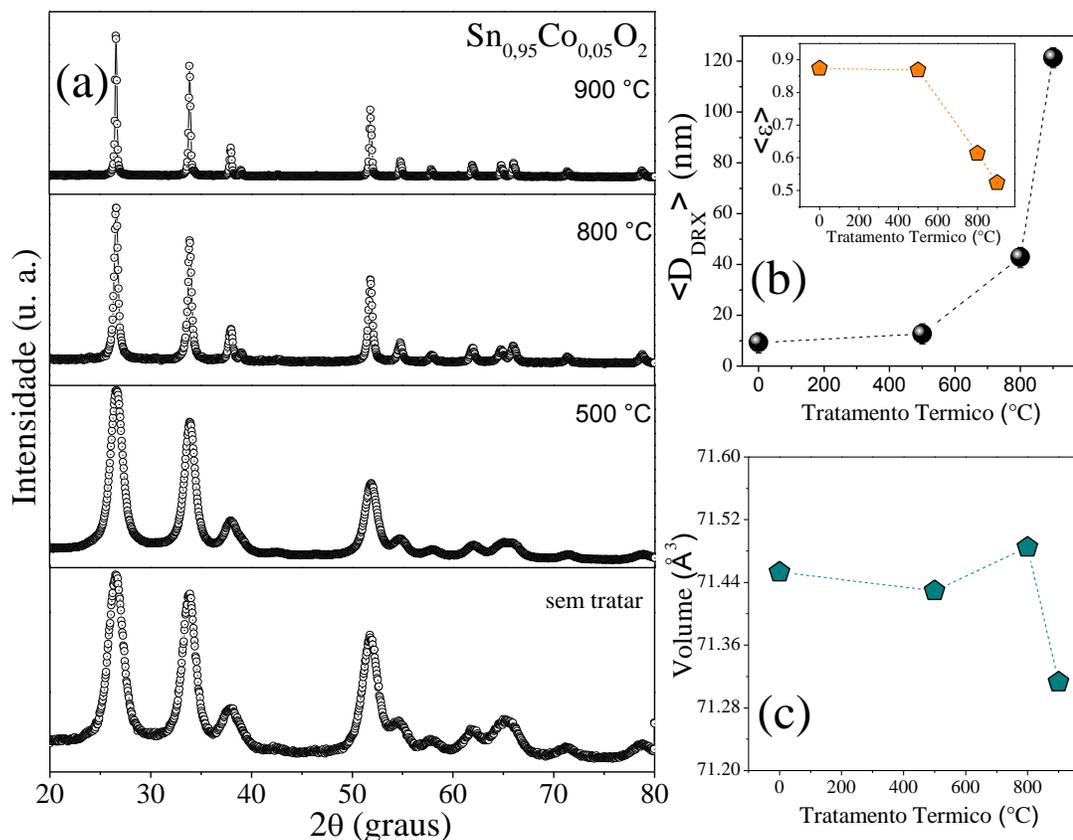


Figura B1: (a) Difratogramas de raios X de NPs de $\text{Sn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ tratadas a 0; 500; 800 e 900 °C. (b) Mostra-se o tamanho médio dos cristalitos em função da temperatura. Na figura inserida mostra-se a variação do estresse residual nas amostras tratadas termicamente. (c) Variação do volume da célula unitária em função da temperatura de tratamento térmico.

Pode observar nos difratogramas mostrados nas Figuras B1(a) que à medida que se aumenta a temperatura de tratamento observa-se uma diminuição da largura de linha dos picos de reflexão. Esta diminuição foi associada com o aumento do tamanho dos cristalitos e com o estresse residual. Estes parâmetros podem ser determinados pelo método de Rietveld como descrito no capítulo 4, o tamanho médio dos cristalitos aumenta com a temperatura de calcinação, o estresse residual mostra uma tendência a diminuir como é possível observar na Figura B1(b). O aumento do tamanho com a temperatura de tratamento térmico pode estar associado com a relaxação estrutural das componentes das interfaces (Lai *et al.* 2003). No entanto, se terá um reajuste dos comprimentos de ligação Sn-O e dos ângulos O-Sn-O. Outro mecanismo de crescimento que também pode explicar o crescimento de grão é o modelo de coalescência no qual as partículas menores coalescem com as maiores devido a uma força inversamente proporcional ao tamanho (Shek *et al.* 1999). Na Figura B1(c) observa-se o aumento do volume até 800 °C e acima dessa temperatura mostra uma diminuição do volume observada em altas temperaturas da amostra com $x=0,05$ de Co essa variação foi associada com a formação da segunda fase (Co_3O_4). O seja, deva-se à saída dos íons Co da estrutura rutilo para formar a fase Co_3O_4 , deixando menos íons de Co na estrutura rutilo, o que implica uma recuperação do tamanho da célula unitária na direção do SnO_2 com menos conteúdo de Co.

Medidas vibracionais

A Figura B2 mostra os espectros Raman de NPs de $\text{Sn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ tratadas termicamente a 0, 500, 800 e 900 °C em ar para altos comprimentos de onda (400 a 800 cm^{-1}). Os picos localizados em ~461; ~632 e ~770 cm^{-1} são atribuídos, respectivamente, aos modos clássicos A_{2u} , A_{1g} e B_{2g} pertencentes à estrutura SnO_2 . O pico menos intenso observado em ~604 cm^{-1} se refere ao modo vibracional ativo infravermelho $E_u(\text{LO})$ (Serrano *et al.* 2004). Então, nós assinalamos os picos em ~514 e ~555 cm^{-1} considerado como um modo adicional (*Additional Mode-AM*). Além disso, observe que a intensidade desta estrutura vibracional permanece constante com o aumento de temperatura de tratamento térmico, por último, observa-se o pico localizado em ~714 cm^{-1} considerado como modo local M_{Co} que estão presentes nas amostras tratadas até 500 °C e discutido na seção anterior (Figura B2(I)(II)). Na Figura B2(III),(IV) observa-se além dos modos

esperados para a estrutura cassiterita, também observa-se que com o aumento da temperatura térmica aparecem o surgimento e crescimento de picos em ~ 484 ; ~ 525 ; $\sim 661,4$ e $\sim 693,7 \text{ cm}^{-1}$ que são próprios de Co_3O_4 (JCPDS N°. 78-1970) é natural considerar que esta fase seja responsável pelos novos modos Raman observados. Dada a não observação de reflexões extras nos padrões de raios-X referentes a uma fase adicional atribuída ao Co_3O_4 podemos concluir que a técnica de DRX é menos sensível que a técnica de espectroscopia Raman.

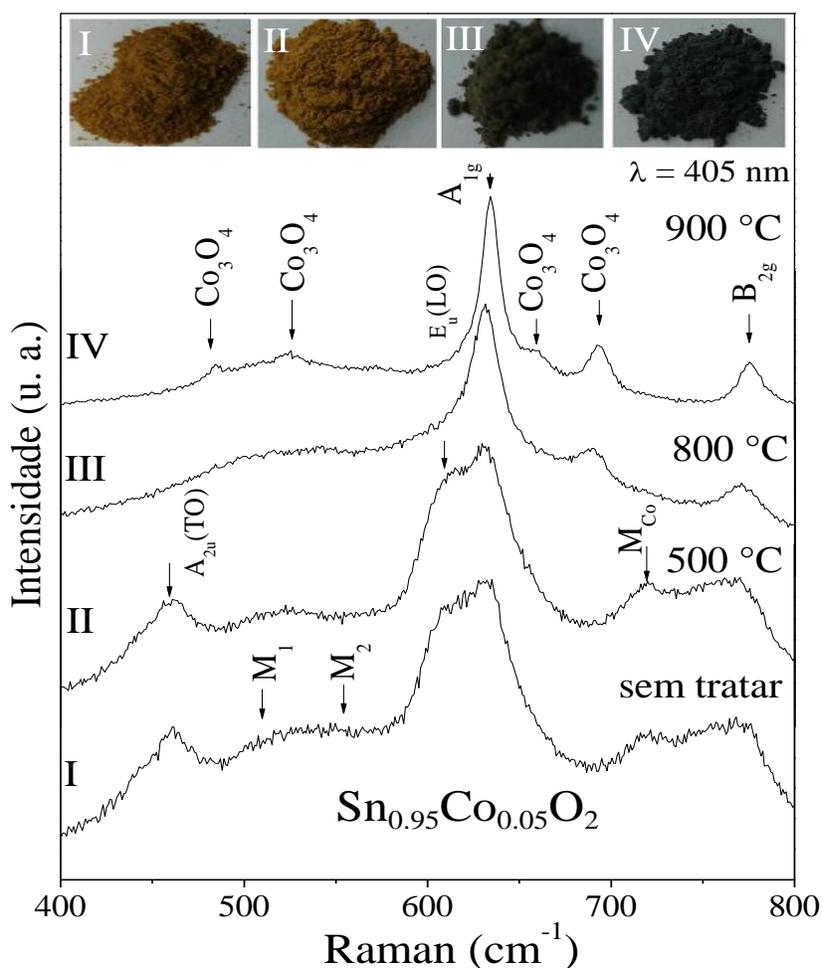


Figura B2. Mostram-se os espectros Raman das NPs de $\text{Sn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ tratadas a 0; 500; 800 e 900 °C em ar.

A fase adicional Co_3O_4 se cristaliza em uma estrutura espinélio normal, a qual, no centro da zona de Brillouin, tem um modo A_{1g}, um E_{1g} e três F_{2g}, todos ativos na espectroscopia Raman (Rousseau et al. 1981). Experimentalmente (Hadjiev et al. 1988), verifica-se o

aparecimento dos modos A_{1g} (691 cm^{-1}), E_{1g} (488 cm^{-1}) e F_{2g} (194 ; 522 e 618 cm^{-1}) (Hadjiev et al. 1988) (Chih-Wei T. et al. 2008). Claramente, estes picos, são observados nos espectros Raman para o valor de $x = 0,05$ (ver Figura B2(III), (IV)), são resultantes a uma fase segregada de Co_3O_4 . De fato, experimentos de espectroscopia Raman em amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ têm revelado a presença de fases segregadas adicionais tais como Co-metálico (Bouaine et al. 2007; Szuszkiewicz et al. 2013).

Entretanto, a fase CoO se cristaliza na estrutura *rocksalt*, a qual não apresenta modos Raman ativos. No entanto, a presença de *clusters* de CoO em amostras de $\text{Sn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ tem sido demonstrada pela detecção de magnons relacionados com Co, enquanto fases de Co-metálico podem ser identificadas por seu fônon óptico em 140 cm^{-1} (Szuszkiewicz et al. 2013). Portanto, como não foram encontradas evidências de um modo vibracional em torno de 140 cm^{-1} os dados analisados, pode-se sugerir que a única fase adicional na amostra $\text{Sn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ tratada é de Co_3O_4 . Porém, não se pode excluir a possibilidade da existência de precipitados com teores abaixo do limite de detecção da espectroscopia Raman. Outra evidência clara é a mudança de tonalidade cada vez mais escura com respeito ao aumento de temperatura térmica e isso pode ser uma evidência de segunda fase (ver Figura B2 superior)

Medidas magnéticas

Os dados de DRX mostram que as NPs apresentam boa cristalinidade para alto teor de Co ($x = 0,05$) verifica-se o surgimento de fase secundária de Co_3O_4 (acima de $900\text{ }^\circ\text{C}$). Os dados de espectroscopia Raman sugerem a incorporação dos átomos dopantes de Co por meio da substituição de átomos de Sn dentro da estrutura hospedeira de SnO_2 .

Além disso, essas medidas são consistentes com o surgimento da fase extra Co_3O_4 . Os resultados de espectroscopia Raman também confirmam a boa cristalinidade das amostras e a presença da fase segregada de Co_3O_4 . Estes átomos de Co não contribuiriam com a resposta paramagnética da amostra, mas as mudanças causadas por tal pequena porcentagem poderia não ser detectadas na resposta paramagnética. As inclusões de Co estimadas apenas para amostra tratada a $900\text{ }^\circ\text{C}$, com tão pequeno volume, as inclusões de Co não podem ser detectadas por DRX. A análise produziu uma representação consistente,

na qual as amostras contêm duas fases cristalográficas ($\text{SnO}_2:\text{Co}$ e Co_3O_4) (Binns *et al.* 2014).

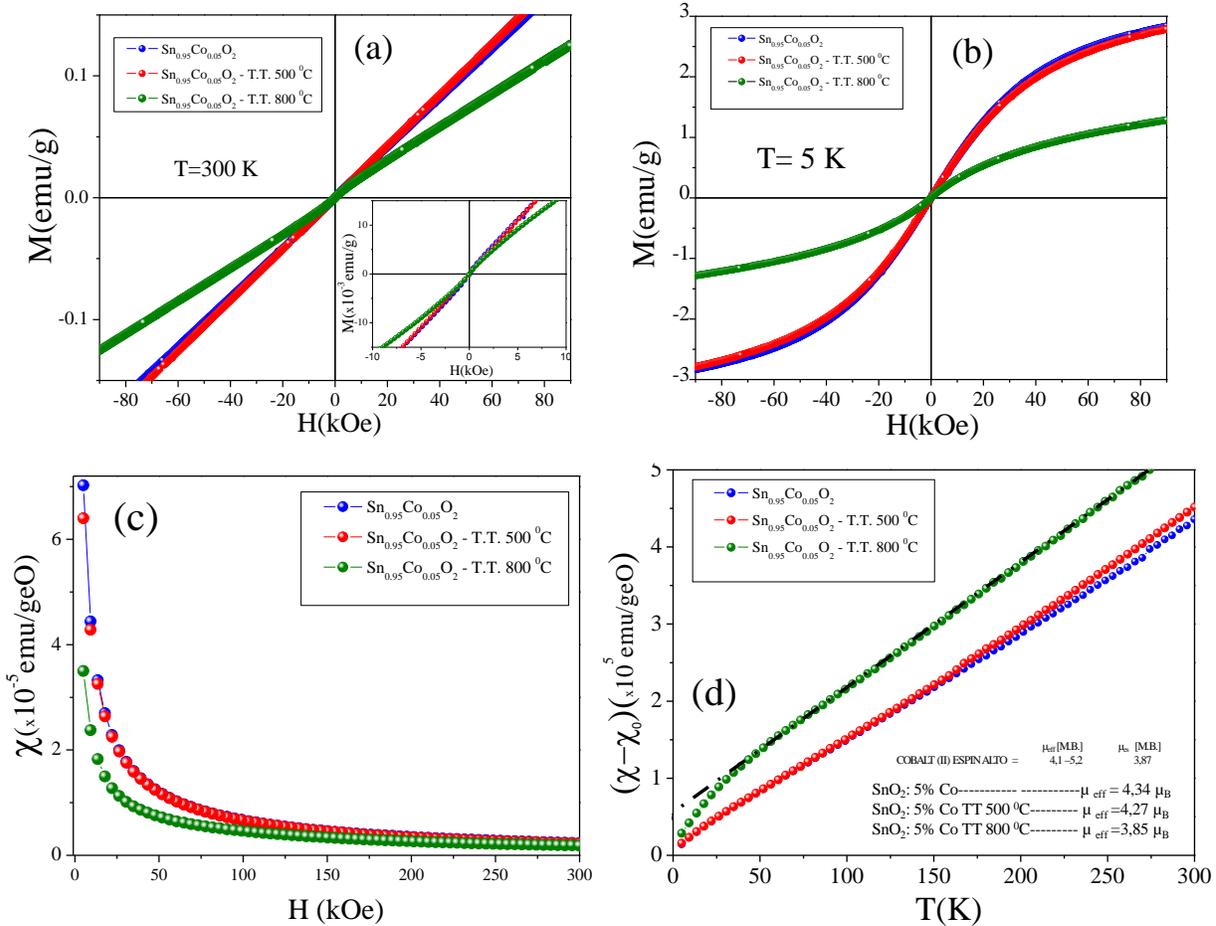


Figura B3. Magnetização (M) como função do campo magnético (H) aplicado para $\text{Sn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ a temperatura de 300 K (a) e 5K (b), Susceptibilidade (c) e inversa da susceptibilidade (d) em função da temperatura para a amostra $\text{Sn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ com campo de $H = 1\text{ kOe}$ (c). As NPs de $\text{Sn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ foram tratadas a 0; 500 e 800 °C em ar.

Cabe ressaltar que para a Figura B3(d) a curva da inversa da susceptibilidade em altas temperaturas segue um comportamento de Curie-Weiss. A extrapolação linear da parte a baixas temperaturas de susceptibilidade, a temperatura de Curie-Weiss extrapolada é negativa θ obtido, como um indicativo da existência de uma forte interação antiferromagnética entre íons de Co na amostra. Esses resultados demonstram que apenas spins de Co, menores permanecem desacoplados ou mesmo acoplados antiferromagnéticos (Srinivas *et al.* 2009).

Apêndice C

Efeito dos tratamentos térmicos de $\text{Sn}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_2$

A Figura C1(a) mostra-se os padrões de DRX para o recozimento térmico, tratadas termicamente a 0 (sem tratamento), 900 e 1050 °C das NPs de SnO_2 dopadas com Cr ($x = 0,10$). Para o tratamento térmico abaixo de 900°C, são observados somente picos correspondentes à fase de SnO_2 cristalino. Entretanto, para amostra tratada termicamente a 1050°C observa-se um pico localizado a $\sim 36^\circ$, que está relacionado com a fase secundária Cr_2O_3 , que é originada da difusão de íons de Cr saindo da matriz de SnO_2 . Na Figura C1(b) mostra-se os espectros Raman obtido à temperatura ambiente, utilizando uma linha de 488 nm com laser de Ar-ion gás. Os modos vibracionais localizados em 633 e 605 cm^{-1} observados para as amostras preparadas e recozidas foram atribuídos aos modos A_{1g} e $E_u(\text{TO})$ da fase SnO_2 , respectivamente (*J. Appl. Phys.*, 90 (2001), 1551). Enquanto isso, modos de vibração localizados em 527; 553 e 513 cm^{-1} foram atribuídos aos modos E_g , A_{1g} e E_g da fase Cr_2O_3 , respectivamente (*J. Phys. Chem. Solids*, 62 (2001), 553). Portanto, os espectros Raman à temperatura ambiente de todas as amostras estudadas neste trabalho não mostram nenhuma evidência de fases secundárias (CrO_2 ou Cr_2O_3) ou amorfas, que descartam a existência desses compostos em nossas amostras.

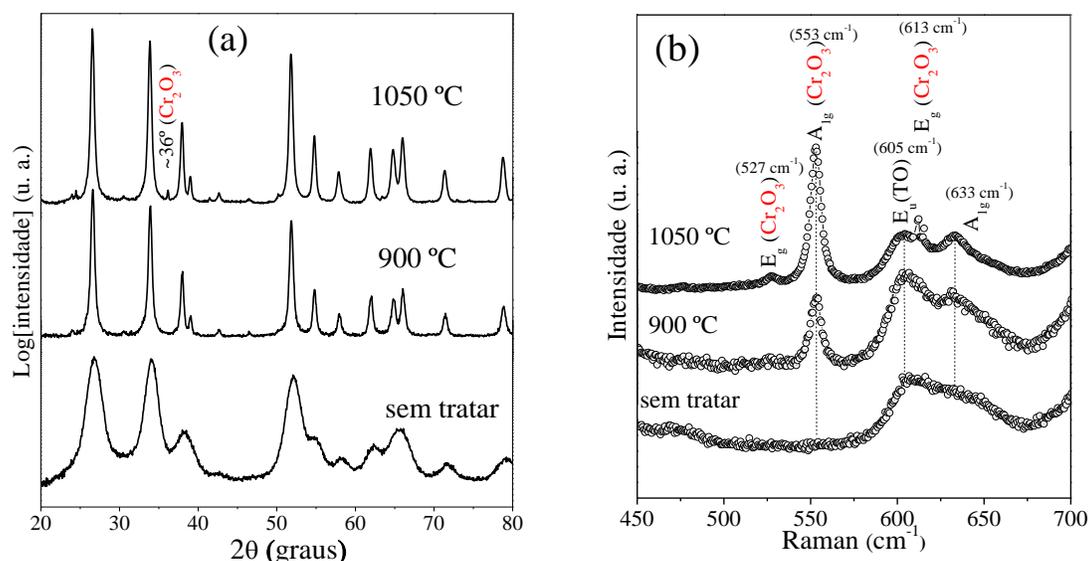


Figura C1. (a) Difratoformas de raios X e (b) espectros Raman das NPs de $\text{Sn}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_2$ tratadas em diferentes temperaturas térmicas.

Apêndice D

Modelo teórico de solução sólida de SnO₂ dopados com terras raras

Para uma solução sólida para as amostras do sistema Sn_{1-x}Dy_xO₂ apresenta a mesma estrutura cristalina para baixas concentrações de dopante Dy (discutido no capítulo 4.4). Estudos realizados foram reportados na literatura (*Rey et al. 2004*), o estudo da matriz CeO₂ dopado com Y³⁺ apresenta estrutura cristalina cúbica tipo *fluorite*. Segundo o modelo de empacotamento a relação entre o parâmetro de rede e os raios iônicos é:

$$a = \frac{4\sqrt{3}}{3}(r_{\text{cátion}} + r_{\text{ânion}}) \quad (D.1)$$

Onde $r_{\text{cátion}}$ representa o raio iônico do Ce⁴⁺, $r_{\text{ânion}}$ representa o raio iônico do oxigênio (1,32 Å). Seguindo o mesmo modelo de empacotamento, neste trabalho pretende-se obter a relação entre o parâmetro de rede a com os raios iônicos, para o caso da estrutura tetragonal tipo rutilo (cassiterita), observe-se a Figura D1(a), onde o cátion esta posicionada (*Aragon et.al. 2013*):

$$r_{\text{Sn}_1} = 0\vec{i} + 0\vec{j} + 0\vec{k} \quad (D.2)$$

$$r_{\text{Sn}_2} = \frac{1}{2}a\vec{i} + \frac{1}{2}b\vec{j} + \frac{1}{2}c\vec{k} \quad (D.3)$$

Na Figura D1(b) mostra-se que o átomo de estanho esta rodeado por quatro ânions formando um octaedro distorcido (oxigênio) que ficam na seguinte posição: (sabemos que $a = b, c$ são os parâmetros de rede da estrutura tetragonal):

$$r_{O_1} = ua\vec{i} + ua\vec{j} + 0\vec{k} \quad (D.4)$$

$$r_{O_2} = -ua\vec{i} - ua\vec{j} + 0\vec{k} \quad (D.5)$$

$$r_{O_3} = \left(\frac{1}{2} + u\right)a\vec{i} + \left(\frac{1}{2} - u\right)a\vec{j} + \frac{1}{2}c\vec{k} \quad (D.6)$$

$$r_{O_4} = -\left(\frac{1}{2} + u\right)a\vec{i} - \left(\frac{1}{2} - u\right)a\vec{j} - \frac{1}{2}c\vec{k} \quad (D.7)$$

Da Figura D1(a) pode-se observar que a distancia d_1 é entre o átomo Sn₂ e O₁, sendo igual a:

$$d_1 = |r_{Sn_2} - r_{O_1}| = a \sqrt{2\left(\frac{1}{2} - u\right)^2 + \left(\frac{c}{2a}\right)^2} \quad (D. 8)$$

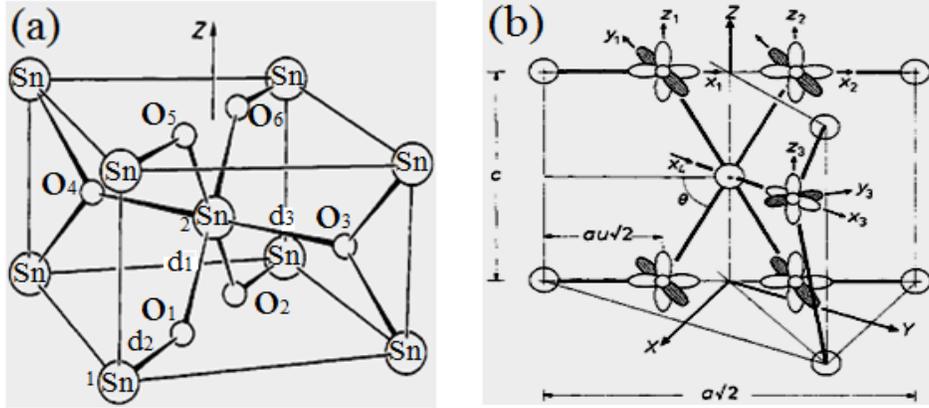


Figura D1. (a) Célula unitária da estrutura cristalina tetragonal tipo rutilo. (b) Vista do plano (110) da célula unitária

E com respeito à distancia d_2 é entre o átomo Sn₁ e O₁, sendo igual a:

$$d_2 = |r_{Sn_1} - r_{O_1}| = ua\sqrt{2} \quad (D. 9)$$

Por último, a distancia d_3 é entre os átomos Sn₂ e O₃, sendo igual a:

$$d_3 = |r_{Sn_2} - r_{O_3}| = ua\sqrt{2} \quad (D. 10)$$

Por outro lado, como pode-se observar na Figura D1 (b), especificamente para o plano (101), a relação entre os ânions e os cátions é (Chang et al. 1975):

$$a = \sqrt{2}(r_{cátion} + 2r_{ânion}) \quad (D. 11)$$

Onde $r_{cátion}$ representa o raio iônico do Sn⁴⁺, $r_{ânion}$ representa o raio iônico de oxigênio e a apresenta a variável a determinar.

Agora o valor numérico de $r_{c\grave{a}tion}$ num processo de solução sólida é escrito como uma equação tipo *lei de Vegar* e para $r_{\grave{a}nion}$ é considerado que durante o processo de solução sólida da origem a criar vacâncias de oxigênio.

$$r_{c\grave{a}tion} = xr_{Dy} + (1 - x)r_{Sn} \quad (D.12)$$

$$r_{\grave{a}nion} = (1 - 0,25x)r_o + 0,25xr_{Vo} \quad (D.13)$$

Substituindo a eq. (D.12) e (D.13) em a eq. D(11) obtém-se a relação seguinte:

$$a(x) = \sqrt{2}((r_{Dy} - r_{Sn} - 0,5r_o + 0,5r_{Vo})x + 2r_o + r_{Sn}) \quad (D.14)$$

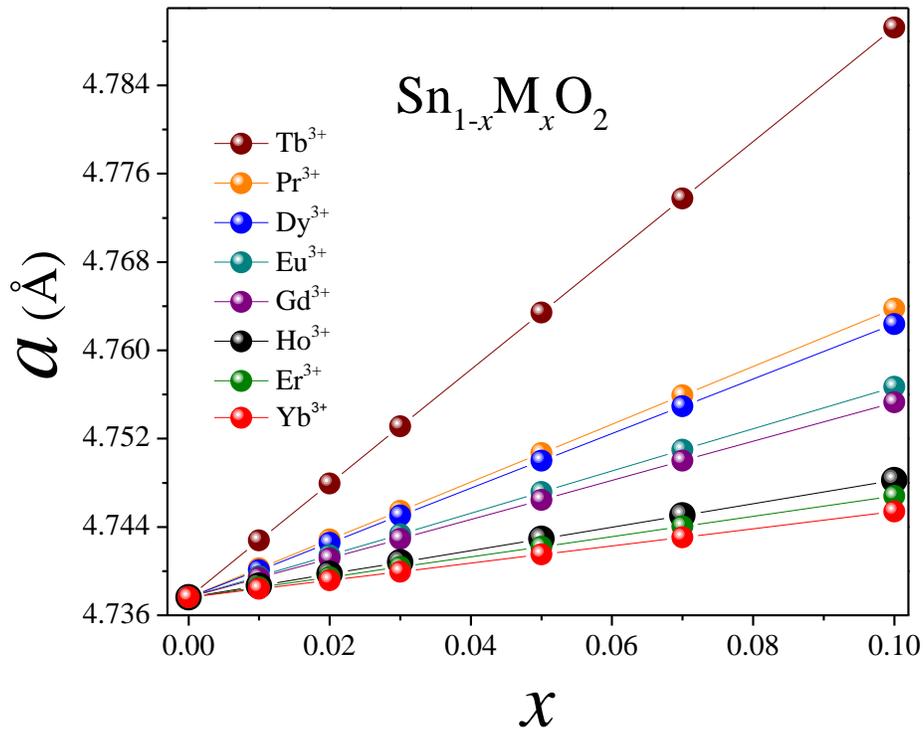


Figura D2. Variação do parâmetro de rede a em função da quantidade de dopante M , considerando o regime de solução sólida é um cálculo aproximado proposta para um semiconductor intrínseca.

Quando x é igual a 0 na eq. 73, o parâmetro de rede é próprio do SnO₂ puro. Foi estimado o raio da vacância de oxigênio (1,11 Å) (Aragon *et al.* 2015), (Chang *et al.* 1975).

$$a(x) = \sqrt{2}(2r_o + r_{Sn}) \quad (D.15)$$

Quando substituindo os valores dos raios iônicos do cátion e ânion de Sn⁴⁺ e O²⁻ respectivamente, obtém-se o valor teórico de 4,7376 Å, valor que se encontram em conformidade com os valores experimentais reportados na literatura 4,737 Å (*Ono et al. 2000*) e 4,738 Å (*Chang et al. 1975*).

A Figura D2, mostra-se a variação do parâmetro de rede *a* para diferentes tipos de dopantes (M= terras raras) com conteúdos de impurezas diferentes, consideremos que cumpre o modelo de empacotamento de solução sólida. Neste trabalho experimental a inserção de disprósio utilizado como dopante é inserida de 1 a 10 mol% (capítulo 4.4), isso traz como consequência um incremento nos parâmetros de rede da matriz SnO₂, o que sugere uma evidencia clara de solução solida, quer dizer uma substituição de íons Sn⁴⁺ por Dy³⁺ levando assim um incremento nos parâmetros de rede já que o raio iônico de Dy³⁺ (0,99 Å) é maior que o raio iônico do Sn⁴⁺ (0,69 Å). Estas aproximações estão em concordância com o cálculo teóricos dos primeiros princípios (*Haines et al.1997*). Este sugere um razoável resultado dos íons Dy³⁺ localizadas dentro da matriz SnO₂, este processo físico traz como consequência uma geração de defeitos com vacâncias de oxigênio ou estanho para assim alcançar um equilíbrio de carga.

Apêndice E

Cálculo do momento magnético efetivo (μ_{eff})

A Figura E1 mostra a susceptibilidade (χ) versus temperatura (T) para amostra $\text{Sn}_{0,9}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_2$. Observe-se a dependência térmica da susceptibilidade que é bem descrita pela equação da Lei de Curie-Weiss: $\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta_{CW})$.

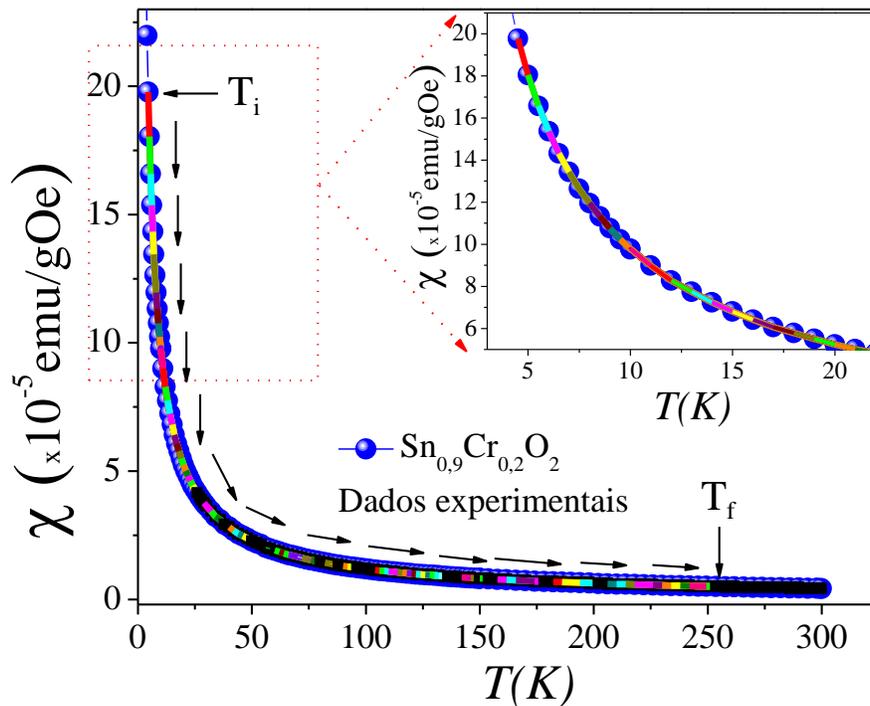


Figura E1. Curva de $\chi(T)$ para amostra de $\text{Sn}_{0,9}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_2$ apresenta-se ajustes dos dados com a lei de Curie-Weiss variando a temperatura. Na Figura inserida, se mostra a ampliação para baixas temperaturas.

Onde C é a constante de Curie, χ_0 representa uma contribuição independente da temperatura e Θ_{CW} é a temperatura de Curie-Weiss.

Porém, ao realizar-se o ajuste dos dados experimentais com a equação da Lei de Curie-Weiss, os valores dos parâmetros C , χ_0 e Θ_{CW} mostram uma dependência com a faixa de temperaturas usada no ajuste. Para tentar obter valores destes parâmetros fisicamente aceitáveis, os dados experimentais foram ajustados variando a temperatura inicial do ajuste $T_i = 1,7$ até $T_f = 250$ K. Foram obtidos considerando uma média os valores de C e Θ_{CW}

(tracejadas com linha pontuada de cor vermelha) como se observa na Figura E2, cujo número depende do T_i usado. Como resultado, o valor médio de C e Θ_{CW} são obtidos fazendo uma média de todos os valores obtidos nos ajustes.

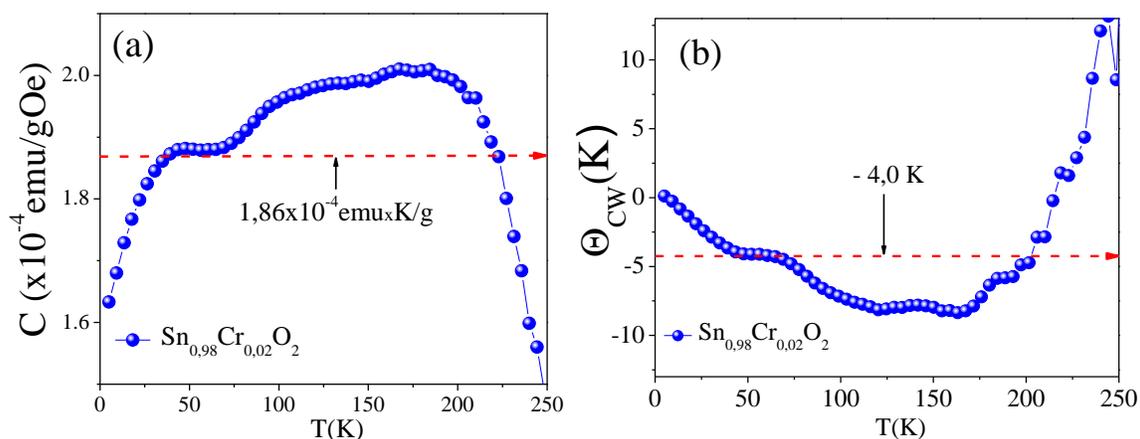


Figura E2. Dados obtidos após dos ajustes variando a temperatura obtendo a constante de Curie (a) e temperatura de Curie- Weiss (b) em função da temperatura, respectivamente.

O valor de C obtido ser usado para determinar o momento magnético efetivo μ_{eff} através da expressão seguinte $\mu_{eff} = 2,828\sqrt{CA/x}$ (discutido na seção 4.2).

Apêndice F

Mecanismos de detecção de gás para nanoestruturas de SnO₂

O mecanismo de detecção dos óxidos semicondutores consiste na absorção de um gás oxidante ou redutor na superfície dos grãos que compõem o material sensor a partir de uma temperatura de trabalho que comumente para o SnO₂ é acima de ~200 °C, no entanto reportes na literatura mostram a possibilidade de obter sinal sensorial à temperatura ambiente. O processo de detecção dos semicondutores de estado sólido é mostrado na Figura F1. Nesta figura mostra-se que os grãos na presença de oxigênio absorvem quimicamente na superfície ou oxigênio presente no ar, removendo elétrons da banda de condução diminuindo a condutividade do material de acordo às seguintes reações (Mcaleer *et al.* 1987):

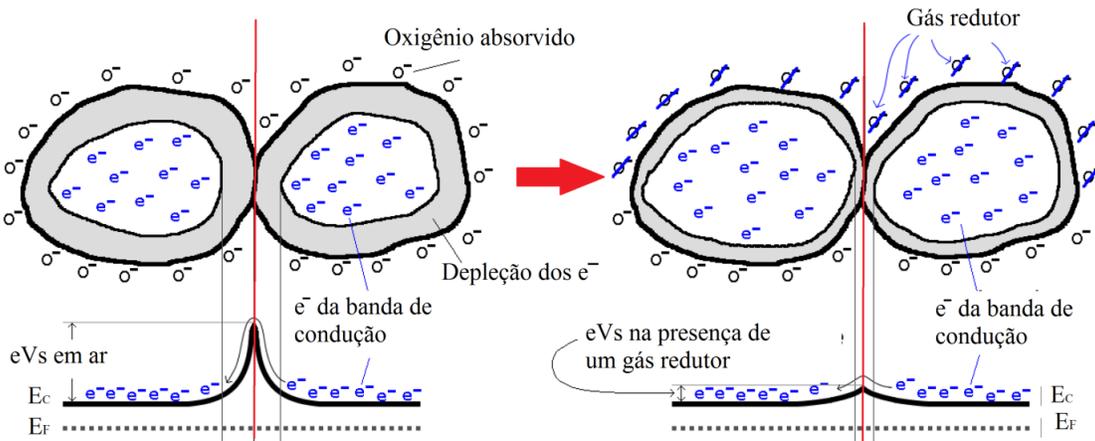
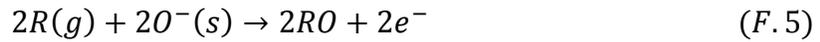


Figura F1. Mecanismo de detecção de um gás redutor num composto óxido que absorve oxigênio na superfície das partículas. Neste processo de absorção, elétrons da banda de condução são removidos, após a injeção do gás redutor, os oxigênios absorvidos são reduzidos aumentando a condutividade elétrica (Liu *et al.* 2011).

Ao colocar o material sob a influência de uma substância gasosa R_g , inicia-se uma difusão dentro do semicondutor, produzindo o processo de oxidação na superfície dos grãos do semicondutor, liberando elétrons para a banda de condução, segundo a seguinte reação:



Isto resulta numa alteração na condutividade e, conseqüentemente, na resistência elétrica do material, que pode ser relacionada à concentração do gás (R_g). Acredita-se que o tamanho das partículas encontra-se fortemente relacionado com a sensibilidade do material, já que partículas de tamanho menor apresentam uma maior área superficial quando comparada com a área superficial do mesmo material em tamanho volumoso (*bulk*); assim, o óxido semicondutor, na escala de tamanho manométrico, mostra uma boa resposta, uma alta sensibilidade e um baixo tempo de resposta mesmo à temperatura ambiente (*Liu et al. 2011*). Por outro lado, a dopagem das NPs semicondutoras com íons magnéticos (DMS), modifica os estados de superfície dos grãos e reduz o tamanho da nanopartícula. Ou seja, através da dopagem podem ser melhoradas as propriedades elétricas, eletroquímicas e magnéticas destes materiais (*Selvan et al. 2008*). Como resultado dos efeitos da dopagem, as propriedades sensoriais podem ser modificadas.

Na presença de um gás redutor qualquer, a densidade de O^- decresce, entretanto, a altura da barreira no limite de grão diminui (Figura F1). A diminuição da barreira produz uma diminuição da resistência. As condutividades do sensor quando se encontra num ambiente de *gás* e *ar* são dadas pela seguintes expressões.

$$f(gás) = f_0 \exp\left(\frac{eV_{gás}}{KT}\right) \quad (F. 6)$$

$$f(ar) = f_0 \exp\left(\frac{eV_{ar}}{KT}\right) \quad (F. 7)$$

Onde,

f_0 → condutividade intrínseca do sensor

$f_{(gás)}$ → condutividade do sensor no gás

$f_{(ar)}$ → condutividade do sensor no ar

Pode-se definir que a sensibilidade do sensor é:

$$S = \frac{f_{(gás)}}{f_{(ar)}} = \frac{R_{(ar)}}{R_{gás}} \quad (F. 8)$$

A relação entre a resistência do sensor e a concentração de gás pode ser expressada da seguinte forma:

$$R_x = K[C]^{-\alpha} \quad (F. 9)$$

Onde, R_x é a resistência elétrica do sensor, K constante de proporcionalidade, $[C]$ a concentração do gás e α e um índice.

Devido à relação logarítmica entre a resistência do sensor e a concentração de gás (*Barsan et al. 1999*), o sensor de material semicondutor pode apresentar uma alta sensibilidade ao gás em baixa concentração. A excelente estabilidade e rendimento do sensor garante longa vida e baixo custo. Para modificar a sensibilidade e a seletividade dos sensores à base de semicondutores podem inserir-se íons magnéticos como dopantes. Os efeitos mais importantes desta inserção são o aumento na sensibilidade, a diminuição da temperatura de trabalho à que o material apresenta a máxima sensibilidade e seletividade (*Wang et al. 1995*), (*Filipovic et al. 2015*)

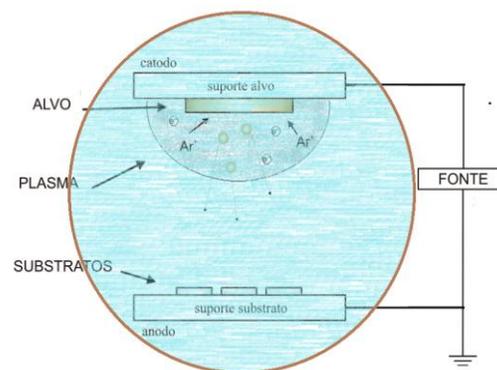
Apêndice G

Deposição de filmes de SnO_2 pela técnica pulverização catódica (*sputtering*)

Os filmes de SnO_2 puro e dopados com elemento magnético foram depositados pela técnica de pulverização catódica (*sputtering*). Para produzir estes filmes, seu usou uma câmara montada no LSNCM do NFA do instituto de Física (UnB) (ver Figura G1(a)). Os filmes de SnO_2 policristalinos foram fabricados variando o tempo de deposição.



(a)



(b)

Figura G1. (a) Fotografia do equipamento *sputtering* utilizado para a deposição dos filmes. (b) Ilustração do processo de deposição *sputtering*.

Foi usado o alvo metálico de Sn (ambos de alta pureza) para a deposição dos filmes sobre substratos de vidro e silício, respectivamente. O alvo metálico na forma de um disco de raio ~ 15 mm. Para a produção dos filmes de SnO_2 (ver Figura G1(b)), o substrato e o alvo metálico foram separados uma distância de ~ 8 cm, a câmara de pulverização catódica foi primeramente evacuada até uma pressão $d \sim 5 \times 10^{-5}$ mbar (pressão base), após da introdução do gás argônio a pressão atingiu ao valor de $\sim 2 \times 10^{-2}$ mbar (pressão de trabalho), seguidamente a fone de alta tensão foi estabilizada em ~ 600 V produzindo um plasma, como observado na Figura G1(a), e uma corrente alvo-catodo de 4 mA, iniciando-se assim o processo de crescimento. Foram crescidos filmes de SnO_2 de espessuras entre (~ 3 a ~ 7 μm) determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após o crescimento, os filmes foram submetidos a tratamento térmico a 400 °C por 2h, em atmosfera oxidante para a cristalinidade do filme.

Apêndice H

Artigos publicados e submetidos dentro do contexto desta tese.

Artigo submetido no *Journal of Colloid and Interface Science* (sob revisão)

*4b: Manuscript

[Click here to view linked References](#)

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Quenching of oxygen vacancies by segregation of Co ions in the Co-doped SnO₂ nanoparticles: A structural, vibrational and hyperfine study

J. C. R. Aquino¹, F. H. Aragón^{1*}, J. A. Coaquira¹, L. Villegas-Lelovsky², L. C. C. M. Nagamine³, R.
Cohen¹, S. W. da Silva¹, S. O. Parreiras⁴, P. L. Gascois⁴, W. A. A. Macedo⁴

¹Núcleo de Física Aplicada, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília DF 70910900, Brazil.

²Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São
Carlos, São Carlos, SP 13565-905, Brazil

³Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 05508-090, São Paulo, Brazil.

⁴Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear-CDTN, Serviço de Nanotecnologia e Materiais
Nucleares- SENAN, Laboratório de Física Aplicada, Belo Horizonte, MG 3127-901, Brazil

Abstract

The oxide-diluted magnetic semiconductors, such as the Co-doped SnO₂ system, are highly attractive for technology and research activities because of their potential technological applications. In this regard, in this study, Co-doped SnO₂ nanoparticles (NPs) in the range of cobalt content from $x = 0.0$ to $x = 0.10$ were synthesized using the polymeric precursor method. X-ray diffraction (XRD) patterns revealed the formation of only the tetragonal rutile-type structure in all samples. A moderated reduction of the average crystallite size from ~11 to ~7 nm and the enhancement of the residual strain from -0.64 to -0.81% with the Co content are determined. The size reduction was associated with the Co enrichment at the particles' surface (surface segregation) and that enrichment becomes larger with the dopant content. Whereas, the

Evidence of Cr³⁺ and Cr⁴⁺ Coexistence in Chromium-Doped SnO₂ Nanoparticles: A Structural and Magnetic Study

Juan C. R. Aquino,[†] Fermin H. Aragón,^{*,†} José A. H. Coaquira,[†] Xavier Gratens,[‡] Valmir A. Chitta,[‡] Ismael Gonzales,[§] Waldemar A. A. Macedo,[§] and Paulo C. Morais^{†,||}

[†]Núcleo de Física Aplicada, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF 70910-900, Brazil

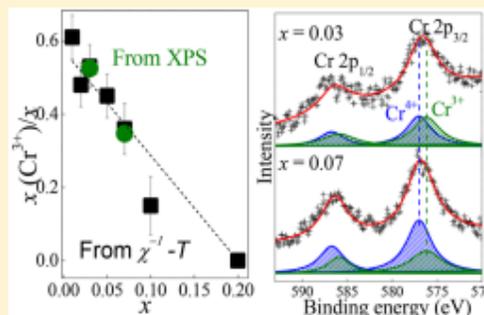
[‡]Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 05315-970, Brazil

[§]Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CDTN, Belo Horizonte, MG 31270-901, Brazil

^{||}School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China

Supporting Information

ABSTRACT: The present study reports the successful synthesis of Sn_{1-x}Cr_xO₂ nanoparticles with doping content (x) ranging from 0 to 0.20. Samples were synthesized by a polymer precursor method using SnCl₂·H₂O and Cr(NO₃)₃·5H₂O as metal ion suppliers. In all samples X-ray diffraction data show one single-phase formation (rutile-type), with crystalline size (crystal strain) decreasing (increasing) monotonically while increasing the x content, which are assigned to substitutional solution of Cr and Sn ions in the crystalline structure. In addition to a weak magnetic ordering observed in a few samples ($x = 0.01, 0.02, 0.03,$ and 0.05), paramagnetism is the main magnetic contribution in all synthesized samples, which is due to the presence of two chromium ions (Cr³⁺ and Cr⁴⁺). X-ray photoelectron spectroscopy measurements confirm the coexistence of Cr³⁺ and Cr⁴⁺ ions in excellent agreement with the monotonic decrease of the [Cr³⁺]/[Cr⁴⁺] versus doping content (x), assessed from the fitting of the susceptibility versus temperature data using the Curie–Weiss law.



1. INTRODUCTION

Nanostructured semiconductor oxides, such as tin dioxide (SnO₂)-based nanoparticles and thin films, had been extensively studied, aiming to open up new frontiers in technology as well as to act as a source of inspiration to uncover new phenomena. In this regard tin dioxide (SnO₂) nanoparticles (NPs), with rutile-type crystalline structure (space group $P4_2/mnm$), had been successfully used nowadays as gas sensors for volatile inorganic and organic compounds, for example, in detecting H₂S leakage of biogas.¹ Additionally, in recent years, SnO₂ NPs had been gaining great interest as a biosensor platform, with wide applications in public health and biological sciences, for instance, in the detection of riboflavin (vitamin B2) using Cr-doped SnO₂ NPs² and for detection of 1-nonanal gas (present in the breath of lung cancer patients) using SnO₂ nanosheet/nanoparticles.³ In all cases, the key aspect in gas sensor application is the nonstoichiometric composition of the nanosized tin dioxide (SnO_{2-x}), the oxygen deficiency increasing as the crystallite size reduces, improving the efficiency of the sensor due to the increase of the chemically active surface area. In this respect, physical (e.g., ball milling)^{4,5} as well as chemical⁶ preparation techniques were used to produce SnO₂-based nanoparticles (NPs). Furthermore, the doping process was used to modulate the nanomaterial's size and to introduce new properties into the system, such as for the

case of doping with incomplete d- or f-shells elements, bringing magnetic properties into the SnO₂ NPs, such as room-temperature ferromagnetism (RTFM). The RTFM observed in metal-doped oxide semiconductors is a very interesting phenomenon, owing to introduction of a new degree of freedom to the semiconducting matrix.⁷ Actually, several works reported RTFM for low metal-doping levels,⁸ even for undoped oxide semiconducting materials as suggested by Sundaresan et al.,⁹ who stated that RTFM may be a universal characteristic of nanosized oxide semiconductors once oxygen vacancies play a critical role in the activation of the ferromagnetism.¹⁰ Moreover, the chosen sample preparation method of nanosized oxide semiconductors markedly influenced its end magnetic properties, as reported by Lavanya et al.² on Cr-doped SnO₂ NPs (Sn_{1-x}Cr_xO₂) synthesized by a microwave irradiation method with Cr content ranging from $x = 0$ to $x = 0.05$, while revealing RTFM only for the $x = 0.03$ sample. Differently, RTFM was reported in a broad range of doping content in Cr-doped SnO₂ NPs synthesized by the coprecipitation and chemical vapor deposition methods.^{11,12} In the present study, we report on results regarding the Cr-doping effects on the

Received: June 20, 2017

Revised: September 7, 2017

Published: September 8, 2017



Characterization of polycrystalline SnO₂ films deposited by DC sputtering technique with potential for technological applications

F.H. Aragón^{a,d,*}, J.C.R. Aquino^a, N.C.S. Gomes^b, J.D. Ardisson^c, S.W. da Silva^{a,b}, D.G. Pacheco-Salazar^d, J.A.H. Coaquira^{a,b}

^a Núcleo de Física Aplicada, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF 70910-900, Brazil

^b Instituto de Ciências Biológicas, Pós-graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia, Universidade de Brasília, Brasília DF 70919-970, Brazil

^c Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CDTN, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

^d Laboratorio de Películas Delgadas, Departamento de Física, Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa, Peru

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 December 2016

Received in revised form 4 April 2017

Accepted 5 April 2017

Available online xxx

Keywords:

Transparent semiconductor oxides

Tin dioxide film

Rietveld refinement

DFT calculations

ABSTRACT

Polycrystalline SnO₂ films with different thicknesses were successfully deposited on glass substrate at room temperature using a DC sputtering technique. As-grown films showed the formation of an amorphous SnO₂ phase, whereas the thermal annealed samples showed the formation of a SnO₂ rutile-type structure. The structural study showed that the crystallinity of the annealed films was improved as a function of film thickness. Scanning electron microscopy images of the annealed films unveiled the formation of cracked surfaces along with columnar growth, irrespective of the deposition time. Raman spectroscopy measurements evidenced the presence of modes related to a surface disorder, a progressive strain reduction and a crystallinity improvement. UV–vis data analysis indicates a reduction in the band gap energy with films thickness due to presence of strain states as confirmed by theoretical calculations. It was observed that the strained states in the films affected the sensing response to a methane gas flow with a better sensitivity for the thinner film.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Transparent semiconductor oxides (TSOs) play an important role in the development of new electronic devices based on thin films. TSOs materials can be used in diverse areas of the technology as optoelectronic devices, transparent electrodes for liquid crystal displays (LCDs), organic light-emitting diodes (OLEDs), gas sensors and other applications [1,2]. Among them, the photovoltaic energy production using dye solar cells is an outstanding application (based on TSOs) [3–5], because of the clean and renewable energy production. Furthermore, the TSOs use lower cost raw materials in comparison to the conventional silicon solar cell technology, which nowadays leads the largest market share [6].

On the other hand, the SnO₂ is one of the more used transparent semiconductor oxides, due to its abundance, chemical, mechanical, optical and electronic properties, which make this system a promising material for optical and gas sensing applications. The room-temperature band gap energy of bulk SnO₂ is $E_g \sim 3.6$ eV [7].

Since the photons energy of visible light ranges from 1.65 to 3.26 eV, the large band gap energy of SnO₂ limited some optical applications. Nevertheless, several experimental and theoretical studies showed the possibility of the band gap tuning (band gap engineering). For instance, the application of tensile strain in thin films can result in a significant band gap reduction in SnO₂, and that reduction was associated with a disorder induced in the SnO₆ octahedra [8]. On the other hand, several methods have been used to grow thin oxide films such as chemical vapor deposition [9], dip-coating [10], spray pyrolysis [11], pulse laser deposition [12], RF sputtering [13] among others. The sputtering technique is an outstanding method once the films can be grown at room temperature, with good uniformity and high reproducibility. However, the low-temperature growth can introduce structural changes that can modify the optical and gas sensing properties. In this work, a systematic study of the thickness dependence of the structural, vibrational, and optical properties of polycrystalline SnO₂ films grown at room temperature on glass substrate using a DC sputtering technique is presented. The effect of the stress magnitude related to the film thickness on the gas sensing response is also discussed.

* Corresponding author at: Núcleo de Física Aplicada, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF 70910-900, Brazil.

E-mail address: fherrera@fis.unb.br (F.H. Aragón).

J Nanopart Res (2014) 16:2689
DOI 10.1007/s11051-014-2689-3

RESEARCH PAPER

Doping effects on the structural, magnetic, and hyperfine properties of Gd-doped SnO₂ nanoparticles

H. Coelho-Júnior · J. C. R. Aquino · F. H. Aragón ·
P. Hidalgo · R. Cohen · L. C. C. M. Nagamine ·
J. A. H. Coaquira · S. W. da Silva · H. F. Brito

Received: 28 May 2014 / Accepted: 1 October 2014 / Published online: 23 December 2014
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2014

Abstract In this work we present the study of the structural, magnetic, and hyperfine properties of Gd-doped SnO₂ nanoparticles synthesized by a polymer precursor method. The X-ray diffraction data analysis shows the formation of the rutile-type structure in all samples with Gd content from 1.0 to 10.0 mol%. The mean crystallite size is ~ 11 nm for the 1.0 mol% Gd-doped samples and it shows a decreasing tendency as the Gd content is increased. The analysis of magnetic measurements indicates the coexistence of ferromagnetic and paramagnetic phases for the 1.0 mol% Gd-doped sample; however, above that content, only a

paramagnetic phase is observed. The ferromagnetic phase observed in the 1.0 mol% Gd-doped sample has been assigned to the presence of bound magnetic polarons which overlap to create a spin-split impurity band. Room-temperature ¹¹⁹Sn Mössbauer measurements reveal the occurrence of strong electric quadrupole interactions. It has been determined that the absence of magnetic interactions even for 1.0 mol% Gd-doped sample has been related to the weak magnetic field associated to the exchange interaction between magnetic ions and the donor impurity band. The broad distribution of electric quadrupole interactions are attributed to the several non-equivalent surroundings of Sn⁴⁺ ions provoked by the entrance of Gd³⁺ ions and to the likely presence of Sn²⁺ ions. The isomer shift seems to be nearly independent of the Gd content for samples with Gd content below 7.5 mol%.

Keywords Gd-doped SnO₂ nanoparticles · Magnetic properties · Structural properties · Mössbauer spectroscopy · Spintronics

H. Coelho-Júnior · J. C. R. Aquino · F. H. Aragón ·
J. A. H. Coaquira (✉) · S. W. da Silva
Núcleo de Física Aplicada, Instituto de Física, Universidade
de Brasília, Brasília, DF 70910-900, Brazil
e-mail: coaquira@unb.br

F. H. Aragón · J. A. H. Coaquira · S. W. da Silva
Instituto de Ciências Biológicas, Pós-graduação em
Nanociência e Nanobiotecnologia, Universidade de
Brasília, Brasília, DF 70910-900, Brazil

P. Hidalgo
Faculdade Gama-FGA, Setor Central Gama,
Universidade de Brasília, Brasília, DF 72405-610, Brazil

R. Cohen · L. C. C. M. Nagamine
Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo,
SP 05508-090, Brazil

H. F. Brito
Instituto de Química, Universidade de São Paulo,
São Paulo, SP 05508-000, Brazil

Introduction

Oxide semiconductors are interesting matrices for producing the so-called oxide-diluted magnetic semiconductor (ODMS) systems. These materials have drawn considerable attention due to their potential in



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science in Semiconductor Processing

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mssp

Thermal annealing effects on the structural, magnetic and hyperfine properties of the Fe/SnO₂/Fe thin film deposited by RF sputtering method

F.F.H. Aragón^{a,*}, J.C.R. Aquino^a, J.D. Ardisson^b, J.A.H. Coaquira^a^a Núcleo de Física Aplicada, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF 70910-900, Brazil^b Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CDTN, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Low dimensional structures
 Polycrystalline deposition
 Inorganic compounds
 Magnetic materials
 Thermal annealing
 Hyperfine properties

ABSTRACT

In the present work, the effect of the post-deposition annealing process in an air atmosphere on the structural and magnetic properties of the ternary Fe/SnO₂/Fe thin film, deposited by the sputtering technique was reported. X-ray diffraction (XRD) pattern confirms the formation of alpha-iron, magnetite and tin dioxide phases in the as-deposited film. Meanwhile, after the thermal annealing, the formation of hematite and tin dioxide phases was determined. Magnetization (*M*) measurements reveal some features after the annealing: i) a reduction of the coercive field (*H_c*), which has been assigned to the presence of hematite, and ii) the transformation of alpha-iron/magnetite phases into the hematite phase in accordance with results obtained from XRD data analysis. Those results were also confirmed by room temperature Conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS) measurements carried out using a ⁵⁷Co(Rh) source. Furthermore, the doublets of the CEMS spectrum of the as-deposited film (21%) has been assigned to the signal of Fe³⁺ and Fe^{2.5+} (mixture of Fe³⁺ and Fe²⁺) ions, which diffuse into the SnO₂ matrix. The spectral area of those doublets is clearly reduced to 3% after the thermal annealing. It suggests the migration of the Fe ions from the non-magnetic phase to the magnetic phase. On the other hand, CEMS spectrum of the as-deposited film carried out with using a ¹¹⁹Sn source is well modeled with a doublet and a sextet. The doublet was assigned to Sn⁴⁺ ions of the SnO₂ phase; meanwhile, the sextet was assigned to Sn⁴⁺ ions located at interstitial and/or substitutional sites of the alpha-iron/magnetite phases. Those tin ions sense the supertransferred hyperfine field from Fe neighbor. After the thermal annealing, the CEMS spectrum was well modeled with only a doublet related to SnO₂ phase, suggesting that the tin ions have been out diffused from the magnetic phase (alpha-iron and magnetite) and incorporate into the no magnetic o-SnO₂.

1. Introduction

Nowadays, the fabrication of multilayer films formed by ferromagnetic (FM) and oxide semiconductor materials has been received outstanding attention, due to the singular combination of their electric and magnetic properties, which are the key to the development of spintronic devices [1]. In this scenery, ferromagnetic α -Fe thin films are extensively used due to its high Curie temperature ($T_C = 1043$ K). Yuasa et al. showed that multilayer films of Fe/MgO/Fe show a giant room-temperature magnetoresistance due to the magnetic tunneling of electrons between the electrodes through the thin insulating layer [1], besides, Miyazaki et al. [2] have obtained a similar result in Fe/Al₂O₃/Fe. On the other hand, the possibility of using those multilayer films as gas sensors by using their magnetic properties instead of their conventional electrical properties has risen the scientific and technological interests in this kind of nanostructures [3]. This is due to the fact that

by monitoring the magnetic response of these nanostructured materials to sense a specific gas flow, it is not needed electrical contacts anymore as in conventional gas sensors and simplifying their use [4]. Reports of the use of the magnetic response of Fe-doped SnO₂ [3] and hematite [5] to sense a hydrogen (H₂) gas has been demonstrated and it gives rise to the possibility of using these materials as a magnetic gas sensor. On the other hand, rutile-type SnO₂ (space group P4₂/mnm), and tetragonal litharge-SnO (space group P4/nmm), are the most known tin oxide phases produced in oxidizing environment. However, a previous research has reported the formation of a third phase, orthorhombic-SnO₂ phase (stable at high pressures [6]) which is also stable in thin films [7,8]. Those reports suggested that the stress between the film and substrate develops an analogous action of high pressure to stabilize the high-pressure phase. Besides, Lamelas et al. [9] reported the formation of the orthorhombic SnO₂ phase in films grown on Si [001] by a thermal annealing at 700°C from the polycrystalline litharge-SnO. The

* Corresponding author.

E-mail address: ffh.aragon@gmail.com (F.F.H. Aragón).

APÊNDICE I

Artigos publicados fora do contexto desta tese

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 122, 204302 (2017)



Fe-doping effects on the structural, vibrational, magnetic, and electronic properties of ceria nanoparticles

Fermin F. H. Aragón,¹ Juan C. R. Aquino,¹ Jesus E. Ramos,¹ José A. H. Coaquira,¹ Ismael Gonzalez,² Waldemar A. A. Macedo,² Sebastião W. da Silva,¹ and Paulo C. Morais^{1,3}

¹Núcleo de Física Aplicada, Instituto de Física, Universidade de Brasília, 70910900 Brasília, DF, Brazil

²Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CDTN, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

³School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China

(Received 8 August 2017; accepted 6 November 2017; published online 27 November 2017)

In this work, we report on a single-pot synthesis route based on a polymeric precursor method used for successfully producing undoped and iron-doped CeO₂ nanoparticles with iron contents up to 10.0 mol. %. The formation of high-crystalline nanoparticles with a cubic fluorite structure is determined for all the studied samples. Meanwhile, the magnetic measurements of the undoped ceria nanoparticles revealed the occurrence of ferromagnetism of bound magnetic polarons of a fraction of Ce³⁺ at room temperature, and only a paramagnetic behavior of Fe³⁺ ions was determined for Fe-doped ceria nanoparticles. A monotonous reduction of the effective magnetic moment of the Fe³⁺ ions was determined. It suggests a change from a high-spin to low-spin state of Fe ions as the Fe content is increased. The 3+ valence state of the iron ions has been confirmed by the Fe K-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) and Mössbauer spectroscopy measurements. X-ray photoelectron spectroscopy data analysis evidenced a coexistence of Ce³⁺ and Ce⁴⁺ ions and a decreasing tendency of the relative fraction of Ce³⁺ ions in the surface region of the particles as the iron content is increased. Although the coexistence of Ce³⁺ and Ce⁴⁺ is confirmed by results obtained via Ce L₃-edge XANES measurements, any clear dependence of the relative relation of Ce³⁺ ions on the iron content is determined, suggesting a homogeneous distribution of Ce³⁺ and Ce⁴⁺-ions in the whole volume of the particles. Ce L₃-edge extended X-ray absorption fine structure revealed that the Ce-O bond distance shows a monotonous decrease as the Fe content is increased, which is in good agreement with the shrinking of the unit cell volume with the iron content determined from XRD data analysis, reinforcing the substitutional solution of Ce and Fe ions in the CeO₂ matrix. *Published by AIP Publishing.* <https://doi.org/10.1063/1.4999457>

INTRODUCTION

There is a growing interest in lanthanide oxides in recent years, particularly in regard to ceria (CeO₂) due to its wide range of applications in oxygen storage in three-way catalytic converters for gasoline exhausting gas cleanup,^{1–3} resistance random access memories (ReRAM),⁴ gas sensors,⁵ and direct oxidation of hydrocarbons in solid oxide fuel cells for electrical power generation.⁶ The ultraviolet-visible (uv-vis) absorption characteristics and the oxygen ion sorption-desorption capability are enhanced in low-dimensional ceria counterparts (including nanoparticles, thin films, nanotubes, and nanorods) because of a drastic increase in the surface-to-volume ratio under size reduction. Due to symmetry breaking at the nanoparticle (NP) surface plus reduced surface coordination number, the presence of oxygen vacancy (Vo) is expected, which can provide localized or delocalized electron states, thus introducing ferromagnetic (FM) properties into the system likely mediated by electrons trapped in the Vo (F-centers).^{7,8} These findings are consistent with those reported by Sundaesan *et al.*,⁹ which stated that ferromagnetism is a universal phenomenon in particles of extremely small sizes. However, when the size of ceria particles is reduced down to the nanosize range, the onset of defects related to broken bonds and symmetry breaking leads to the

presence of Ce³⁺-ions,¹⁰ which have nonzero magnetic moment ($4f^1$). On the other hand, the doping process with small amounts of magnetic elements, such as transition metal (TM) or rare earth (RE) elements, having partially filled *d*- or *f*-shells, can provide a new degree of freedom to the system, driving to the so-called oxide diluted magnetic semiconductors (ODMS). Moreover, the ODMS may exhibit high-temperature ferromagnetism,^{11,12} which is interesting for technological applications, such as in spintronics devices and magnetic gas sensors.¹³ However, the origin of ferromagnetism in ODMS is not yet well understood and it is still on debate, leading to controversies, which are mainly related to the role played by the dopant ions and the poor reproducibility of the experimental data. As mentioned earlier, while in the nanosize range, ceria may show the coexistence of Ce⁴⁺- and Ce³⁺-ions, adding additional magnetic contribution to the system credited to the nonzero magnetic moment of Ce³⁺-ions. Therefore, the establishment of robust synthesis routes for undoped and TM-doped/RE-doped ceria NPs, owing to fabricate high-quality and single phase end products, is a pre-condition to push forward with the understanding of related fundamental issues, such as ferromagnetic ordering in ODMS. Based on a comprehensive and reliable material platform, breakthrough in technological applications shall emerge naturally. In this regard, we are herein



Contents lists available at ScienceDirect

Thin Solid Films

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tsf

Effect of the thickness reduction on the structural, surface and magnetic properties of α -Fe₂O₃ thin films



Fermin F.H. Aragón^{a,b}, José D. Ardisson^b, Juan C.R. Aquino^a, Ismael Gonzalez^b, Waldemar A.A. Macedo^b, José A.H. Coaquira^a, John Mantilla^a, Sebastião W. da Silva^a, Paulo C. Morais^a

^a Núcleo de Física Aplicada, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF 70910-900, Brazil

^b Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CDTN, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 October 2015

Received in revised form 24 March 2016

Accepted 24 March 2016

Available online 28 March 2016

Keywords:

Hematite

Thin films

X-ray diffraction

Rietveld refinement

Mössbauer spectroscopy

Morin transition temperature

Oxygen vacancies

ABSTRACT

Hematite (α -Fe₂O₃) polycrystalline thin films of different thicknesses were produced by thermal oxidation in air atmosphere from Fe metallic thin-films deposited by radio frequency (RF) sputtering technique. X-ray diffraction (XRD) patterns confirm the formation of hematite phase in all samples and indicate that the mean grain size decreases as the film thickness becomes thinner. Conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS) spectra at room temperature show magnetic splitting (six line patterns). It is determined that the resonance peaks become broader and asymmetric as the film thickness decreases. This finding was associated with the structural disorder introduced by the thickness reduction. Magnetization as a function of the magnetic field curve obtained at 300 K shows the presence of a weak-ferromagnetic contribution, which was assigned to the large density of decompensated spins at the films surface. From the magnetization vs. temperature curves it has been determined that the Morin transition temperature (T_M) is shifted from ~240 K to ~196 K, meanwhile it becomes more broadened as the film thickness decreases. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements show the presence of Fe²⁺ ions coexisting with Fe³⁺ ions whose population increases as the film becomes thinner. The density of chemisorbed oxygen increases as the film thickness is reduced in agreement with the results obtained from the other measurements in this work.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Due to the grain size effects and novel physical properties of nanostructures, such as thin films, nanotubes, nanoparticles, nanorods, nanowires, among others, they are of great interest for theoretical studies and nanodevice applications. In this respect, hematite (α -Fe₂O₃) thin films, the most stable phase of iron oxide, with rhombohedral structure (space group R-3c), have been considered as a promising candidate in several areas of nanotechnology, due to its extraordinary chemical stability in oxidative environment, favorable optical band gap (~2.2 eV), abundance and low cost [1]. Among the applications of this material we highlight the works authored by Punnosse et al. which uses the magnetic properties of hematite thin films for hydrogen gas sensor application [2]; Chen et al. which uses the photocatalyst properties of hematite to remove organic dyes from wastewater [3]; and Sivula et al. which uses hematite as the photoanode in water splitting devices. Due to the increasing global demand for energy and the requirement of using cleaner and environmentally friendly sources of energy the last-mentioned application (photoanode for water splitting) is a promising approach of using solar energy to produce hydrogen from

water splitting [4]. Hydrogen represents a highly-efficient and environmentally friendly fuel when compared to fossil fuels [5,6]. Diverse methods have been used to produce hematite, either as nanoparticles or thin films, among them one can find the chemical vapor deposition method (CVD) [7,8], DC reactive magnetron sputtering [9], sol-gel method [10,11], among others. On the other hand, it is interesting to note that hematite is considered as an insulator with localized Fe³⁺ ions. However, a slight deviation of hematite from the standard stoichiometry induces an enhancement of the photo-electrochemical properties. Moreover, it is well known that hematite has an extremely poor electric conductivity with a hole length of 2–4 nm [7]. This is why size reduction is so important while modifying the stoichiometry in order to enhance the electric conductivity. On the other hand, with respect to the magnetic properties, bulk hematite is weakly ferromagnetic between the Néel (~955 K) and the Morin (T_M ~ 260 K) temperatures [12]. Nevertheless, as well as the electric properties the magnetic properties are also strongly affected by the size reduction. For example, it is reported in the literature that the size reduction of hematite particles leads to an abrupt reduction of the Morin transition temperature [13]. However, the size reduction of the system can also induce the formation of core-shell structures and secondary phases. In this regard, the capability of controlling the physical properties of low-dimensional systems is of fundamental importance to design new devices. In this study,

E-mail address: ffh@fis.umb.br (F.F.H. Aragón).