

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

MARIA HELENA CARVALHO DA COSTA

Magnetismo d^0 em óxidos de In_2O_3 e $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$

SÃO CARLOS - SP
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

MARIA HELENA CARVALHO DA COSTA

Magnetismo d^0 em óxidos de In_2O_3 e $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciências com ênfase em Física.

Orientador: Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza

SÃO CARLOS - SP
2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Maria Helena Carvalho da Costa, realizada em 02/05/2019:

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira
UFSCar

Prof. Dr. Dante Homero Mosca Junior
UFPR

Prof. Dr. Fernando Rogério de Paula
UNESP

Profa. Dra. Sylvania Lanfredi
UNESP

Prof. Dr. Juares Lopes Ferreira da Silva
USP

Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza
UFSCar

Dedico a Deus e à minha família.

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus, por escutar os meus pedidos e sempre me conceder coragem e determinação para enfrentar os obstáculos da vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Adilson de Oliveira pela confiança e por todos os ensinamentos nos trabalhos acadêmicos. Ao meu coorientador Prof. Dr. Ernesto Pereira pelos ensinamentos e pela disponibilidade de toda infraestrutura no LIEC. Ao Paulo Camargo pelas discussões científicas. Aos membros da banca examinadora pela disponibilidade em avaliar o trabalho.

Aos meus pais, Bernadete e Francisco e as minhas irmãs, M^a de Lourdes, M^a José, M^a Luzia e meu sobrinho Danilo pelo amor incondicional e por terem proporcionado às condições necessárias para eu chegar até aqui. A minha avó Conceição (*in memoriam*) por todo o amor e carinho e pelo exemplo de fé e união. Ao meu namorado Waltenes pelo companheirismo, paciência e principalmente por sempre me fazer sorrir.

A todos que contribuíram durante o meu período de doutorado. O pesquisador Pedro Schio pela contribuição intelectual na correção das propostas do LNLS e pela indispensável colaboração na realização dos experimentos de XMCD. O Raphael Garcia pela ajuda nas duas semanas de trabalho no LNLS. O Flávio do GMF pelo auxílio na utilização da prensa isostática. E em especial, ao Igor Fier pelo aprendizado e orientações com o MPMS^{®3}.

Ao CDMF e ao Prof. Renato V. Gonçalves e Prof. Valmor R. Mastelaro pelo apoio nas medidas de XPS. Ao professor LEMINE pela síntese das amostras de In₂O₃. Aos professores Yara Gobato e Sergio Souto pela colaboração com as medidas de PL e Raman, bem como a estudante Daniele pelo apoio na realização das medidas de PL. Aos professores do GSM e da Pós-Graduação em Física da UFSCar pela contribuição na minha formação acadêmica.

Aos amigos de mais de 12 anos: Eriaine, Ivani e Thiago, vocês são pessoas especiais que Deus colocou no meu caminho. Obrigada por estarem ao meu lado deixando a minha vida muito mais feliz. As pessoas que tive a sorte de conhecer em São Carlos: Hugo, Moisés, Camila, Otávio, Lincoln e em especial a Driele, obrigada pelos conselhos, ensinamentos e momentos de descontração que passamos juntas. Também agradeço aos colegas do GSM.

Aos técnicos do LIEC e GSM pela ajuda com os experimentos. Em especial ao técnico da criogenia, Cláudio, pelas longas conversas e pelo sorriso no rosto de sempre.

À CAPES pelo suporte financeiro, ao CNPq e FAPESP pelo financiamento dos diversos equipamentos utilizados nesta tese.

“A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada.”

Albert Einstein

RESUMO

Investigamos as propriedades estruturais, ópticas e magnéticas de nanopartículas (NPs) de In_2O_3 obtidas pelo processo de moagem mecânica de alta energia e de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ obtidas variando a temperatura de síntese e a concentração de cério, pelo método Pechini. As nanopartículas foram caracterizadas quanto às suas propriedades estruturais e morfológica, por técnicas de difração de raios X (DRX), aliada ao Método de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de alta resolução (HRTEM). Foram investigadas a composição química e valência dos íons, utilizando a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), as propriedades ópticas através das técnicas de UV-Vis e fotoluminescência (PL) e as propriedades magnéticas utilizando a técnica de magnetometria SQUID. As medidas de DRX e as imagens de HRTEM confirmaram a formação da fase cúbica no In_2O_3 e a tetragonal do SnO_2 nas NPs de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$, como fases principais. Além disso, no processo de obtenção das amostras, identificamos que, a moagem por 96 h no óxido de índio levou a formação da fase hexagonal, H- In_2O_3 . Ao sintetizar amostras de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ na temperatura de 750 °C houve a formação de uma fase ortorrômbica, O- SnO_2 , previamente apenas encontrada em regime de altas pressões e temperatura. A estabilização dessas fases, à temperatura ambiente, foi associada ao efeito de *strain* e/ou defeitos que levaram ao estabelecimento de ferromagnetismo em nossas amostras, exibindo um comportamento anômalo na dependência da coercividade com a temperatura. Associamos esse comportamento ao efeito da distribuição de tamanho de partículas nas propriedades magnéticas do óxido de índio e aos efeitos de superfície nas NPs de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$. O comportamento ferromagnético observado nas NPs foram relacionados as vacâncias de oxigênio monoionizada V_{O}^{\bullet} na superfície das NPs e com o efeito de *strain*.

Palavras-chave: Nanopartículas, magnetismo d^0 , campo coercivo, moagem mecânica, método Pechini.

ABSTRACT

We investigated the structural, optical and magnetic properties of two nanoparticles oxide systems: In_2O_3 , prepared by the high energy mechanical milling process, and $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ produced by the Pechini method, using different synthesis temperatures and the cerium concentration. The structural and morphological properties of nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD) techniques, using the Rietveld refinement, field emission scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and high resolution (HRTEM). The chemical composition and valence of the ions were investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Optical properties were studied using UV-Vis and photoluminescence (PL) techniques. Finally, magnetization measurements were performed using the SQUID magnetometry technique. The XRD measurements and the HRTEM images show that the formation of the cubic phase in In_2O_3 and the tetragonal SnO_2 in the NPs of $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ as the main phases. In addition, in the process of obtaining the samples, we identified that the 96-h milling in the indium oxide led to the formation of the hexagonal phase, H- In_2O_3 . When synthesizing samples of $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ at a temperature of 750 °C, an orthorhombic phase, O- SnO_2 , previously only encountered under high pressure and temperature, was formed. The stabilization of these phases at room temperature was associated with the effect of strain and/or defects that led to the establishment of ferromagnetism in our samples, exhibiting anomalous behaviour depending on the coercivity with temperature. We associate this behaviour to the effect of particle size distribution on the magnetic properties of indium oxide and the surface effects on the NPs of $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$. The ferromagnetic behaviour observed in the NPs was related to the singly ionized oxygen vacancies V_{O}^{\bullet} on the surface of the NPs and with the effect of the strain.

Keywords: Nanoparticles, d^0 magnetism, coercive field, mechanical milling, Pechini method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Representação da estrutura cristalina: (a) cúbica do In_2O_3 tipo bixbyíta; (b) hexagonal do In_2O_3 tipo <i>corundum</i> ; os átomos em tons de azul e vermelho representam o <i>In</i> e <i>O</i> , respectivamente. As imagens foram desenhadas utilizando o programa Vesta [29].....	22
Figura 1.2 Representação da estrutura cristalina: (a) tetragonal do SnO_2 tipo rutilo; (b) ortorrômbica do SnO_2 tipo $\alpha\text{-PbO}_2$; os átomos em cinza e vermelho representam o <i>Sn</i> e <i>O</i> , respectivamente.	23
Figura 1.3 Ilustração da estrutura cristalina do CeO_2 cúbico tipo fluorita; os átomos em roxo e vermelho representam o <i>Ce</i> e <i>O</i> , respectivamente.	24
Figura 1.4 Curvas de $MvsH$ à temperatura ambiente para os óxidos puros: (a) NPs e amostra <i>bulk</i> do In_2O_3 ; (b) CeO_2 : como preparado (tamanho médio, 7 nm), calcinado a 500 °C e 1000°C, 15 e 500 nm, respectivamente [2].....	25
Figura 1.5 Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para as NPs de CeO_2 utilizando um precursor de nitrato de cério com a pureza de 99 % (2N) e 99,999 % (5N) [11].	27
Figura 1.6 Curva de $MvsH$ a 300 K para a amostra como preparada, ou seja, sem ($\text{S}/\text{H}_2\text{O}_2$) e com a adição de peróxido de hidrogênio ($\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$). Adaptada de [20].	28
Figura 1.7 Curva de $MvsH$ medida à temperatura ambiente para $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$. O <i>inset</i> exibe a curva de $MvsH$ para o SnO_2 puro [43].	30
Figura 1.8 Curva de $MvsH$ medida à temperatura ambiente para o SnO_2 puro e dopado com 3, 6 e 9% em mol de <i>Ce</i> . O <i>inset</i> exibe a curva de $MvsH$ na região do H_C e da M_r [24].....	30
Figura 2.1 Ilustração geométrica da Lei de Bragg [46].....	34
Figura 2.2 Espectro de XPS da região de fotoemissão do Ce 3d para $x = 0,05$	39
Figura 2.3 Curva de magnetização em função do campo magnético medido à temperatura ambiente para o citrato de estanho utilizado na síntese.....	43
Figura 2.4 Representação do procedimento utilizado para remoção da contribuição diamagnética para o SnO_2 puro calcinado em 750 °C.	44
Figura 3.1 Padrões de DRX para o In_2O_3 comercial e moído em diferentes tempos. As barras verticais em verde correspondem à indexação da fase cúbica do In_2O_3 (ICSD no. 41265). O asterisco representa o pico de Bragg (104) da estrutura hexagonal.....	46
Figura 3.2 (a) Padrões de DRX do In_2O_3 comercial e moído em $t_m = 96$ h. (b) Detalhes dos padrões de DRX em torno do pico mais intenso, que está associado ao plano (222) da fase C-	

In ₂ O ₃ e apresenta um deslocamento após 96 horas de moagem. Também observa-se o pico indexado ao plano (104) da estrutura hexagonal para a amostra de 96 h.	46
Figura 3.3 (a) Imagem de MET para o pó comercial de In ₂ O ₃ . (b, c) imagem de HRTEM com tempos de moagem de 24 h e 96 h, respectivamente. (d-e) Padrão FFT referente ao (C - In ₂ O ₃) e hexagonal (H - In ₂ O ₃). (f) Imagem de HRTEM reconstruída na região 3, que mostra o desajuste dos planos cristalinos. (g) Ampliação da região 2, mostrando os planos cristalinos do (H - In ₂ O ₃).	48
Figura 3.4 Histogramas de tamanho de partícula ajustados por uma distribuição log-normal para (a) t _m = 0 h, (b) 6 h, (c) 12 h, (d) 24 h, (e) 48 h e por uma distribuição bigaussiana em (f) t _m = 96 h.	49
Figura 3.5 Medidas de XPS do In ₂ O ₃ : (a) espectro de inspeção para o pó comercial; (b) espectros de alta resolução para a região do <i>In 3d</i> e (c) espectros e respectivos ajustes para a região do oxigênio (<i>O 1s</i>).	51
Figura 3.6 Espectro de espalhamento Raman para as nanopartículas de In ₂ O ₃ com tempos de moagem: 0 h, 6 h, 12 h, 24 h, 48 h e 96 h.....	52
Figura 3.7 Espectros de espalhamento Raman no intervalo de 130 a 250 cm ⁻¹	53
Figura 3.8 Espectros de PL à temperatura ambiente das nanopartículas de In ₂ O ₃ para os diferentes tempos de moagem. As medidas foram realizadas usando a excitação do laser em 325 nm. A emissão de banda larga do PL mostra claramente um desvio para a amostra de 96 horas.	54
Figura 3.9 Curvas de <i>MvsH</i> medidas a 300 K para as NPs de In ₂ O ₃ com t _m : (a) 0 h e (b) 6, 12, 24, 48 e 96 h. O <i>inset</i> mostra a ampliação da curva na região de baixo campo magnético.	55
Figura 3.10 Campo coercivo e <i>strain</i> em função do tempo de moagem para as NPs de In ₂ O ₃ . Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas são guia para os olhos.	57
Figura 3.11 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para o In ₂ O ₃ moído por: (a) 48 h e (b) 96 h. O <i>inset</i> exibe a dependência do campo coercivo com a temperatura.	58
Figura 3.12 Curvas de magnetização em função da temperatura, ZFC-FC para o In ₂ O ₃ moído por: (a) 48 h e (b) 96 h. O <i>inset</i> mostra uma amplificação das curvas em torno de 300K.	59
Figura 4.1 Padrão de DRX para o SnO ₂ calcinado por 4 horas em: (a) 500, (b) 580, (c) 650 e (d) 750 °C. Os círculos e quadrados representam os picos do SnO ₂ tetragonal e ortorrômbico, respectivamente; o asterisco representa os picos do Sn metálico; as barras laranja e violeta, respectivamente, correspondem à indexação dos picos de difração para SnO ₂ tetragonal (ICSD 39173) e ortorrômbico (ICSD 157450).	62

Figura 4.2 Imagens de MEV e distribuição de tamanho de partículas: (a, c) SnO ₂ calcinado em 650 °C e (b, d) SnO ₂ calcinado em 750 °C. A linha sólida é o ajuste da função log-normal...	63
Figura 4.3 Imagem de: (a) MET para o SnO ₂ calcinado a 750 °C; (b) HRTEM de um conjunto de nanopartículas; (c) HRTEM de uma nanopartícula individual de SnO ₂ indicando as distâncias interplanares características do dióxido de estanho tetragonal e a correspondente transformada de Fourier em (d).	64
Figura 4.4 Imagem de MET para $x = 0,3$ calcinada a 750 °C. O <i>inset</i> exibe o padrão de SAED. (b) Imagem de HRTEM. (c) Espectro de EDS da amostra. (d) Imagem reconstruída de HRTEM de uma partícula de CeO ₂ , que exibe claramente discordância de borda. (e-g) Padrão FFT referente à fase ortorrômbica (O-SnO ₂), tetragonal (T- SnO ₂) e cúbica (C- SnO ₂)..	66
Figura 4.5 Imagem de HRTEM para $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$ com: (a) $x = 0,01$, (b) $x = 0,05$, (c) $x = 0,1$, (d) $x = 0,3$, (e) $x = 0,5$ e (f) $x = 0,7$, calcinada a 750 °C. O <i>inset</i> exibe o padrão de SAED para $x = 0,7$.	67
Figura 4.6 Padrões de difração de raios X para as amostras de $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$ calcinadas em 650 °C. As linhas sólidas vermelhas são os ajustes obtidos usando o método de Rietveld e as azuis representam a diferença entre o padrão experimental e calculado. As barras em vermelho e verde, respectivamente, correspondem aos picos do padrão do SnO ₂ (ICSD 39173) e CeO ₂ (ICSD 72155).	68
Figura 4.7 Padrão de DRX para as amostras de $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$ calcinadas em 750 °C. As barras em vermelho e azul, correspondem à indexação dos picos de difração para o SnO ₂ tetragonal (ICSD 39173) e ortorrômbico (ICSD 157450), respectivamente, e as barras em verde para o CeO ₂ (ICSD 72155). O asterisco representa os picos do Sn metálico.	69
Figura 4.8 Padrão de DRX para as nanopartículas de $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$ sintetizadas a 750 °C: (a) para $x = 0, 0,01, 0,05, 0,1, 0,2$ e (b) para $x = 0,3, 0,5, 0,7$ e 1. As linhas sólidas são os ajustes obtidos usando o método de Rietveld (linha vermelha) e a diferença entre os padrões experimentais e calculados (linha azul).	71
Figura 4.9 Concentração molar obtida pelo refinamento de Rietveld para cada óxido em função da concentração nominal de Ce. As linhas são apenas guia para os olhos.	72
Figura 4.10 Espectro de inspeção para as NPs de $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$ com $x = 0, 0,01$ e $0,3$ mostrando as transições acessíveis por XPS.	73
Figura 4.11 Espectro de XPS para o composto de $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$: (a) espectro de alta resolução na região do Sn 3d para diferentes concentrações de cério e (b) ajuste considerando apenas um dubleto para $x = 0,01$. A linha sólida representa o <i>background</i> Tougaard.	74

Figura 4.12 Espectro de XPS da região $Sn\ 4d$ (azul) e banda de valência (BV, vermelho) para a amostra de SnO_2 puro. A intensidade do espectro da BV foi multiplicada por um fator de 10.	75
Figura 4.13 Espectros de XPS na região do $Ce\ 3d$ para $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$ com diferentes concentrações molares de cério: (a) $x = 1$ (CeO_2), (b) $x = 0,7$, (c) $x = 0,5$, (d) $x = 0,3$, (e) $x = 0,2$, (f) $x = 0,1$, (g) $x = 0,05$ e (h) $x = 0,01$	76
Figura 4.14 Espectro de XPS na região do $Ce\ 3d$ para o CeO_2 representado por círculos abertos. As linhas pontilhadas são os ajustes dos cinco dubletos após a subtração do <i>background</i> e as contínuas o <i>background</i> Tougaard.	77
Figura 4.15 Espectros de XPS do $Ce\ 3d$ representados por círculos abertos para $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$ em: (a) $x = 0,7$, (b) $x = 0,5$, (c) $x = 0,3$ e (d) $x = 0,01$. As linhas pontilhadas são os ajustes dos cinco dubletos após a subtração do background e as contínuas o background Tougaard.	77
Figura 4.16 (a) Espectros de reflectância difusa na região do UV-Visível medidos em temperatura ambiente das amostras de $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$ e dos óxidos puros. (b) Espectros de absorção obtidos através da função de Kubelka-Munk.	79
Figura 4.17 <i>Band gap</i> óptico obtido a partir dos espectros de reflectância transformado por Kubelka - Munk em função da energia para as amostras de $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$ e para os óxidos puros. A linha contínua em vermelho exhibe a extrapolação da região linear.	80
Figura 4.18 Espectros de PL medidos à temperatura ambiente para as nanopartículas de SnO_2 , CeO_2 e para diferentes concentrações de Ce $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$ usando o comprimento de onda de excitação do laser de 325 nm. A banda de emissão do PL mostra claramente um <i>blueshift</i> com o aumento da concentração de cério.	82
Figura 4.19 Espectro de PL em função da energia para $x = 0,05$ medido: (a) 15 K e (b) 300 K. As linhas contínuas representam o ajuste para cada pico no espectro de PL e os dados experimentais são apresentados com símbolos.	84
Figura 4.20 Espectro de PL em função da energia para $x = 0,3$ medido: (a) 15 K e (b) 300 K. As linhas contínuas representam o ajuste para cada pico no espectro de PL e os dados experimentais são apresentados com símbolos.	85
Figura 4.21 (a) Dependência do espectro de PL com a temperatura, 15 - 300 K para $x = 0,05$, utilizando o comprimento de onda de excitação do laser, $\lambda_{ex} = 325$ nm e uma potência de 10 mW; (b) exhibe uma ampliação das curvas para evidenciar o comportamento não monotônico da intensidade de PL com a temperatura.	86

Figura 4.22 (a) Dependência do espectro de PL com a temperatura, 15 - 300 K para $x = 0,3$ utilizando o comprimento de onda de excitação do laser, $\lambda_{\text{ex}} = 325$ nm e uma potência de 10 mW; (b) exibe uma ampliação das curvas para evidenciar o comportamento não monotônico da intensidade de PL com a temperatura.....	87
Figura 4.23 I_{PL} integrada em função do inverso da temperatura para a banda de defeitos na amostra $x = 0,05$. A linha sólida exibe o resultado do ajuste utilizando a equação (4.3). O <i>inset</i> exibe o ajuste utilizando a eq. (4.2), considerando todo o intervalo de temperatura (linha azul pontilhada) e com intervalo de temperatura 150 – 300 K (linha contínua).....	88
Figura 4.24 I_{PL} integrada em função do inverso da temperatura para a banda de defeitos na amostra $x = 0,3$. A linha sólida exibe o resultado do ajuste utilizando a equação (4.3). O <i>inset</i> exibe o ajuste utilizando a eq. (4.2), considerando todo o intervalo de temperatura (linha azul pontilhada) e com intervalo de temperatura de 200 – 300 K (linha contínua).....	89
Figura 4.25 Curvas de magnetização em função do campo magnético para $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ calcinadas em 650 °C, medidas em: (a) 300 K e (b) 5 K. O <i>inset</i> em (b) exibe a curva para $x = 0$ medida em 2 K, no qual se observou o comportamento supercondutor do Sn metálico.....	91
Figura 4.26 Curvas de magnetização em função do campo magnético: (a) para o SnO_2 e (b) CeO_2 calcinados em 750 °C. O <i>inset</i> nas figuras exibe a curva antes da remoção do diamagnetismo e paramagnetismo, (a) SnO_2 e (b) CeO_2 , respectivamente.....	92
Figura 4.27 Curvas de magnetização em função do campo magnético para as amostras calcinadas em 750 °C: (a) SnO_2 e (b) CeO_2 , medidas em 5 K. O <i>inset</i> exibe uma ampliação das curvas de magnetização na região de baixo campo.....	92
Figura 4.28 Curvas de magnetização termorremanente em função da temperatura para o SnO_2 (círculos) e CeO_2 (losangos), calcinados em 750 °C; os dados foram coletados após o resfriamento da amostra de 350 a 5 K sob um campo magnético, $H_{\text{apli}} = 70$ kOe. Em 5 K, o campo foi desligado no modo linear, realizou-se o <i>reset</i> do magneto e após 10 minutos, a medida foi realizada com uma taxa de 2 K/min aquecendo a 350 K.	93
Figura 4.29 Curvas de magnetização em função da temperatura ZFC-FW medidas com 1 kOe: (a) SnO_2 puro e (b) CeO_2 . O <i>inset</i> mostra o inverso da suscetibilidade em função da temperatura para a curva de magnetização <i>field-cooled-warming</i> (FW), na qual considerou-se χ um escalar definido por, $\chi = M/H$	94
Figura 4.30 (a) Curvas de M vs H para $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ medidas em 300 K. (b) Dependência do campo coercivo, H_c e da magnetização remanente, M_r em função da concentração molar de	

cério, x . O <i>inset</i> exibe uma ampliação das curvas de M vs H na região de H_C e M_r . As linhas pontilhadas são guia para os olhos.	95
Figura 4.31 Dependência da magnetização de saturação, M_S em função de x . A linha pontilhada é guia para os olhos.	96
Figura 4.32 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para as NPs com $x = 0,01$ medidas no intervalo de temperatura de 5 – 300 K. O <i>inset</i> exibe a região do H_C e M_r	97
Figura 4.33 Dependência do campo coercivo H_C e da magnetização remanente M_r em função da temperatura para $x = 0,01$, calcinado a 750 °C. Os símbolos representam os dados experimentais obtidos das curvas de M vs H e as linhas são apenas guia para os olhos.	98
Figura 4.34 Curva de magnetização termorremanente em função da temperatura para $x = 0,01$; os dados foram coletados após o resfriamento da amostra de 350 a 5 K sob um campo magnético, $H_{apli} = 70$ kOe. Em 5 K, o campo magnético foi removido e após 10 minutos, a medida foi realizada aquecendo a 350 K com uma taxa de 2 K/min.	99
Figura 4.35 Curvas de magnetização em função da temperatura ZFC-FW medidas com 100 Oe. O <i>inset</i> exibe o inverso da suscetibilidade em função da temperatura para a curva de magnetização <i>field-cooled-warming</i> (FW) onde, considerou-se χ um escalar definido por, $\chi = M/H$	99
Figura 4.36 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para as NPs com $x = 0,05$ medidas no intervalo de temperatura de 5 – 300 K. O <i>inset</i> exibe a região do H_C e M_r	100
Figura 4.37 Dependência do campo coercivo H_C e da magnetização remanente M_r em função da temperatura para $x = 0,05$, calcinado a 750 °C. Os símbolos representam os dados experimentais obtidos das curvas de M vs H e as linhas são apenas guia para os olhos.	101
Figura 4.38 Curva de magnetização termorremanente em função da temperatura para $x = 0,05$	101
Figura 4.39 Curvas de magnetização em função da temperatura ZFC-FW medidas em 1 kOe para $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$ com $x = 0,05$, calcinada em 750 °C. O <i>inset</i> exibe o inverso da suscetibilidade em função da temperatura para a curva de magnetização <i>field-cooled-warming</i> (FW) onde, considerou-se χ um escalar definido por, $\chi = M/H$	102
Figura 4.40 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para os NPs de $(Sn_{0,3}Ce_{0,7})O_2$ medidas no intervalo de temperatura de 5 – 300 K. O <i>inset</i> exibe a região do H_C e M_r	102

Figura 4.41 Dependência do campo coercivo H_C e da magnetização remanente M_r em função da temperatura para $x = 0,3$, calcinada a $750\text{ }^\circ\text{C}$. Os símbolos representam os dados experimentais obtidos das curvas de M vs H e as linhas são apenas guia para os olhos.	103
Figura 4.42 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para as NPs de $(\text{Sn}_{0,5}\text{Ce}_{0,5})\text{O}_2$ medidas no intervalo de temperatura de $5 - 300\text{ K}$. O <i>inset</i> exibe a região do H_C e M_r	104
Figura 4.43 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para as NPs de $(\text{Sn}_{0,3}\text{Ce}_{0,7})\text{O}_2$ medidas no intervalo de temperatura de $5 - 300\text{ K}$. O <i>inset</i> exibe a região do H_C e M_r	104
Figura 4.44 Dependência do campo coercivo H_C e da magnetização remanente M_r em função da temperatura para: (a) $x = 0,5$ e (b) $x = 0,7$, calcinadas a $750\text{ }^\circ\text{C}$. Os símbolos representam os dados experimentais obtidos das curvas de M vs H e as linhas são apenas guia para os olhos.	105
Figura 4.45 Curvas de magnetização termorremanente em função da temperatura para as amostras de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ calcinadas em $750\text{ }^\circ\text{C}$, com $x = 0,3$ (losangos), $x = 0,5$ (quadrados) e $x = 0,7$ (círculos).	105
Figura 4.46 Curvas de magnetização em função da temperatura ZFC-FW medidas em 1 kOe para $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ com $x = 0,3$, calcinada em $750\text{ }^\circ\text{C}$. O <i>inset</i> exibe a curva FW após a remoção do comportamento paramagnético utilizando a equação tipo Curie, $\chi = C/T + \chi_0$	106
Figura 4.47 Curvas de magnetização em função da temperatura ZFC-FW medidas em 1 kOe para $x = 0,5$. O <i>inset</i> exibe a curva FW após a remoção do comportamento paramagnético utilizando a equação tipo Curie, $\chi = C/T + \chi_0$	106
Figura 4.48 Curvas de magnetização em função da temperatura ZFC-FW medidas em 1 kOe para $x = 0,7$. O <i>inset</i> exibe a curva FW após a remoção do comportamento paramagnético utilizando a equação tipo Curie, $\chi = C/T + \chi_0$	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Parâmetros de rede, volume da célula unitária, tamanho médio de cristalito (D_{raiosX}), <i>strain</i> e <i>S</i> obtidos por meio do refinamento de Rietveld.	47
Tabela 3.2 Tamanho médio de partícula $\langle D \rangle$ e desvio padrão (σ) para todas as amostras. O In_2O_3 moído por 96 h apresenta dois valores, que são resultantes da distribuição Bigaussiana.	48
Tabela 3.3 Concentração atômica em porcentagem e razão atômica de O/In considerando somente a componente principal do <i>O 1s</i> , O_1 (ver Fig. 3.5 c).	50
Tabela 3.4 Valores de campo coercivo, H_C , magnetização remanente, M_r e magnetização de saturação, M_S obtidos das medidas de <i>M vs H</i> à temperatura ambiente para as amostras com diferentes tempos de moagem.	56
Tabela 4.1 Parâmetros de rede, volume da célula unitária, tamanho médio de cristalito, <i>strain</i> e <i>goodness of fit</i> , obtidos a partir dos dados de refinamento de Rietveld para SnO_2 calcinado a 500, 580, 650 e 750 °C. Com, (T) fase tetragonal, (O) fase ortorrômbica e (M) fase metálica.	62
Tabela 4.2 Porcentagem atômica e em massa de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ calcinado em 750 °C.	67
Tabela 4.3 Lista de parâmetros obtidos a partir do refinamento de Rietveld dos padrões de DRX para as NPs de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ calcinadas em 650 °C.....	68
Tabela 4.4 Lista de parâmetros obtidos a partir do refinamento de Rietveld dos padrões de DRX das NPs de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ ($x = 0, 0,01, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,7, 1$) sintetizadas a 750 °C. Apresentamos: fase, porcentagem molar de cada fase, parâmetros de rede, volume da célula unitária, tamanho médio de cristalito, <i>strain</i> e fator de qualidade do ajuste.	70
Tabela 4.5 Energias de ligação de XPS referente aos picos individuais do espectro de <i>Ce (3d)</i> para diferentes concentrações de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$	78
Tabela 4.6 Parâmetros das amostras de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ determinados por XPS. k concentração relativa de Ce^{3+} em função da quantidade total de <i>Ce</i> e r, em função do íon Ce^{4+} e razão atômica de Sn/Ce.....	79
Tabela 4.7 Valores do <i>band gap</i> determinados através das medidas de UV-Vis.....	81
Tabela 4.8 Valores obtidos como parâmetros de ajuste da equação de Curie aos dados de suscetibilidade magnética em função da temperatura.	107

LISTA DE ABREVIATURAS

BE – Energia de ligação

DRX – Difração de raios X

FC – *Field Cooled* (Resfriamento na presença de campo magnético)

H – Campo magnético aplicado

H_c – Campo coercivo

HRTEM – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de verredura

MPMS - *Magnetic Properties Measurement System*

M_r – Magnetização remanente

MT – Metais de transição

M_vsH – Curva de magnetização em função do campo magnético

NPs – Nanopartículas

PL – Fotoluminescência

RT-FM – Comportamento ferromagnético à temperatura ambiente

TR – Terras raras

UV-Vis – Ultravioleta - visível

V_o – Vacância de oxigênio monoionizada

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

ZFC – *Zero Field Cooled* (Resfriamento na ausência de campo magnético)

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	15
LISTA DE ABREVIATURAS.....	16
INTRODUÇÃO.....	19
Capítulo 1.....	22
1 REVISÃO DA LITERATURA.....	22
1.1 ESTRUTURA CRISTALINA.....	22
1.1.1 Óxido de índio – In_2O_3	22
1.1.2 Óxido de estanho – SnO_2	22
1.1.3 Óxido de cério – CeO_2	23
1.2 MAGNETISMO d^0 EM ÓXIDOS.....	24
1.2.1 Óxido de Estanho e Cério – $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$	29
Capítulo 2.....	32
2 DETALHES EXPERIMENTAIS.....	32
2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	32
2.1.1 Condições de Moagem Mecânica das nanopartículas de In_2O_3	32
2.1.2 Síntese de nanopartículas de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$: Método Pechini	32
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	33
2.2.1 Difração de raios X	33
2.2.2 Método de Rietveld	34
2.2.3 Tamanho de cristalito calculado por difração de raios X.....	35
2.2.4 Microscopia eletrônica	37
2.2.5 Espectroscopia Raman	37
2.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	38
2.2.7. Espectroscopia óptica na região do ultravioleta-visível.....	40
2.2.8. Espectroscopia de fotoluminescência.....	41
2.2.9 Magnetometria	42
Capítulo 3.....	45

Óxido de Índio - In ₂ O ₃	45
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
3.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA	45
3.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	49
3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	51
3.4 FOTOLUMINESCÊNCIA	53
3.5 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	55
3.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	60
Capítulo 4.....	61
Óxido de Estanho e Cério.....	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA	61
4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	73
4.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA – VISÍVEL	79
4.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA	81
4.5 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	90
4.5.1 Amostras calcinadas em 650 °C	90
4.5.2 Amostras calcinadas em 750 °C	91
4.6 DISCUTINDO O COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DAS NPs DE (Sn _{1-x} Ce _x)O ₂	108
Capítulo 5.....	111
5 CONCLUSÕES / PERSPECTIVAS FUTURAS	111
REFERÊNCIAS	113
APÊNDICE	122

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, materiais magnéticos nanoestruturados têm alvo de extensas investigações científicas [1–4]. Tal interesse provém do seu alto potencial em aplicações tecnológicas e de suas propriedades físicas únicas, quando comparadas as exibidas na sua forma massiva [2,5]. Entre os materiais de grande destaque, temos os óxidos que exibem ordenamento ferromagnético (FM) à temperatura ambiente, que não possuem concentração de íons com spins desemparelhados, nas camadas *d* ou *f* para produzir uma interação de *Exchange*, necessária para gerar ferromagnetismo, com base na abordagem de magnetismo localizado [6]. Neste contexto, diferentes óxidos não dopados apresentaram ordenamento FM, tais como: nanopartículas (NPs) de ZnO [7,8], filmes finos de HfO₂ [9], nanotubos de TiO₂ [10], nanopartículas e filmes finos eletrodepositados de CeO₂ [11, 12], filmes finos de SnO₂ [1,12,13] e nanopartículas de In₂O₃ [4,14].

Para esses óxidos ficou estabelecido na literatura o comportamento definido como “ferromagnetismo d^0 ” ou magnetismo de defeitos [6], uma vez que observa-se um ordenamento magnético nesses óxidos, mesmo quando eles apresentam as camadas *d* ou *f* vazias (ou preenchidas) de elétrons.

A origem do magnetismo d^0 é um desafio tanto para pesquisadores experimentais, quanto para teóricos, uma vez que os mecanismos responsáveis pelo ordenamento FM [11,15–17] ainda não estão completamente estabelecidos. Entretanto, há um consenso que um dos mecanismos principais desse ordenamento FM é devido à defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio, e/ ou vacâncias de cátions, indicando que dopantes magnéticos não são necessários para se estabelecer ordenamento magnético. De fato, mesmo quando esses estão presentes, não necessariamente eles induzem uma ordem ferromagnética de longo alcance [18]. Apesar dos esforços, o mecanismo direto entre os defeitos gerando ordenamento magnético em temperatura ambiente é pouco compreendido, uma vez que as pesquisas nessa área são bastante controversa [11].

Sundaresan *et al.* [2] sugeriram que o ferromagnetismo fraco, à temperatura ambiente, observados no In₂O₃, SnO₂ e CeO₂ pode ser uma característica geral de nanopartículas de óxidos. Cao *et al.* [4] observaram o FM em nanopartículas de In₂O₃ e atribuíram à presença de vacâncias de oxigênio monoionizada V_O^\bullet na superfície das nanopartículas. Ainda em NPs de óxido de índio, Qaseem *et al.* atribuíram o ferromagnetismo à densidade de defeitos e efeito de tamanho finito [19]. No óxido de SnO₂, cálculos teóricos indicam que vacâncias de Sn, são responsáveis pelo acoplamento ferromagnético no caso de nanotubos de SnO₂ [17]. No caso de filmes finos desse óxido, o ordenamento FM [12,13] foi atribuído aos efeitos de confinamento

e a presença de defeitos. O comportamento ferromagnético, à temperatura ambiente (RT-FM), em filmes finos de céria foi reportado por Fernandes *et al.*, os quais propuseram com base em experimentos e cálculos teóricos, que ambas as vacâncias de *Ce* e *O* contribuem para o ferromagnetismo [3,20].

Existem poucos trabalhos na literatura sobre magnetismo d^0 em óxidos dopado com terras raras (TR), em relação a metais de transição (MT) [21–24]. No caso do SnO₂ dopado com *Ce*, Mohanapriya *et al.* [24] fez um estudo das propriedades magnéticas de nanofibras ocas, no qual observaram comportamento RT-FM [24]. O comportamento ferromagnético foi justificado pelo acoplamento entre os elétrons *f* dos íons de *Ce* e os elétrons *s* da matriz de SnO₂. Estudos reportaram, que o SnO₂ dopado com TR, (tal como o *Ce*) tem potencial para aplicações futuras em dispositivos magneto-ópticos-eletrônicos [24], devido a coexistência de propriedades ferromagnética e ópticas.

Portanto, ainda existem várias questões abertas associadas aos efeitos de defeitos estruturais ou vacâncias em sistemas de óxidos, tal como o In₂O₃, CeO₂, SnO₂ e (Sn_{1-x}Ce_x)O₂. Diferentes artigos sobre o magnetismo d^0 , em sistemas de óxidos, revelam que a magnetização é geralmente maior em nanopartículas em relação ao óxido massivo, e pode ser induzida por dopagem com elementos não magnéticos.

Dessa forma, apresentaremos nesta tese, uma investigação sistemática por meio de caracterizações estruturais, ópticas e magnéticas de dois diferentes óxidos que exibem magnetismo d^0 . O primeiro a ser discutido serão as nanopartículas de In₂O₃ preparadas por um processo de moagem mecânica de alta energia em diferentes tempos de moagem, o que possibilitou a obtenção de NPs de In₂O₃ com diferentes distribuição de tamanhos de partículas e *strain*, propiciando uma investigação sobre a presença de defeitos e as propriedades magnéticas. O segundo a ser apresentado são as nanopartículas de (Sn_{1-x}Ce_x)O₂, sintetizadas pelo método Pechini [25], variando a temperatura de síntese e a concentração molar de *Ce*, $x = 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$. Apresentamos resultados sistemáticos sobre as propriedades estruturais e microestruturais das NPs de (Sn_{1-x}Ce_x)O₂, no qual foi possível estabilizar a fase ortorrômbica do SnO₂ (O-SnO₂) à temperatura ambiente, em uma concentração molar muito pequena, para o óxido de estanho puro, calcinado a 750 °C. Com a adição de 0,5 mol de *Ce* obtivemos uma fração molar de aproximadamente 42% da fase O-SnO₂. Este resultado, segundo o que foi encontrado na literatura, foi o primeiro a reportar a síntese da fase ortorrômbica pelo método Pechini no sistema (Sn_{1-x}Ce_x)O₂ [26]. Além disso, investigamos a dependência das propriedades magnéticas com a temperatura no sistema (Sn_{1-x}Ce_x)O₂, no qual as amostras calcinadas a 750 °C exibiram comportamento FM à

temperatura ambiente, o qual foi atribuído a presença de desordem estrutural com base nas análises de fotoluminescência, PL, microscopia eletrônica de transmissão, MET e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Os dados experimentais obtidos contribuem para o entendimento do FM associado a defeitos, porém a natureza da interação magnética entre os momentos magnéticos não será o foco da tese.

No capítulo 1 apresentaremos algumas informações estruturais sobre o óxido de índio, óxido de estanho, e o óxido de cério e uma breve revisão da literatura sobre o magnetismo de defeitos em óxidos puros ou dopados com dopantes não magnético. No capítulo 2 são brevemente descritas algumas das técnicas utilizadas nesse trabalho e os detalhes experimentais usados nas análises dos resultados. Além disso, são descritas as condições de moagem e síntese das amostras, respectivamente do In_2O_3 e $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$. Nos capítulos 3 e 4 são dedicados aos resultados e discussão sobre as NPs de In_2O_3 e $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$, respectivamente. No capítulo 5 contém as conclusões obtidas neste trabalho e as perspectivas futuras de sua continuação.

Capítulo 1

1 REVISÃO DA LITERATURA

1.1 ESTRUTURA CRISTALINA

1.1.1 Óxido de índio – In_2O_3

O In_2O_3 apresenta pelo menos três estruturas polimórficas: cúbico tipo *bixbyíta* ($\text{C-In}_2\text{O}_3$), hexagonal tipo *corundum* ($\text{H-In}_2\text{O}_3$) e ortorrômbico tipo Rh_2O_3 [27]. A fase termodinamicamente estável, à temperatura ambiente, é a estrutura cristalina com simetria cúbica, grupo espacial: $(Ia\bar{3})$, com parâmetros de rede: $a = 10,117 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [28], como representado na Figura 1.1a. Na Figura 1.1b apresentamos uma representação da estrutura hexagonal tipo *corundum* ($\text{H-In}_2\text{O}_3$), grupo espacial: $(R\bar{3}c)$, com parâmetros de rede: $a = b = 5,438(2)$, $c = 14,474(3)$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ [27].

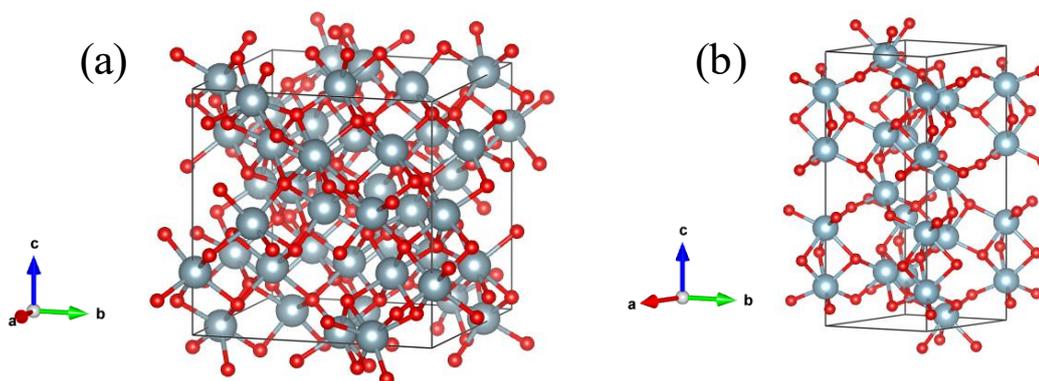


Figura 1.1 Representação da estrutura cristalina: (a) cúbica do In_2O_3 tipo *bixbyíta*; (b) hexagonal do In_2O_3 tipo *corundum*; os átomos em tons de azul e vermelho representam o *In* e *O*, respectivamente. As imagens foram desenhadas utilizando o programa Vesta [29].

1.1.2 Óxido de estanho – SnO_2

O SnO_2 pode ser sintetizado em três diferentes fases cristalinas: tetragonal, ortorrômbica e cúbica. A fase termodinamicamente estável, à temperatura ambiente, é a estrutura cristalina com simetria tetragonal, grupo espacial: $P4_2/mnm$, com parâmetros de rede, $a = b = 4,7358 \text{ \AA}$ e $c = 3,1851 \text{ \AA}$ [30], na qual cada átomo de estanho está localizado no centro de um arranjo octaédrico formado por seis átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio está cercado por outros três átomos de estanho como ilustrado na Figura 1.2a. A fase ortorrômbica e cúbica do SnO_2 são consideradas fases metaestáveis e foram inicialmente obtidas usando métodos de

síntese sob alta pressão e temperatura [31,32], ou a partir de uma transição de fase da estrutura rutilo sob alta pressão [32,33].

A estrutura cristalina do SnO_2 tipo $\alpha\text{-PbO}_2$ (ilustrado na Figura 1.2b) tem uma simetria ortorrômbica, grupo espacial: $Pbcn$, com parâmetros de rede, $a = 4,707 \text{ \AA}$, $b = 5,710 \text{ \AA}$ e $c = 5,246 \text{ \AA}$, na qual cada átomo de estanho, com coordenação seis, está centrado em um octaedro altamente distorcido [34].

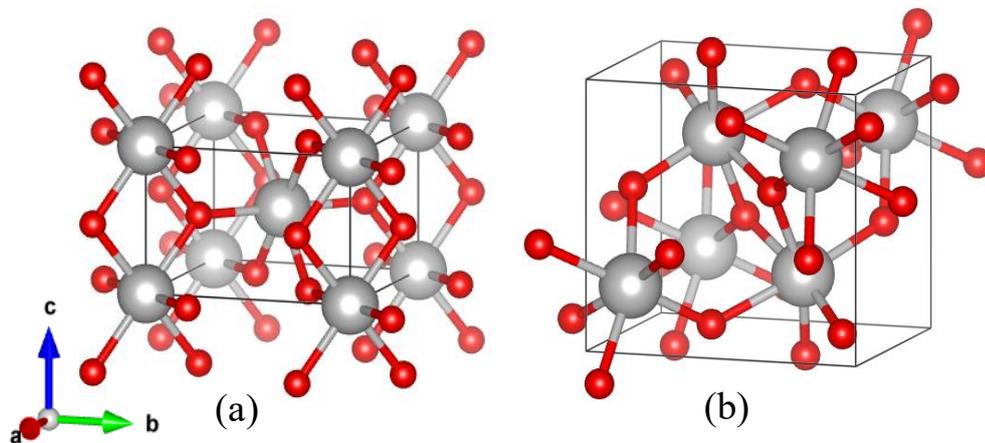


Figura 1.2 Representação da estrutura cristalina: (a) tetragonal do SnO_2 tipo rutilo; (b) ortorrômbica do SnO_2 tipo $\alpha\text{-PbO}_2$; os átomos em cinza e vermelho representam o Sn e O , respectivamente.

1.1.3 Óxido de cério – CeO_2

O dióxido de cério, também chamado de céria, CeO_2 possui estrutura tipo fluorita de simetria cúbica de face centrada (fcc) (representado na Figura 1.3), grupo espacial: $Fm-3m$ e parâmetros de rede, $a = b = c = 5,4124 \text{ \AA}$ [35]. Neste arranjo estrutural, cada átomo de cério (Ce^{4+}) está coordenado a oito átomos de oxigênio (O), cada qual coordenado a quatro átomos de cério, formando um arranjo tetraédrico.

A estrutura eletrônica do CeO_2 é caracterizada pelos estados $4f$ desocupados do $\text{Ce}^{4+}(4f^0)$, enquanto o sesquióxido de cério, Ce_2O_3 é formado pelo Ce^{3+} e apresenta uma configuração ($4f^1$) [36–38].

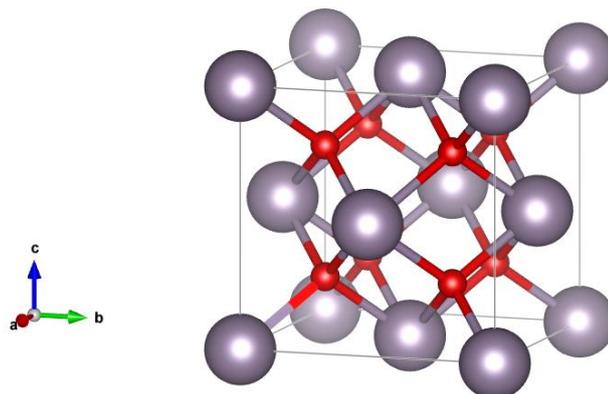


Figura 1.3 Ilustração da estrutura cristalina do CeO_2 tipo fluorita; os átomos em roxo e vermelho representam o Ce e O, respectivamente.

1.2 MAGNETISMO d^0 EM ÓXIDOS

A observação de ordenamento ferromagnético (FM) em óxidos não dopados tem atraído o interesse de muitos pesquisadores nos últimos anos [3,4,20,7–14]. Sua natureza é geralmente associada a defeitos, como vacâncias de oxigênio e/ou de cátions e defeitos microestruturais (*strain*). Atualmente, o ordenamento FM foi observado em diferentes sistemas de óxidos não dopados, como ZnO [7,8,39], CeO_2 [3], filme fino de HfO_2 [9], nanotubos de TiO_2 [10], nanopartículas de CeO_2 [11] e filmes finos eletrodepositados [20], filmes finos de SnO_2 [12,13] e nanopartículas de In_2O_3 [4,14]. Embora esses sistemas não tenham uma fração de íons com spins desemparelhados nas camadas d ou f , eles exibem ordem ferromagnética.

Um dos artigos experimentais mais citados sobre RT-FM em nanopartículas de óxidos não dopados foi publicado em 2006 por Sundaresan *et al.* [2]. Os autores reportaram RT-FM em NPs com um tamanho médio de (7 – 30 nm) nos óxidos de SnO_2 , CeO_2 , In_2O_3 , Al_2O_3 e ZnO. As curvas de magnetização em função do campo magnético para as NPs de In_2O_3 e CeO_2 , respectivamente, são reproduzidas na Figura 1.4 (a,b). Como pode ser observado na Figura 1.4a as NPs de In_2O_3 , com um tamanho médio de 12 nm, apresentaram à temperatura ambiente uma magnetização de $3,5 \times 10^{-4}$ emu/g a 2 kOe, enquanto que a amostra em pó após o processo de sinterização (1200 °C) em fluxo de oxigênio ou em ar mostrou-se diamagnética. As NPs de CeO_2 com tamanho médio de 7 e 15 nm exibiram, à temperatura ambiente, valores de magnetização, respectivamente, de 0,9 e $1,8 \times 10^{-3}$ emu/g para o maior valor de campo magnético medido. Por outro lado, a amostra calcinada em 1000 °C, com tamanho médio de partícula de 500 nm apresentou comportamento paramagnético à temperatura ambiente (Figura 1.4b).

Os óxidos de Al_2O_3 e ZnO também exibiram RT-FM com NPs de tamanho médio de 4 e 30 nm, respectivamente. Após a sinterização, ambos os óxidos apresentaram comportamento diamagnético. As NPs de SnO_2 não exibiu RT-FM após a sinterização em 1200°C em fluxo de oxigênio ou em ar tornando-se paramagnéticas. Os autores sugeriram que o ferromagnetismo tem origem na interação de *exchange* entre os momentos dos spins resultantes das vacâncias de oxigênio nas superfícies das NPs.

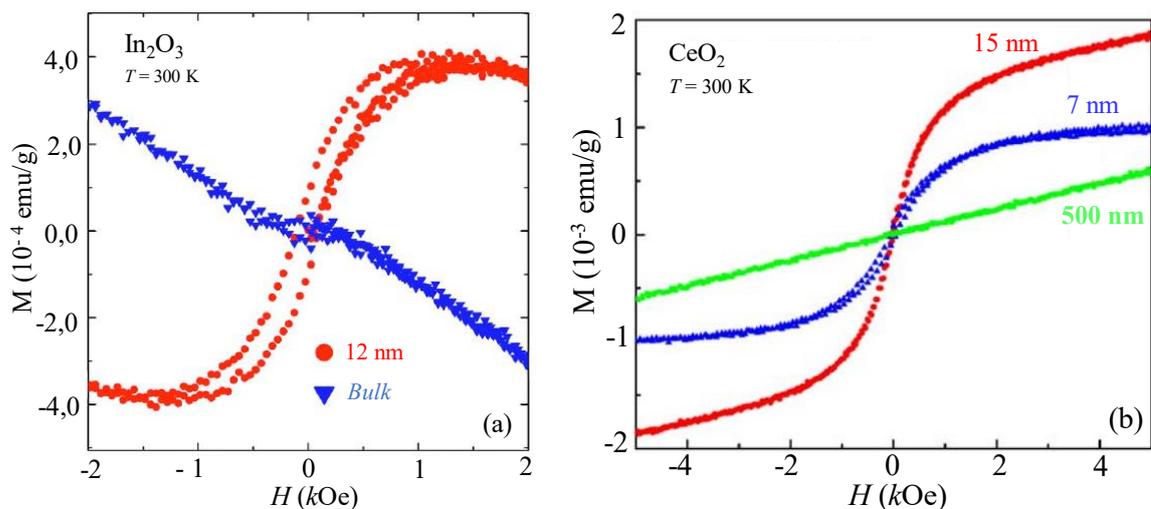


Figura 1.4 Curvas de M vs H à temperatura ambiente para os óxidos puros: (a) NPs e amostra massiva (*bulk*) do In_2O_3 ; (b) CeO_2 : como preparado (tamanho médio, 7 nm), calcinado a 500°C e 1000°C , 15 e 500 nm, respectivamente [2].

Após o artigo de Sundaresan *et al.* [2] relatando RT-FM em NPs de diferentes óxidos não dopados, houve um crescimento rápido das pesquisas experimentais e teóricas com ênfase nas propriedades magnéticas em diferentes óxidos, na forma de NPs, nanotubos e filmes finos. Apresentamos uma breve descrição de alguns dos resultados.

Cao *et al.* [4] observaram RT-FM em nanopartículas de In_2O_3 sintetizadas pelo método sol-gel e posteriormente recozidas durante 70 min em atmosfera de ar nas temperaturas de 500, 600, 700, 800 e 900°C . Os autores atribuíram o comportamento ferromagnético à presença de vacâncias de oxigênio monoionizada V_{O}^{\bullet} ou de *clusters* de V_{O}^{\bullet} , na superfície das nanopartículas. Qaseem *et al.* [19] atribuem o ferromagnetismo nas NPs de óxido de índio puro à densidade de defeitos e efeito de tamanho finito. Estudos anteriores de propriedades ópticas, estruturais, elétricas e magnéticas de filmes finos de In_2O_3 , crescidos por pulverização catódica por radiofrequência, indicavam que vacâncias de oxigênio monoionizadas e de índio são responsáveis por mediar o ferromagnetismo neste sistema [40]. Xiao *et al.* [41] investigaram teoricamente os estados das superfícies de In_2O_3 (001), através de cálculos de primeiros

princípios, baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). Os autores reportaram que o ferromagnetismo surge da interação entre os orbitais hibridizados *In s-p*.

Chang *et al.* [12] observaram o RT-FM em filmes finos de SnO₂ puro com espessura de 10 e 220 nm. No entanto, ao realizar um recozimento em atmosfera de oxigênio, o filme de 220 nm tornou-se diamagnético. Com isso os autores sugeriram que vacâncias de oxigênio podem ser responsáveis pelo magnetismo induzido pela superfície dos filmes de SnO₂. Esta hipótese foi corroborada a partir de espectros de emissão e de absorção de raios X na borda *K* do oxigênio e de cálculos teóricos. Os cálculos apontaram o estado *triplete* como o estado fundamental desses defeitos próximo a superfície, enquanto no caso do SnO₂ massivo, foi encontrado o estado de *singlete* como o estado fundamental.

Chaboy *et al.* [39] reportaram o RT-FM em NPs de ZnO não dopadas sintetizadas pelo método sol-gel e subsequente recobertas por três diferentes moléculas orgânicas: trioctilfosfina (TOPO), dodecilamina (AMINE) e dodecanethiol (THIOL). As NPs recobertas, embora possuem o mesmo tamanho médio de partícula, entre 20 – 30 nm, suas propriedades magnéticas indicam uma dependência com o tipo de molécula utilizada, evidenciando a influência das ligações de superfície no magnetismo. Além disso, não foi observado nenhum sinal de dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD) nas bordas L_{2,3} do Zn, isto significa que nenhum sinal magnético provém dos estados *3d*. No entanto, observou-se um sinal dicroico evidente na borda *K* do Zn. Os autores sugeriram que o magnetismo é intrínseco das NPs, surge na banda de condução do óxido de zinco, e está relacionado a banda hibridizada formada entre os átomos de Zn e o átomo de ligação da molécula.

Outros estudos sobre o magnetismo em óxido de zinco foi reportado por Yu *et al.* [8]. Os autores observaram RT-FM em NPs de ZnO obtidas a partir da moagem mecânica do pó de ZnO. Os pós foram moídos com tempo de moagem, $t_m = 1 - 200$ h e a partir de $t_m \geq 50$ h exibiram um tamanho de partícula constante, em torno de 20 nm. Na forma massiva, o ZnO comercial, com aproximadamente 500 nm, apresentou um comportamento diamagnético. Após a moagem mecânica foi observado um comportamento ferromagnético, à temperatura ambiente, com magnetização de saturação (M_s) em 300 K de 0,031, 0,047 e 0,086 emu/g, respectivamente, para $t_m = 50, 100$ e 200 h. O comportamento ferromagnético foi atribuído a defeitos intrínsecos, principalmente relacionados a vacâncias de oxigênio e zinco.

Uma observação significativa relacionada com a pureza dos reagentes utilizados na síntese, foi reportado por Coey *et al.* [11]. Os autores relataram que mesmo que contaminantes ferromagnéticos estejam ausentes, a presença de pequenas quantidades de elementos não magnéticos nos precursores pode mudar completamente as propriedades magnéticas. Os autores

investigaram amostras de CeO_2 com diâmetro de 4 nm sintetizadas pelo método sol-gel utilizando um precursor de nitrato de cério com pureza de (99,999% - 5N) e outro com (99% - 2N), no qual a principal impureza identificada foi o lantânio. As curvas de M vs H em 295 K para as NPs sintetizadas com os diferentes precursores são reproduzidas na Figura 1.5, na qual observou-se uma curva semelhante à de um ferromagneto, porém sem a presença de histerese para as NPs sintetizadas com o precursor (99% - 2N) e uma resposta paramagnética quando utilizado o precursor com alta pureza. A partir disso, os autores inferiram que o RT-FM das NPs de CeO_2 , depende diretamente da pureza do reagente utilizado, o que em partes justifica a não reprodutibilidade das amostras entre os diferentes grupos de pesquisas.

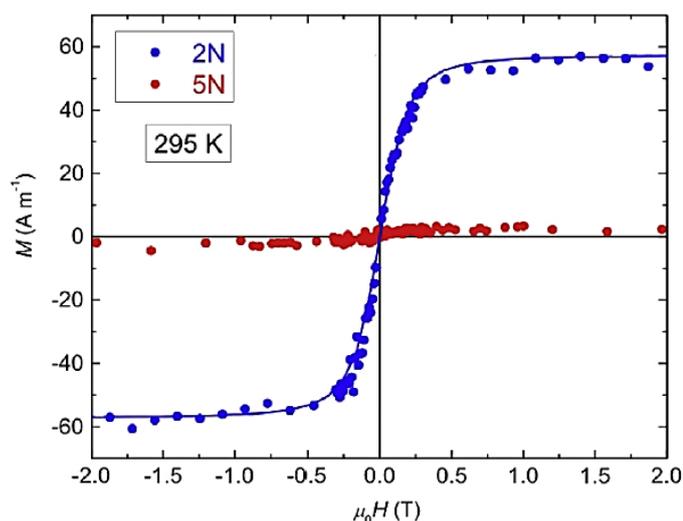


Figura 1.5 Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para as NPs de CeO_2 utilizando um precursor de nitrato de cério com a pureza de 99 % (2N) e 99,999 % (5N) [11].

Um dos maiores valores de magnetização de saturação relatado na literatura para o CeO_2 não dopado foram reportados por Fernandes *et al.* [20]. Nesse trabalho foi realizada uma investigação estrutural, química e magnética em filmes finos de óxido de cério com espessura entre 30 - 250 nm sobre substrato de silício. Esses filmes foram crescidos sem e com a adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), propiciando um ambiente oxidante extra. Observou-se através da técnica de XPS que a razão de $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ apresentou uma mudança de 3,3 para 22,7%, com e sem H_2O_2 , respectivamente. Ambos os filmes exibem RT-FM com magnetização de saturação, $M_S = 92,6$ G para S/ H_2O_2 e 118,4 G para C/ H_2O_2 , como reproduzido na Figura 1.6. Os autores propuseram que defeitos pontuais como vacâncias de oxigênio e cério seriam responsáveis pelo ferromagnetismo. Essa hipótese foi formulada com base nos resultados experimentais e corroborada a partir de cálculos teóricos usando teoria do funcional da densidade (DFT) de estados eletrônicos resolvida em spin. Os resultados teóricos indicaram

que a presença de vacâncias de Ce e de O no CeO_2 contribuem para o ferromagnetismo com a formação de momentos magnéticos de 4 e 2 magneton de Bohr por vacância de Ce e O , respectivamente.

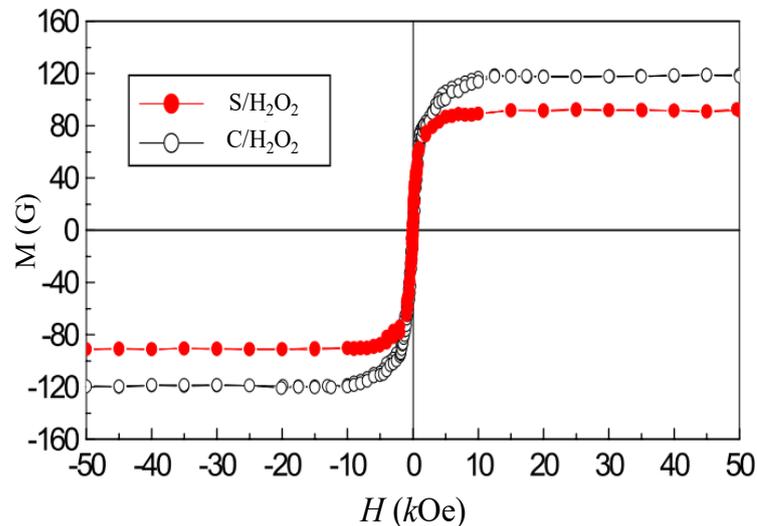


Figura 1.6 Curva de M vs H a 300 K para a amostra como preparada, ou seja, sem (S/H_2O_2) e com a adição de peróxido de hidrogênio (C/H_2O_2). Adaptada de [20].

Em contraste com muitos outros relatos sobre RT-FM em óxidos, Liu *et al.* [42] não encontraram correlação entre o FM e as vacâncias de oxigênio no CeO_2 não dopado. As amostras foram sintetizadas utilizando o método de precipitação homogênea, variando o solvente adicionado ao nitrato de cério. Utilizou-se a água como um dos solventes e obteve-se partículas com tamanho entre 200 - 500 nm e morfologia arredondadas. O outro solvente utilizado foi uma mistura de etanol e água, no qual foram obtidas partículas menores com tamanho entre 5 - 20 nm, porém com uma morfologia semelhante à das amostras preparadas com o primeiro solvente (água). O terceiro solvente, foi uma mistura de água e polietilenoglicol (PEG), no qual foram obtidas a morfologia de agulhas com um comprimento de 2 - 20 nm. O ferromagnetismo foi observado apenas para as amostras com tamanho de partícula menores ou igual a 20 nm, porém apenas o CeO_2 com morfologia de agulhas exibiu RT-FM com campo coercivo de 73 Oe e um M_S de $0,023 \mu_B/CeO_2$. Essas amostras foram recozidas em atmosferas diferentes, uma rica em oxigênio, com o propósito de reduzir as vacâncias de oxigênio e a outra, uma atmosfera redutora, com a finalidade de aumentar a densidade de vacâncias de oxigênio. No entanto, em ambas as atmosferas o comportamento ferromagnético desaparece. Logo, os autores inferiram que as vacâncias de oxigênio não são responsáveis pelo comportamento ferromagnético no CeO_2 .

1.2.1 Óxido de Estanho e Cério – $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$

O comportamento ferromagnético foi relatado para uma série de diferentes amostras de SnO_2 dopadas, principalmente utilizando um metal de transição (MT) como dopante, tal como (Fe, Co, Ni). Esse sistema, no entanto, acaba gerando dúvida quanto a origem do FM, devido a possibilidade de formação de *clusters* de MT ou até mesmo a formação de fases secundárias ferromagnéticas. Por essa razão, óxidos puros ou dopados com íons não magnéticos tem se revelado candidatos promissores para explorar o magnetismo d^0 . Entre os diferentes óxidos reportados na literatura, as amostras de SnO_2 dopadas com terras raras foram pouco exploradas, com ênfase nas propriedades magnéticas em relação as dopadas com MT. Em particular o SnO_2 dopado com *Ce* foi recentemente reportado por Ahmed *et al.* [43] e por Mohanapriya *et al.* [24].

Ahmed *et al.* [43] investigaram as propriedades magnéticas do SnO_2 puro e dopado com *Ce*, $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ com ($x = 0,02, 0,04$ e $0,06$) sintetizados através da rota sol-gel em $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. As análises de DRX indicaram a presença da fase tetragonal do SnO_2 , tanto na amostra pura como nas dopadas. Além disso, dentro do limite de sensibilidade da técnica não foram observadas fases secundárias. As imagens de microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV) apontaram que a incorporação de *Ce* na matriz de SnO_2 reduz o tamanho de partícula de $18,2\text{ nm}$ para $12,7\text{ nm}$, do SnO_2 puro para o dopado com 6% de *Ce*. As medidas magnéticas mostraram que, enquanto o SnO_2 puro exibe comportamento predominante diamagnético (ver *inset* da Figura 1.7), as amostras dopadas com *Ce* apresentaram uma contribuição paramagnética e outra ferromagnética, como reproduzida na Figura 1.7. Também pode ser observado nessa figura que a magnetização de saturação não foi alcançada até o valor máximo de campo magnético utilizado. Por essa razão, para obter os valores dos parâmetros da curva de histerese, os autores utilizaram a relação descrita por:

$$M(H) = \frac{2M_S}{\pi} \tan^{-1} \left[\frac{H \pm H_c}{H_c} \tan \left(\frac{\pi S}{2} \right) \right] + \chi H \quad (1.1)$$

onde χH é a magnetização da contribuição paramagnética e os demais termos descrevem a contribuição ferromagnética, em que, $S = \frac{M_R}{M_S}$. Os ajustes são representados por uma linha contínua na Figura 1.7, no qual os parâmetros obtidos para o melhor ajuste nas amostras com concentração de 2% e 6% de *Ce*, foram, respectivamente, $H_c = 342\text{ Oe}$ e 584 Oe , e M_S de $0,16$ e $0,37\text{ emu/g}$. Os autores propuseram que tanto os íons Ce^{3+} quanto as vacâncias de oxigênio são responsáveis pelo ferromagnetismo nas amostras dopadas.

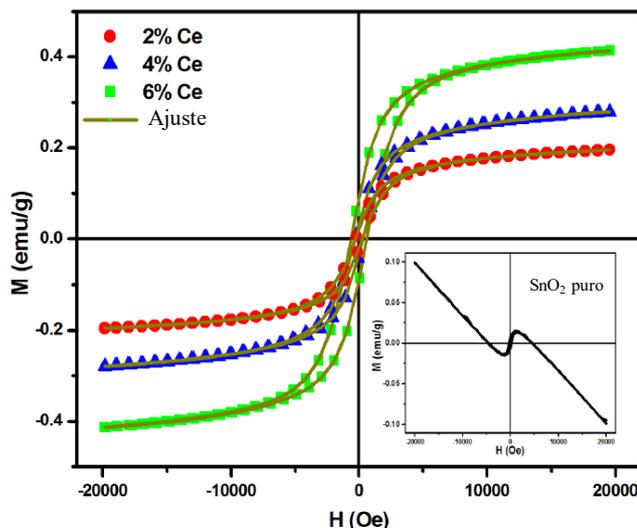


Figura 1.7 Curva de M vs H medida à temperatura ambiente para $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$. O inset exibe a curva de M vs H para o SnO_2 puro [43].

Mohanapriya *et al.* [24] usaram a técnica de eletrofiação (*electrospinning*) para sintetizar nanofibras ocas de SnO_2 puro e dopado com Ce , $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ com ($x = 0,03, 0,06$ e $0,09$ em mol de Ce). O limite de solubilidade do Ce no SnO_2 foi de 3% em mol. Ao aumentar a concentração para 6 e 9 % em mol de Ce foi detectada a segregação da fase cúbica do CeO_2 , através da técnica de difração de raios X (DRX). A partir das imagens de MET foi observado que as nanofibras dopadas com 3% de Ce são compostas por nanopartículas finas com um diâmetro médio de aproximadamente 21 nm.

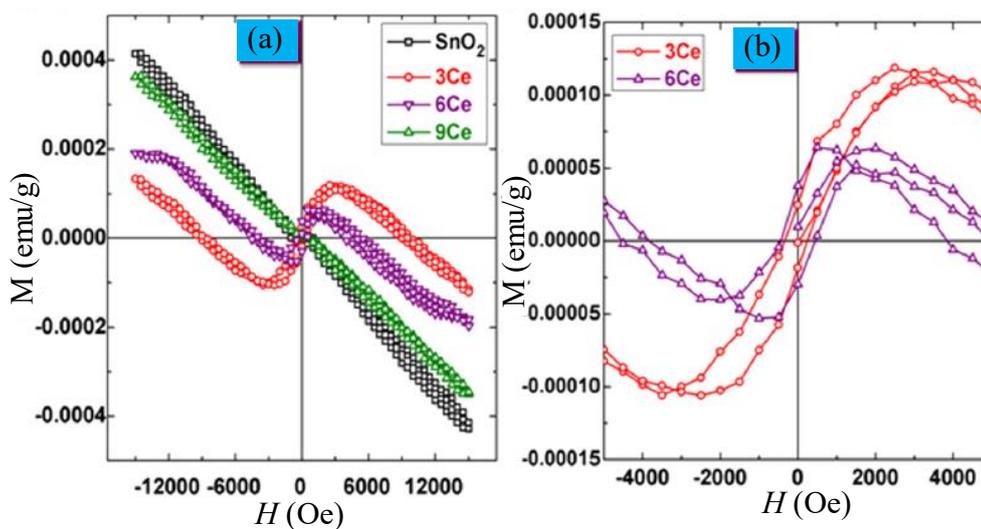


Figura 1.8 Curva de M vs H medida à temperatura ambiente para o SnO_2 puro e dopado com 3, 6 e 9% em mol de Ce . O inset exibe a curva de M vs H na região de H_C e de M_r [24].

As medidas magnéticas mostraram que as nanofibras de SnO_2 puro exibem apenas o comportamento diamagnético (ver Figura 1.8 a), enquanto que as nanofibras dopadas com 3 e

6% em mol de *Ce* apresentam uma contribuição diamagnética e outra ferromagnética, como exibido na Figura 1.8 b. Com o aumento da concentração para 9% em mol, observou-se o comportamento diamagnético, semelhante a amostra pura. O comportamento ferromagnético, à temperatura ambiente, foi atribuído ao acoplamento entre os elétrons *f* dos íons de *Ce* e os elétrons *s* da matriz de SnO₂.

Apesar dos esforços de diferentes grupos de pesquisas, ainda há controvérsia e várias questões abertas sobre o ferromagnetismo *d*⁰ em óxidos, justificando a necessidade de novos estudos para compreender a origem do magnetismo e a relação direta com os defeitos. Além disso, existe a necessidade de uma abordagem teórica geral que explique o ferromagnetismo *d*⁰ nos diferentes óxidos.

Capítulo 2

2 DETALHES EXPERIMENTAIS

2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.1.1 Condições de Moagem Mecânica das nanopartículas de In_2O_3

O pó comercial de In_2O_3 (pureza: 99,9%) foi moído em um moinho de esfera planetário com tempo de moagem $t_m = 6, 12, 24, 48$ e 96 h, em atmosfera de ar. O processo de moagem de zircônia foi utilizado para evitar contaminação com impurezas magnéticas e a proporção em massa de esfera - pó foi fixada em $10 : 1$.

As amostras de In_2O_3 foram produzidas pelo grupo do Prof. Dr. Mohamed Abdellah LEMINE do departamento de física da College of sciences - Al-imam Mohamed Ibn Saud University [14].

2.1.2 Síntese de nanopartículas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$: Método Pechini

Nanopartículas de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ foram sintetizadas utilizando o método Pechini [25] com diferentes concentrações molares de Ce ($x = 0; 0,01; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,50; 0,70; 1,00$) e temperaturas de síntese. Inicialmente, em uma solução aquosa de $0,5$ L de ácido cítrico, $0,25$ mol. L^{-1} (P A Synth), adicionou-se $28,20$ g de cloreto de estanho di-hidratado (Sigma-Aldrich). O pH final da solução foi controlado usando uma solução de amônia 1M/L (Synth) adicionada gota a gota, até atingir o valor de 3 . Nesse processo foi obtido um pó branco de citrato de estanho [44]. O precipitado foi lavado com $0,7$ L de água deionizada e seco na estufa a 70 °C por 24 h, resultando no citrato de estanho mono-hidratado ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7\text{Sn}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [44]. Em seguida, a solução precursora foi preparada dissolvendo-se 2×10^{-3} mol de citrato de estanho mono-hidratado ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7\text{Sn}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em $4,46$ mL de etilenoglicol, EG, (Sigma-Aldrich) sob agitação a 70 °C, levando a uma solução de $0,45$ mol. L^{-1} . Foi necessário adicionar 100 μL de ácido nítrico concentrado para dissolver completamente o sal.

Separadamente, 2×10^{-3} mol de nitrato de cério (IV) e amônio $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Vetec) foram dissolvidos em $4,46$ mL de EG, sob agitação a 70 °C. A cada uma das soluções preparadas foi adicionado 2×10^{-2} mol de ácido cítrico (CA - P A Synth) mantendo-as a temperatura e agitação constantes. Todas as amostras foram preparadas com a razão molar de $1:10:40$ de sal metálico total: ácido cítrico: etilenoglicol, respectivamente. Depois, uma quantidade molar adequada da solução do sal de cério Ce foi adicionada à solução de sal de estanho Sn com a seguinte composição molar do óxido: $0; 0,01; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,50; 0,70; 1,00$. Em

seguida, as soluções foram polimerizadas a 110 °C por 1 h e imediatamente submetidas termicamente em duas etapas: i) a 300 °C por 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C/min, para inibir a formação de agregados e; ii) diferentes temperaturas finais (500, 580, 650 ou 750 °C) durante 4 horas para obter os óxidos finais. O segundo tratamento térmico também usou 10 °C/min como taxa de aquecimento. A cor do SnO₂ puro é um pó branco e, para as amostras com adição de cério, sua cor varia do cinza ao amarelo de acordo com a concentração.

As amostras foram preparadas utilizando a infraestrutura do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF/FAPESP) no Departamento de Química da UFSCar.

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.2.1 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos que compõem um material, relacionado ao espalhamento coerente do feixe difratado. A primeira expressão matemática a descrever a difração de raios X por estruturas cristalinas foi formulada por W.H. Bragg e W.L. Bragg em 1912, conhecida como a lei de Bragg, que relaciona a distância entre os planos cristalográficos com o ângulo de Bragg e o comprimento de onda [45]. Essa relação pode ser deduzida geometricamente a partir da Figura 2.1.

Considerando uma frente de onda incidente formando um ângulo θ com os planos (hkl), com vetores de propagação paralelos, teremos que a onda refletida forma o mesmo ângulo θ com todos os planos, ou seja, o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão. A diferença de caminho, Δ , introduzida entre um par de ondas, isto é, antes e depois de serem refletidas pelos planos vizinhos são determinadas pela distância interplanar, que é dada por: $\Delta = d_{hkl} \sin \theta$. A interferência construtiva acontecerá quando a diferença de caminho total 2Δ , for igual a um número inteiro de comprimento de onda, ou seja, $2\Delta = n\lambda$. Por conseguinte, chegamos na Lei de Bragg [46]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (2.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, n é um número inteiro que indica a ordem de reflexão e θ é o ângulo de incidência dos raios X ou ângulo de Bragg.

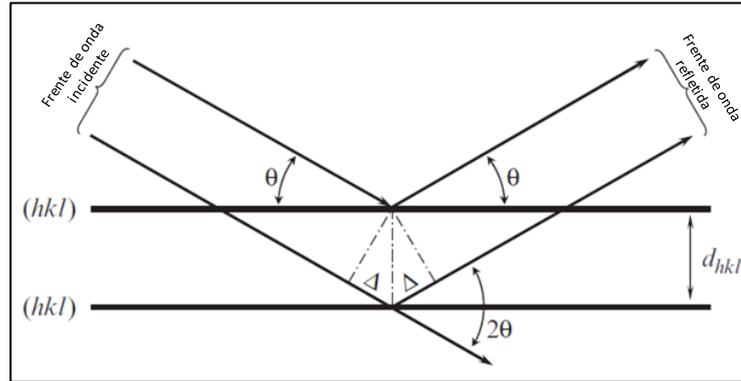


Figura 2.1 Ilustração geométrica da Lei de Bragg [46].

2.2.2 Método de Rietveld

O método de Rietveld é um método matemático que pode ser utilizado para o ajuste de um padrão de difração de raios X experimental, por exemplo, de uma amostra policristalina, com o propósito de obter informações simultaneamente, sobre a estrutura cristalina, análise quantitativa de fases e de microestrutura (determinação do tamanho de cristalito e *strain*) [47].

O método Rietveld baseia-se no uso do método estatístico de mínimos quadrados com a ideia de minimizar o resíduo S_y , descrito algebricamente através da equação a seguir, chamada de função minimização [48]:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.2)$$

onde y_i é a intensidade observada para o i -ésimo ponto, y_{ci} é a intensidade calculada no i -ésimo ponto e $w_i = 1/y_i$.

A intensidade calculada do padrão de difração para um ponto i , Y_{ci} é obtida através da equação [48]:

$$Y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi (2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (2.3)$$

onde: s é o fator de escala; K representa os índices de Miller (hkl); L_K é uma função que engloba os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade; Φ é a função de perfil de reflexão; $(2\theta_i - 2\theta_K)$ é a distância (2θ) da posição do pico de Bragg até o i -ésimo ponto onde a intensidade está sendo calculada, P_K é a função de orientação preferencial; A é o fator de absorção; F_K é o fator de estrutura da K -ésima reflexão de Bragg e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo (*background*) na i -ésima interação.

Para avaliar a qualidade do refinamento, em todas as etapas do processo, existem critérios matemáticos, que podem ser acompanhados e permitem mensurar a “confiabilidade” e a evolução do refinamento com os sucessivos cálculos [49]. Dentre esses, o R_{wp} e o R_p podem ser usados e são expressos da seguinte forma:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2}{\sum_i w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{0,5} \quad (2.4)$$

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{i(obs)} - y_{i(cal)}|}{\sum_i y_{i(obs)}} \quad (2.5)$$

O R_{wp} (erro residual ponderado) é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. O termo R_p (*R de Bragg*) é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos de difração. A intensidade integrada está relacionada com a estrutura cristalina, portanto esse é o índice que indica a qualidade do modelo estrutural refinado com a estrutura cristalina.

Outro índice, o R_{exp} (R-esperado) indica o limite mínimo que R_{wp} pode atingir, e é definido como:

$$R_{exp}^2 = \frac{N-P}{\sum_i w_i y_{i(obs)}^2} \quad (2.6)$$

onde N é o número de pontos e P é o número de parâmetros refinados.

Também podemos avaliar a qualidade do refinamento através do fator *Goodness-of-fit*, S , que é calculado por [50]:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.7)$$

Em um bom refinamento, esse fator é próximo de 1.

2.2.3 Tamanho de cristalito calculado por difração de raios X

Um dos métodos mais utilizados para determinação do tamanho de cristalito utilizando a técnica de difração de raios X é através da equação de Scherrer [45]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (2.8)$$

onde D é o tamanho médio do cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação, θ_B é o ângulo de Bragg, β é a largura total a meia altura do pico de difração e k é uma constante que depende da forma e simetria do cristalito e varia normalmente entre 0,5 - 1 [51].

O valor de β foi obtido a partir do refinamento Rietveld, no entanto, é necessário corrigir a parte do alargamento instrumental, restando apenas a parte da largura total a meia altura correspondente ao alargamento causado pelas dimensões do cristalito e pelo *strain*. Uma maneira de fazermos essa correção é determinando, separadamente, o alargamento instrumental a partir de uma amostra padrão que deve ser livre de *strain* e ter cristalito suficientemente grande para não causar alargamento físico. Para corrigir o alargamento instrumental utilizou-se uma medida de DRX de uma amostra padrão de silício (*Si*), que foi previamente analisada e os valores U , V e W obtidos pelo refinamento, que são os coeficientes descritos pela equação de Caglioti ($\beta_{inst} = H = (U \cdot tg^2\theta + V \cdot tg\theta + W)^2$) [52,53] foram introduzidos no software livre GSAS-EXPGUI [17,18] como parâmetros instrumentais. Em seguida, foram refinados apenas os coeficientes que estão relacionados com o tamanho de cristalito e *strain*, nos padrões de DRX do óxido de In_2O_3 e $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$, mantendo fixos os valores obtidos para o padrão de *Si*. Em todas as amostras utilizamos a função de perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada por Young e Desai (pV-TCHZ) [56]. Para o cálculo do *strain*, foi usada a análise isotrópica descrita no manual do GSAS, pela equação [57]:

$$S = \frac{\pi}{18000} \sqrt{(8 \ln 2)(U - U_i)} \cdot 100\% \quad (2.9)$$

onde U é um parâmetro, obtido do refinamento para a amostra analisada, que dentro do GSAS é chamado de GU e U_i é o parâmetro do padrão de silício. Para utilizarmos na equação (2.9) precisamos convertê-lo para graus (desta forma dividimos por 100, uma vez que o GSAS trabalha com centésimos de graus) e em radianos, por isso aparece o $\pi/180$.

As medidas de difração de raios X, neste trabalho, foram realizadas utilizando um difratômetro convencional configurado numa geometria *Bragg-Brentano* para amostras policristalinas, da marca Rigaku (Modelo Dmax/2500PC) com radiação $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC). As medidas foram realizadas no modo contínuo, com uma velocidade de varredura de $0,5^\circ/\text{min}$ e um passo de $0,02^\circ$ em um intervalo 2θ de $10 - 80^\circ$ e $10 - 100^\circ$ para o In_2O_3 e $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$, respectivamente. A identificação das fases nos padrões de DRX foi realizada usando um programa comercial da Phillips (*X'Pert HighScore*) e o refinamento de Rietveld [48] utilizando o software livre GSAS-

EXPGUI [17,18]. A qualidade do procedimento de ajuste foi acompanhada através do *goodness of fit* (parâmetro S).

2.2.4 Microscopia eletrônica

As características morfológicas e microestruturais das amostras foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), respectivamente. As imagens de MEV e MET foram utilizadas para obter a distribuição de tamanhos de partículas e as imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, do inglês *high-resolution transmission electron microscopy*) para obter informações da estrutura cristalográfica.

A preparação de amostras para o MEV é um processo simples. Os pós foram dispersados em isopropanol utilizando um ultrassom e a suspensão foi depositada em um substrato de silício, para a evaporação do isopropanol. Em seguida, utilizou-se uma fita dupla-face de carbono para fixar o substrato de silício ao suporte metálico (*stub*) e cola condutora de prata para melhorar a condutividade da amostra e o *stub*. Para a análise por MET a suspensão em isopropanol foi depositada em grades de cobre cobertas por um filme ultrafino de carbono amorfo.

Para a obtenção das imagens de MEV e MET foram utilizados um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução com emissão de elétrons por um canhão de emissão de campo, modelo Carl Zeiss Supra 35-VP e um microscópio eletrônico FEI Tecnai F20, respectivamente, no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC).

Para auxiliar a análise das imagens de microscopia foram utilizados os programas *Image J* para as imagens de MEV e MET e *Gatan Digital Micrograph* para as imagens de HRTEM.

2.2.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que pode fornecer informações, em poucos segundos, sobre a composição estrutural e química de um material, permitindo assim a sua identificação. O fenômeno está baseado na modificação da radiação incidente, por exemplo a luz visível, devido as interações com os íons do material analisado (meio espalhador de luz). Se a radiação for espalhada com a mesma frequência e comprimento de onda da radiação incidente, neste caso, temos um espalhamento elástico, também chamado de espalhamento Rayleigh. Por outro lado, quando a radiação é espalhada com uma frequência diferente da

incidente, dizemos que ocorreu um espalhamento inelástico, conhecido principalmente como espalhamento Raman [58].

Os experimentos de espectroscopia Raman para o In_2O_3 foram medidos utilizando um espectrômetro Andor, no Grupo de Optoeletrônica e Magneto-Óptica (GOMA) da UFSCar, usando o laser 514,5 nm acoplado com detector de Si e filtros apropriados. A resolução estimada é de cerca de $1,2 \text{ cm}^{-1}$ e os espectros de Raman foram medidos à temperatura ambiente em um intervalo de 120 a 1600 cm^{-1} .

2.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma técnica que permite examinar a composição atômica da superfície de uma amostra. Essa técnica é baseada no efeito fotoelétrico e envolve a medida da energia cinética de elétrons ejetados da superfície da amostra, ao serem excitados com raios X. Considerando a energia do fóton incidente ($h\nu$) e subtraindo a energia cinética medida dos fotoelétrons e a função trabalho do espectrômetro, obtemos a energia de ligação do orbital atômico, a partir do qual o elétron se originou, permitindo assim a identificação do elemento atômico.

A técnica de XPS foi usada para investigar a composição química presente na superfície das amostras de In_2O_3 e $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$ e sondar, dentro do limite de sensibilidade dessa técnica, se havia a presença de contaminantes, tais como impurezas magnéticas. Além disso, investigamos qual estado químico dos elementos presentes.

Os espectros de XPS foram obtidos utilizando um espectrômetro da Scienta Omicron ESCAPlus V4 equipado com um analisador hemisférico EA125, um monocromador XM 1000 e uma fonte de raios X de Al K α (1486,7 eV). O espectrômetro está instalado no Grupo de Pesquisa, Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (CCMC) do Instituto de Física de São Carlos na Universidade de São Paulo. Os espectros foram coletados imediatamente após ligar a fonte de raios X para evitar a redução do cério, em virtude do aquecimento devido o feixe de raios X. O espectro de inspeção (*survey*) e de alta resolução foram coletados com passo 0,05 eV. Foram adquiridos espectros de alta resolução para as regiões de energia do, Sn 3d, Ce 3d, C 1s, O 1s e banda de valência. Dentre esses, o espectro do nível de caroço do Ce 3d, é bastante complexo devido a quantidade de picos, como pode ser observado na Figura 2.2 para $x = 0,05$. Por essa razão será apresentado a seguir alguns detalhes necessário a compreensão dos espectros de XPS na região do Ce 3d.

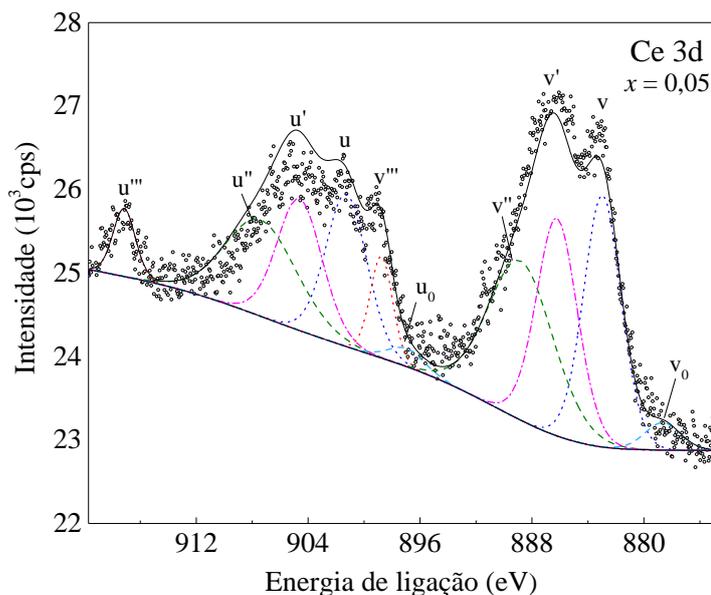


Figura 2.2 Espectro de XPS da região de fotoemissão do $Ce\ 3d$ para $x = 0,05$ e background Tougaard.

Pode-se observar (Figura 2.2) que o espectro foi resolvido por superposição de 10 picos de fotoemissão, identificados de acordo com a convenção estabelecida por Burroughs *et al.* [38], onde v, v'', v''' e u, u'', u''' referem-se às componentes $3d_{5/2} - 3d_{3/2}$, respectivamente, característica do Ce^{4+} , enquanto v_0, v' e u_0, u' referem-se as componentes $3d_{5/2} - 3d_{3/2}$, respectivamente, que são características da fotoemissão no estado final $3d$ do Ce^{3+} . Os picos com maiores energias de ligação, $u''' = 917,2$ e v e $v''' = 898,8$ eV surge do estado final do Ce (IV) $Ce(3d^9) O(2p^6) Ce(4f^0)$ e são assinaturas da formação do CeO_2 , uma vez que esses picos não são observados em amostras puras de Ce_2O_3 . O dupletto com menor energia de ligação, $u'' = 906,3$ eV e $v'' = 888,6$ eV é atribuído ao estado de hibridação do Ce (IV) $Ce(3d^9) O(2p^5) Ce(4f^1)$ e o dupletto $u = 901,2$ eV e $v = 883,0$ eV corresponde ao estado final do Ce (IV) $Ce(3d^9) O(2p^4) Ce(4f^2)$. Além disso, o dupletto v_0/u_0 com energia, respectivamente, $879,2$ e $898,1$ eV, corresponde ao estado final do Ce (III) $Ce(3d^9) O(2p^6) Ce(4f^1)$.

As análises de todos os espectros de XPS foram realizadas usando o software CasaXPS (Casa Software Ltd., UK). Para a correção dos possíveis deslocamentos nos picos, devido ao acúmulo de cargas, os espectros foram calibrados usando a energia de ligação do pico do carbono adventício, $C\ 1s$ em $284,8$ eV. Os ajustes dos picos foram realizados usando uma curva do tipo 70% Gaussiana e 30% do tipo Lorentziana e a linha de base foi ajustada com o background Tougaard. Foram inseridos no programa a separação spin-órbita dos dubletos para cada nível e a intensidade relativa (razão entre as áreas) das componentes dos dubletos. Essa razão é obtida pela expressão $(2j + 1)$, por exemplo, para um elétron no orbital d ($Sn\ 3d$ e Ce

3d) a intensidade relativa dos picos 3/2 e 5/2 são 2:3. Também foi fixada a razão no FWHM dos dubetos (1:1).

A porcentagem atômica foi determinada a partir do cálculo da área do elemento desejado, com a correção do fator de sensibilidade relativa (RSF) de cada elemento, o qual é utilizado para dimensionar as áreas dos picos medidos em função da quantidade de material/elemento existente na superfície da amostra.

2.2.7. Espectroscopia óptica na região do ultravioleta-visível

Os espectros de absorção óptica na região do ultravioleta – visível (UV-Vis), das nanopartículas de In_2O_3 e $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$, foram coletados em um equipamento da marca Varian, modelo Cary 5G, instalado no LIEC-UFSCar, com um intervalo de comprimento de onda, 250 – 900 nm programado para o modo de reflectância difusa, DRS. O óxido de magnésio (MgO) foi utilizado como material de referência para realizar a calibração.

Os espectros de UV-Vis foram usados para estimar a energia do *band gap* óptico (E_g , eV), e avaliar as mudanças que ocorrem nas amostras puras e com as diferentes concentrações de cério.

Considerando uma estrutura de banda parabólica, o *band gap* óptico (E_g) e o coeficiente de absorção linear (α) de um semicondutor são relacionados através da seguinte relação apresentada por Tauc e suportada por Davis e Mott [59,60]:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (2.10)$$

onde hv é a energia do fóton incidente, A é uma constante de proporcionalidade relacionada ao material, n é uma constante associada as diferentes transições eletrônicas, que pode assumir os valores, 1/2, 3/2, 2 e 3, para transições direta permitidas, direta proibidas, indireta permitidas e indireta proibidas, respectivamente [60]. O valor de n para uma transição específica pode ser determinado pelo melhor ajuste linear na região de menor absorção.

Os valores de E_g das amostras foram estimados convertendo os DRS medidos em temperatura ambiente, na função de Kubelka e Munk. A relação entre os coeficientes de absorção k e espalhamento s , para qualquer comprimento de onda, proposto pelos autores é descrita pela equação [60,61]:

$$F(R_\infty) \equiv \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\kappa}{s} \quad (2.11)$$

onde $F(R_\infty)$ é a função Kubelka-Munk ou reflectância absoluta da amostra, $R_\infty = R_{\text{amostra}}/R_{\text{MgO}}$. Considerando que o coeficiente de espalhamento é independente do comprimento de onda, temos que $F(R_\infty)$ é proporcional a α . Logo, relacionando a equação (2.10) e (2.11) podemos escrever:

$$[F(R_\infty)hv]^{1/n} = A_2(hv - E_g) \quad (2.12)$$

Portanto, obtendo $F(R_\infty)$, equação (2.12) é construído um gráfico de $[F(R_\infty)hv]^{1/n}$ em função de hv e o valor associado ao ponto de intersecção da linha tangente (extrapolação do ajuste linear) ao ponto de inflexão da curva, plotada com o eixo horizontal (eixo hv), refere-se ao valor estimado de E_g . Para o óxido de In_2O_3 [62] e $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$ [63–68] utilizou-se $n = 1/2$ baseando-se na literatura.

2.2.8. Espectroscopia de fotoluminescência

Fotoluminescência (PL) é uma das técnicas ópticas utilizada para investigar a estrutura de bandas de semicondutores, que permite avaliar a presença de defeitos e impurezas estruturais. Envolve o uso de uma radiação eletromagnética para promover um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), criando assim um par elétron-buraco. Os portadores de carga possuem um excesso de energia em relação a seu estado inicial, por isso, relaxam-se para os mínimos de suas respectivas bandas, pela emissão de fônons. Em seguida, o elétron e o buraco recombinam-se emitindo um fóton com energia característica da transição. A radiação óptica emitida após a recombinação do par elétron-buraco é chamada de PL [69].

As medidas de macro-PL foram realizadas usando um espectrômetro 500MSpex acoplado a um GaAsPMT para a região espectral visível, instalado no Grupo de Optoeletrônica e Magneto-Óptica (GOMA) da UFSCar. Um laser Kimmon He-Cd (linha 325 nm) foi usado como fonte de excitação para as medidas de PL e um criostato de circuito fechado da marca Cryogenics, (10 - 300 K). Para ambas as medidas, o diâmetro do *spot* do laser na amostra é em torno de 400 μm .

2.2.9 Magnetometria

O *Magnetic Property Measurement System* (MPMS[®]3) fabricado pela Quantum Design Inc. é um magnetômetro com alta sensibilidade ($\leq 10^{-8}$ emu) ideal para realização de medidas em amostras de baixo sinal magnético, como exemplo os óxidos d^0 . O MPMS[®]3 opera tanto pela técnica de amostra vibrante como pela de extração e possui uma excelente sensibilidade, devido a utilização do sensor SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*), que permite a conversão linear de corrente em tensão elétrica baseando-se em junções Josephson. O sensor SQUID é conectado a um arranjo de espiras produzidas de um material supercondutor chamado gradiômetro. Ao movimentar um material magnetizado (amostra), com amplitude constante no interior do gradiômetro, o momento magnético desse material induz uma corrente elétrica no gradiômetro. Qualquer mudança no fluxo magnético do gradiômetro produz uma mudança na corrente persistente, que circula no circuito de detecção e é proporcional à variação do fluxo magnético. A variação da corrente no gradiômetro é convertida em tensão elétrica mensurável, que é proporcional ao momento magnético da amostra, sendo fornecido pelo magnetômetro [70]. Além disso, o sistema é composto por um magneto supercondutor que gera campos de até 70 kOe e integrado a uma unidade de controle de temperatura, permitindo a realização de medidas de 1,8 – 400 K, com a possibilidade de realizar medidas de 400 a 1000 K com acoplamento de um sistema de aquecimento.

Um exemplar do MPMS[®]3 instalado no LIEC-UFSCar foi usado para caracterizar as propriedades magnéticas das amostras, no qual foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético ($MvsH$) a diferentes temperaturas, medidas de magnetização em função da temperatura ($MvsT$) com diferentes campos magnéticos e magnetização termorremanente. Para as NPs de $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$ as medidas de ($MvsT$) foram realizadas nos protocolos *zero field cooling* (ZFC), no qual a amostra é resfriada a campo nulo e a medida é feita aumentando a temperatura, e *field cooled warming* (FCW), no qual esfria-se a amostra com um campo aplicado, para em seguida realizar a medida aumentando a temperatura. A magnetização termorremanente foi medida seguindo os passos: i) um campo magnético de 70 kOe é aplicado em 350 K; ii) a amostra é resfriada até 5 K e em seguida o campo magnético é removido no modo linear; iii) após 5 minutos foi realizado o *reset* no magneto e em seguida a remanência da amostra foi medida aumentando a temperatura.

Para realizar a caracterização magnética, o pó de In_2O_3 foi inserido em uma cápsula fornecida pela Quantum Design (*VSM Powder Sample Holders – P125E*). Essa cápsula foi colada em um porta-amostra de quartzo com superfície plana usando uma cola de silicone (Fixo

gum – Marabu). As medidas de magnetização foram realizadas em função do campo magnético no intervalo de temperatura de 5 a 300 K. As medições de magnetização em função da temperatura foram realizadas utilizando ambos os protocolos (ZFC - FC).

Para realizar a caracterização magnética, o pó de $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$ obtido na síntese foi compactado na forma de pastilha com a aplicação de uma pressão uniaxial de 765,3 MPa, usando um pastilhador confeccionado com a liga de Cobre-Berílio. As pastilhas obtidas possuem um diâmetro em torno de 5 mm e foram fixadas sob um porta-amostra de quartzo com superfície plana usando a cola de silicone, que apresenta ótima aderência e sinal magnético diamagnético, para realização das medidas.

A Figura 2.3 apresenta a curva de M vs H medida em 300 K para o citrato de estanho utilizado na síntese das amostras. Foi observado apenas o comportamento diamagnético, o que nos permite inferir que o reagente de partida não apresenta impurezas magnéticas, ou essas impurezas estão presentes em pequenas quantidades. O *inset* da figura exhibe a região de baixo campo magnético, comprovando a ausência de campo coercivo e magnetização remanente.

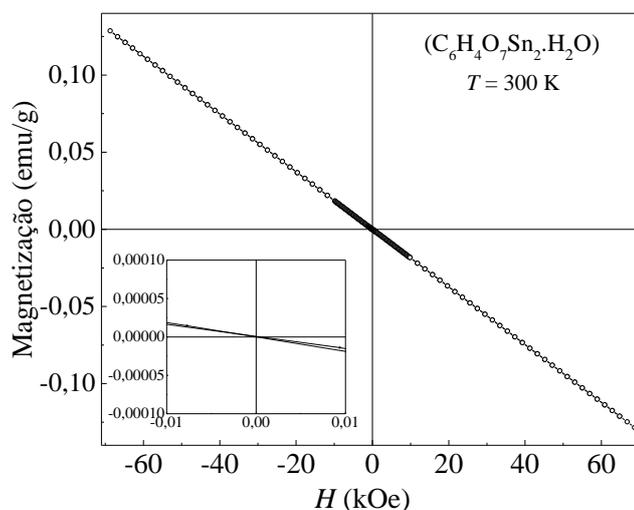


Figura 2.3 Curva de magnetização em função do campo magnético medido à temperatura ambiente para o citrato de estanho utilizado na síntese.

A curva original de M vs H medida a 300 K para o SnO_2 puro calcinado $750\text{ }^\circ\text{C}$ é exibida na Figura 2.4. Observa-se que a amostra é composta pela superposição de um sinal diamagnético e ferromagnético. Para a remoção da contribuição diamagnética, fizemos um ajuste linear acima de 50 kOe , e encontramos a suscetibilidade diamagnética ($\chi_D = -3,178 \times 10^{-7}\text{ emu/g}\cdot\text{Oe}$). Após a remoção do diamagnetismo é possível observar a presença de histerese no *inset* da figura. Esse procedimento foi adotado para remoção do diamagnetismo em todas as amostras que apresentou tal comportamento.

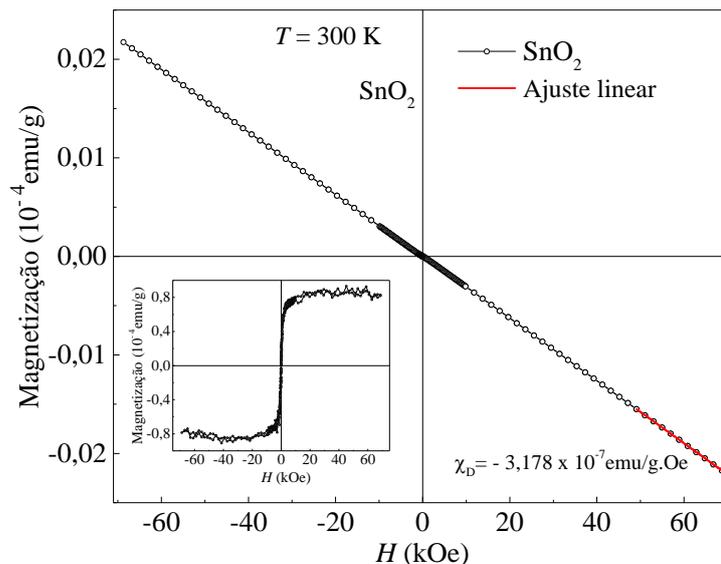


Figura 2.4 Representação do procedimento utilizado para remoção da contribuição diamagnética para o SnO_2 puro calcinado em $750 \text{ }^\circ\text{C}$.

A utilização de bobinas supercondutoras, para geração de campo magnético, quando se zera a corrente no magneto existe sempre um aprisionamento de fluxo magnético, gerando um campo magnético diferente de zero. Para medidas utilizando até 70 kOe , em nosso sistema, verifica-se um campo remanente na ordem de 35 Oe . Para a correção dos valores de campo magnético nas medidas de M vs H das amostras de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$, realizamos medidas de M vs H em uma amostra padrão de paládio. Tal procedimento permite estimar os valores absolutos de campo magnético, o qual as amostras foram submetidas, em particular, no regime de baixo campo.

Capítulo 3

Óxido de Índio - In_2O_3

Nesta parte da tese apresentaremos a investigação das propriedades estruturais, ópticas e magnéticas de nanopartículas In_2O_3 (bixbyíta) moídas mecanicamente. Observou-se que a moagem mecânica induz um aumento importante na densidade de defeitos, *strain* e uma transição de fase das nanopartículas do In_2O_3 de cúbico para hexagonal. Notavelmente, o ferromagnetismo, à temperatura ambiente, foi observado após a moagem mecânica. A fase hexagonal das nanopartículas de In_2O_3 (H- In_2O_3), previamente obtida em ambiente de alta pressão e temperatura, foi claramente observada para a amostra submetida a um maior tempo de moagem, o que afeta consideravelmente as propriedades magnéticas e ópticas. A origem física da ordem FM das nanopartículas de In_2O_3 mecanicamente moídas foi atribuída ao aumento da densidade de defeitos e *strain*.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

A Figura 3.1 apresenta a evolução dos padrões de difração de raios X (DRX) do pó comercial de In_2O_3 , moído em diferentes tempos: $t_m = 0, 6, 12, 24, 48$ e 96 h. As barras verticais em verde correspondem à indexação dos picos de difração utilizando *Inorganic Crystal Structure Database*, (ICSD nº 41265) para a fase cúbica bixbyíta In_2O_3 (C- In_2O_3). Todos os padrões de DRX mostrados na Figura 3.1 indicam a mesma estrutura do C- In_2O_3 , grupo espacial: $(Ia\bar{3})$, sem a presença de fase secundária cristalina no intervalo de tempo de 0 a 48 h. No entanto, com o aumento do tempo de moagem para 96 h, além do C- In_2O_3 , um novo pico de difração aparece na posição em torno de $32,7^\circ$ (representado por um asterisco na Figura 3.1), indicando uma segunda fase que se formou em decorrência da alta energia mecânica para esse tempo de moagem. Este pico foi indexado ao pico de Bragg (104) da estrutura hexagonal (H- In_2O_3), grupo espacial: $(R\bar{3}c)$ (ICSD nº 016086). A observação da transformação de fase de C- In_2O_3 para H- In_2O_3 após a moagem de alta energia já havia sido reportada na literatura [27].

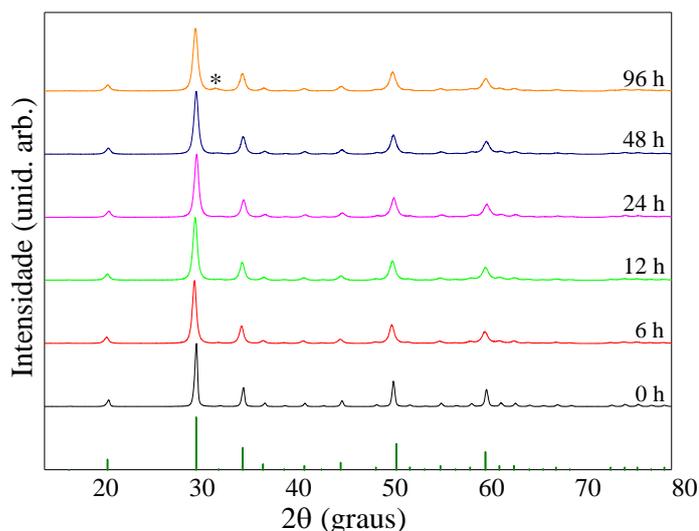


Figura 3.1 Padrões de DRX para o In₂O₃ comercial e moído em diferentes tempos. As barras verticais em verde correspondem à indexação da fase cúbica do In₂O₃ (ICSD no. 41265). O asterisco representa o pico de Bragg (104) da estrutura hexagonal.

Os padrões de DRX para as amostras 0 h e 96 h são mostrados em mais detalhes na Figura 3.2a. A linha azul corresponde à diferença entre o padrão experimental e calculado usando o método de Rietveld [48]. Como pode ser observado, há um alargamento no FWHM dos picos de Bragg em função do tempo de moagem. Esta variação na forma do pico está relacionada a uma diminuição nos tamanhos médios de cristalitos (ver Tabela 3.1) e à distorção estrutural associada à cristalinidade das amostras. Além disso, um deslocamento para ângulos menores pode ser observado para $t_m = 96$ h, em relação ao pó comercial C-In₂O₃, como apresentado na Figura 3.2b. Este efeito pode ser associado à expansão da rede [45], provocando um aumento no valor do *strain*, como mostramos na Tabela 3.1.

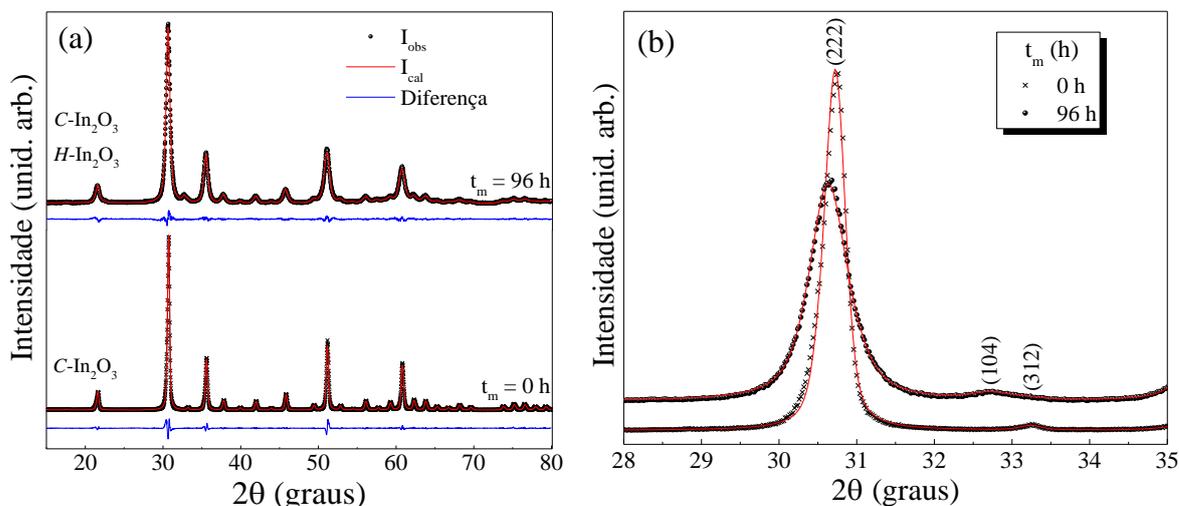


Figura 3.2 (a) Padrões de DRX do In₂O₃ comercial e moído em $t_m = 96$ h. (b) Detalhes dos padrões de DRX em torno do pico mais intenso, que está associado ao plano (222) da fase C-In₂O₃ e apresenta um deslocamento após 96 horas de moagem. Também observa-se o pico indexado ao plano (104) da estrutura hexagonal para a amostra de 96 h.

Os parâmetros estruturais calculados através do refinamento de Rietveld estão listados na Tabela 3.1, na qual apresentamos os parâmetros de rede, volume da célula unitária, tamanho de cristalito $\langle D_{\text{raios X}} \rangle$, *strain* e os valores do *goodness of fit* (*S*), o qual indica que a qualidade do refinamento é aceitável. Pode-se observar que o parâmetro de rede (*a*) aumenta para as amostras moídas, enquanto o tamanho de cristalito diminui 55% para $t_m = 6$ h, quando comparado ao In₂O₃ comercial. Por outro lado, o *strain* aumenta com o aumento do tempo de moagem. Phan *et al.* [8] relataram comportamento similar em nanopartículas de ZnO moídas com tempos de moagem maiores que o do nosso trabalho e propuseram que o aumento do *strain* se deve ao aparecimento de defeitos de V_{Zn}.

Tabela 3.1 Parâmetros de rede, volume da célula unitária, tamanho médio de cristalito $\langle D_{\text{raios X}} \rangle$, *strain* e *S*, obtidos por meio do refinamento de Rietveld.

Tempo de moagem (h)	Parâmetros de rede (Å)		Volume V (Å ³)	$\langle D_{\text{raios X}} \rangle$ (nm)	Strain (%)	<i>S</i>
	<i>a</i> = <i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)				
0	10,1181 (2)	10,1181 (2)	1035,9 (6)	31,4	0,18	1,7
6	10,1364 (4)	10,1364 (4)	1041,5 (1)	17,2	1,54	1,6
12	10,1389 (4)	10,1389 (4)	1042,2 (1)	16,9	1,67	1,4
24	10,1376 (5)	10,1376 (5)	1041,8 (1)	17,3	1,79	1,4
48	10,1385 (5)	10,1385 (5)	1042,1 (1)	16,3	1,74	1,4
^aC-96	10,1361 (4)	10,1361 (4)	1041,4 (1)	13,8	1,86	1,3
H-96	5,489 (1)	14,551 (6)	379,7 (1)	22,7	1,83	

^aA porcentagem em massa estimada para a fase cúbica é de 93,4% e para a fase hexagonal é de 6,6% (amostra de 96 h)

A Figura 3.3 exibe as imagens de MET para o In₂O₃ com diferentes tempos de moagem: (a) 0 h, (b) 24 h e (c) 96 h. Pode ser observado na Figura 3.3 (a), que o pó comercial exibe uma morfologia similar a nanocubos. Após o processo de moagem (Figura 3.3b, c), a morfologia das NPs de In₂O₃ são aproximadamente esféricas. A Figura 3.4 exibe os histogramas de tamanho de partículas obtidos a partir das imagens de MET, os quais foram ajustados por uma distribuição log-normal, com exceção da amostra com $t_m = 96$ h, que se ajustou a uma distribuição bigaussiana. Os valores de tamanho médio ($\langle D \rangle = D_0 e^{(\sigma^2/2)}$), onde D_0 foi obtido a partir do ajuste da função log-normal e o desvio padrão são listados na Tabela 3.2. Como pode ser observado na Tabela 3.2, as NPs de In₂O₃ apresentaram uma redução do tamanho de partícula com a moagem e diferentes distribuições de tamanho, porém não se observou uma variação sistemática em relação ao tempo de moagem.

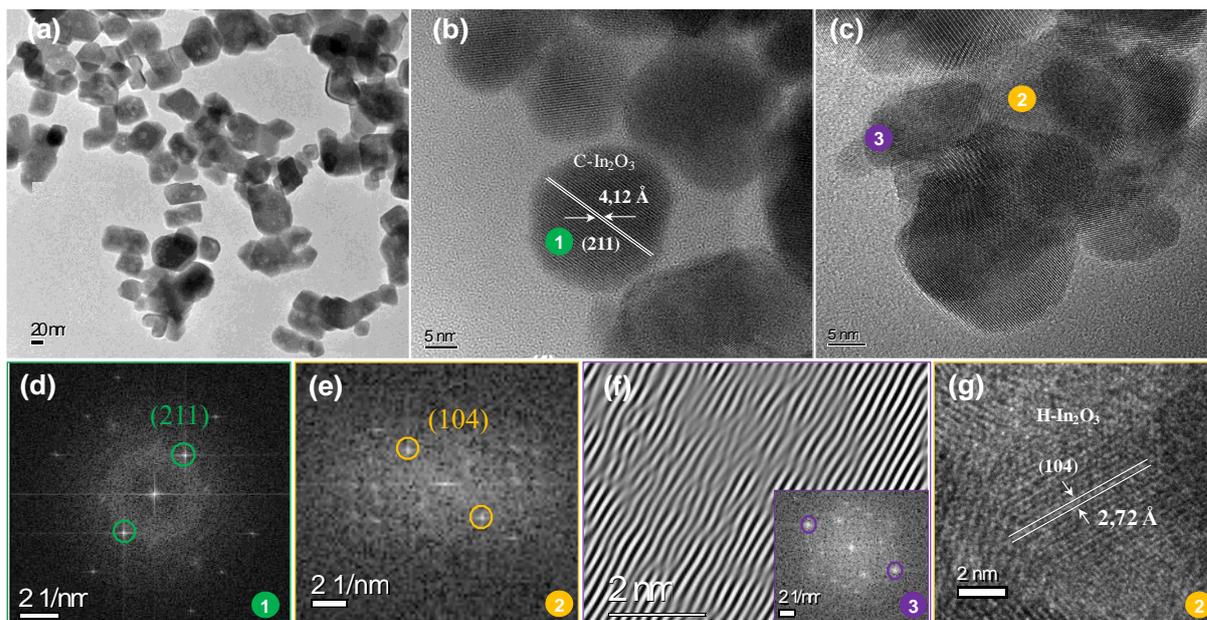


Figura 3.3 (a) Imagem de MET para o pó comercial de In₂O₃. (b, c) Imagem de HRTEM com tempos de moagem de 24 h e 96 h, respectivamente. (d-e) Padrão FFT referente ao (C- In₂O₃) e hexagonal (H- In₂O₃). (f) Imagem de HRTEM reconstruída na região 3, que mostra o desajuste dos planos cristalinos. (g) Ampliação da região 2, mostrando os planos cristalinos do (H- In₂O₃).

Tabela 3.2 Tamanho médio de partícula $\langle D \rangle$ e desvio padrão (σ) para todas as amostras. O In₂O₃ moído por 96 h apresenta dois valores, que são resultantes da distribuição Bigaussiana.

t_m (h)	$\langle D \rangle$ (nm)	σ
0	36,4	0,3
6	17,3	0,5
12	19,2	0,5
24	18,1	0,5
48	15,3	0,3
96	12	1
96	23	2

Para obtermos informação da estrutura cristalina a partir das imagens de HRTEM, fizemos uma *fast Fourier transform* (FFT) localmente nas regiões 1, 2 e 3 que revelou padrões distintos exibidos nas Figuras 3.3 (d), 3.3 (e) e na Figura 3.3 (f). Os padrões da Figura 3.3 (d) foram observados em diferentes regiões nas imagens HRTEM para todas as amostras, com distância interplanar de 4,12 Å (ver representação na região 1 Figura 3.3b), que correspondem ao plano (211) da rede cúbica do In₂O₃. O padrão na Figura 3.3 (e) foi observado apenas na moagem da amostra por 96 h e em algumas regiões, que corresponde a uma fase minoritária. O espaçamento entre os planos de 2,72 Å pode ser observado na Figura 3.3 (g), que é uma ampliação da região 2, e corresponde ao plano (104) da estrutura hexagonal (H-In₂O₃) em acordo com os resultados de DRX. A Figura 3.3 (f) mostra a imagem reconstruída de HRTEM

da região 3 para a amostra com 96 h de moagem. Pode-se observar claramente que a amostra apresenta defeitos estruturais, como evidenciado pela falta de comportamento linear dos planos cristalinos.

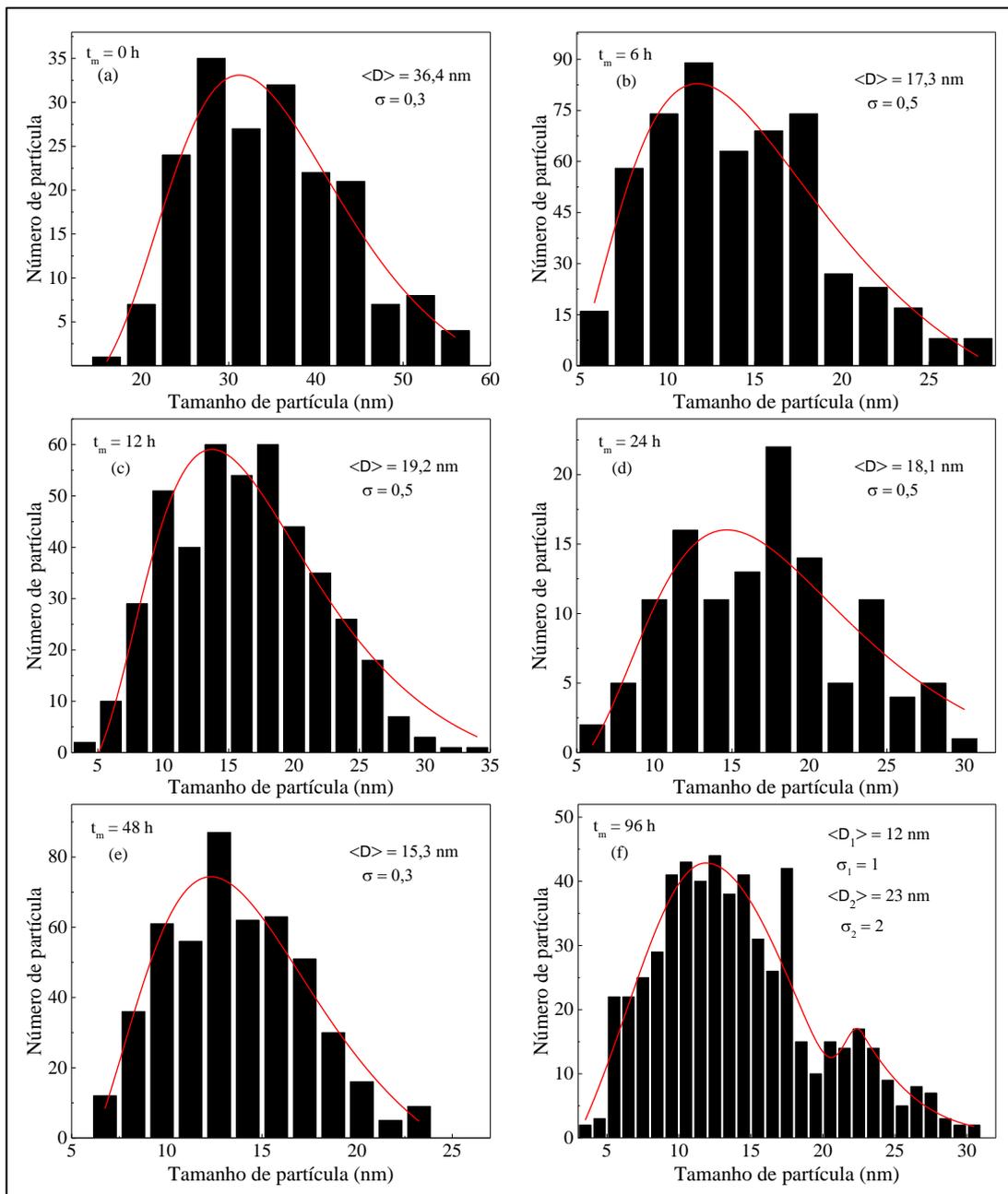


Figura 3.4 Histogramas de tamanho de partícula ajustados por uma distribuição log-normal para: (a) $t_m = 0$ h, (b) 6 h, (c) 12 h, (d) 24 h, (e) 48 h e por uma distribuição bigaussiana em (f) $t_m = 96$ h.

3.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Com o propósito de determinar o estado de oxidação e a composição química da superfície, as amostras de In₂O₃ foram investigadas pela técnica de XPS. O espectro de inspeção

para o In₂O₃ comercial, ou seja, 0 h, indica que a superfície da amostra contém: *In*, *O* e *C* e que impurezas magnéticas não foram detectadas, como pode ser observado na Figura 3.5a. A presença de *C* 1s (*C* 1s adventício) ocorre devido à exposição ao ar atmosférico. O espectro de inspeção para $t_m = 6, 12, 24, 48$ e 96 horas não foram apresentados na tese, uma vez que, exibiram comportamento análogo ao In₂O₃ comercial.

Os espectros de XPS de alta resolução na região do *In* 3d e *O* 1s para todas as amostras são apresentados na Figura 3.5b e c, respectivamente. A Figura 3.5b exhibe os picos localizados nas posições de energia de ligação (BE), em torno de 444,1 e 451,6 eV, resultando em uma diferença de 7,5 eV. Essas BE correspondem aos orbitais, $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$, respectivamente, e são características do índio com estado de oxidação +3, em acordo com os valores reportados para In₂O₃ [1,2]. Na Figura 3.5c, os espectros da região do *O* 1s apresentam uma natureza assimétrica e um “ombro” largo indicando que existem três componentes. A componente principal, com menor BE, 529,7 eV (*O*_I), pode ser atribuída a espécie do oxigênio na rede cristalina do óxido de índio, e as componentes com BE: 531,1 (*O*_{II}) e 532,4 eV (*O*_{III}) podem ser atribuídas as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície, como carbonato e/ou água [1–3]. Com o propósito de averiguar a presença de vacâncias de oxigênio, determinamos a partir das áreas dos respectivos elementos, a razão atômica de *O/In*. Para a amostra 0 h e 6 h a razão atômica *O/In* foi igual a 1,50, seguida por: 1,48, 2,37, 1,79 e 1,41, para as amostras 12, 24, 48 e 96 h, respectivamente. Fazendo uma estimativa, desconsiderando as duas componentes devido aos efeitos de contaminação da superfície, a razão *O/In* reduz para valores bem menores, como listados na Tabela 3.3, na qual também exibimos as frações atômicas de cada elemento. Se compararmos com a proporção estequiométrica de 1,5 para In₂O₃, podemos inferir que todas as amostras analisadas apresentam vacâncias de oxigênio.

Tabela 3.3 Concentração atômica em porcentagem e razão atômica de *O/In* considerando somente a componente principal do *O* 1s, *O*_I (ver Fig. 3.5 c).

(%) At	C 1s	O 1s	In 3d	O/In
0 h	55,58	17,71	26,71	0,66
6 h	50,76	21,12	28,12	0,75
12 h	60,40	14,19	25,41	0,56
24 h	78,67	8,52	12,81	0,66
48 h	62,36	16,00	21,64	0,74
96 h	38,80	24,74	36,46	0,68

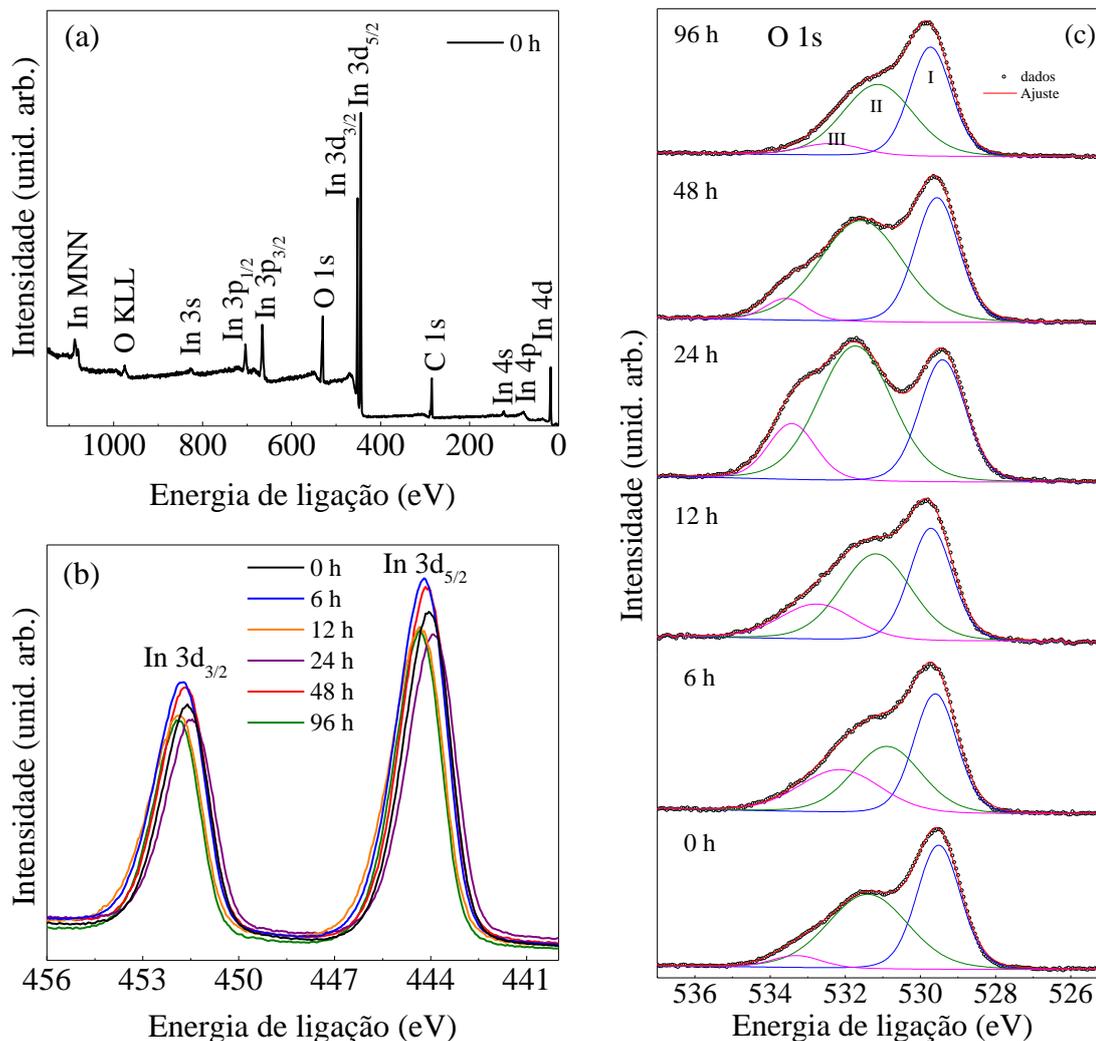


Figura 3.5 Medidas de XPS do In₂O₃: (a) espectro de inspeção para o pó comercial; (b) espectros de alta resolução para a região do *In 3d* e (c) espectros e respectivos ajustes para a região do oxigênio (*O 1s*).

3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 3.6 mostra os espectros Raman para diferentes tempos de moagem. Os cinco picos principais Raman foram observados em 134, 308, 366, 495 e 628 cm⁻¹. Já os picos menos intensos em torno de 155, 172, 209, 213, 321 (ombro), 407 e 594 cm⁻¹ também foram observados.

O composto de óxido de índio tem usualmente uma estrutura cristalina cúbica do tipo *bixbyíta* (C-In₂O₃) à temperatura ambiente e pressão atmosférica, e pertence ao grupo espacial Ia $\bar{3}$ [73]. Para esta estrutura cristalina, os seguintes modos de vibração são previstos [73]:

$$4A_g + 4E_g + 14T_g + 5A_u + 5E_u + 16T_u$$

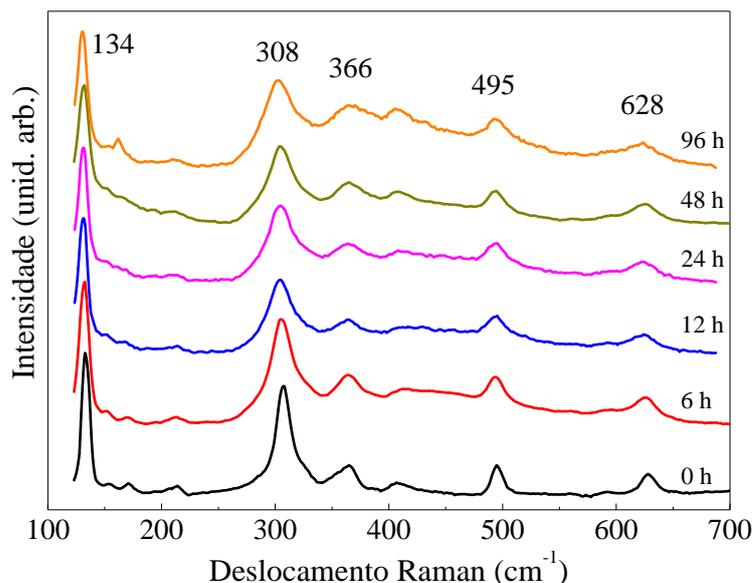


Figura 3.6 Espectro de espalhamento Raman para as nanopartículas de In₂O₃ com tempos de moagem: 0 h, 6 h, 12 h, 24 h, 48 h e 96 h.

Os modos vibracionais com simetria A_g, E_g e T_g são ativos no Raman, enquanto T_u é ativo no infravermelho e A_u e E_u são modos silenciosos. Portanto, espera-se que 22 modos Raman-ativos sejam observados para a estrutura C-In₂O₃. No entanto, apenas seis (6) são geralmente observados em um número de onda médio de, 110, 133, 306, 366, 496 e 630 cm⁻¹ [73–76]. Estes valores estão próximos dos picos Raman, 134, 308, 366, 495 e 628 cm⁻¹ observados na Figura 3.6. Outros picos em, 152, 154, 172, 205, 209, 211, 215, 317, 325, 396, 400, 589 e 590 cm⁻¹ também podem ser observados para a estrutura cristalina do tipo *bixbyíta* cúbica [25–27]. Estes picos estão também próximos dos picos Raman, 155, 172, 209, 213, 321, 407 e 594 cm⁻¹ e são observados na Figura 3.6. Portanto, todos os picos Raman observados são consistentes com o cristal cúbico de estrutura do tipo *bixbyíta* (C- In₂O₃) em acordo com os resultados de DRX e MET.

Além disso, os picos Raman devido à estrutura cristalina do C-In₂O₃ são observados para todas as amostras moídas. No entanto, para algumas amostras, esses picos Raman não aparecem claramente, principalmente devido ao aumento de sua largura de linha e diminuição de sua intensidade com o aumento do tempo de moagem. Por outro lado, a amostra com tempo de moagem de 96 h revelou claramente um pico adicional em torno de 161 cm⁻¹, que não pode ser explicado pela estrutura cristalina do C- In₂O₃. A Figura 3.7 exhibe os espectros Raman no intervalo de 130-250 cm⁻¹.

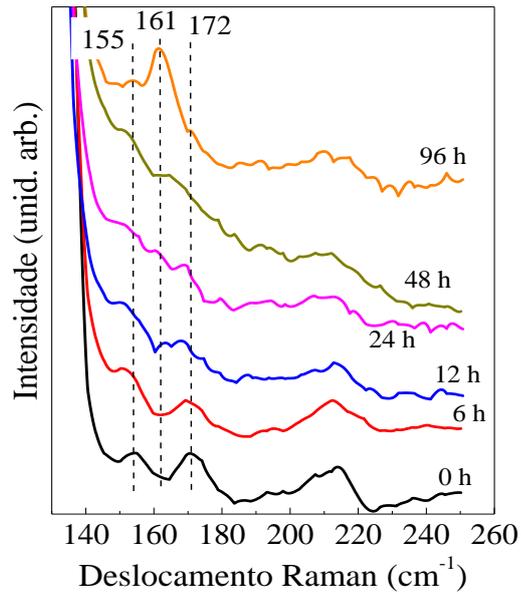


Figura 3.7 Espectros de espalhamento Raman no intervalo de 130 a 250 cm^{-1} .

A estrutura cristalina hexagonal $\text{H-In}_2\text{O}_3$ pertence ao grupo espacial $R\bar{3}c$, grupo pontual D_{3d} , com modos vibracionais [77,78]:

$$2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u$$

Os modos vibracionais com simetria A_{1g} e E_g são apenas Raman-ativos e A_{2u} e E_u são somente ativos no infravermelho e, A_{1u} e A_{2g} são modos silenciosos. No espectro de espalhamento Raman para essa estrutura cristalina são esperados 7 picos. Resultados experimentais para a fase hexagonal [77,78] mostraram que o espectro Raman é dominado por um pico intenso em torno de 164 cm^{-1} , associado ao modo $A_{1g}(\text{TO})$, seguido por 5 ou 6 picos menos intensos. Embora o espectro Raman de $t_m = 96$ horas apresente os picos Raman característicos da fase $\text{C-In}_2\text{O}_3$ cúbica, a presença do pico em 161 cm^{-1} indica a presença da fase hexagonal $\text{H-In}_2\text{O}_3$ para esta amostra, em acordo com os resultados de DRX e HRTEM, que também evidenciaram a fase hexagonal.

Além disso, não foi observado qualquer pico Raman relacionado a impurezas ou a fases secundárias relacionadas ao óxido de índio após a moagem mecânica, em boa concordância com os resultados de DRX e as análises de XPS.

3.4 FOTOLUMINESCÊNCIA

A Figura 3.8 exibe os espectros de macro-PL, à temperatura ambiente, do pó de In_2O_3 sob vários tempos de moagem mecânica. Uma banda larga de emissão no vermelho foi

observada em torno de 623 nm. Esta banda de PL está geralmente relacionada com a emissão de defeitos, o qual é devido à recombinação óptica relacionada com defeitos (níveis de vacância de oxigênio e / ou vacância de índio) [79,80]. Vários trabalhos na literatura para filmes finos de óxido de índio e nanofios [80–83] relataram a emissão de uma banda larga de PL na mesma região espectral e foram principalmente atribuídos a vacâncias de oxigênio monoionizada (V_O^*). Embora a excitação do laser seja de 325 nm, não observamos qualquer evidência de emissão próxima à borda de absorção óptica, que deveria ser observada em torno de 3 eV, provavelmente devido a uma alta densidade de defeitos nas nanopartículas de In₂O₃.

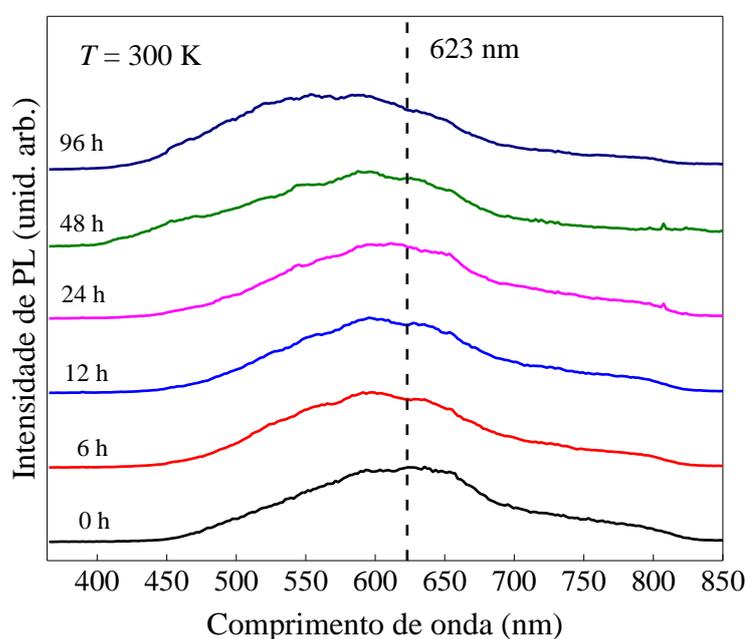


Figura 3.8 Espectros de PL à temperatura ambiente das nanopartículas de In₂O₃ para os diferentes tempos de moagem. As medidas foram realizadas usando a excitação do laser em 325 nm. A emissão de banda larga do PL mostra claramente um desvio para a amostra de 96 horas.

Após a moagem mecânica, as amostras não apresentaram alterações importantes nos espectros de PL, exceto para a amostra moída por 96 horas, que apresentou um deslocamento para menor comprimento de onda (*blueshift*) da posição do pico PL. Vários efeitos diferentes podem resultar em um *blueshift* de PL tais como: confinamento quântico [84], *strain* compressivo [85] e uma mudança para a fase hexagonal [62]. No entanto, para o tamanho de partícula em torno de 20 nm, a contribuição do efeito de confinamento quântico pode ser excluída, pois o raio de Bohr reportado para NPs de In₂O₃ varia de 1,2 – 2,5 nm [86]. Com relação aos efeitos do *strain*, foi mostrado anteriormente que um *strain* compressivo geralmente aumenta o *gap* do In₂O₃ [85]. No entanto, nossos resultados de DRX indicam uma expansão de rede. Dessa forma, o *blueshift* observado da banda de PL, para a amostra de 96 horas de

moagem, pode estar relacionado ao aparecimento da fase hexagonal (H-In₂O₃), que foi observada pelas técnicas de DRX, HRTEM e Raman. Na verdade, o *gap* da fase hexagonal é maior do que o da fase cúbica [62]. Portanto, espera-se que a emissão relacionada aos defeitos de vacâncias de oxigênio na fase hexagonal seja em mais alta energia, o que explicaria o pequeno deslocamento no comprimento de onda para a amostra moída em 96 h.

3.5 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

A Figura 3.9 exibe as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (M vs H), medidas em 300 K, para as NPs In₂O₃ com diferentes tempos de moagem. A Figura 3.9 (a) mostra a curva M vs H em 300 K para a amostra $t_m = 0$ h, na qual observamos um claro comportamento diamagnético. A Figura 3.9 (b) exibe as curvas de M vs H após a subtração da contribuição diamagnética para as amostras com 6, 12, 24, 48 e 96 horas de moagem. Os *insets* mostram ampliações da região do campo coercivo (H_C) e da magnetização remanente (M_r). Todas as medidas apresentadas na Figura 3.9 (b) mostram um comportamento ferromagnético à temperatura ambiente, cujos os valores de campo coercivo, magnetização remanente e magnetização de saturação são listados na Tabela 3.4.

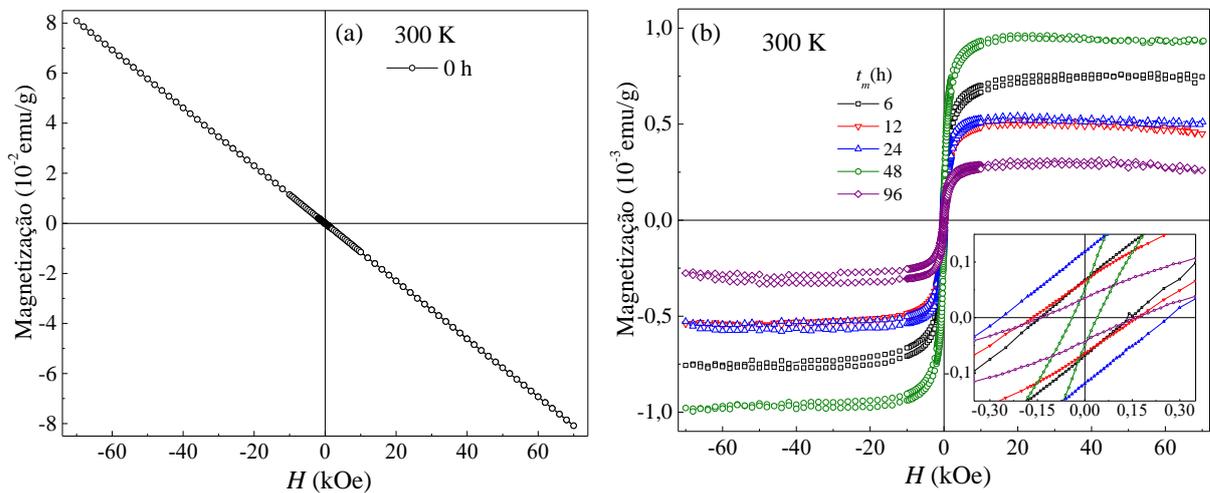


Figura 3.9 Curvas de M vs H medidas a 300 K para as NPs de In₂O₃ com t_m : (a) 0 h e (b) 6, 12, 24, 48 e 96 h. O *inset* mostra a ampliação da curva na região de baixo campo magnético.

A dependência de M_S com o aumento do tempo de moagem não segue um comportamento monotônico, (ver Tabela 3.4). A magnetização de saturação é uma propriedade intrínseca da amostra e pode depender de vários fatores como, aumento da densidade de defeitos, do *strain* e da fase cristalina adicional. O comportamento de M_S mostrou uma tendência com a diminuição do tamanho de partícula (ver Tabela 3.2), com exceção da amostra

moída por 96 h. Esse comportamento indica que a variação do M_S está relacionada com a densidade de defeitos, uma vez que ao reduzirmos o tamanho das partículas, temos um aumento na razão superfície-volume, favorecendo a formação de vacâncias de oxigênio na superfície das partículas. Possivelmente, a amostra moída por 96 h não segue esse comportamento devido a segregação da fase hexagonal.

Tabela 3.4 Valores de campo coercivo, H_C , magnetização remanente, M_r e magnetização de saturação, M_S obtidos das medidas de M vs H à temperatura ambiente para as amostras com diferentes tempos de moagem.

t_m (h)	H_C (Oe)	M_r (10^{-5} emu/g)	M_S (10^{-3} emu/g)
6	141	6,77	0,76
12	166	6,57	0,52
24	264	11,84	0,53
48	39	5,12	0,96
96	149	3,35	0,19

A dependência do campo coercivo a 300 K e do *strain* (obtido a partir do refinamento de Rietveld por DRX) em função do tempo de moagem está exibida na Figura 3.10, em que tanto o H_C como o *strain* exibem uma dependência semelhante. Observou-se que os valores de *strain* e do campo coercivo aumentam com o aumento do tempo de moagem até a amostra moída por 24 h. Depois disso, ambos mostram uma diminuição para $t_m = 48$ h e um aumento para a amostra $t_m = 96$ h. O comportamento do *strain* até $t_m = 24$ h pode estar associado ao aumento da densidade de deslocamento atômico, decorrente das deformações elásticas durante a moagem. A partir de uma certa densidade de deslocamentos, as regiões fortemente tensionadas no cristal acabam se dividindo em partículas menores. Além disso, quando temos partículas muito pequenas, a deformação ocorre pelo deslizamento dos contornos das partículas. No entanto, a partir do momento em que o tamanho da partícula atinge um valor de saturação, se ainda houver deslocamento (já que em tamanhos de grãos muito pequenos dificultam o surgimento de deslocamentos), eles serão rearranjados e alguns serão aniquilados [87]. Portanto, o *strain* na rede mostra uma redução no valor, como aconteceu com $t_m = 48$ h. O aumento para o $t_m = 96$ h está relacionado à presença da fase H-In₂O₃.

A dependência do campo coercivo com a temperatura pode ser entendida com base na abordagem de Néel e de Bean-Livingston, o qual para um conjunto de nanopartículas magnéticas idênticas e não interagentes, segue a conhecida relação:

$$H_C = \alpha \frac{2K_{eff}}{M_S} \left[1 - \left(\frac{T}{\langle T_B \rangle} \right)^{1/2} \right] \quad (3.1)$$

onde, M_S é a magnetização de saturação, $\langle T_B \rangle$ é uma temperatura de bloqueio média, $\alpha = 0,48$ se o eixo fácil das partículas estiver orientado aleatoriamente ou $\alpha = 1$ se alinhado e K_{eff} é a constante de anisotropia magnética efetiva [88,89]. Embora a relação (3.1) seja amplamente utilizada na literatura [90], ela não considera a existência de uma distribuição de tamanho, como nos sistemas de partículas reais. Em sistemas com distribuição de tamanho de partícula, a magnetização das partículas superparamagnéticas, cuja fração aumenta com a temperatura, gera um campo coercivo médio menor do que o conjunto de partículas que permanece bloqueado, como proposto por Kneller e Luborsky [91].

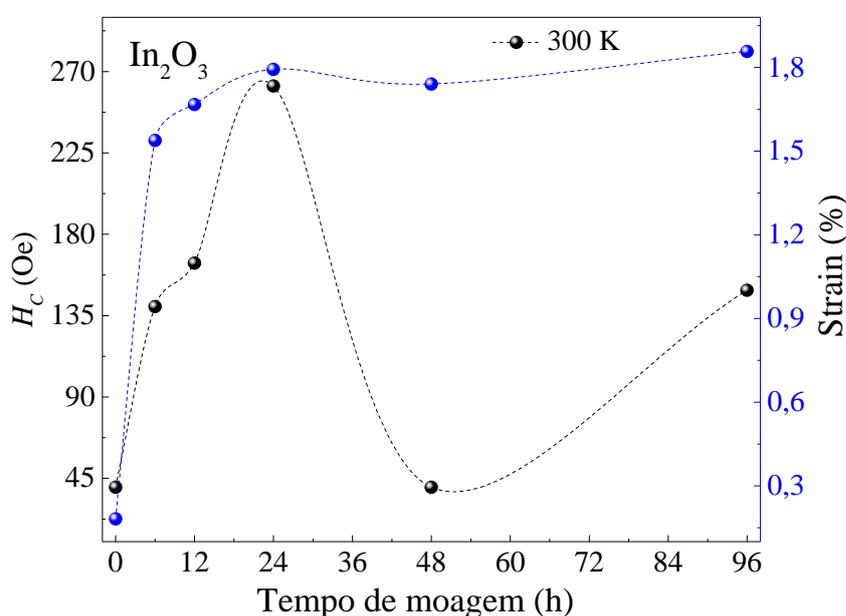


Figura 3.10 Campo coercivo e *strain* em função do tempo de moagem para as NPs de In₂O₃. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas são guia para os olhos.

Considerando que os pós de In₂O₃ foram moídos em moinhos de esferas de alta energia, observamos que nossas amostras têm altos valores de *strain* (ver Figura 3.10) e os histogramas obtidos através das imagens MET exibem as distribuições de tamanho de partícula (ver Figura 3.4), sendo que a amostra com $t_m = 48$ h possui uma distribuição de tamanho mais estreita que as demais amostras. Conseqüentemente, à temperatura ambiente, uma pequena fração de partículas bloqueadas são responsáveis pelo campo coercivo, em acordo com a diminuição do H_c para esse tempo de moagem.

Por fim, o comportamento do campo coercivo com o aumento do tempo de moagem é possivelmente o resultado de diferentes contribuições, tais como *strain*, distribuição de tamanho de partícula e da fase cristalina adicional.

Os dados de M vs H medidos com diferentes temperaturas para a amostra moída por 48 e 96 horas, respectivamente, são mostrados na Figura 3.11 (a,b). Para todas as curvas, a contribuição diamagnética foi subtraída. No *inset*, exibimos a dependência do campo coercivo com a temperatura. Observamos que, em baixa temperatura (5 K), a amostra apresentou claramente tanto o comportamento paramagnético quanto o ferromagnético. O comportamento paramagnético é devido aos momentos magnéticos não interagentes associados aos defeitos. O *inset* na Figura 3.11 (a) exhibe a dependência do campo coercivo com a temperatura para a amostra moída em $t_m = 48$ h. Este comportamento está em acordo com a relação (3.1), em que um decaimento do campo coercivo é esperado com a raiz quadrada da temperatura. Comportamento semelhante ocorre nas curvas M vs H para as amostras com $t_m = 6, 12$ e 24 h (não apresentadas na tese). No entanto, a dependência do campo coercivo com a temperatura, $H_c(T)$ para a amostra $t_m = 96$ h (*inset* da Figura 3.11b) exhibe um comportamento não usual, com um aumento até o máximo em torno de 100 K, seguido por uma diminuição. Esse comportamento incomum pode ser interpretado com base na grande distribuição de tamanho de partícula, como consequência do aparecimento da fase hexagonal. Inicialmente, com a aplicação do campo magnético, as partículas menores são desbloqueadas até 5 K, à medida que a temperatura aumenta, as flutuações térmicas levam a uma redução da suscetibilidade superparamagnética e consequentemente um aumento do $H_c(T)$ é observado. Finalmente, para temperaturas superiores a 100 K, um grande número de partículas são desbloqueadas, levando a uma redução de $H_c(T)$. Essa explicação foi baseada no modelo proposto por Nunes *et al.*, que considera a dependência da distribuição de tamanhos de partículas na coercividade [92].

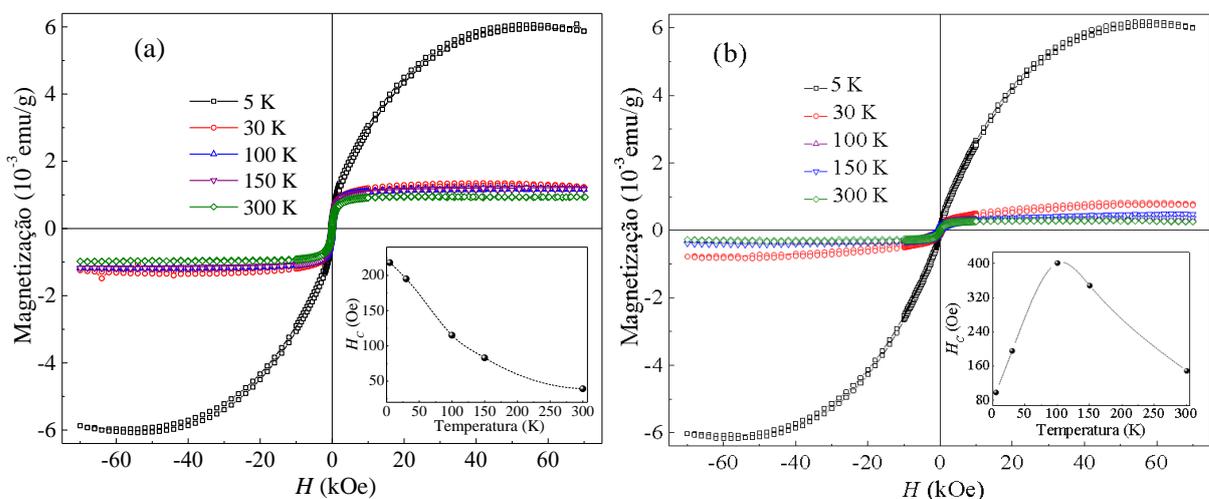


Figura 3.11 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para o In₂O₃ moído por: (a) 48 h e (b) 96 h. O *inset* exhibe a dependência do campo coercivo com a temperatura.

Para um melhor entendimento do comportamento magnético das amostras, foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura utilizando os protocolos *zero-field-cooled* e *field cooled* (ZFC-FC), com campo magnético aplicado de 1 kOe em um intervalo de temperatura ($5 \leq T \leq 350$ K) para a amostra moída por 48 e 96 horas, respectivamente, como mostrado na Figura 3.12 (a, b).

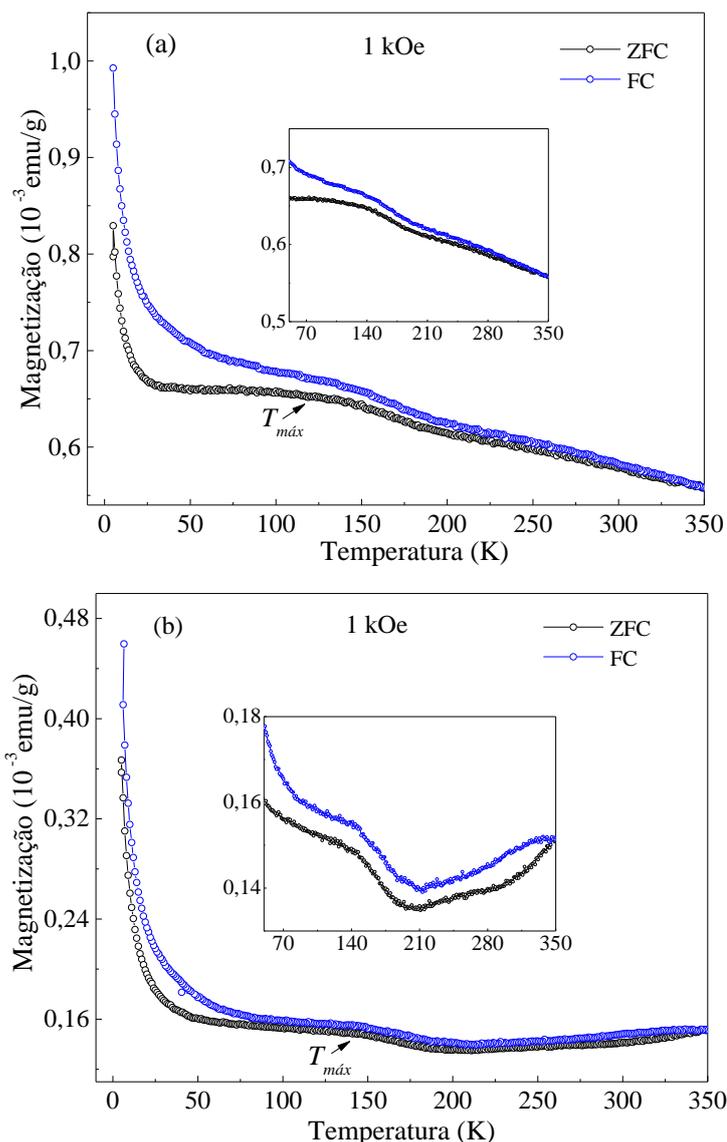


Figura 3.12 Curvas de magnetização em função da temperatura, ZFC-FC para o In₂O₃ moído por: (a) 48 h e (b) 96 h. O inset mostra uma amplificação das curvas em torno de 300K.

Observou-se que abaixo de 30 K, ambas as amostras exibem um aumento na curva de magnetização, que pode ser associado a um alinhamento dos momentos magnéticos não interagentes devido à aplicação do campo magnético, em acordo com o comportamento magnético observado a 5 K nos dados de M vs H . Além disso, o comportamento das curvas ZFC

e FC mostradas na Figura 3.12 exibem um pico em $T_{máx}$ na curva ZFC e a presença de histerese térmica (bifurcação entre as curvas ZFC e FC) em baixas temperaturas, semelhante ao comportamento geralmente observado em sistema superparamagnético. O *inset* na Figura 3.12 exhibe uma ampliação das curvas ZFC-FC em altas temperaturas. Em ambas as amostras, as curvas ZFC e FC apresentam irreversibilidade térmica a 300 K, característica de um sistema com distribuição de tamanho de partículas, em acordo com as distribuições de tamanho de partículas obtidas por MET (ver, Figura 3.4 (e) e (f)) e as curvas de histerese, M_{vsH} a 300 K (ver *inset* da Figura 3.9b), as quais exibem campo coercivo. No entanto, a amostra com $t_m = 96$ h mostra uma irreversibilidade entre as curvas ZFC e FC mesmo em 350 K. Além disso, as curvas ZFC e FC mostram dois pontos de inflexão, sugerindo a presença de duas temperaturas médias de bloqueio, como resultado da distribuição de tamanho de partículas bimodal. (ver Figura 3.4 (f)).

3.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nossos resultados de fotoluminescência, magnetismo, DRX e HRTEM mostram evidências de um aumento importante na desordem da estrutura cristalina, principalmente devido ao aumento na densidade de vacâncias de oxigênio, associados ao tempo de moagem. O aumento de defeitos intrínsecos foi associado à observação do ordenamento ferromagnético em amostras moídas. Além disso, o aumento na densidade local de defeitos induz uma mudança na ordem cristalina cúbica, favorecendo o crescimento de um segundo arranjo atômico. Também foi observado um aumento dos valores de *strain*, o qual foi associado ao aumento na densidade de vacância de oxigênio, que localmente atingem um limiar e eventualmente formam uma fase cristalina hexagonal (H-In₂O₃). Essa fase cristalina afeta as propriedades ópticas e magnéticas da amostra moída.

Em resumo, realizamos um estudo detalhado das propriedades ópticas, estruturais e magnéticas de nanopartículas de In₂O₃ na fase cúbica com diferentes tempos de moagem. O comportamento diamagnético foi observado para o pó comercial de In₂O₃ e após a moagem mecânica observamos o comportamento ferromagnético à temperatura ambiente. Os resultados de PL mostraram a presença de defeitos associados a vacâncias de oxigênio. Associamos o comportamento FM à temperatura ambiente nessas amostras devido ao aumento da densidade de defeitos intrínsecos e ao *strain* após a moagem mecânica.

Capítulo 4

Óxido de Estanho e Cério

Como parte da investigação realizada nessa tese de doutorado fizemos um estudo sistemático da influência da temperatura de síntese e de diferentes concentrações de cério na formação de NPs de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ com $x = 0, 0,01, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,7$ e $1,0$. Foram realizadas caracterizações estruturais e morfológica, com as técnicas de difração de raios X (DRX), aliada ao Método de refinamento de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de alta resolução (HRTEM) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Foram também investigadas as propriedades ópticas e magnéticas por meio das técnicas de UV-Vis, PL e magnetometria. Como apresentaremos ao longo desse capítulo os resultados obtidos mostraram a possibilidade da obtenção da fase ortorrômbica do SnO_2 nas amostras calcinadas a $750\text{ }^\circ\text{C}$, bem como a observação de ordenamento ferromagnético à temperatura ambiente para essas amostras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

A Figura 4.1 exibe os padrões de difração de raios X (DRX) obtidos à temperatura ambiente, com a finalidade de investigar a cristalinidade e as fases presentes nas amostras de SnO_2 , sintetizadas a 500 (a), 580 (b), 650 (c) e $750\text{ }^\circ\text{C}$ (d). As barras verticais laranja e violeta correspondem à indexação do *Inorganic Crystal Structure Database*, (ICSD n.º 39173 e 157450) para a fase tetragonal e ortorrômbica do SnO_2 , respectivamente.

Os padrões de DRX mostrados na Figura 4.1 (a - c) são consistentes com a fase do SnO_2 tetragonal (grupo espacial: $P4_2/mnm$) com parâmetros de rede, $a = b = 4,7358\text{ \AA}$ e $c = 3,1851\text{ \AA}$ [30]. Dentro do limite de detecção de DRX não foram observadas reflexões adicionais, o que indica que não temos a presença de uma outra fase cristalina. Na Figura 4.1 (d), que se refere a amostra calcinada a $750\text{ }^\circ\text{C}$, além dos picos associados a fase tetragonal do SnO_2 (marcados por círculos), foram identificados picos da fase ortorrômbica, O- SnO_2 . De fato, os picos de Bragg $(11l)$ e $(02l)$ (veja os quadrados na Figura 4.1 (d)) correspondem a fase ortorrômbica do SnO_2 (grupo espacial: $Pbcn$) com parâmetros de rede, $a = 4,707\text{ \AA}$, $b = 5,710\text{ \AA}$ e $c = 5,246\text{ \AA}$ [34]. Além disso, um pico de difração de baixa intensidade em $2\theta = 30,6^\circ$ e

44,9°, marcado com um asterisco na Figura 4.1 d, pode ser indexado ao plano (200) e (211) da fase metálica do estanho (*Sn*), em acordo com a literatura (ICSD 40038) [93].

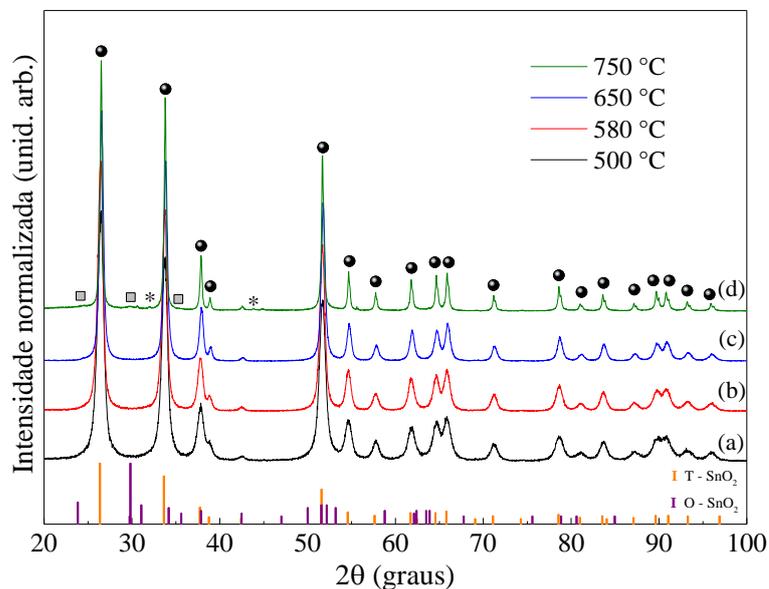


Figura 4.1 Padrão de DRX para o SnO_2 calcinado por 4 horas em: (a) 500, (b) 580, (c) 650 e (d) 750 °C. Os círculos e quadrados representam os picos do SnO_2 tetragonal e ortorrômbico, respectivamente; o asterisco representa os picos do *Sn* metálico; as barras laranja e violeta, respectivamente, correspondem à indexação dos picos de difração para SnO_2 tetragonal (ICSD 39173) e ortorrômbico (ICSD 157450).

Os padrões de DRX foram analisados utilizando o método de refinamento de Rietveld [48]. A função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada por Young e Desai (pV-TCHZ) foi utilizada como função de perfil no processo de ajuste. Na Tabela 4.1 são apresentados os valores dos parâmetros de rede, volume da célula unitária, *strain*, *goodness of fit*, (*S*) e tamanho de cristalito $\langle D_{\text{raios X}} \rangle$, este último obtido a partir da largura total a meia altura (FWHM).

Tabela 4.1 Parâmetros de rede, volume da célula unitária, tamanho médio de cristalito, *strain* e *goodness of fit*, obtidos a partir dos dados de refinamento de Rietveld para SnO_2 calcinado a 500, 580, 650 e 750 °C. Com, (T) fase tetragonal, (O) fase ortorrômbica e (M) fase metálica.

Temp (°C) /Fase	Parâmetros de rede (Å)			Volume V (Å ³)	$\langle D_{\text{raios X}} \rangle$ (nm)	Strain (%)	S
	a(Å)	b (Å)	c(Å)				
500 /T	4,735	4,735	3,185	71,40	17,4	0,34	1,3
580 /T	4,735	4,735	3,185	71,41	26,8	0,51	1,5
650 /T	4,742	4,742	3,188	71,67	26,9	0,63	1,5
750 /T	4,740	4,740	3,188	71,62	39,0	0,13	
750 /O ^a	4,727	5,650	5,271	140,10	4,0	3,68	1,8
750 /M	5,828	5,828	3,178	107,90	25,1	1,05	

^a Porcentagem molar da fase ortorrômbica obtida através do refinamento foi de 7,98%

O *goodness of fit* S mostra a boa qualidade dos dados de refinamento. Foi observada uma mudança nos parâmetros de rede e, conseqüentemente, no volume da célula unitária em função da temperatura de síntese.

Como mostrado na Figura 4.1, ocorreu um estreitamento na FWHM do pico de Bragg com o aumento da temperatura de síntese. Parte desse estreitamento se deve ao aumento do tamanho de cristalito, calculado utilizando os dados do refinamento de Rietveld (Tabela 4.1), em concordância com a literatura [94]. Para a amostra calcinada a 750 °C, a Tabela 4.1 mostra que o tamanho de cristalito da fase majoritária, o SnO_2 tetragonal, é muito maior em comparação ao tamanho de cristalito do SnO_2 ortorrômbico. Em contraste, obtivemos o maior valor de *strain* para o SnO_2 ortorrômbico e um valor menor para o SnO_2 tetragonal. Além disso, foi possível observar um aumento da cristalinidade das partículas, Figura 4.1 (a-d).

A Figura 4.2 exibe uma imagem de MEV para as nanopartículas de SnO_2 calcinadas em: (a) 650 °C e (b) 750 °C. Os respectivos histogramas de tamanho das partículas são apresentados na Figura 4.2 (c, d), respectivamente.

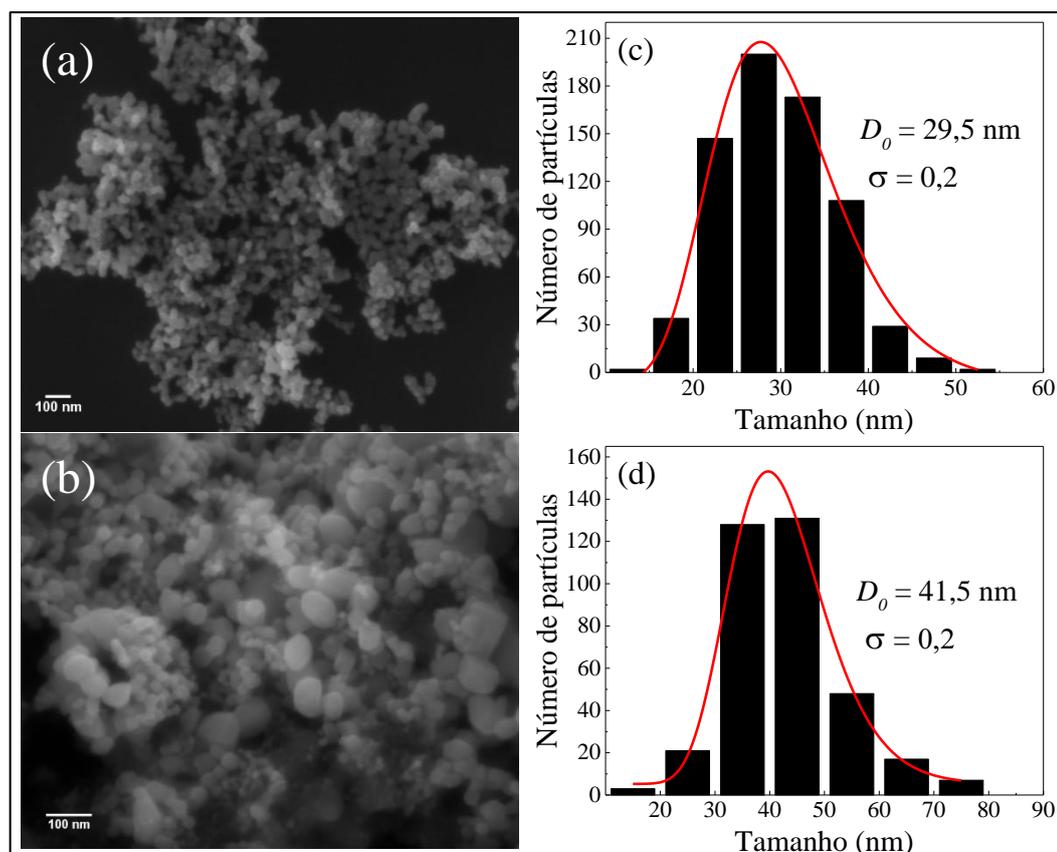


Figura 4.2 Imagens de MEV e distribuição de tamanho de partículas: (a, c) SnO_2 calcinado em 650 °C e (b, d) SnO_2 calcinado em 750 °C. A linha sólida é o ajuste da função log-normal.

Os histogramas foram construídos a partir de várias imagens de MEV utilizando o programa *ImageJ* [95]. Essas imagens mostram que as nanopartículas de SnO_2 calcinadas a 650°C tem uma morfologia aproximadamente esférica com um tamanho médio ($\langle D \rangle = D_0 e^{(\sigma^2/2)} \sim 30,1 \text{ nm}$), onde D_0 foi obtido a partir do ajuste da função log-normal na distribuição de tamanho de partículas, Figura 4.2 (c). Por outro lado, na Figura 4.2 (b) são observadas uma mistura de partículas esféricas e hexagonais com tamanho médio de aproximadamente $42,3 \text{ nm}$, Figura 4.2 (d).

Para confirmar a forma das partículas e corroborar as análises de DRX, a amostra de SnO_2 calcinada em 750°C foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão, MET e de alta resolução, HRTEM. Na Figura 4.3a foi possível observar que as partículas de SnO_2 apresentam morfologia aproximadamente esférica e hexagonal, análogas as observações realizadas por MEV. As imagens de MET de alta resolução (Figura 4.3b, c) também ilustram a boa cristalinidade da amostra, como observado a partir da transformada de Fourier da imagem (Figura 4.3d). Dessas imagens também é possível observar dois planos com espaçamentos de rede de $3,64 \text{ \AA}$ e $2,98 \text{ \AA}$, respectivamente, correspondentes aos planos (110) e (111) da fase ortorrômbica do SnO_2 , além da distância interplanar de $3,34 \text{ \AA}$, que corresponde ao plano (110) da fase tetragonal de SnO_2 (Figura 4.3c). Os resultados de MET confirmam que ambas as fases do SnO_2 ortorrômbico e tetragonal coexistem na amostra do SnO_2 puro, sintetizado a 750°C , o que é consistente com os dados de DRX (ver Figura 4.1).

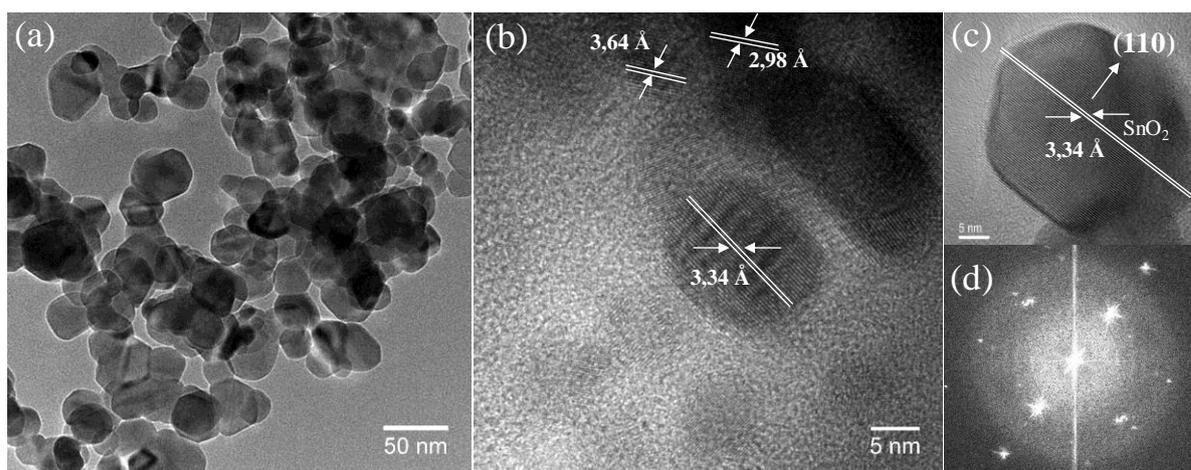


Figura 4.3 Imagem de: (a) MET para o SnO_2 calcinado a 750°C ; (b) HRTEM de um conjunto de nanopartículas; (c) HRTEM de uma nanopartícula individual de SnO_2 indicando as distâncias interplanares características do dióxido de estanho tetragonal e a correspondente transformada de Fourier em (d).

A formação da fase ortorrômbica está diretamente relacionada ao método de síntese utilizado, bem como outras condições experimentais, como pressão e temperatura. Embora originalmente esta fase tenha sido encontrada apenas em experimentos realizados em alta pressão e temperatura, ou a partir de uma transição de fase da estrutura rutilo sob alta pressão [32,33], novas estratégias de síntese têm sido propostas para sintetizar o O-SnO_2 sob pressão atmosférica. Nesse sentido, diferentes rotas físicas e químicas, como a deposição de laser pulsado (PLD) [63], filmes oxidantes de monóxido de estanho epitaxial, [96] deposição de vapor químico metalorgânico (MOCVD) [97] e métodos de co-precipitação [98] foram usados para sintetizar esta fase. Por exemplo, Chen *et al.* prepararam filmes finos O-SnO_2 puros a uma pressão de 3×10^{-2} Pa e temperatura do substrato de 320°C usando deposição por laser pulsado (PLD) [63]. Lamelas *et al.* [99] investigaram a formação de nanopartículas com a fase ortorrômbica produzidas pela oxidação de pós de monóxido de estanho mecanicamente moídos, seguido por um aquecimento a 575°C . Estudos recentes desenvolvidos por Zhang *et al.* [98] reportaram a formação da fase ortorrômbica do SnO_2 à pressão atmosférica, para amostras dopadas com 5% em mol de *Mn*, sintetizadas por co-precipitação. Os autores propuseram a formação desta fase com distorção da rede gerada pelo processo de dopagem do SnO_2 tetragonal [98].

Utilizando uma estratégia semelhante, investigamos o limite de solubilidade do cério no SnO_2 , nas temperaturas de 650 e 750°C , devido a boa cristalinidade das partículas nessas temperaturas. Optamos pelo cério, pois possui dois estados de oxidação e raio iônico com número de coordenação igual a 6, Ce^{3+} ($1,01 \text{ \AA}$) e Ce^{4+} ($0,87 \text{ \AA}$), muito maiores que o Sn^{4+} ($0,69 \text{ \AA}$), com o mesmo número de coordenação [100]. Isso poderia induzir distorções na rede, aumentando a concentração da fase ortorrômbica do SnO_2 .

A Figura 4.4a exibe uma imagem de MET para $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ com $x = 0,3$ calcinado a 750°C . Uma redução no tamanho de partícula e da cristalinidade são observados, comparando à amostra pura do SnO_2 (Figura 4.3a). No *inset* da Figura 4.4 (a) é exibido a imagem de difração de elétrons em área selecionada (SAED) dessa amostra, o qual observa-se um padrão típico de difração de elétrons de um material policristalino. A Figura 4.4b exibe a imagem de HRTEM a qual confirma ambas as fases do SnO_2 , com espaçamento interplanar medido de $3,34 \text{ \AA}$ e $2,98 \text{ \AA}$, correspondendo aos planos, (110) tetragonal e (111) ortorrômbico, respectivamente. Foi também observado o espaçamento interplanar de $3,12 \text{ \AA}$, que corresponde ao plano (111), confirmando a segregação da fase cúbica do CeO_2 . A caracterização por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) (Figura 4.4c) indica que a amostra sintetizada é composta

de *Sn*, *Ce* e *O* e a análise semi-quantitativa das proporções em massa de *Sn* e *Ce* obtida experimental está em boa concordância com a composição nominal, como apresentado na Tabela 4.2. A Figura 4.4 (d) mostra a imagem reconstruída de HRTEM de uma região correspondente à partícula de CeO_2 . Observa-se claramente nessa figura, que a amostra apresenta defeitos estruturais, especificamente o chamado de discordância de borda, associados ao desajuste dos planos cristalinos do CeO_2 ao longo do contorno da partícula. Conseqüentemente, essa amostra apresenta uma alta desordem estrutural, gerada em parte pela incorporação do cério, o que se pode favorecer o aumento da fase ortorrômbica do SnO_2 , bem como mudanças nas propriedades ópticas e magnéticas, como apresentaremos mais adiante. Na Figura 4.4 (e, f, g), respectivamente, é mostrado o padrão FFT obtido de cada região da Figura 4.4b, isto é, da fase ortorrômbica e tetragonal do SnO_2 e para a fase cúbica do CeO_2 .

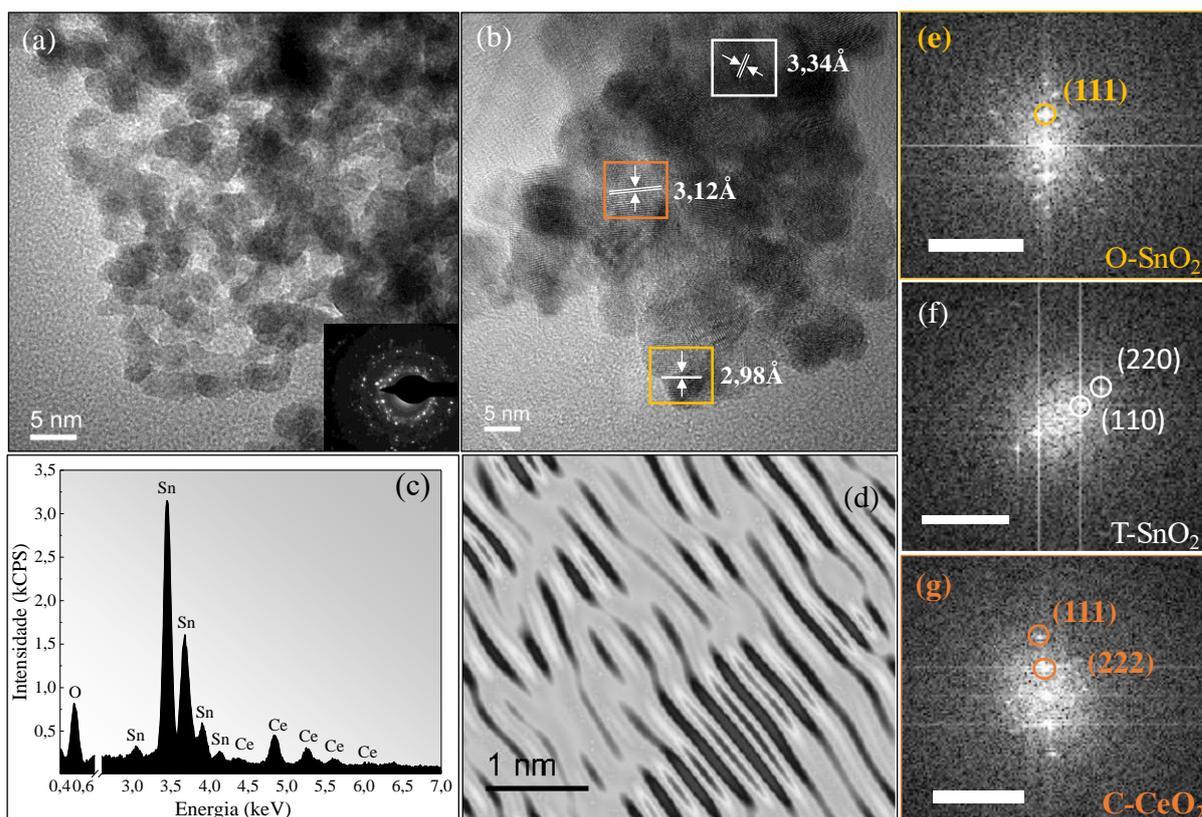


Figura 4.4 (a) Imagem de MET para $x = 0,3$ calcinada a $750\text{ }^\circ\text{C}$. O *inset* exibe o padrão de SAED. (b) Imagem de HRTEM. (c) Espectro de EDS da amostra. (d) Imagem reconstruída de HRTEM de uma partícula de CeO_2 , que exibe claramente discordância de borda. (e-g) Padrão FFT referente à fase ortorrômbica (O- SnO_2), tetragonal (T- SnO_2) e cúbica (C- SnO_2).

Tabela 4.2 Porcentagem atômica e em massa de $(\text{Sn}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})\text{O}_2$ calcinado em 750 °C.

$(\text{Sn}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})\text{O}_2$	<i>Sn L</i>	<i>Ce L</i>	<i>OK</i>
Massa (%)	73,85	22,77	3,38
Atômica (%)	62,46	16,31	21,23

A evolução do tamanho de partículas para as amostras com diferentes concentrações de cério é apresentada na Figura 4.5: (a) $x = 0,01$, (b) $x = 0,05$, (c) $x = 0,1$, (d) $x = 0,3$, (e) $x = 0,5$ e (f) $x = 0,7$. Observa-se nas imagens da Figura 4.5 (a-d) que as NPs exibem uma morfologia semelhante, composta por partículas aproximadamente esféricas e hexagonais. Além disso, nota-se que as NPs apresentaram uma maior aglomeração e uma redução do tamanho de partícula em função do aumento da concentração de cério.

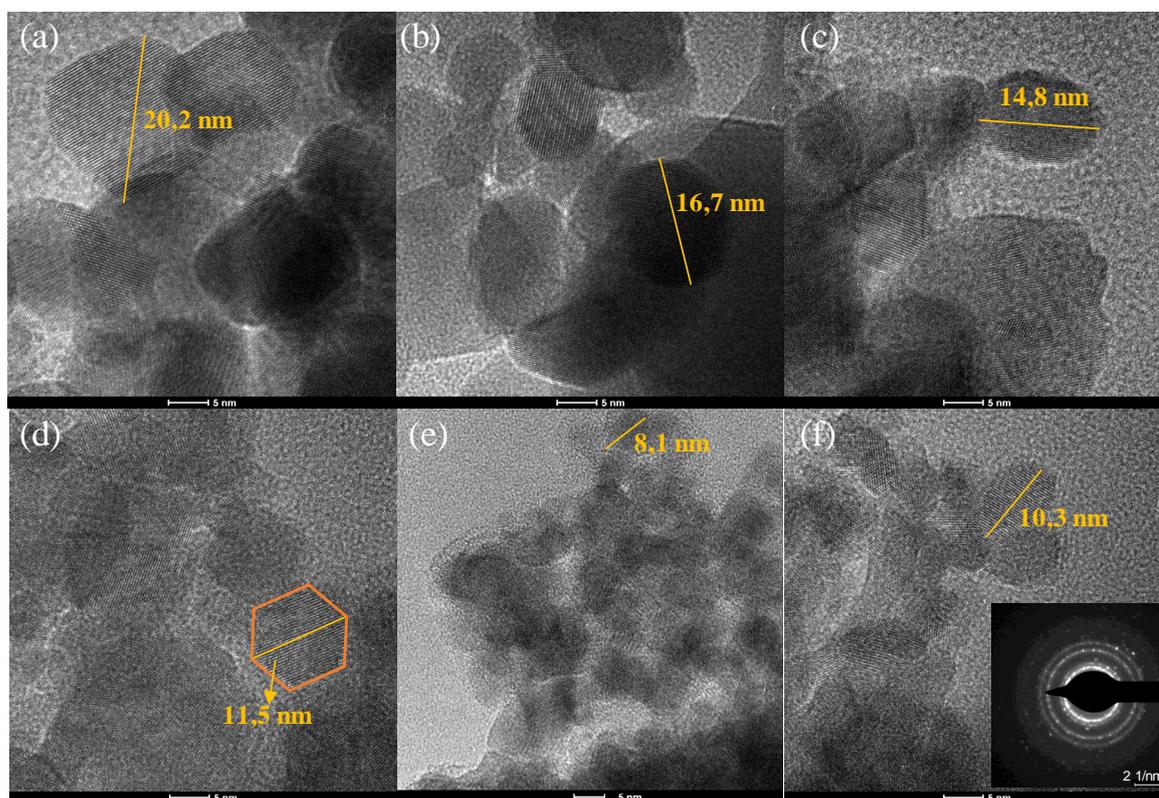


Figura 4.5 Imagem de HRTEM para $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ com: (a) $x = 0,01$, (b) $x = 0,05$, (c) $x = 0,1$, (d) $x = 0,3$, (e) $x = 0,5$ e (f) $x = 0,7$, calcinada a 750 °C. O inset exibe o padrão de SAED para $x = 0,7$.

Os padrões de DRX para as amostras $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ variando a concentração molar de *Ce* ($x = 0, 0,3, 0,7, 1$) calcinadas em 650 °C são apresentados na Figura 4.6. Para $x = 0$, todos os picos podem ser indexados a estrutura tipo rutilo do SnO_2 , grupo espacial $P4_2/mnm$ (com parâmetros de rede tetragonal, $a = b = 4,7358 \text{ \AA}$ e $c = 3,1851 \text{ \AA}$, ICSD 39173). Para $x = 1$ o

padrão de DRX é consistente com a estrutura fluorita do CeO_2 , grupo espacial $Fm-3m$ (com parâmetros de rede cúbico, $a = b = c = 5,4124 \text{ \AA}$, ICSD 72155). Para as concentrações $x = 0,3$ e $0,7$, os picos são indexados as fases puras SnO_2 e CeO_2 mencionadas anteriormente. Todas as concentrações foram analisadas através do método de Rietveld. As linhas sólidas vermelhas correspondem aos ajustes e as azuis representam a diferença entre o padrão experimental e calculado.

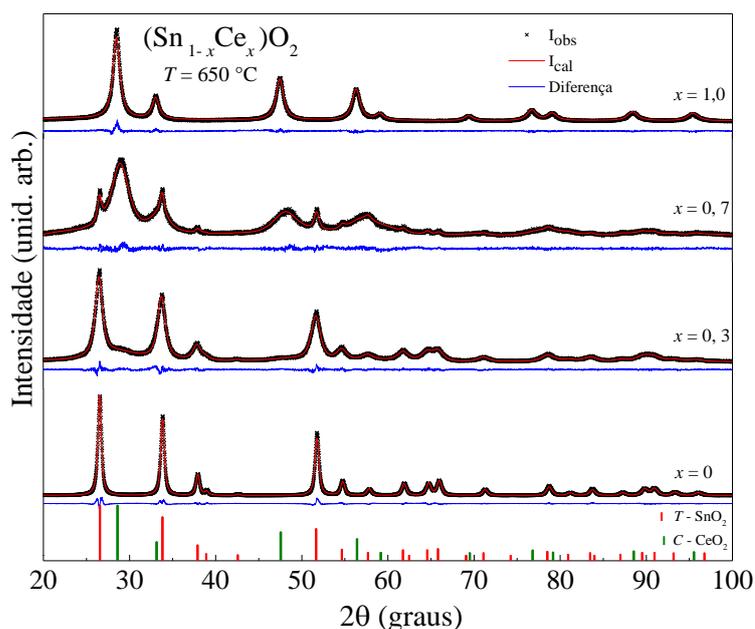


Figura 4.6 Padrões de difração de raios X para as amostras de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ calcinadas em $650 \text{ }^\circ\text{C}$. As linhas sólidas vermelhas são os ajustes obtidos usando o método de Rietveld e as azuis representam a diferença entre o padrão experimental e calculado. As barras em vermelho e verde, respectivamente, correspondem aos picos do padrão do SnO_2 (ICSD 39173) e CeO_2 (ICSD 72155).

A Tabela 4.3 apresenta a porcentagem molar de cada fase, parâmetros de rede (a , b , c), volume da célula unitária (V), diâmetro médio do cristalito, $\langle D_{\text{raios X}} \rangle$, *strain* e o (S) para as NPs de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ calcinadas em $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 4.3 Lista de parâmetros obtidos a partir do refinamento de Rietveld dos padrões de DRX para as NPs de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ calcinadas em $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

$(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$	Fase	(%) Molar	Parâmetros de rede (\AA)		Volume V (\AA^3)	$\langle D_{\text{raios X}} \rangle$ (nm)	<i>Strain</i> (%)	S
			$a = b$ (\AA)	c (\AA)				
$x = 0$	T- SnO_2	100	4,742	3,188	71,67	26,9	0,63	1,5
$x = 0,3$	T- SnO_2	72,89	4,743	3,195	71,86	9,8	2,08	1,2
	CeO_2	27,11	5,242	5,242	144,0	2,2	9,35	
$x = 0,7$	T- SnO_2	18,60	4,747	3,198	72,07	19,1	0,86	1,1
	CeO_2	81,40	5,354	5,354	153,44	5,2	7,85	
$x = 1$	CeO_2	100	5,415	5,415	158,79	10,2	0,69	1,2

Analisando os dados apresentados na Tabela 4.3 observamos que os valores dos parâmetros de rede da fase do SnO_2 crescem com o aumento da concentração de Ce . Por exemplo, em $x = 0,3$ temos que ($a = 4,743$) e em $x = 0,7$, obtemos ($a = 4,747$). Desta forma, a princípio, com base nesta constatação, podemos supor que está ocorrendo uma substituição do íon de Sn^{4+} pelo íon de Ce^{4+} , uma vez que, o íon Ce^{4+} possui um raio iônico maior ($0,87 \text{ \AA}$), que do Sn^{4+} ($0,69 \text{ \AA}$) e, portanto, sua incorporação na estrutura do SnO_2 provocaria um aumento nos parâmetros de rede. A introdução do Ce^{4+} substituindo o Sn^{4+} em sistema de nanopartículas foi reportado por Maciel *et al.* e em nanofibras por Mohanapriya *et al.* [24,94]. Além disso, ainda na fase do SnO_2 , o tamanho médio do cristalito diminui nas amostras que contém cério, quando comparado com a do SnO_2 puro. Os parâmetros estruturais obtidos para a fase do CeO_2 verificamos que os parâmetros de rede, comparando-os ao da amostra pura de CeO_2 , ocorre uma diminuição com o aumento da concentração de Sn , similarmente ao que acontece com o tamanho médio do cristalito.

Os padrões de DRX das amostras $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ variando a concentração molar de Ce ($x = 0, 0,01, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,7, 1$) calcinadas a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas são apresentados na Figura 4.7.

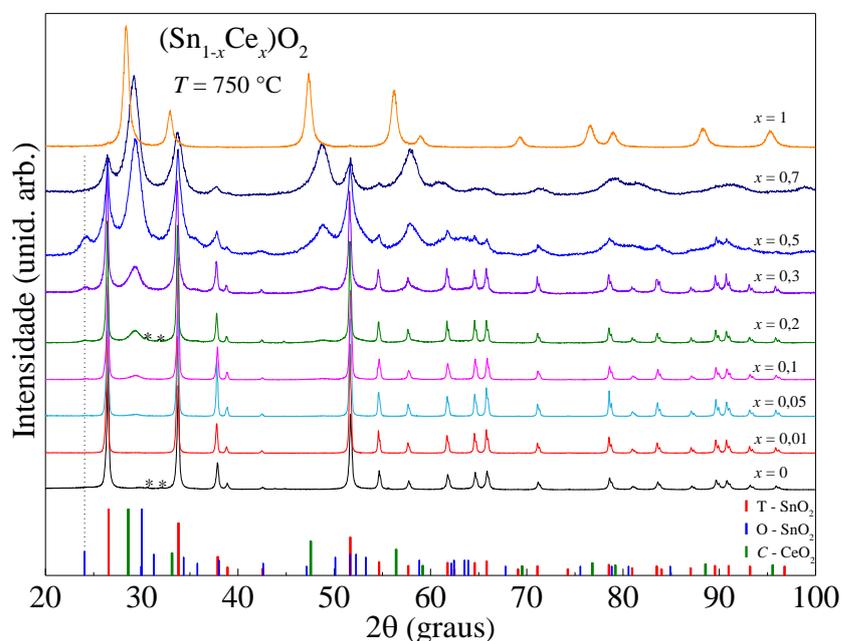


Figura 4.7 Padrão de DRX para as amostras de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ calcinadas em $750 \text{ }^\circ\text{C}$. As barras em vermelho e azul, correspondem à indexação dos picos de difração para o SnO_2 tetragonal (ICSD 39173) e ortorrômbico (ICSD 157450), respectivamente, e as barras em verde para o CeO_2 (ICSD 72155). O asterisco representa os picos do Sn metálico.

Todos os padrões mostrados na Figura 4.7 indicam que ambas as estruturas, tetragonal e ortorrômbica do SnO₂, coexistem nas amostras no intervalo de 0 a $x = 0,7$. Nenhum pico de difração associado à formação de óxido de cério (CeO₂) foi detectado na concentração $x = 0,01$. No entanto, aumentando a concentração para valor igual ou maior que, $x = 0,05$, os picos de Bragg do CeO₂ podem ser observados (grupo espacial: *Fm-3m* e $a = b = c = 5,4124 \text{ \AA}$ (ICSD No. 72155)). Também se observou em $x = 0$ e $x = 0,2$ a presença de dois picos pouco intenso, representado por um asterisco, que foi indexado ao plano (200) e (211) da fase metálica do estanho (Sn), em acordo com a literatura (ICSD No. 40038).

O gráfico do refinamento Rietveld dos padrões de DRX exibidos na Figura 4.7 são apresentados na Figura 4.8 (a,b) e os parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento estão listados na Tabela 4.4, na qual apresentamos a porcentagem molar para cada fase, parâmetros de rede, volume da célula unitária, tamanho de cristalito, *strain* e o valor de *S*, o qual indica que a qualidade do refinamento é aceitável.

Tabela 4.4 Lista de parâmetros obtidos a partir do refinamento de Rietveld dos padrões de DRX das NPs de (Sn_{1-x}Ce_x)O₂ ($x = 0, 0,01, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,7, 1$) sintetizadas a 750 °C. Apresentamos: fase, porcentagem molar de cada fase, parâmetros de rede, volume da célula unitária, tamanho médio de cristalito, *strain* e fator de qualidade do ajuste.

(Sn _{1-x} Ce _x)O ₂	Fases	(% Molar)	Parâmetros de rede (Å)			Volume V (Å ³)	<D _{raios X} > (nm)	Strain (%)	S
			a (Å)	b (Å)	c (Å)				
$x = 0^a$	T-SnO ₂	90,78	4,740	4,740	3,188	71,6	39,0	0,13	1,8
	O-SnO ₂	7,98	4,727	5,650	5,271	140,1	4,0	3,68	
$x = 0,01$	T-SnO ₂	97,33	4,740	4,740	3,188	71,6	70,1	0,11	1,6
	O-SnO ₂	2,67	4,635	5,478	5,361	135,4	3,2	4,44	
$x = 0,05$	T-SnO ₂	96,33	4,740	4,740	3,188	71,6	48,3	0,11	1,6
	O-SnO ₂	2,37	4,755	5,659	5,270	141,8	3,1	2,38	
	CeO ₂	1,30	5,276	5,276	5,276	146,9	11,2	3,51	
$x = 0,1$	T-SnO ₂	86,34	4,740	4,740	3,187	71,6	66,1	0,16	1,7
	O-SnO ₂	7,46	4,753	5,656	5,276	141,9	9,4	2,53	
	CeO ₂	6,20	5,287	5,287	5,287	147,8	4,4	3,31	
$x = 0,2^b$	T-SnO ₂	72,78	4,740	4,740	3,188	71,6	62,4	0,17	1,8
	O-SnO ₂	23,52	4,755	5,704	5,275	143,1	2,3	2,56	
	CeO ₂	3,56	5,290	5,290	5,290	149,0	9,1	5,38	
$x = 0,3$	T-SnO ₂	57,28	4,740	4,740	3,188	71,6	26,8	0,11	1,7
	O-SnO ₂	30,88	4,765	5,628	5,259	141,0	10,7	2,76	
	CeO ₂	11,84	5,196	5,196	5,196	140,3	5,4	4,54	
$x = 0,5$	T-SnO ₂	37,50	4,752	4,752	3,192	72,1	8,0	0,11	1,2
	O-SnO ₂	42,32	4,779	5,691	5,267	143,3	6,2	2,33	
	CeO ₂	20,18	5,295	5,295	5,295	148,4	5,8	3,29	
$x = 0,7$	T-SnO ₂	22,48	4,745	4,745	3,192	71,9	9,5	1,14	1,2
	O-SnO ₂	13,45	4,798	5,684	5,296	144,4	6,7	2,57	
	CeO ₂	64,07	5,330	5,330	5,330	151,4	6,9	8,95	
$x = 1$	CeO ₂	100	5,414	5,414	5,414	158,7	11,9	0,08	1,4

^{a,b} Porcentagem molar de Sn metálico obtido pelo refinamento foi de 1,34 e 0,14%, para $x = 0$ e $x = 0,2$, respectivamente.

Como exibido na Tabela 4.4, enquanto o volume da célula unitária do SnO₂ tetragonal não apresentou variação com o aumento da concentração de Ce até 30% em mol, a fase ortorrômbica do SnO₂, com exceção de $x = 0,01$ e 0,3 exibe uma expansão na estrutura, em

relação a $x = 0$, ou seja, há um aumento no volume da célula unitária, sugerindo a formação de uma solução sólida substitucional. Uma vez que os íons Ce^{4+} possuem um raio iônico maior que Sn^{4+} , com o mesmo número de coordenação, sua incorporação na estrutura do SnO_2 ortorrômbico poderia conduzir a um aumento do volume da célula unitária. No entanto, o limite de solubilidade dos íons de Ce no SnO_2 sem segregação de fase é limitado a 1% em mol. Acima desta concentração, a segregação da fase do óxido de cério foi observada. Nossos resultados estão em acordo com estudos reportados por Kumar *et al.* [101], os quais reportaram a segregação da fase de CeO_2 nas amostras de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ sintetizadas pelo método da co-precipitação em uma concentração de 3% de Ce .

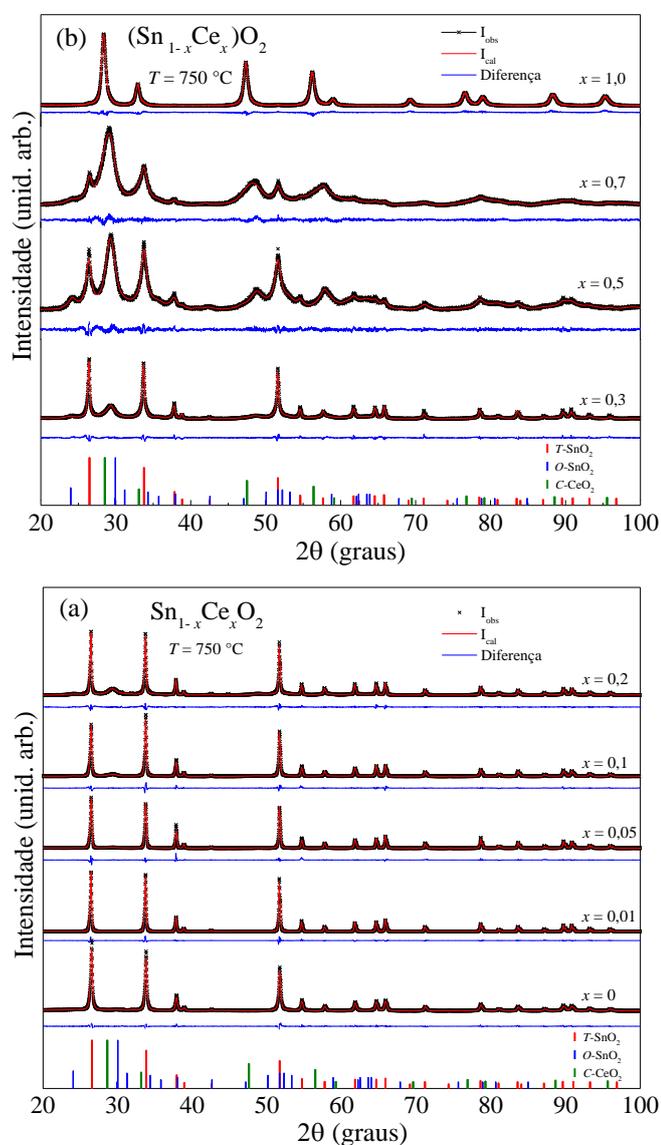


Figura 4.8 Padrão de DRX para as nanopartículas de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ sintetizadas a $750\text{ }^\circ\text{C}$: (a) para $x = 0, 0,01, 0,05, 0,1, 0,2$ e (b) para $x = 0,3, 0,5, 0,7$ e 1 . As linhas sólidas são os ajustes obtidos usando o método de Rietveld (linha vermelha) e a diferença entre os padrões experimentais e calculados (linha azul).

Os valores de tamanho de cristalito obtidos para o T-SnO₂ são muito maiores do que o do O-SnO₂, no entanto os valores de *strain* são menores (ver Tabela 4.4). Isso provavelmente ocorre devido à diminuição das tensões internas quando o tamanho de cristalito aumenta. Outra característica importante, devido à incorporação do cério no SnO₂, é a desordem na estrutura cristalina, devido à diferença do raio iônico, resultando em um aumento do *strain*.

A Figura 4.9 exibe uma síntese das fases presentes nas amostras de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ calcinadas a 750 °C, na qual plotamos a concentração molar obtida pelo refinamento de Rietveld para cada óxido em função da concentração nominal de *Ce*. Os resultados mostram que a introdução de diferentes concentrações de *Ce* produz diferentes condições para estabilizar a fase ortorrômbica do SnO₂. Essa figura corrobora com os dados apresentados na Figura 4.7, em que a quantidade da fase de O-SnO₂ aumenta à medida que a concentração nominal de *Ce* aumenta até 50% em mol. A quantidade máxima obtida da fase do O-SnO₂ foi de ~ 42% para a amostra sintetizada a 750 °C com 50% em mol de *Ce*.

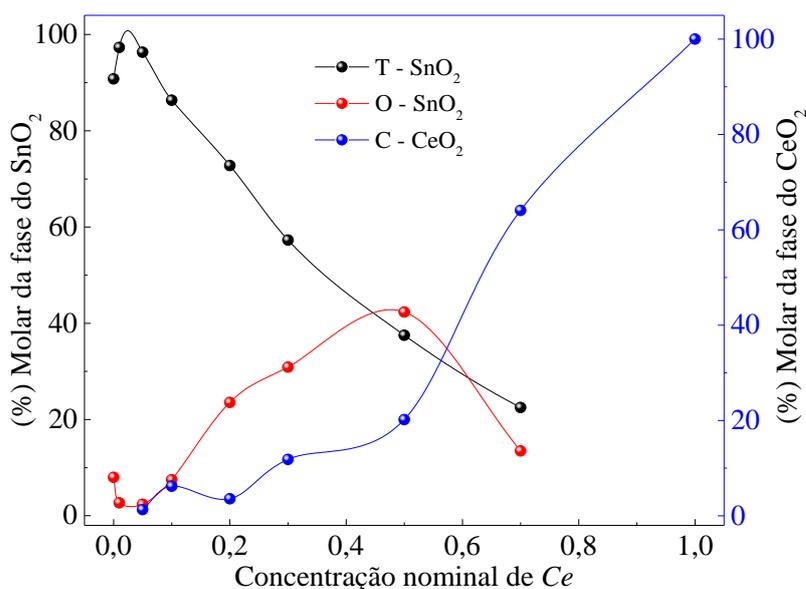


Figura 4.9 Concentração molar obtida pelo refinamento de Rietveld para cada óxido em função da concentração nominal de *Ce*. As linhas são apenas guia para os olhos.

É bem estabelecido na literatura que a fase do SnO₂ ortorrômbica foi originalmente observada apenas em experimentos com altas pressões e temperaturas [63,102]. No entanto, recentemente Zhang *et al.* utilizando o método químico de co-precipitação, reportou a formação da fase ortorrômbica de SnO₂ à pressão atmosférica, quando as amostras foram dopadas com 5 % em mol de *Mn* [98]. Nossos resultados mostram que a fase ortorrômbica já aparece na

amostra pura, embora em uma pequena fração molar, atingindo uma fração molar de aproximadamente 42% quando aumentamos a concentração de Ce para $x = 0,5$ (ver Figura 4.9).

O método Pechini demonstrou ser uma alternativa eficaz para a síntese do SnO_2 ortorrômbico, possivelmente devido ao número de defeitos gerados no processo de tratamento térmico. Contudo, o processo de incorporação de Ce no óxido de estanho levou a um aumento da concentração da fase ortorrômbica, possivelmente devido à diferença de raio iônico de Ce^{4+} (0,87 Å) e Sn^{4+} (0,69 Å), aumentando a distorção da estrutura cristalina, e como consequência, gerando condições para a formação dessa fase.

4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Com o propósito de determinar o estado de oxidação e a composição química da superfície, as amostras de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ calcinadas a 750 °C foram investigadas pela técnica de XPS. Os espectros de XPS indicam que as superfícies das NPs de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ apresentam uma composição elemental constituída de Sn , Ce , O e C 1s, como pode ser observado no espectro de inspeção apresentado na Figura 4.10, para $x = 0, 0,01$ e $0,3$. O C 1s é devido à exposição ao ar atmosférico. Os espectros de inspeção para $x = 0,05, 0,1, 0,2, 0,5$ e $0,7$ (não exibidos aqui) apresentaram comportamento similares. Não foi detectada nenhuma contaminação com impurezas magnéticas dentro do limite de sensibilidade instrumental.

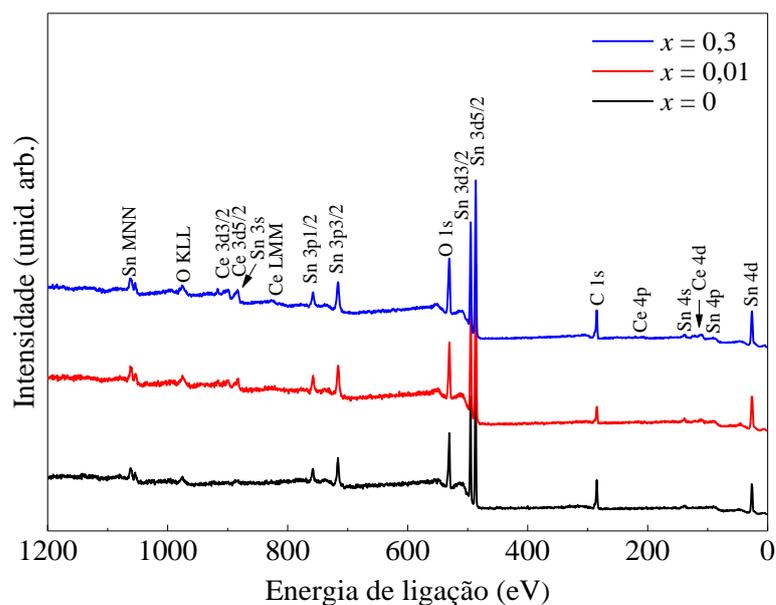


Figura 4.10 Espectro de inspeção para as NPs de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ com $x = 0, 0,01$ e $0,3$ mostrando as transições acessíveis por XPS.

O espectro de XPS na região do $\text{Sn } 3d$ para diferentes concentrações de cério $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ são mostrados na Figura 4.11. Na Figura 4.11a verifica-se um comportamento similar independente da concentração de cério, na qual observa-se dois picos de forma assimétrica centrados em torno de 486,6 e 495,0 eV, resultando em uma diferença de energia de ligação de 8,4 eV. Essas posições são bem ajustadas com a energia de ligação das componentes $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ do Sn^{4+} (ver Figura 4.11b) para $x = 0,01$, confirmando a formação da fase do SnO_2 [103,104]. No entanto, não podemos excluir a possibilidade de outros estados de oxidação do Sn , uma vez que os valores das energias de ligação BE para $\text{Sn } 3d$ com diferentes estados de oxidação são muito próximos [104].

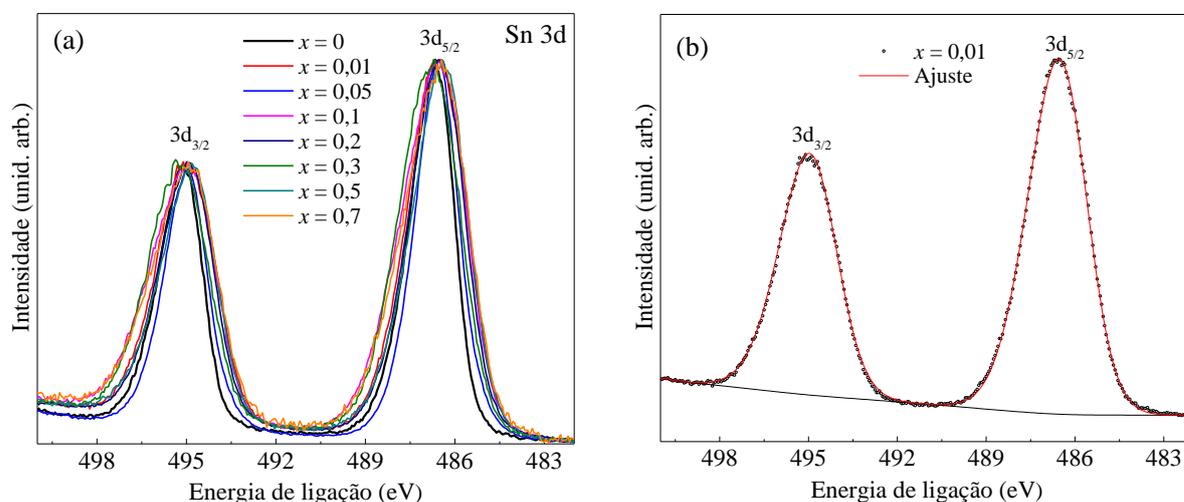


Figura 4.11 Espectro de XPS para o composto de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$: (a) espectro de alta resolução na região do $\text{Sn } 3d$ para diferentes concentrações de cério e (b) ajuste considerando apenas um dubleto para $x = 0,01$. A linha sólida representa o *background* Tougaard.

Como mencionado anteriormente, a distinção entre o Sn^{4+} e Sn^{2+} pela técnica de XPS é complexa, uma vez que, os deslocamentos químicos dos níveis de estanho nos estados de valência entre o (IV) e (II) são pequenos. Alguns trabalhos na literatura relatam uma diferença de 0,5 - 0,7 eV do nível do $\text{Sn } 3d$ entre os estados de oxidação (II) e (IV) [104,105]. No entanto, dados experimentais ruidosos e até mesmo a própria resolução do equipamento pode dificultar a distinção e levar a análises equivocadas das espécies de estanho por XPS.

Themlin e colaboradores [104] propuseram uma maneira eficiente de distinguir o SnO_2 do SnO analisando o espectro da banda de valência, uma vez que, os estados $\text{Sn } 5s$, que são predominantemente vazio para Sn (IV), tornam-se preenchidos para o Sn (II) e fazem parte da banda de valência, apresentando um “ombro” na região de baixa energia do espectro (em

energias de ligação entre 2 eV e 3 eV) e também através da diferença de energia entre o pico de *Sn 4d* e o máximo da banda de valência (BV_{pico}).

A Figura 4.12 apresenta o espectro de alta resolução da BV e do nível do *Sn 4d* para a amostra de SnO_2 puro, no qual é observado a diferença de energia entre o pico *Sn 4d* e o máximo da banda de valência ($\sim 21,10$ eV) e a borda ($\sim 23,07$ eV) característica do SnO_2 . Estes valores estão em acordo com a literatura, que reportaram uma separação de energia entre o pico *Sn 4d* e o máximo da BV de 21,1–21,5 eV para o SnO_2 e 22,4 - 23,7 eV para o SnO [105]. Além disso, a presença do pico em alta energia, 10,1 eV no espectro da BV e a ausência do pico entre (2 e 3 eV) indicam que essa amostra apresenta predominante a espécie do Sn^{4+} .

Para as amostras com adição de cério torna-se inviável a análise através da BV, pois os estados $4f^1$ característicos do Ce^{3+} também se apresentam na região de menor energia da BV, entre 0 - 2 eV, impossibilitando a distinção com o Sn^{2+} .

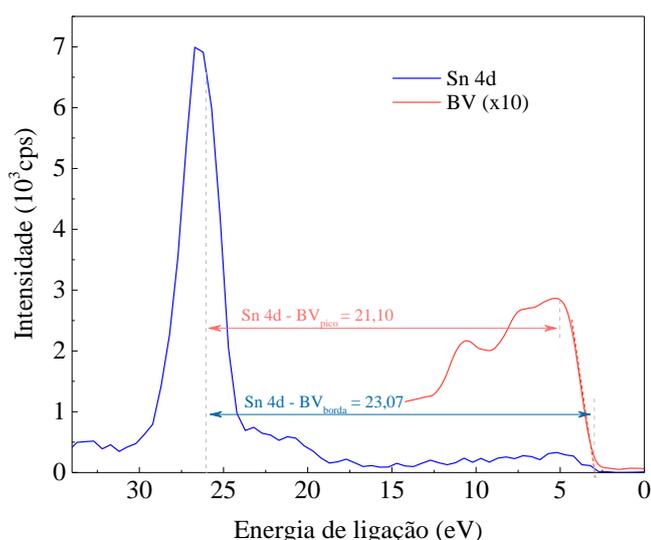


Figura 4.12 Espectro de XPS da região *Sn 4d* (azul) e banda de valência (BV, vermelho) para a amostra de SnO_2 puro. A intensidade do espectro da BV foi multiplicada por um fator de 10.

É conhecido que uma mudança na composição da superfície das amostras pode acarretar uma redução do cátion de *Ce*, de um estado de valência de (IV) para (III) e, conseqüentemente, é esperada mudança na estrutura eletrônica [106]. A estrutura eletrônica do CeO_2 é caracterizada pelos estados $4f$ desocupados do Ce^{4+} ($4f^0$), enquanto o Ce^{3+} apresenta uma configuração ($4f^1$). Diferentes configurações no orbital $4f$ para o Ce^{4+} e Ce^{3+} resultam em diferentes níveis eletrônicos de caroço e na estrutura da banda de valência [37,38].

Os espectros de XPS de alta resolução na região do *Ce 3d* para $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ com diferentes concentrações molares de cério são exibidos na Figura 4.13: (a) $x = 1$ (CeO_2), (b) x

= 0,7, (c) $x = 0,5$, (d) $x = 0,3$, (e) $x = 0,2$, (f) $x = 0,1$, (g) $x = 0,05$ e (h) $x = 0,01$. Observa-se que todas as concentrações consistem de três dubletos, que correspondem a presença de seis picos devido ao desdobramento spin-órbita do $Ce\ 3d$. Além disso, pode-se notar na Figura 4.13 (a-h) a presença de um outro pico, por volta de 884,9 eV, representado pela linha pontilhada. Para uma análise mais detalhada fizemos a deconvolução de todos os espectros exibidos na Figura 4.13.

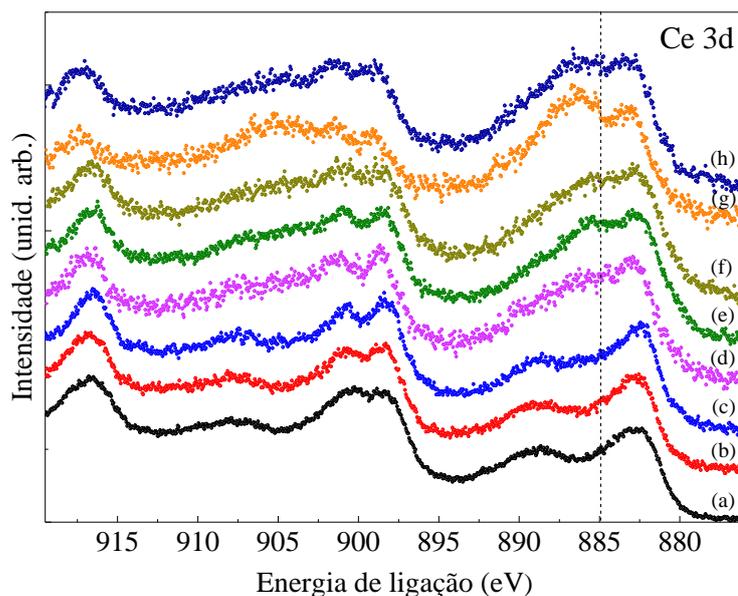


Figura 4.13 Espectros de XPS na região do $Ce\ 3d$ para $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ com diferentes concentrações molares de cério: (a) $x = 1$ (CeO_2), (b) $x = 0,7$, (c) $x = 0,5$, (d) $x = 0,3$, (e) $x = 0,2$, (f) $x = 0,1$, (g) $x = 0,05$ e (h) $x = 0,01$.

O espectro de alta resolução do $Ce\ 3d$ com os picos deconvoluídos para o CeO_2 puro é apresentado na Figura 4.14. Na Figura 4.15 esses picos são mostrados para as diferentes concentrações de Ce nas amostras de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ (a) $x = 0,7$, (b) $x = 0,5$, (c) $x = 0,3$ e (d) $x = 0,01$. Os espectros foram resolvidos pela superposição de 5 pares de dubletos utilizando a função Gaussiana/Lorentziana na proporção 0,3 e a separação dos dubletos entre 18,3-18,5 eV [107]. Podemos observar a presença de três dubletos devido aos elétrons no orbital $3d$, derivados da interação spin-órbita, como mencionado anteriormente, que foram identificados pelos rótulos, v , v'' , v''' e u , u'' , u''' seguindo a convenção estabelecida por Burroughs *et al.* [38]. Estas se referem, respectivamente, as componentes $3d_{5/2} - 3d_{3/2}$, característica do Ce^{4+} , enquanto v_0 , v' e u_0 , u' refere-se as componentes $3d_{5/2} - 3d_{3/2}$, características da fotoemissão no estado final $3d$ do Ce^{3+} . Os parâmetros resultantes dos ajustes dos espectros da Figura 4.13 estão listados na Tabela 4.5.

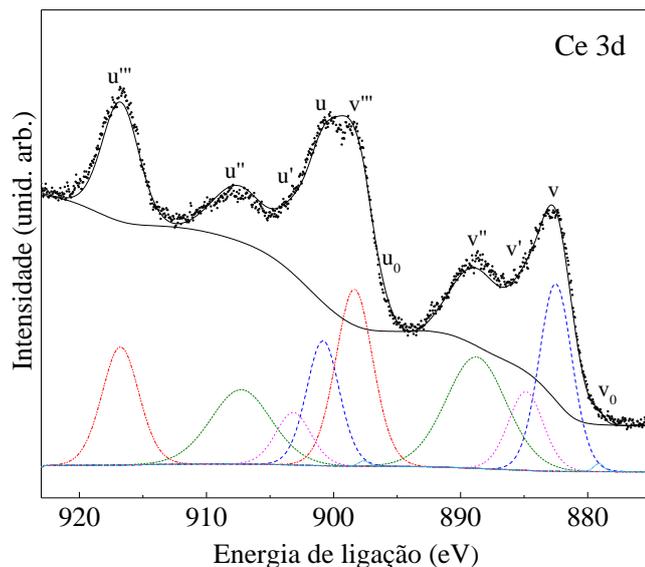


Figura 4.14 Espectro de XPS na região do *Ce 3d* para o CeO_2 representado por círculos abertos. As linhas pontilhadas são os ajustes dos cinco dubletos após a subtração do *background* e as contínuas, o *background* Tougaard e a resultante do ajuste.

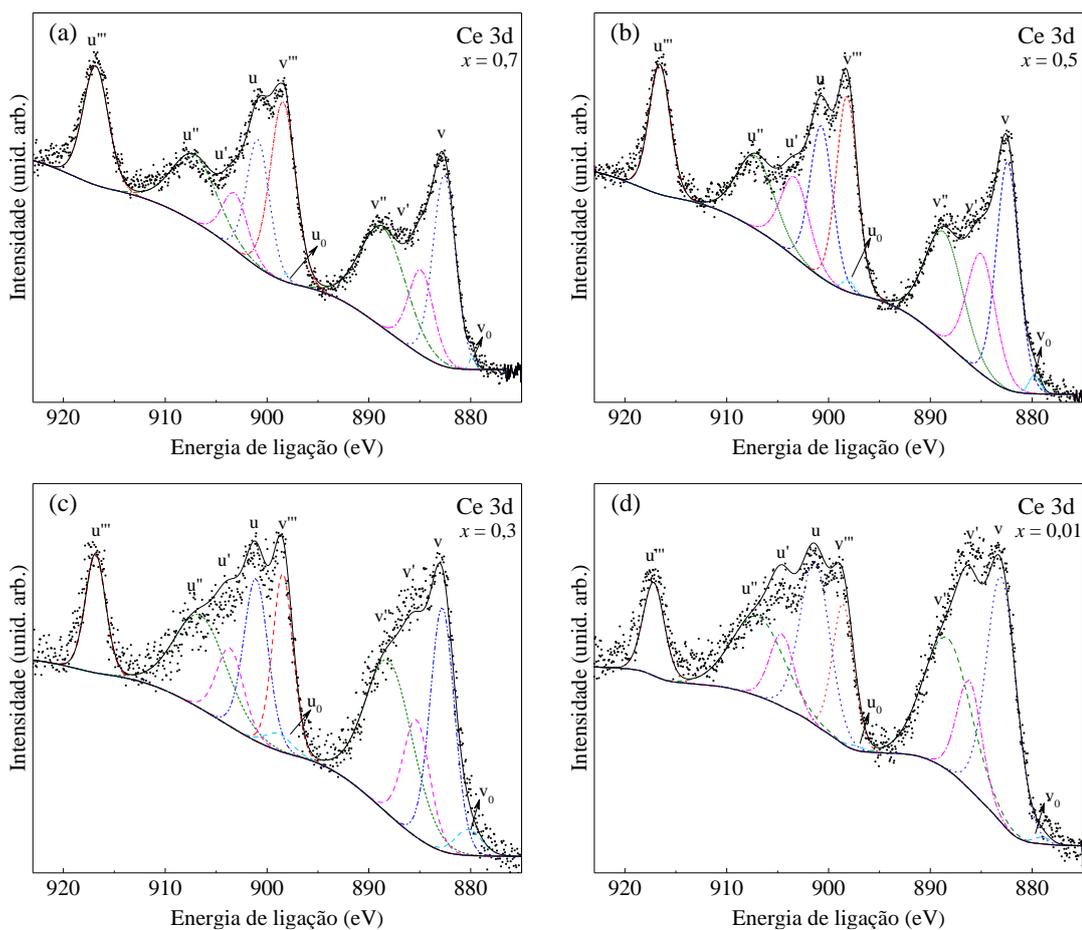


Figura 4.15 Espectros de XPS do *Ce 3d* representados por círculos abertos para $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ em: (a) $x = 0,7$, (b) $x = 0,5$, (c) $x = 0,3$ e (d) $x = 0,01$. As linhas pontilhadas são os ajustes dos cinco dubletos e as contínuas, o *background* Tougaard e a resultante do ajuste.

Vale ressaltar que o pico com energia de ligação em 885 eV do $\text{Sn } 3s$, sobreposto ao $\text{Ce } 3d$, foi negligenciado no procedimento de ajuste. Este pico possui uma intensidade ínfima, e o desvio relacionado a sua ausência é comparável com a incerteza da determinação dos patamares de fotoemissão de fundo contínuo (*background*). Esse procedimento é comumente usado na literatura para análises de dados de XPS nos óxidos de $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$ [106,107].

Tabela 4.5 Energias de ligação de XPS referente aos picos individuais do espectro de $\text{Ce } (3d)$ para diferentes concentrações de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$.

Id. do fotopico	Ce	Energia de ligação de XPS							
		$x = 1$	$x = 0,7$	$x = 0,5$	$x = 0,3$	$x = 0,2$	$x = 0,1$	$x = 0,05$	$x = 0,01$
ν_0	III	879,0	879,8	879,8	880,3	879,9	879,0	879,2	879,0
u_0	III	897,6	898,1	898,1	898,9	898,4	896,4	898,1	897,3
ν	IV	882,7	882,4	882,4	882,8	882,7	882,5	883,0	883,0
u	IV	901,3	900,7	900,7	901,1	900,9	900,9	901,2	901,3
ν'	III	884,9	884,9	884,9	885,5	885,8	885,6	886,2	886,1
u'	III	903,2	902,8	903,2	903,8	904,0	904,0	904,3	904,5
ν''	IV	888,1	888,6	888,6	888,4	888,0	888,0	888,6	888,3
u''	IV	906,7	907,1	907,1	906,9	906,3	906,4	906,3	907,1
ν'''	IV	898,5	898,4	898,2	898,4	898,1	898,1	898,8	898,7
u'''	IV	916,8	916,8	916,6	916,8	916,5	916,6	917,2	917,2

A razão entre as áreas dos ajustes (Figura 4.14 e Figura 4.15) referente as componentes do Ce^{4+} e Ce^{3+} foi utilizada para estimar a porcentagem de Ce^{3+} e Ce^{4+} nas amostras. A presença de Ce^{3+} é um forte indício que os óxidos de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$, apresentam defeitos, especificamente vacâncias de oxigênio. A porcentagem de Ce^{3+} nas amostras de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ foi obtida a partir da relação [108,109]:

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A_{\nu_0} + A_{\nu'} + A_{u_0} + A_{u'}}{A_{\nu_0} + A_{\nu'} + A_{u_0} + A_{u'} + A_{\nu} + A_{\nu''} + A_{\nu'''} + A_{u} + A_{u''} + A_{u'''}} \quad (4.1)$$

onde A_{ν} (A_u) são as áreas integradas de cada pico do espectro considerando o fator de sensibilidade relativa adequado. Usando a relação (4.1), calculamos a razão $k(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce})$ para as diferentes amostras, e utilizando o mesmo ajuste obtivemos $r(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+})$, comparando as áreas dos picos Ce^{3+} e Ce^{4+} . A razão atômica (Sn/Ce) foi estimada quantitativamente por XPS utilizando as áreas dos picos do $\text{Sn } 3d$ e $\text{Ce } 3d$ e os respectivos fatores de sensibilidade relativa. Esses resultados são apresentados na Tabela 4.6.

Com base nos resultados da Tabela 4.6 pode-se inferir que todas as amostras apresentam vacâncias de oxigênio, sendo que $x = 0,05$ apresentou o maior valor de $r(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+})$. Desse modo, foi possível constatar pela técnica de XPS que temos a presença de defeito nos óxidos de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_{2-\delta}$, os quais podem proporcionar diferentes efeitos nas propriedades ópticas e magnéticas.

Tabela 4.6 Parâmetros das amostras de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ determinados por XPS. k concentração relativa de Ce^{3+} em função da quantidade total de Ce e r em função do íon Ce^{4+} e razão atômica de Sn/Ce .

$(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$	$k(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce})$	$r(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+})$	Sn/Ce
$x = 0,01$	0,16	0,19	12,2
$x = 0,05$	0,30	0,42	14,1
$x = 0,1$	0,19	0,24	7,1
$x = 0,2$	0,17	0,20	7,1
$x = 0,3$	0,19	0,24	7,9
$x = 0,5$	0,21	0,27	2,8
$x = 0,7$	0,14	0,16	1,4
$x = 1$	0,13	0,15	-

4.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA – VISÍVEL

O dióxido de estanho na estrutura tetragonal, T- SnO_2 tem *band gap* de (3,6 – 4,0 eV), enquanto, a fase ortorrômbica, O- SnO_2 tem um *band gap* de (3,8 – 4,1) eV, ambos apresentam transição óptica tipo direta [63–66]. Por outro lado, o CeO_2 tem um *band gap* de 3,1 eV e absorve fortemente na região UV, com uma borda de absorção em torno de 400 nm [67,68]. Dessa forma, o óxido de cério e o óxido de estanho apresentam uma diferença de energia no limiar da borda de absorção óptica.

Os espectros de reflectância difusa na região do UV-Visível, assim como os espectros de absorção obtidos através da função de Kubelka-Munk¹ para as NPs de SnO_2 ($x = 0$), CeO_2 ($x = 1$) e para $x = 0,01, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5$ e $0,7$ em $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ são, respectivamente, apresentados na Figura 4.16 (a) e (b).

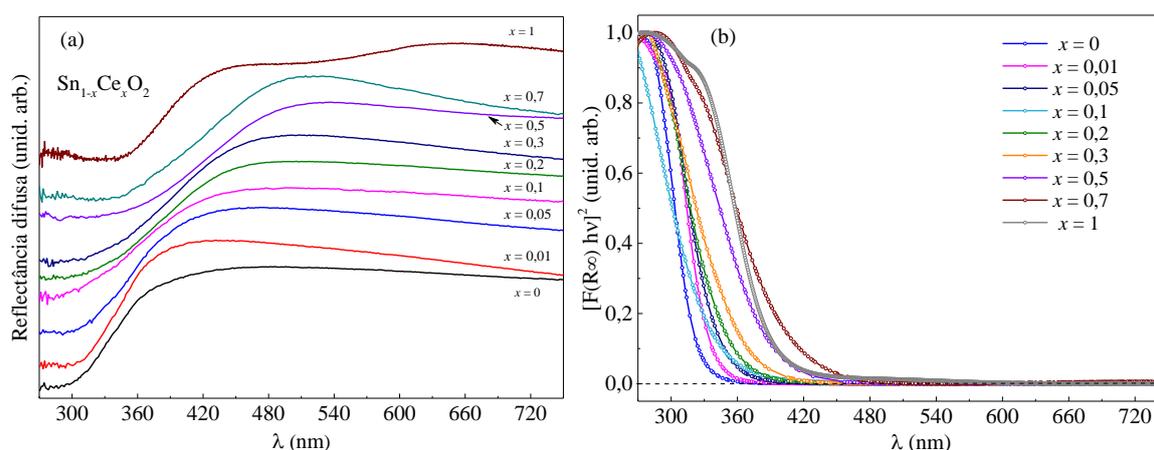


Figura 4.16 (a) Espectros de reflectância difusa na região do UV-Visível medidos em temperatura ambiente nas amostras de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ e nos óxidos puros. (b) Espectros de absorção obtidos através da função de Kubelka-Munk.

¹ Ver detalhe dessa transformação na seção 2.2.7.

A Figura 4.17 mostra a dependência linear da função Kubelka – Munk $F(R)$ em função da energia do fóton para diferentes concentrações de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$, os quais foram utilizados para estimar as energias do *band gap*, cujos valores são exibidos na Tabela 4.7. O valor estimado de E_g para o CeO_2 puro está em concordância aos reportados na literatura para o CeO_2 massivo [67,68]. Por outro lado, o valor de E_g do SnO_2 é um pouco maior que o SnO_2 massivo (3,6 eV), isso está diretamente relacionado a estequiometria do material e tamanho de partícula. Os valores de E_g das diferentes concentrações de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ encontram-se entre 3,7 a 3,0 eV, os quais apresentam comportamento semelhante aos valores reportado por Ayastuy *et al.* [110].

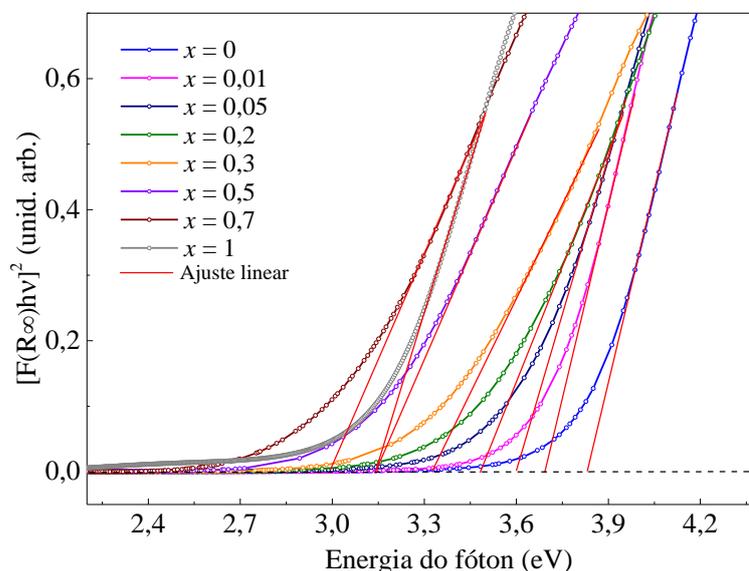


Figura 4.17 *Band gap* óptico obtido a partir dos espectros de reflectância transformado por Kubelka - Munk em função da energia para as amostras de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ e para os óxidos puros. A linha contínua em vermelho exibe a extrapolação da região linear.

Pode-se observar na Figura 4.17 que o aumento da concentração de *Ce* gera um deslocamento da borda de absorção óptica para a região de baixas energias (*redshift*), em relação a amostra pura de SnO_2 . Tais deslocamentos do *band gap* para o vermelho nas amostras com altas concentrações de *Ce*, ($x = 0,05 - 0,7$), pode ser devido a segregação da fase do CeO_2 (confirmado por DRX), o qual tem um *band gap* de 3,1 eV. No entanto, para $x = 0,01$ não se observou por DRX, a segregação da fase do CeO_2 e para $x = 0,7$ foi obtido um *band gap* menor que o CeO_2 puro, o que nos leva a inferir que a introdução do *Ce*, com espécie de Ce^{3+} como observado por XPS, leva a um aumento no número de defeitos e conseqüentemente a diminuição do *band gap* devido a presença de níveis de defeitos dentro do *band gap* das NPs

de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$. O *redshift* do *band gap* também pode estar associado a transições de cargas entre a banda de valência ou de condução do SnO_2 e os elétrons *4f* do *Ce* [24].

Tabela 4.7 Valores do *band gap* determinados através das medidas de UV-Vis.

$(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$	E_g (eV)
$x = 0$	3,8
$x = 0,01$	3,7
$x = 0,05$	3,6
$x = 0,1$	3,6
$x = 0,2$	3,5
$x = 0,3$	3,4
$x = 0,5$	3,1
$x = 0,7$	3,0
$x = 1$	3,1

4.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Para investigar a natureza dos tipos de defeitos que se formaram em nossas amostras foram realizadas medidas de fotoluminescência. A Figura 4.18 exhibe os espectros de macro-PL medidos, à temperatura ambiente, para os óxidos $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ com diferentes concentrações de *Ce*. Com exceção da amostra com $x = 1$, foi observado para todas as amostras uma banda larga de emissão com máximo no visível, em torno de 673 nm. Esta banda de PL está geralmente relacionada com a emissão de defeitos devido à recombinação óptica (vacância de oxigênio e/ou níveis de estanho intersticial). Na literatura são reportados comportamento semelhante sobre a emissão de PL no SnO_2 [111–115] e no SnO_2 dopado com cério [24,116]. Embora a excitação do laser utilizado nesses experimentos seja de 325 nm, não observamos qualquer evidência de emissão próxima à borda de absorção óptica, que apareceria na região de 3,8 - 3 eV, como está apresentado na Tabela 4.7. Esse efeito é provavelmente devido à alta densidade de defeitos gerado na superfície das nanopartículas de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ por causa da redução do tamanho. De acordo com Dijken *et al.* [117], à medida que o tamanho das partículas diminuem, a intensidade da emissão no visível aumenta, enquanto a intensidade da emissão de éxcitons diminui.

Devido a variação na concentração de *Ce*, as amostras apresentam um deslocamento da posição do pico de PL para menores comprimento de onda (*blueshift*). Um deslocamento no espectro de PL para o azul pode estar relacionado com o efeito de confinamento quântico [118] e uma segregação de fase [62]. Contudo, o tamanho médio das nanopartículas observado por

MET, descarta a contribuição devido ao confinamento quântico, pois o raio de Bohr reportado para o SnO_2 é de aproximadamente 2,7 nm [118]. Portanto, uma possível explicação para o deslocamento da banda de PL para o azul, pode estar relacionado a formação da fase ortorrômbica do SnO_2 (O-SnO_2), conforme mostramos anteriormente na caracterização estrutural. De fato, o *band gap* da fase ortorrômbica é ligeiramente maior que a fase tetragonal [34]. Portanto, são esperados maiores valores de energia para as emissões relacionadas com defeitos de vacâncias de oxigênio na fase ortorrômbica, justificando parcialmente o deslocamento para o azul com o aumento da concentração de cério.

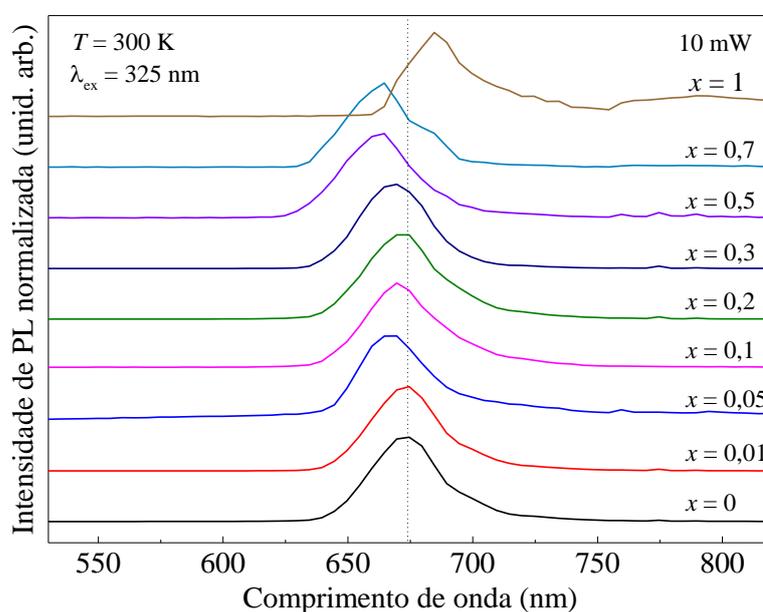


Figura 4.18 Espectros de PL medidos à temperatura ambiente para as nanopartículas de SnO_2 , CeO_2 e para diferentes concentrações de Ce ($\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x$) O_2 usando o comprimento de onda de excitação do laser de 325 nm. A banda de emissão do PL mostra claramente um *blueshift* com o aumento da concentração de cério.

Com base em vários trabalhos na literatura [111,112,114,119], as vacâncias de oxigênio/e estanho intersticial em óxidos nanocristalinos são responsáveis pela presença de níveis doadores superficiais próximos a banda de condução, níveis aceitadores, bem como por níveis de defeitos localizados no meio do *gap*.

As vacâncias de oxigênio podem se apresentar em três estados de carga: neutro V_{O}^x , pelo aprisionamento de dois elétrons, monoionizado V_{O}^{\bullet} , e duplamente ionizado $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, o qual não aprisionou nenhum elétron e está duplamente carregado positivamente em relação a rede. A espécie $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ é considerada um defeito de nível mais profundo, atuando apenas como nível aceitador. Por outro lado, o estado monoionizado V_{O}^{\bullet} pode atuar como um nível doador e um aceitador [112].

De acordo com cálculos de primeiros princípios sobre a formação e estabilidade de defeitos no SnO_2 [119], a presença de estanho intersticial (Sn_i) e vacâncias de oxigênio (V_o) apresentam uma energia de formação menor do que as vacâncias de estanho (V_{Sn}) e oxigênio intersticial (O_i). Por conseguinte, V_{Sn} e O_i são menos prováveis de formação em nossas amostras. Se consideramos a região no meio do *gap*, Sn_i prevalecerá sobre V_o , dada sua menor energia de formação. Para as energias de Fermi próximas à banda de valência teremos facilmente a formação de $V_o^{\bullet\bullet}$ e Sn_i^{4+} .

Com o objetivo de investigar a origem da banda de emissão de PL com maiores detalhes e a dependência em função da temperatura foram realizadas medidas de PL utilizando, $\lambda_{\text{ex}} = 325$ nm e uma potência de 10 mW na faixa de temperatura de 15 - 300 K. Também foi realizada a deconvolução do espectro de PL com o auxílio do programa *PeakFit* [120], utilizando a função *Area Voigt*.

Na Figura 4.19 apresentamos os resultados de PL em 15 K (a) e 300 K (b), para $x = 0,05$. Observa-se na região do infravermelho (IR) e visível do espectro nove picos de luminescência, centrados em: 1,43, 1,47, 1,55, 1,64, 1,75, 1,82, 1,86, 2,04 e 2,16 eV, representado na figura como: pico 1, pico 2, pico 3, pico 4, pico 5, V_o^\bullet e $(V_o^\bullet)_{\text{iso}}$, respectivamente. Os picos em 2,04 eV e 2,16 eV são atribuídos a presença de V_o^\bullet e $(V_o^\bullet)_{\text{iso}}$, respectivamente [111,112,121]. A emissão em 2,04 eV é representada como um nível que se encontra em torno de (~ 2 eV) da banda de valência. Os centros isolados $(V_o^\bullet)_{\text{iso}}$ localizam-se no *band gap* com energia maior que V_o^\bullet [111,112].

A natureza das emissões no vermelho (1,82 eV e 1,86 eV) no SnO_2 ainda é bastante controversa na literatura. Essa foi atribuída a presença de estanho intersticial, principalmente, Sn_i^{2+} [115], bem como a centros combinados de vacância de oxigênio [113]. As emissões no IR, com energias 1,43 eV e 1,47 eV, já foram reportadas por Viana *et al.* [111] e apontadas como transições de elétrons aprisionados em estados doadores para os estados de vacância monoionizada no meio do *gap*. A emissão 1,75 eV foi atribuída a transições eletrônicas do nível V_o^\bullet para a banda de valência no CeO_2 [122] e Sn_i em [123]. As demais transições no IR, com picos em: 1,55, 1,64 e 1,60 eV também podem estar relacionadas a presença de Sn_i , e/ou a presença do íon Sn^{2+} [114,124]. Na Figura 4.19 (b) o espectro de PL exhibe os mesmos picos, com exceção do pico em 2,04 eV.

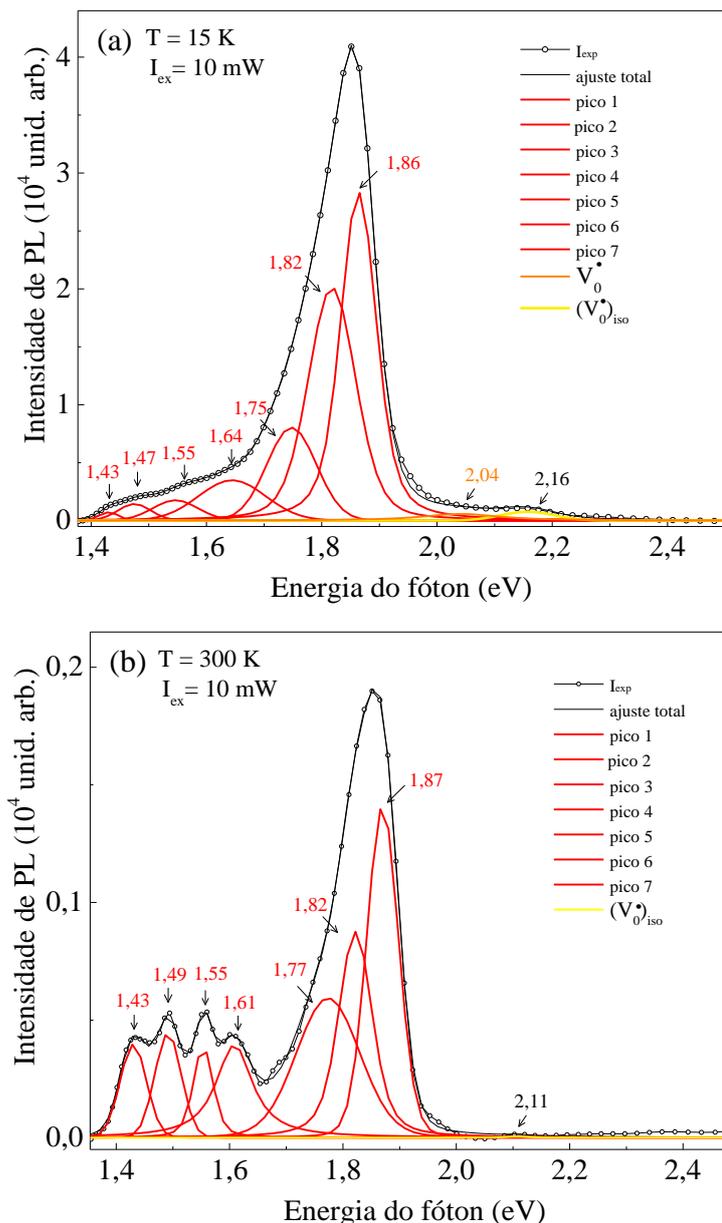


Figura 4.19 Espectro de PL em função da energia para $x = 0,05$ medido: (a) 15 K e (b) 300 K. As linhas contínuas representam o ajuste para cada pico no espectro de PL e os dados experimentais são apresentados com símbolos.

A Figura 4.20 mostra o espectro de PL para a amostra com $x = 0,3$ em 15 k (a) e 300 K (b). Observamos que o espectro de PL apresenta comportamento similar ao da Figura 4.19, contudo, na Figura 4.20a verifica-se um aumento na intensidade relativa das emissões relacionadas a V_0^\bullet e $(V_0^\bullet)_{\text{iso}}$, devido ao aumento do número de V_0^\bullet no SnO_2 , por consequência, da adição de Ce^{3+} . Esse efeito foi reportado anteriormente por Gu *et al.* [116].

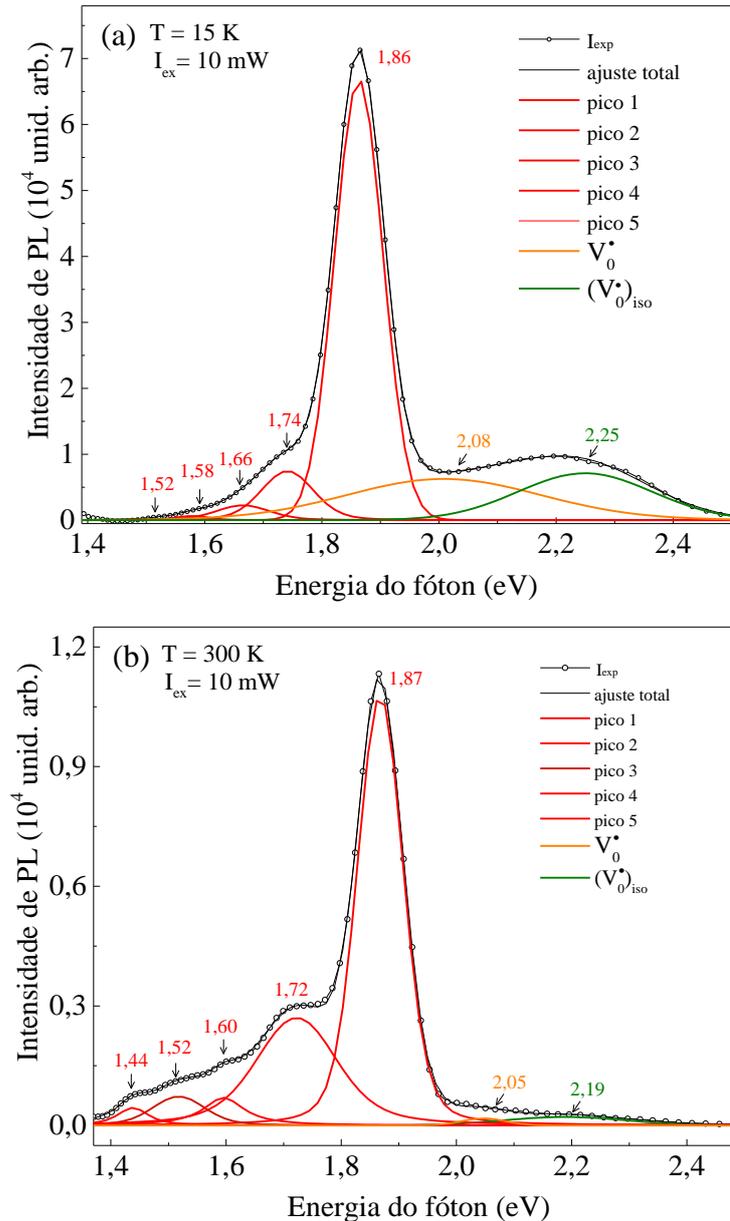


Figura 4.20 Espectro de PL em função da energia para $x = 0,3$ medido: (a) 15 K e (b) 300 K. As linhas contínuas representam o ajuste para cada pico no espectro de PL e os dados experimentais são apresentados com símbolos.

As Figuras 4.21a e Figura 4.22a apresentam a dependência com a temperatura (15 K - 300 K) dos espectros de PL para a amostra com $x = 0,05$ e $x = 0,3$, respectivamente. As intensidades das emissões de PL não seguem o comportamento padrão em função da temperatura, isto é, uma diminuição monotônica com o aumento da temperatura, como evidenciado na Figura 4.21b e Figura 4.22b. Em vez disso, no intervalo de temperatura em torno de (100 - 130) K para $x = 0,05$ e (110 - 200) K para $x = 0,3$ foi observado um aumento na intensidade de PL com o aumento da temperatura. Esse comportamento incomum, chamado de *negative thermal quenching* de PL [125], ocorre para ambas as amostras, porém é bem mais evidenciado em $x = 0,3$.

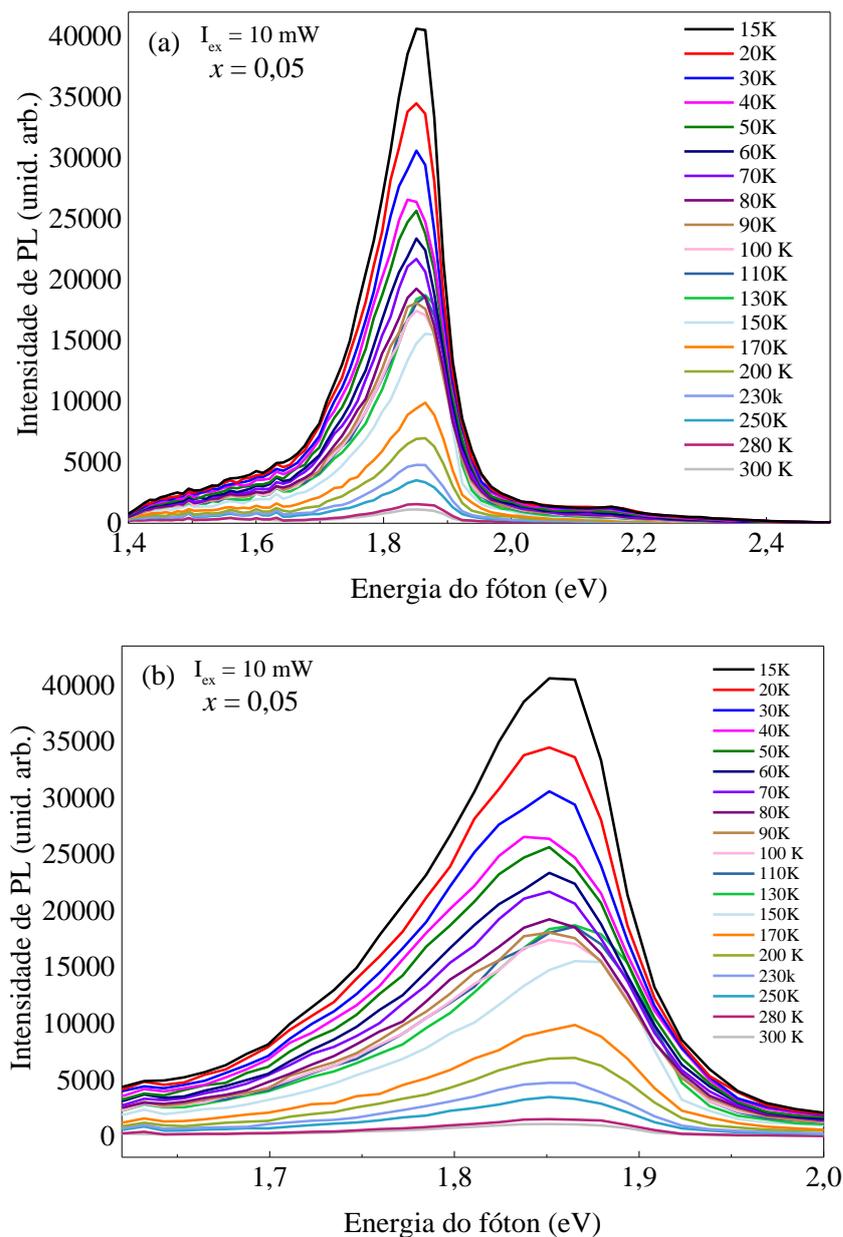


Figura 4.21 (a) Dependência do espectro de PL com a temperatura, 15 - 300 K para $x = 0,05$, utilizando o comprimento de onda de excitação do laser, $\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$ e uma potência de 10 mW; (b) exibe uma ampliação das curvas para evidenciar o comportamento não monotônico da intensidade de PL com a temperatura.

Para uma melhor compreensão da natureza das emissões ópticas em função da temperatura, fizemos uma análise das intensidades integradas das bandas de PL. Para evitar erros relacionados ao ajuste devido à grande quantidade de picos presentes nas bandas, realizou-se a análise das intensidades integradas I_{PL} considerando a área total da banda de defeitos (1,3 - 2,7 eV).

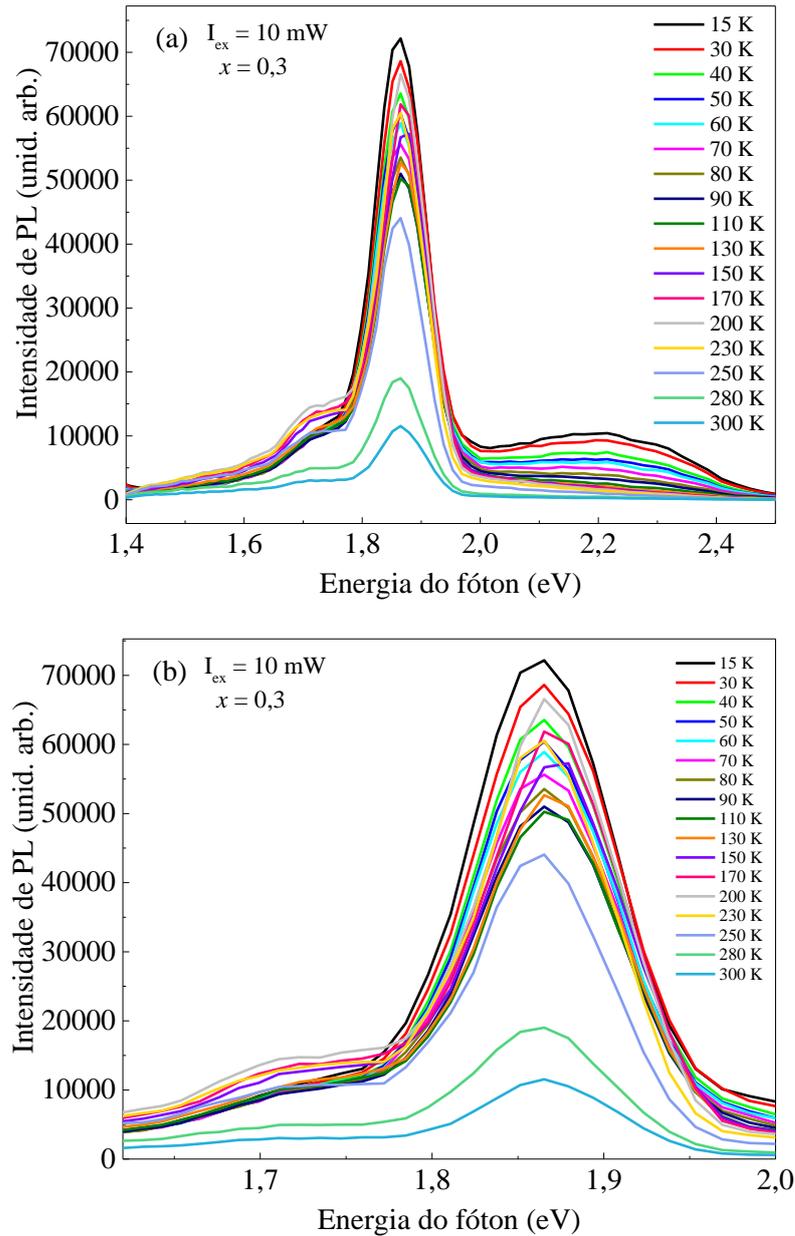


Figura 4.22 (a) Dependência do espectro de PL com a temperatura, 15 - 300 K para $x = 0,3$ utilizando o comprimento de onda de excitação do laser, $\lambda_{\text{ex}} = 325$ nm e uma potência de 10 mW; (b) exibe uma ampliação das curvas para evidenciar o comportamento não monotônico da intensidade de PL com a temperatura.

A Figura 4.23 exibe as intensidades integradas de PL em função de $(1/k_B T)$ para a amostra $x = 0,05$. Pode-se observar um pequeno aumento da I_{PL} no intervalo de temperatura 100 K - 130 K e por essa razão, a curva não segue o comportamento de Arrhenius em todo intervalo de temperatura medido, como mostrado pelo ajuste ilustrado com a linha pontilhada em azul no *inset* da Figura 4.23, dado por:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + Ce^{-E_a/k_B T}} \quad (4.2)$$

onde I_0 é a intensidade em $T = 0$ K, E_a é a energia de ativação, C é a razão entre os tempos de vida radioativos e não radioativos do portador de carga e k_B é a constante de Boltzmann, ($8,617 \times 10^{-5}$ eV/K). No entanto, como evidenciado pelo ajuste em vermelho no *inset* da Figura 4.23, o comportamento da intensidade integrada de PL em função de $(1/k_B T)$ no intervalo de 170 K - 300 K, foi bem ajustado com a equação (4.2), obtendo uma energia de ativação térmica de 51,2 meV.

Como mencionado anteriormente, este aumento na I_{PL} com o aumento da temperatura é chamado de *negative thermal quenching* de PL. Esse fenômeno foi estudado por Shibata [125], que propôs uma fórmula analítica para descrever a dependência da intensidade de PL com a temperatura quando esse fenômeno é observado. O autor propôs um modelo de transições de multiníveis, no qual a intensidade de PL é descrita por:

$$I(T) = I(0) \frac{1 + \sum_{q=1}^w D_q \exp(-E'_q/k_B T)}{1 + \sum_{j=1}^m C_j \exp(-E_j/k_B T)} \quad (4.3)$$

onde w é o número total de estados intermediários, E'_q descreve as energias de ativação para os processos, que aumentam a intensidade de PL com o aumento da temperatura, e m é o número total de processos de recombinação não-radiativa, cada um com a energia de ativação E_j .

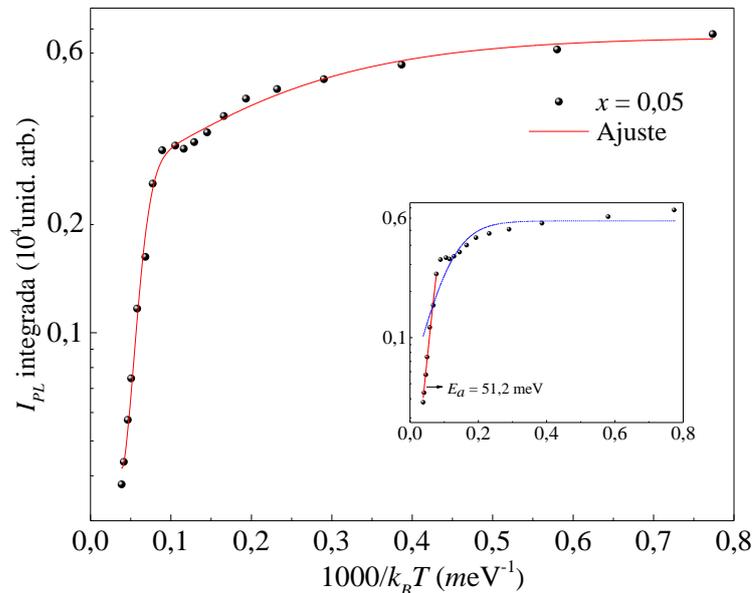


Figura 4.23 I_{PL} integrada em função do inverso da temperatura para a banda de defeitos na amostra $x = 0,05$. A linha sólida exhibe o resultado do ajuste utilizando a equação (4.3). O *inset* exhibe o ajuste utilizando a eq. (4.2), considerando todo o intervalo de temperatura (linha azul pontilhada) e com intervalo de temperatura 150 – 300 K (linha contínua).

O resultado do ajuste da equação 4.3, em todo o intervalo de temperatura medido, para $x = 0,05$ é representado como uma linha vermelha na Figura 4.23, onde os valores dos parâmetros, E'_q , E_1 , E_2 , com $w = 1$ e $m = 2$, obtidos a partir do melhor ajuste aos dados experimentais, foram: $E'_q = (50 \pm 42) \text{ meV}$, $E_1 = (6 \pm 1) \text{ meV}$ e $E_2 = (109 \pm 21) \text{ meV}$.

A Figura 4.24 exhibe as intensidades integradas de PL em função de $(1/k_B T)$ para a amostra $x = 0,3$. Observa-se um aumento da I_{PL} a partir de 110 K, a medida que a temperatura aumenta, atingindo um valor máximo em 200 K, a qual representamos por, T_c (temperatura onde temos o maior valor da I_{PL} na região de maior temperatura). No intervalo de temperatura maior que 200 K as intensidades integradas seguem o comportamento descrito pela equação de Arrhenius com energia de ativação térmica de 303 meV, como evidenciado pelo ajuste, linha contínua no *inset* da Figura 4.24.

O resultado do ajuste utilizando a equação 4.3 para $x = 0,3$ é representado na Figura 4.24 como uma curva vermelha ajustada em todo o intervalo de temperatura medido, onde os valores dos parâmetros, E'_q , E_1 , E_2 com $w = 1$ e $m = 2$, obtidos a partir do melhor ajuste aos resultados experimentais, foram: $E'_q = (8 \pm 1) \text{ meV}$, $E_1 = (27 \pm 9) \text{ meV}$ e $E_2 = (232 \pm 21) \text{ meV}$.

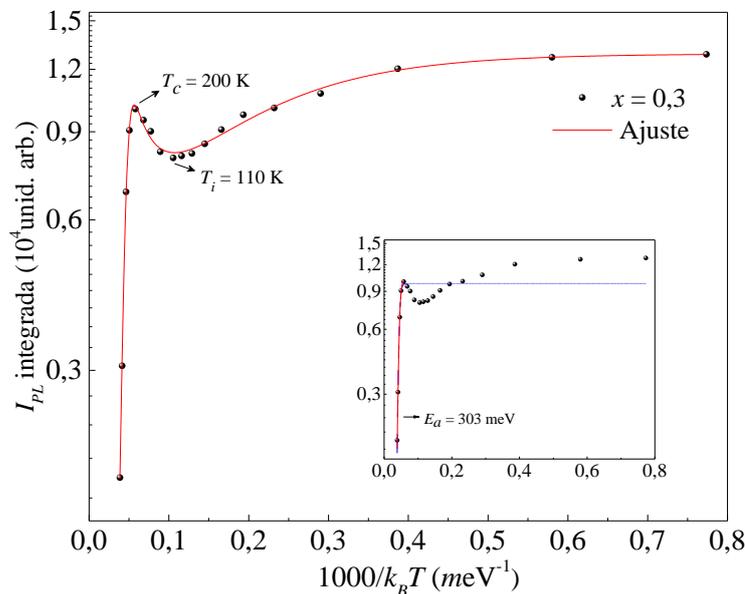


Figura 4.24 I_{PL} integrada em função do inverso da temperatura para a banda de defeitos na amostra $x = 0,3$. A linha sólida exhibe o resultado do ajuste utilizando a equação (4.3). O *inset* exhibe o ajuste utilizando a eq. (4.2), considerando todo o intervalo de temperatura (linha azul pontilhada) e com intervalo de temperatura de 200 – 300 K (linha contínua).

O desvio da I_{PL} integrada em relação à equação de Arrhenius já foi observado na literatura em óxidos, tais como: SnO_2 puro [115], ZnO puro [126] e dopado com cobalto [127]. No nosso caso este comportamento é mais evidente para a amostra com $x = 0,3$, a qual apresenta

uma fração molar da fase O-SnO₂, ~31%. Esse comportamento incomum da PL indica que a amostra apresenta um grande número de defeitos em sua estrutura e/ou no contorno das partículas, sendo uma indicação que a formação da fase O-SnO₂, em um ambiente de SnO₂ tetragonal gera um aumento das distorções devido aos campos de tensão residual e discordâncias.

O desvio da I_{PL} integrada em relação à equação de Arrhenius também foi interpretado utilizando uma abordagem qualitativa para o óxido de zinco por Onofre *et al.* [126]. De acordo com esses autores, o aumento da I_{PL} com o aumento da temperatura está associado a presença de mais defeitos, que se comportam como armadilhas (*traps*). Os *traps* são interpretados por flutuações de potencial que podem levar ao aprisionamento dos portadores (localização de portadores). Na região de baixa temperatura, os fotoportadores ocupam os potenciais mais profundos e as emissões ópticas são limitadas. Com o aumento da temperatura os portadores adquirem energia térmica $k_B T$, começam a esvaziar as flutuações mais rasas e recombinam-se com os estados de maior energia até atingir uma temperatura crítica T_c , que representa a flutuação de potencial mais profunda relacionada as armadilhas. Para as temperaturas maiores que T_c as flutuações de potencial são completamente blindadas, conseqüentemente os portadores não são mais localizados. A partir dessa região de temperatura, as emissões ópticas seguem o comportamento de acordo com Arrhenius, com a diminuição da I_{PL} integrada com o aumento da temperatura.

Embora com abordagens distintas, o modelo de transições de multiníveis proposto por Shibata [125] e a interpretação proposta por Onofre *et al.* [126] partem do mesmo princípio para explicar o efeito do aumento da I_{PL} com o aumento da temperatura, que seria a existência de uma alta concentração de defeitos, os quais introduzem níveis no *band gap* do material.

4.5 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

4.5.1 Amostras calcinadas em 650 °C

A Figura 4.25 apresenta as medidas de M vs H realizadas em 300 K, (a) e em 5 K, (b) para as amostras de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ calcinadas a 650 °C. Observa-se que as curvas exibem um comportamento predominante de um sistema paramagnético, pois apresenta uma dependência linear da magnetização com o campo magnético aplicado em 300 K. O *inset* exhibe a curva de M vs H para $x = 0$ medida em 2 K, exibindo o comportamento típico de um material

supercondutor. Através das medidas de magnetização em função da temperatura (não mostradas aqui) foi observado a presença de uma temperatura crítica, $T_c = 3,7$ K, que é muito próximo do valor reportado na literatura para o estanho metálico [128], embora a análise de DRX ter indicado a formação da fase pura do SnO_2 .

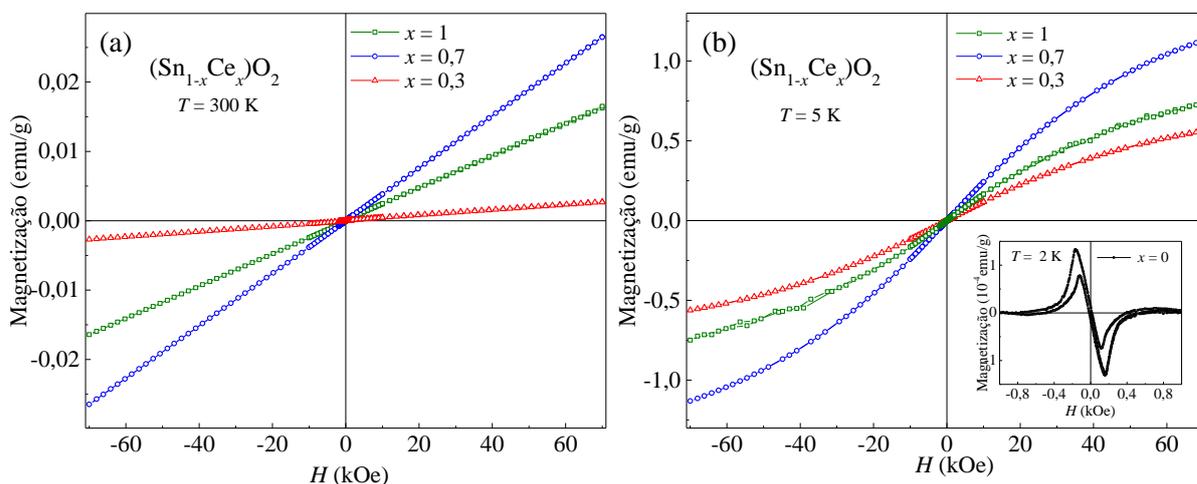


Figura 4.25 Curvas de magnetização em função do campo magnético para as NPs de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ calcinadas em 650°C , medidas em: (a) 300 K e (b) 5 K. O inset em (b) exibe a curva para $x = 0$ medida em 2 K, no qual se observou o comportamento supercondutor do Sn metálico.

4.5.2 Amostras calcinadas em 750°C

São apresentadas na Figura 4.26 (a,b) as medidas de magnetização em função do campo magnético (M vs H) a 300 K para as amostras puras, SnO_2 e CeO_2 calcinadas em 750°C , respectivamente. Pode-se observar no inset que o SnO_2 apresenta uma resposta predominantemente diamagnética, enquanto o CeO_2 exibe uma resposta paramagnética. Após a subtração do diamagnetismo no SnO_2 e do paramagnetismo no CeO_2 , ambas as amostras exibem um ferromagnetismo fraco a 300 K, com magnetização de saturação (M_S) de $0,85$ e $5,53$ (10^{-4} emu/g), respectivamente. Estes valores correspondem a $0,23 \cdot 10^{-5}$ μ_B /f.u. de SnO_2 e $1,71 \cdot 10^{-5}$ μ_B /f.u. de CeO_2 . As magnetizações remanente são aproximadamente $0,093 M_S$ e $0,049 M_S$, enquanto os campos coercivos (H_C) têm os valores de 101 Oe e 52 Oe para o SnO_2 e CeO_2 , respectivamente. O valor do momento magnético por molécula de CeO_2 é um pouco maior que o calculado para o SnO_2 . Com base na literatura sabe-se que o íon Ce^{4+} apresenta a camada $4f$ vazia, enquanto o Sn^{4+} exibe a camada $3d$ totalmente preenchida [106]. As análises de PL descritas na seção anterior indicam que ambas as amostras apresentam defeitos, no entanto,

com base nas análises de XPS² a amostra de CeO_2 exibe também a valência (III), o que pode contribuir para o aumento na magnetização resultante.

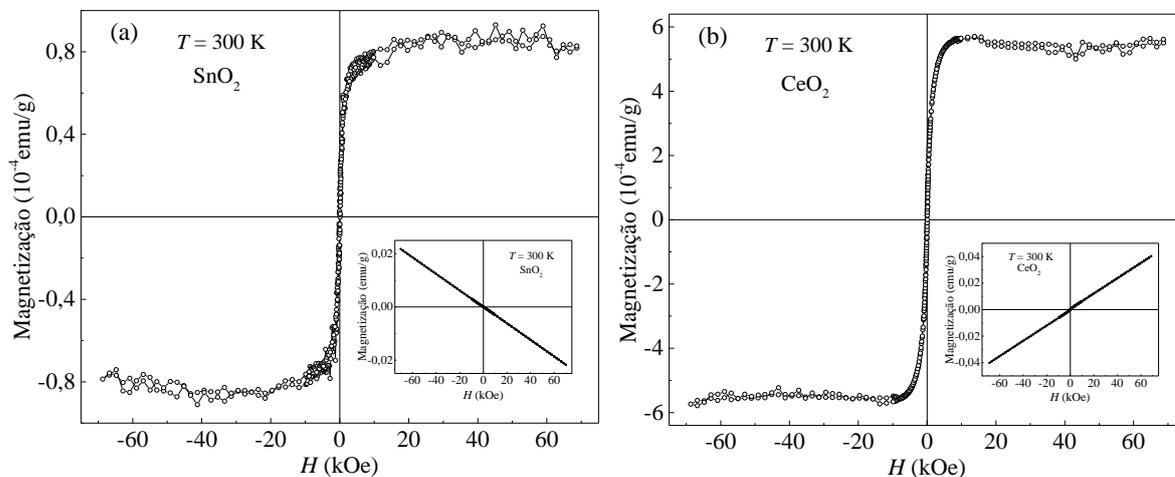


Figura 4.26 Curvas de magnetização em função do campo magnético: (a) para o SnO_2 e (b) CeO_2 , calcinados em $750\text{ }^\circ\text{C}$. O *inset* nas figuras exibe a curva antes da remoção do diamagnetismo e paramagnetismo, (a) SnO_2 e (b) CeO_2 , respectivamente.

Os dados de M vs H medidos em 5 K para a amostra de SnO_2 e CeO_2 , respectivamente, são apresentados nas Figuras 4.27 (a) e (b). No *inset*, destacamos a medida na região de pequenos valores de campo magnético.

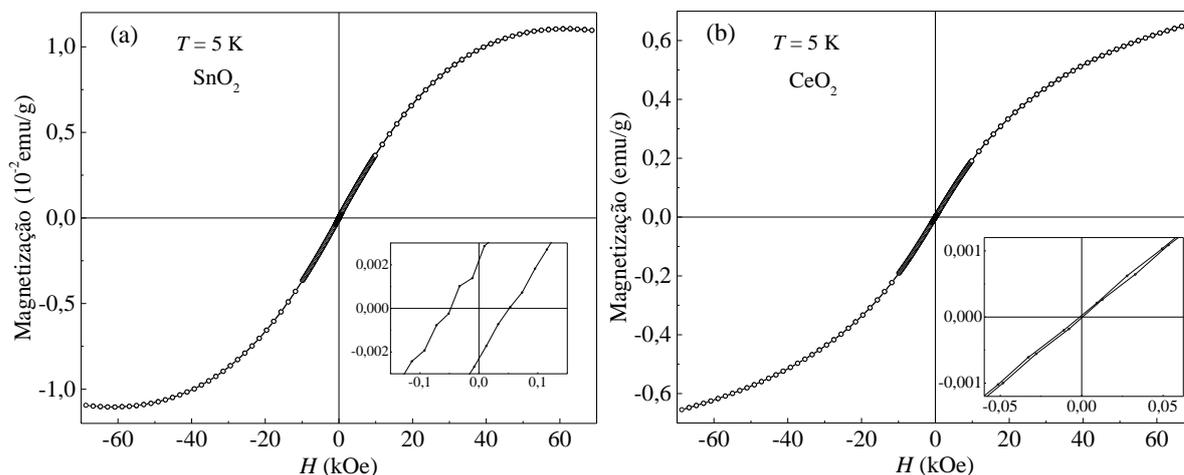


Figura 4.27 Curvas de magnetização em função do campo magnético para as amostras calcinadas em $750\text{ }^\circ\text{C}$: (a) SnO_2 e (b) CeO_2 , medidas em 5 K. O *inset* exibe uma ampliação das curvas de magnetização na região de baixo campo.

² Seção 4.2 localizada na p.73, aborda o início da análise de XPS.

Observamos que a amostra de SnO_2 apresentou tanto o comportamento paramagnético quanto o ferromagnético, com campo coercivo de 53 Oe e magnetização remanente de aproximadamente $2,3 \times 10^{-5}$ emu/g. Por outro lado, a amostra de CeO_2 não apresentou um valor de campo coercivo significativo.

A Figura 4.28 exibe as medidas de magnetização termorremanente em função da temperatura para o SnO_2 (círculos) e CeO_2 (losangos), calcinados a 750°C . As curvas mostram um comportamento ferromagnético em altas temperaturas. Embora essa medida é realizada com campo magnético nulo, após o “reset” do magneto supercondutor, no qual estima-se um campo remanente menor do que 1 Oe, abaixo de 50 K, pode-se observar, para ambas as amostras, um comportamento característico de um material paramagnético, no qual verifica-se um ligeiro aumento na magnetização com a diminuição da temperatura. Esse comportamento pode estar associado a remanência que essas amostras apresentam, isto é, a parte ordenada da amostra (ferromagnética) proporciona um campo interno que interage com os momentos magnéticos da parte não interagentes (paramagnética).

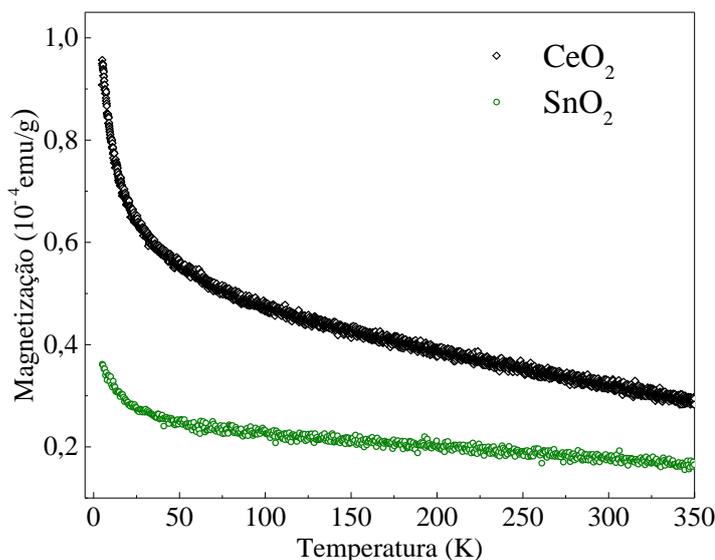


Figura 4.28 Curvas de magnetização termorremanente em função da temperatura para o SnO_2 (círculos) e CeO_2 (losangos), calcinados em 750°C ; os dados foram coletados após o resfriamento da amostra de 350 a 5 K sob um campo magnético, $H_{\text{apli}} = 70$ kOe. Em 5 K, o campo foi desligado no modo linear, realizou-se o *reset* do magneto e após 10 minutos, a medida foi realizada com uma taxa de 2 K/min aquecendo a 350 K.

A Figura 4.29 (a,b) exibem as curvas de magnetização em função da temperatura (M vs T) das amostras de SnO_2 e CeO_2 medida com campo de 1 kOe utilizando os protocolos *zero-field-cooled* (ZFC) e *field-cooled-warming* (FCW)³. Para uma melhor visualização sobre o

³ Por ser mais simples, no decorrer do texto, adotamos a sigla como, ZFC – FW.

comportamento magnético das NPs, plotamos o inverso da suscetibilidade em função da temperatura como representado no *inset* da Figura 4.29 (a,b). Também foi removida a contribuição diamagnética para a medida do SnO_2 .

Como o comportamento paramagnético é proporcional ao campo magnético aplicado, observa-se nas curvas ZFC-FW (Figura 4.29) uma resposta predominante paramagnética sobreposta a uma pequena contribuição ferromagnética. Esse comportamento indica que apenas uma pequena fração do volume das amostras contribui para o ferromagnetismo.

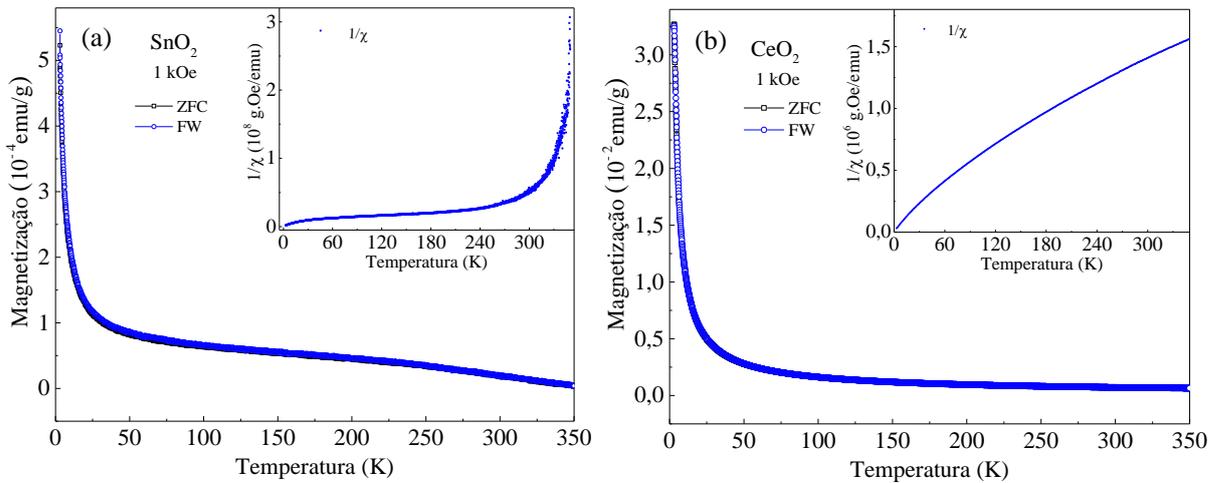


Figura 4.29 Curvas de magnetização em função da temperatura ZFC-FW medidas com 1 kOe: (a) SnO_2 puro e (b) CeO_2 . O *inset* mostra o inverso da suscetibilidade em função da temperatura para a curva de magnetização *field-cooled-warming* (FW), na qual considerou-se χ um escalar definido por, $\chi = M/H$.

O *inset* da Figura 4.29 a curva de $1/\chi$ vs T evidencia um comportamento de um sistema resultante de contribuição de momentos ordenados e paramagnéticos. Para a amostra de SnO_2 observa-se no regime de baixas temperaturas, um comportamento que se aproxima do linear, seguido por uma curvatura significativa e retornando ao comportamento linear. Para o CeO_2 a contribuição paramagnética é muito grande, e conseqüentemente, a curva de $1/\chi$ apresenta um comportamento monotônico em todo o intervalo de temperatura.

As curvas de M vs H medidas à temperatura ambiente para as amostras de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ com diferentes concentrações molares de cério, $x = 0 - 0,7$ são apresentadas na Figura 4.30 (a). O *inset* exibe uma ampliação das curvas de M vs H na região do campo coercivo e da magnetização remanente. Após a subtração do paramagnetismo em ($x = 0,5$ e $0,7$) e do diamagnetismo nas demais amostras, observa-se uma curva de histerese característica de materiais ferromagnéticos para as diferentes concentrações de Ce . A dependência de H_C e M_r , a 300 K, em relação à concentração nominal de Ce , x , são apresentados na Figura 4.30 (b). Em

relação ao SnO_2 puro, pode ser visto que o H_C aumenta com o aumento de x , atingindo um valor máximo de 194,9 Oe em $x = 0,7$. Um comportamento similar é observado com M_r , no qual obteve-se o valor máximo de $9,07 \times 10^{-5}$ emu/g em $x = 0,7$. Também se observa um aumento de M_S em função de x , embora neste caso os valores de M_S não variam significativamente no intervalo de $x = 0,05 - 0,2$, (ver Figura 4.31).

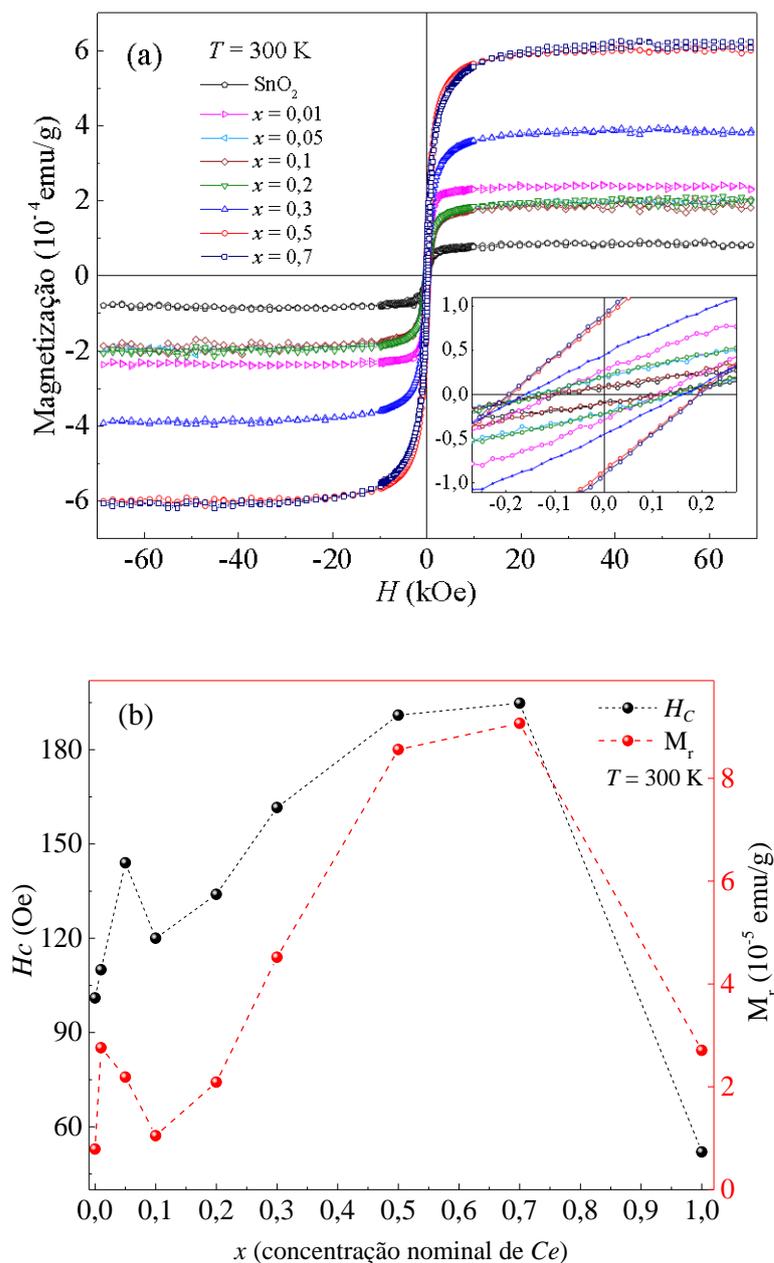


Figura 4.30 (a) Curvas de M vs H para $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ medidas em 300 K. (b) Dependência do campo coercivo, H_C e da magnetização remanente, M_r em função da concentração molar de cério, x . O *inset* exibe uma ampliação das curvas de M vs H na região de H_C e M_r . As linhas pontilhadas são guia para os olhos.

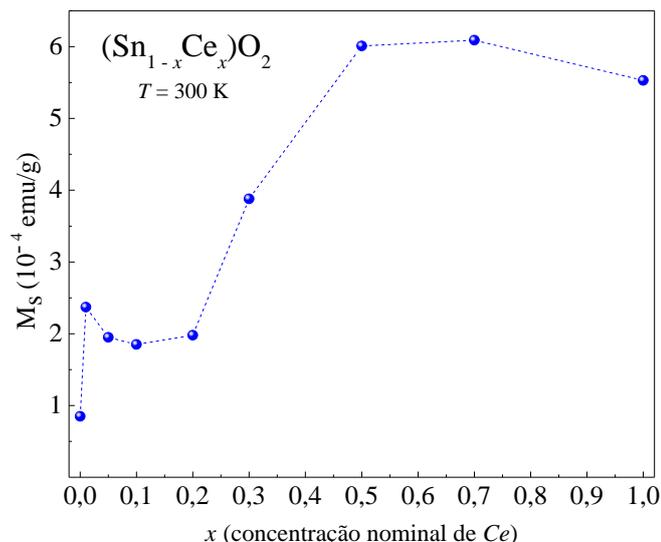


Figura 4.31 Dependência da magnetização de saturação, M_S em função de x . A linha pontilhada é guia para os olhos.

Uma explicação quantitativa da dependência de H_C , M_r e M_S com a concentração de cério é uma questão complexa, pois sabemos que contribuições microestruturais, tais como *strain* e/ ou tamanho de partícula, densidade de defeito e contribuição devido a segregação de fase, ou formação de solução sólida, influenciam as propriedades magnéticas. Contudo, uma contribuição importante para o aumento de M_S em função de x pode estar relacionada a diminuição do tamanho de partícula. Na literatura vários trabalhos reportaram o SnO_2 e CeO_2 com comportamento diamagnético quando massivo, mas ao sintetizá-los em escala nanométrica são reportados um comportamento ferromagnético [2,129], associado ao aumento na razão superfície/ volume, com a redução do tamanho de partícula. A superfície atua como um defeito devido as ligações químicas insaturadas quando comparada as ligações saturadas dentro das nanopartículas.

O ferromagnetismo de nossas amostras não é apenas consequência da redução do tamanho de partícula, uma vez que isso não explica o porquê as nanopartículas sintetizadas a 650°C apresentaram um comportamento predominante paramagnético, apesar de terem tamanhos menores do que as amostras calcinadas a 750°C .

Outro ponto importante, é que podemos descartar a origem desse comportamento FM ser atribuídos a artefatos experimentais, tais como contaminação de impurezas no manuseio, uma vez que todas as amostras foram sintetizadas com o mesmo reagente de partida. Além disso, foram tomadas precauções rigorosas, como a utilização de pinças de plástico, espátulas de vidro e um porta amostra de quartzo para realização das caracterizações magnéticas, evitando ao máximo a presença de contaminantes.

Nas análises estruturais das amostras calcinadas em 650 °C e 750 °C, verificou-se que para a mais alta temperatura, a formação da fase O-SnO₂ à temperatura ambiente (ver Tabela 4.4). Além disso, com exceção das amostras $x = 0,5$ e $0,7$, a fase tetragonal não exibiu mudanças significativas no volume da célula unitária, bem como as variações do *strain* para T-SnO₂ são sutis. Por outro lado, se observou grandes variações no volume da célula unitária do O-SnO₂ e no CeO₂, para altos valores de x , possivelmente devido a incorporação do cátion Ce³⁺ e Sn⁴⁺, respectivamente.

Segundo nossas medidas de PL, as amostras calcinadas a 750 °C apresentam uma alta concentração de defeitos. As medidas de XPS também mostraram a coexistência de diferentes estados de oxidação do Ce, o que torna favorável o surgimento de vacâncias de oxigênio na superfície para a compensação de carga, bem como a presença de defeitos complexos.

A Figura 4.32 exibe as curvas de M vs H para a amostra $x = 0,01$ medidas no intervalo de temperatura de 5 a 300 K. As curvas de histerese magnética de 300 K a 100 K, após a subtração do sinal diamagnético são apresentadas na Figura 4.32 (a). Claramente é observado o comportamento ferromagnético em 300 K, com $H_C = 109$ Oe e $M_r \sim 0,12 M_S$, onde $M_S = 2,37 \times 10^{-4}$ emu/g. Ao diminuir a temperatura para 100 K, temos um aumento de H_C e M_r , os quais são, respectivamente, 164,2 Oe e $0,14 M_S$, onde $M_S = 2,66 \times 10^{-4}$ emu/g. Na região de baixas temperaturas, Figura 4.32 (b) fica evidente que a amostra não alcançou a saturação mesmo com o campo magnético de 70 kOe, o qual sugere um comportamento de momentos paramagnéticos, e/ou que apenas uma pequena fração desses momentos estão ordenados na amostra.

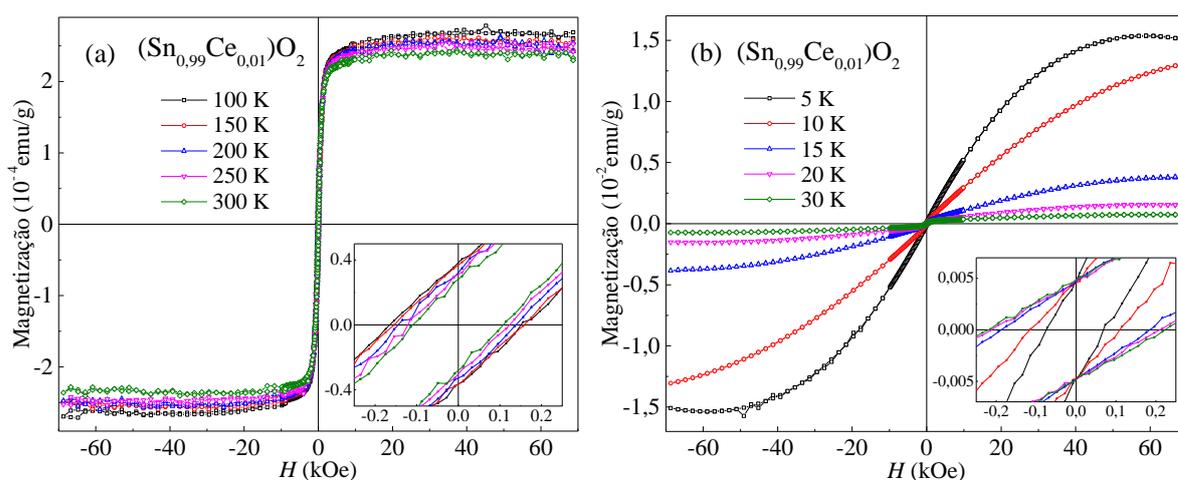


Figura 4.32 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para as NPs com $x = 0,01$ medidas no intervalo de temperatura de 5 – 300 K. O *inset* exibe a região do H_C e M_r .

A dependência de H_C e M_r são apresentadas na Figura 4.33 para $x = 0,01$. Pode ser visto que o H_C aumenta suavemente ao reduzir a temperatura, atingindo um valor máximo de 217,5 Oe a $T \sim 30$ K. Quando a temperatura é reduzida ainda mais, o H_C diminui alcançando um valor de 73,5 Oe a 5 K. Os valores de M_r diminuem com o aumento da temperatura em todo o intervalo medido.

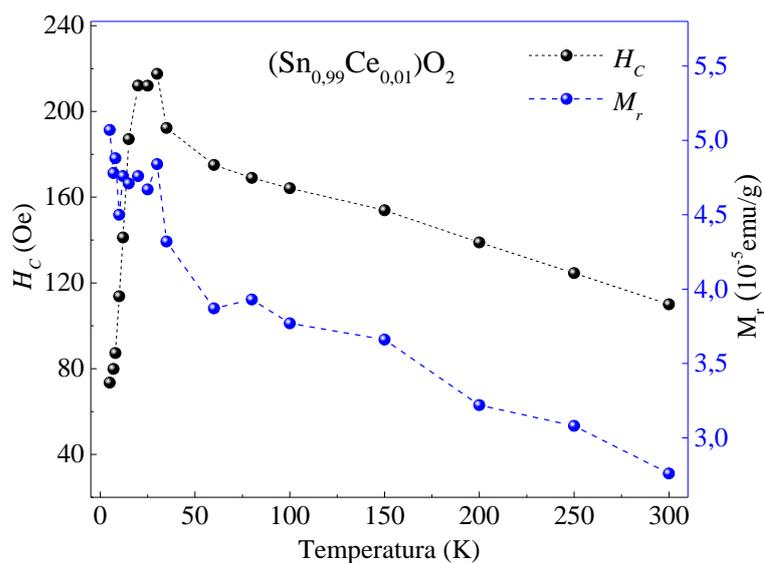


Figura 4.33 Dependência do campo coercivo H_C e da magnetização remanente M_r em função da temperatura para $x = 0,01$, calcinado a 750 °C. Os símbolos representam os dados experimentais obtidos das curvas de M vs H e as linhas são apenas guia para os olhos.

A Figura 4.34 exibe a dependência com a temperatura da magnetização termorremanente para $x = 0,01$. As curvas mostram um comportamento ferromagnético em altas temperaturas. Embora essa medida é realizada com campo magnético nulo, após o “reset” do magneto supercondutor, no qual estima-se um campo remanente menor do que 1 Oe, abaixo de 35 K, pode-se observar, um comportamento característico de um material paramagnético, no qual verifica-se um ligeiro aumento na magnetização com a diminuição da temperatura. Esse comportamento pode estar associado a remanência que essa amostra apresenta, isto é, a parte ordenada da amostra (ferromagnética) proporciona um campo interno que interage com a parte paramagnética.

Na Figura 4.35, exibe as curvas de M vs T medidas com um campo de 100 Oe seguindo ambos protocolos ZFC-FW. Observa-se que as curvas ZFC-FW apresentam histerese térmica até próximo à temperatura ambiente. Como o comportamento paramagnético é proporcional ao campo magnético aplicado, espera-se que a diferença entre as curvas ZFC-FW na Figura 4.35 ocorra devido a componente ferromagnética da amostra. Nota-se também que abaixo de 10 K,

as curvas apresentam um aumento abrupto, enquanto que acima dessa temperatura exibem uma variação suave na magnetização com o aumento da temperatura, indicando que a temperatura crítica está acima de 350 K.

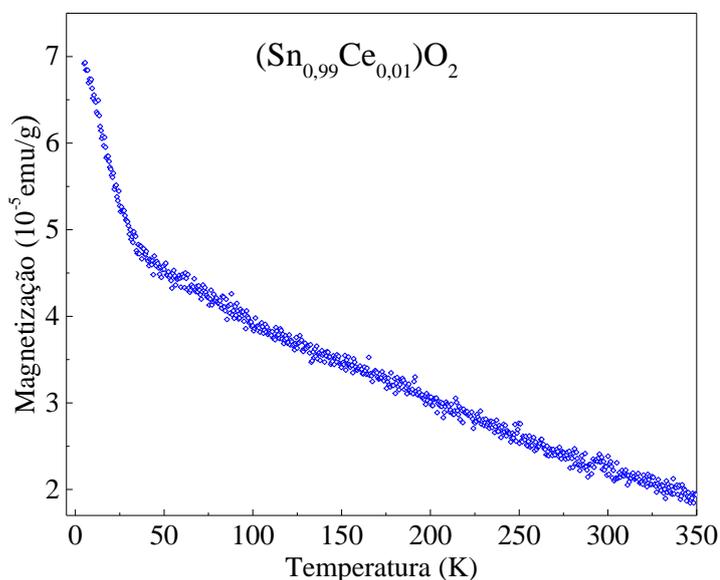


Figura 4.34 Curva de magnetização termorremanescente em função da temperatura para $x = 0,01$; os dados foram coletados após o resfriamento da amostra de 350 a 5 K sob um campo magnético, $H_{apli} = 70$ kOe. Em 5 K, o campo magnético foi removido e após 10 minutos, a medida foi realizada aquecendo a 350 K com uma taxa de 2 K/min.

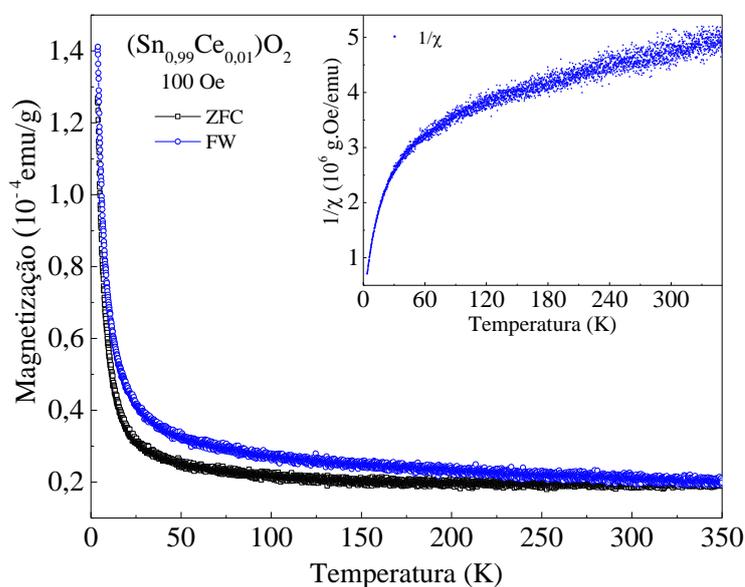


Figura 4.35 Curvas de magnetização em função da temperatura ZFC-FW medidas com 100 Oe. O *inset* exibe o inverso da suscetibilidade em função da temperatura para a curva de magnetização *field-cooled-warming* (FW), na qual considerou-se χ um escalar definido por, $\chi = M/H$.

Para uma melhor visualização sobre o comportamento magnético das NPs, plotamos o inverso da suscetibilidade em função da temperatura como representado no *inset* da Figura 4.35.

A curva de $1/\chi$ vs T evidencia um comportamento de um sistema resultante de contribuição de momentos ordenados e paramagnéticos, ou seja, um comportamento linear, seguido por uma curvatura significativa, que pode estar associado a presença de ordenamento.

A Figura 4.36 exibe as curvas de M vs H para a amostra $x = 0,05$ medidas no intervalo de temperatura de 5 a 300 K, mostrando uma dependência com a temperatura semelhante a amostra $x = 0,01$. As curvas de histerese magnética de 300 K a 100 K, após a subtração do sinal diamagnético são mostradas na Figura 4.36 (a). À temperatura ambiente observa-se um campo coercivo de 132 Oe, enquanto que diminuindo a temperatura os valores de H_C crescem atingindo 190 Oe em 100 K e a partir de 30 K observa-se uma redução atingindo 21,8 Oe em 5K. Os valores de M_r apresentam uma queda monotônica com o aumento da temperatura. Para uma melhor visualização desse comportamento plotamos a dependência de H_C e M_r em função da temperatura, como exibidos na Figura 4.37.

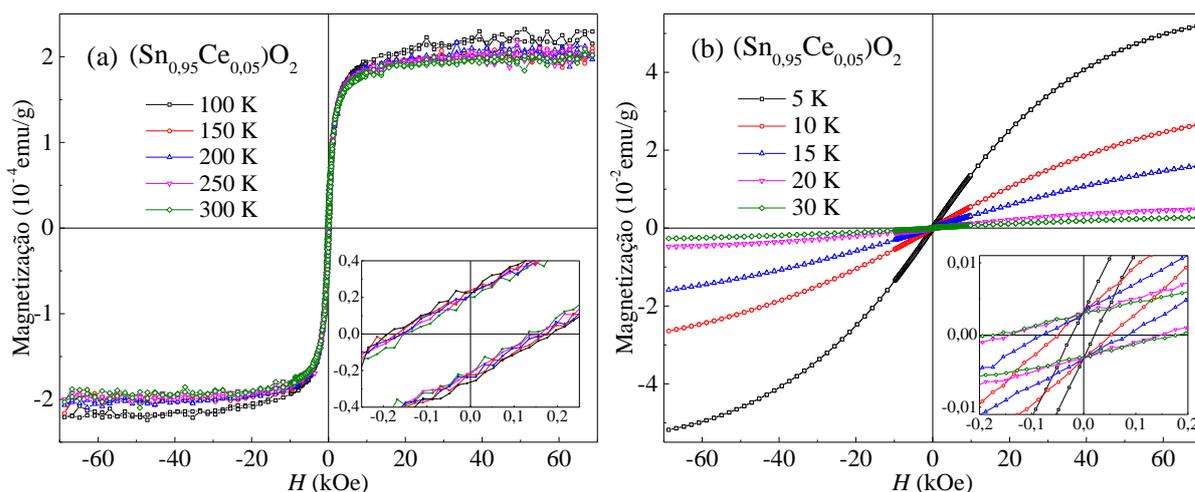


Figura 4.36 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para as NPs com $x = 0,05$ medidas no intervalo de temperatura de 5 – 300 K. O inset exibe a região de H_C e M_r .

A Figura 4.38 exibe a medida de magnetização termorremanente em função da temperatura para $x = 0,05$. A curva exibe um comportamento ferromagnético em altas temperaturas. Além disso, também se observa uma mudança de comportamento, na região de baixas temperaturas, abaixo de 35 K, semelhante as Figura 4.28 e Figura 4.34. Como discutido previamente, esse comportamento pode estar associado a interação da parte ferromagnética da amostra com os momentos paramagnéticos.

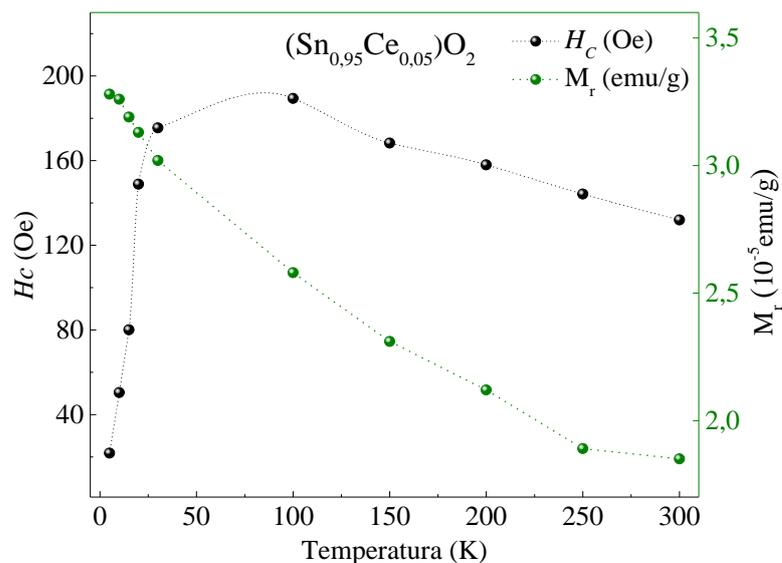


Figura 4.37 Dependência do campo coercivo H_c e da magnetização remanente M_r em função da temperatura para $x = 0,05$, calcinado a 750°C . Os símbolos representam os dados experimentais obtidos das curvas de M vs H e as linhas são apenas guia para os olhos.

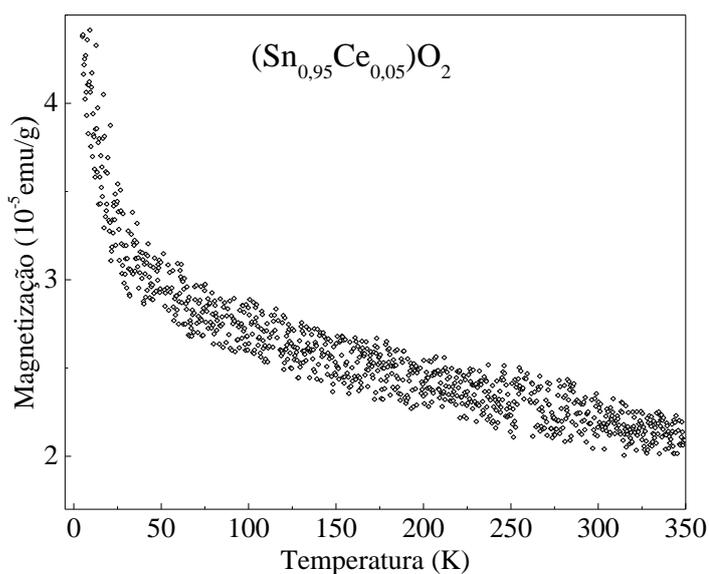


Figura 4.38 Curva de magnetização termorremanente em função da temperatura para $x = 0,05$.

Na Figura 4.39 apresentamos as medidas de magnetização em função da temperatura realizadas com a aplicação de 1 kOe nos protocolos ZFC e FW para $x = 0,05$. As curvas mostram um comportamento paramagnético em todo o intervalo de temperatura estudado. No entanto, no *inset* da Figura 4.39 a curva de $1/\chi$ vs T evidencia um comportamento de um sistema resultante da contribuição de momentos paramagnético e interagentes. Logo, podemos inferir que com a aplicação de um campo magnético de 1 kOe, o comportamento paramagnético é muito maior que o ferromagnético, e conseqüentemente a resposta ferromagnética fica sobreposta a paramagnética.

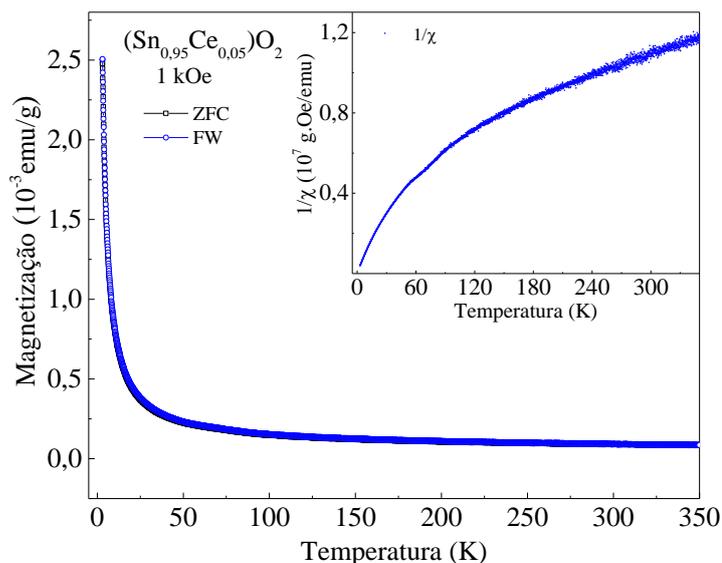


Figura 4.39 Curvas de magnetização em função da temperatura ZFC-FW medidas em 1 kOe para $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ com $x = 0,05$, calcinada em 750°C . O *inset* exibe o inverso da suscetibilidade em função da temperatura para a curva de magnetização *field-cooled-warming* (FW), na qual considerou-se χ um escalar definido por, $\chi = M/H$.

Os dados de $MvsH$ medidos em diferentes temperaturas para $x = 0,3$ são exibidos na Figura 4.40. Nas curvas de $MvsH$ de 300 - 150 K foi removida a contribuição diamagnética, enquanto a curva medida em 100 e 30 K, foi removida a contribuição paramagnética. No *inset* apresentamos a região de H_C e M_r . Todas as curvas apresentadas na Figura 4.40 (a) exibem claramente um comportamento ferromagnético à temperatura ambiente com $M_S = 3,88 \times 10^{-4}$ emu/g e $H_C = 161,6$ Oe. Ao diminuir a temperatura para $T = 100$ K, M_S aumentou por um fator de $\sim 1,3$ em relação ao valor em 300 K. Além disso, a coercividade aumentou para 195,4 Oe. Em baixa temperatura Figura 4.40 (b) a amostra exibe claramente ambos os comportamentos, paramagnético e ferromagnético. Em 5 K um pequeno valor de $H_C = 6$ Oe e o maior valor de $M_r = 6,49 \times 10^{-5}$ emu/g foi observado.

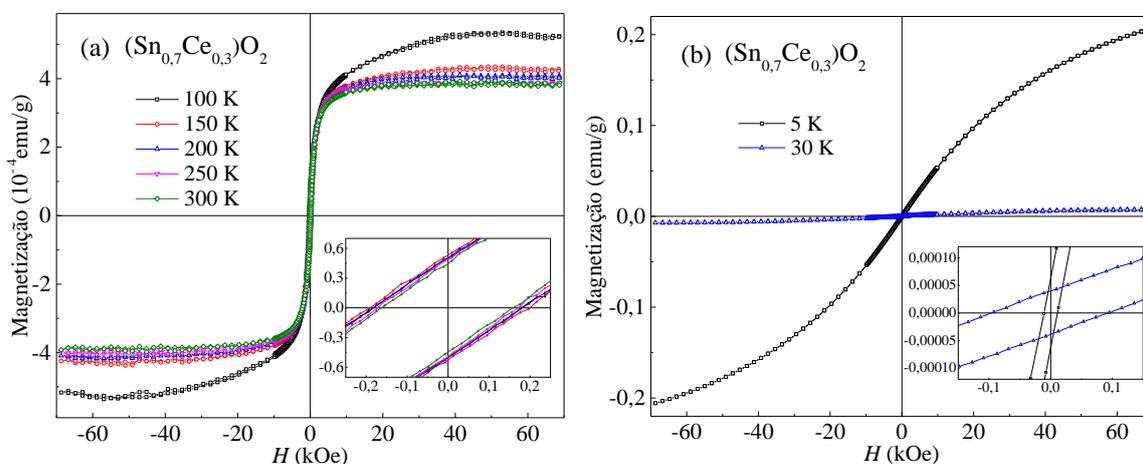


Figura 4.40 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para as NPs de $(\text{Sn}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})\text{O}_2$ medidas no intervalo de temperatura de 5 – 300 K. O *inset* exibe a região do H_C e M_r .

A dependência da coercividade e da remanência em relação à temperatura para a amostra $x = 0,3$ são apresentadas na Figura 4.41. Observe-se uma anomalia na região de baixa temperatura para o H_C , abaixo de 150 K, seguido por uma diminuição com a temperatura. Este comportamento é similar ao apresentado em $x = 0,01, 0,05$, no entanto, os maiores valores de H_C ocorrem em temperaturas diferentes. Os valores de M_r , seguem o comportamento esperado, ou seja, observa-se uma redução com o aumento da temperatura.

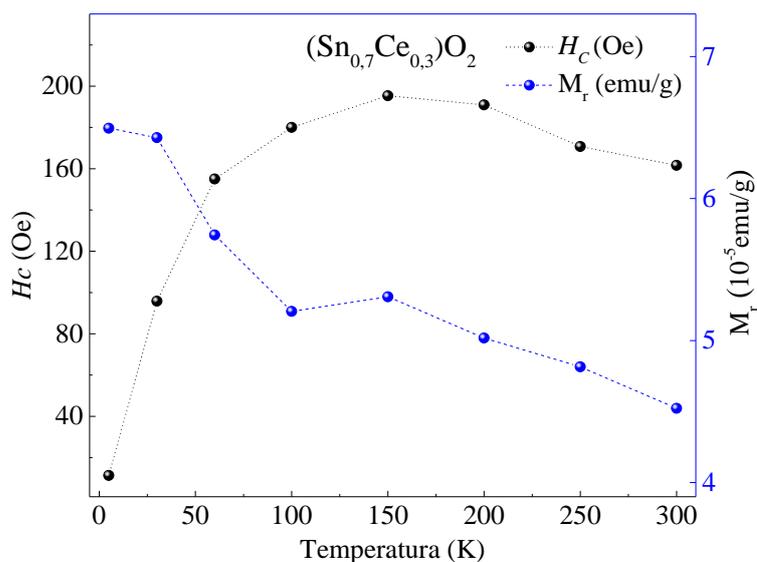


Figura 4.41 Dependência do campo coercivo H_C e da magnetização remanente M_r em função da temperatura para $x = 0,3$, calcinada a 750°C . Os símbolos representam os dados experimentais obtidos das curvas de M vs H e as linhas são apenas para os olhos.

As Figura 4.42 e Figura 4.43 apresentam as curvas de M vs H para $x = 0,5$ e $x = 0,7$ medidas no intervalo de temperatura de 5 a 300 K, respectivamente. Os dados exibem uma contribuição paramagnética predominante em ambas as amostras, a qual foi removida nas medidas de 300 a 100 K. Ambas as amostras são ferromagnéticas de 5 – 300 K. À temperatura ambiente, as remanências são $8,56 \times 10^{-5}$ e $9,07 \times 10^{-5}$ emu/g, e a magnetização de saturação de $6,01 \times 10^{-4}$ e $6,08 \times 10^{-4}$ emu/g, enquanto os valores de campo coercivo são 193 e 195 Oe para $x = 0,5$ e $x = 0,7$, respectivamente. Em 5 K, fica evidente que as curvas de histerese estão longe de alcançar a magnetização de saturação, uma vez que na região de 70 kOe a dependência da magnetização é quase linear com o campo magnético aplicado. Além disso, os valores de H_C são pequenos para $x = 0,5$ e $0,7$, respectivamente, 12 Oe e 6 Oe.

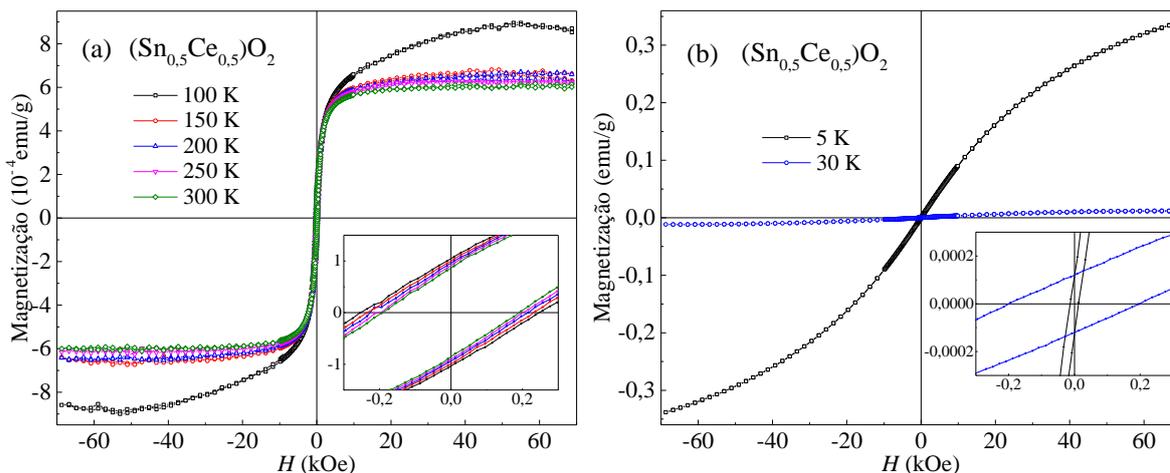


Figura 4.42 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para as NPs de $(\text{Sn}_{0,5}\text{Ce}_{0,5})\text{O}_2$ medidas no intervalo de temperatura de 5 – 300 K. O inset exibe a região do H_C e M_r .

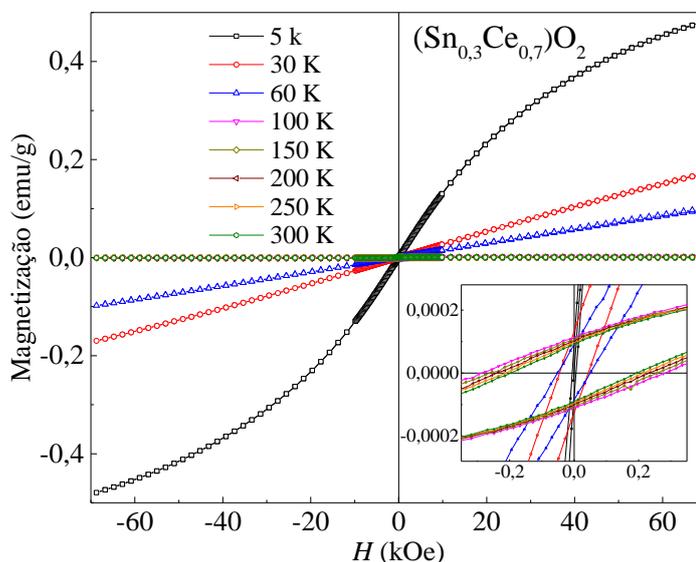


Figura 4.43 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para as NPs de $(\text{Sn}_{0,3}\text{Ce}_{0,7})\text{O}_2$ medidas no intervalo de temperatura de 5 – 300 K. O inset exibe a região do H_C e M_r .

A dependência de H_C e de M_r são apresentadas na Figura 4.44 (a, b) para $x = 0,5$ e $x = 0,7$, respectivamente. Pode ser observado que o H_C segue o comportamento semelhante as Figura 4.37 e Figura 4.41. Os valores de M_r , no entanto, para ambas as amostras são maiores do que obtidos para $x = 0,05$ e $0,3$, bem como os valores de M_S .

A Figura 4.45 exibe a dependência com a temperatura da magnetização termorremamente para $x = 0,3, 0,5$ e $0,7$. A magnetização remanente diminui com o aumento da temperatura devido a contribuição da energia térmica, porém não foi observado nenhuma inflexão, devido a uma possível transição de fase até 350 K. Logo, podemos inferir que a temperatura crítica está bem acima de 350 K. Além disso, há uma variação sistemática na

remanência em baixa temperatura para as maiores concentrações de Ce, x . As amostras com os maiores valores de x apresentam maiores valores de remanência como pode observar na Figura 4.45.

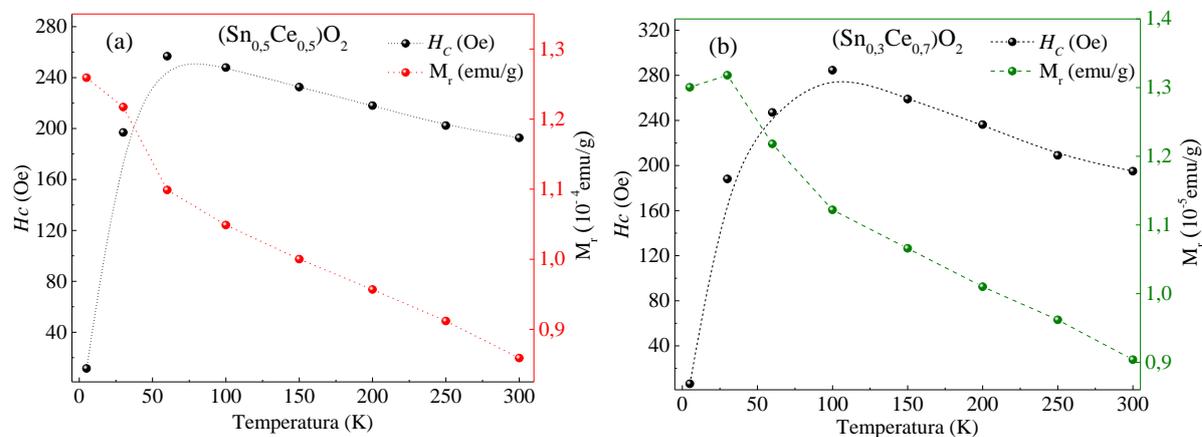


Figura 4.44 Dependência do campo coercivo H_c e da magnetização remanente M_r em função da temperatura para: (a) $x = 0,5$ e (b) $x = 0,7$, calcinadas a 750°C . Os símbolos representam os dados experimentais obtidos das curvas de M vs H e as linhas são apenas guia para os olhos.

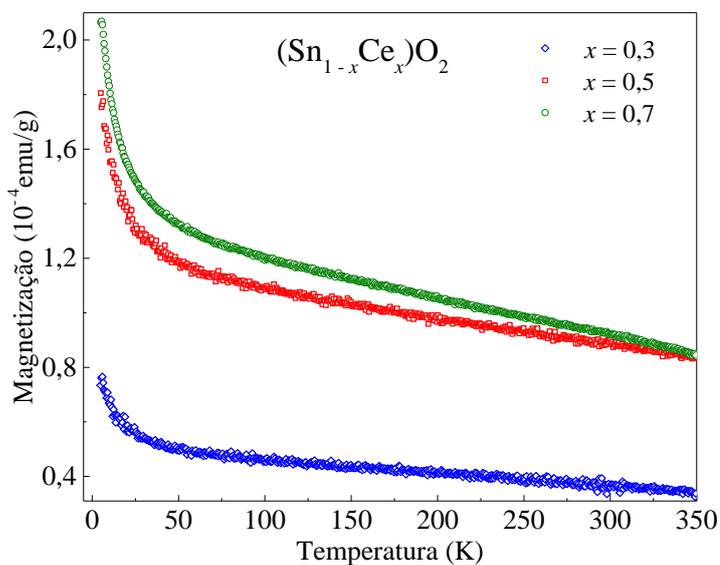


Figura 4.45 Curvas de magnetização termorremanente em função da temperatura para as NPs de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ calcinadas em 750°C , com $x = 0,3$ (losangos), $x = 0,5$ (quadrados) e $x = 0,7$ (círculos).

A dependência da magnetização em função da temperatura seguindo os protocolos ZFC - FW são exibidas na Figura 4.46, para $x = 0,3$, Figura 4.47 para $x = 0,5$ e Figura 4.48 para $x = 0,7$. As curvas foram medidas com um campo magnético de 1 kOe. Para uma visão mais clara das diferentes contribuições magnéticas presentes nas amostras fizemos a subtração da contribuição paramagnética na curva FW, por meio de um ajuste na região de baixas

temperaturas, 5 - 15 K, utilizando a equação de Curie, incluindo uma constante, $\chi = C/T + \chi_0$, no qual χ_0 está relacionada a uma suscetibilidade intrínseca da amostra. A subtração foi realizada considerando apenas o termo de Curie, uma vez que queremos subtrair apenas a contribuição paramagnética. O resultado obtido após essa subtração foi apresentado no *inset* das figuras e os parâmetros de ajuste são listados na Tabela 4.8. Os dados da Tabela 4.8 mostram um aumento da constante de Curie e de χ_0 em função da concentração de cério.

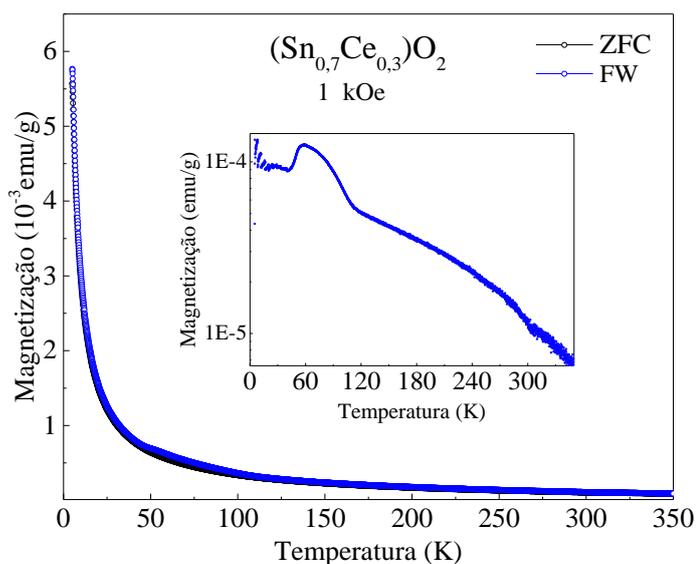


Figura 4.46 Curvas de magnetização em função da temperatura ZFC-FW medidas em 1 kOe para $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ com $x = 0,3$, calcinada em 750°C . O *inset* exibe a curva FW, após a remoção do comportamento paramagnético utilizando a equação tipo Curie, $\chi = C/T + \chi_0$.

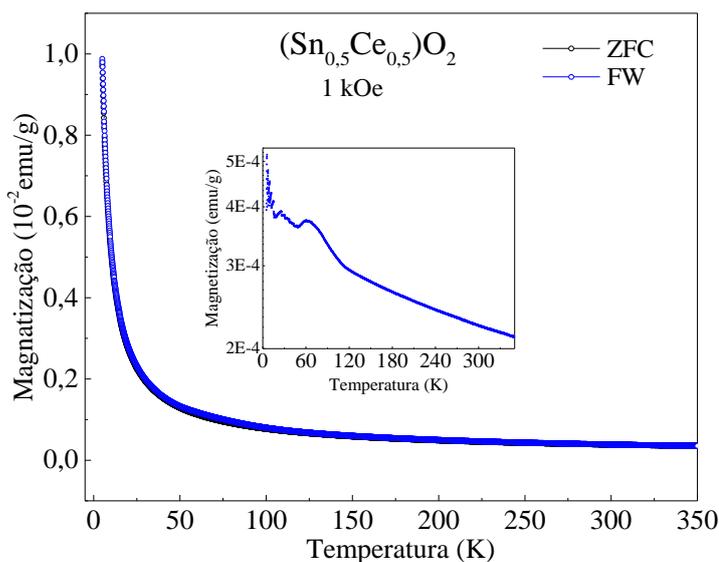


Figura 4.47 Curvas de magnetização em função da temperatura ZFC-FW medidas em 1 kOe para $x = 0,5$. O *inset* exibe a curva FW após a remoção do comportamento paramagnético tipo Curie, $\chi = C/T + \chi_0$.

Após a subtração da contribuição dos momentos magnéticos não interagentes, torna-se evidente que as amostras apresentam um comportamento ferromagnético, na região próxima a temperatura ambiente, com maior relevância na amostra $x = 0,3$ (ver *inset* da Figura 4.46). Na região de baixas temperaturas, entre 5 – 50 K, um comportamento tipo Curie – Weiss pode ser observado. No intervalo de temperatura entre 48 – 115 K observa-se uma anomalia com um máximo entorno de 60 K para as três amostras analisadas, $x = 0,3$, $x = 0,5$ e $x = 0,7$.

As temperaturas em que as anomalias são observadas nas Figura 4.46, para $x = 0,3$, Figura 4.47 para $x = 0,5$ e Figura 4.48 para $x = 0,7$ estão na mesma faixa em que as amostras exibem os maiores valores de campo coercivo, indicando uma possível correlação, que será investigada com mais detalhes.

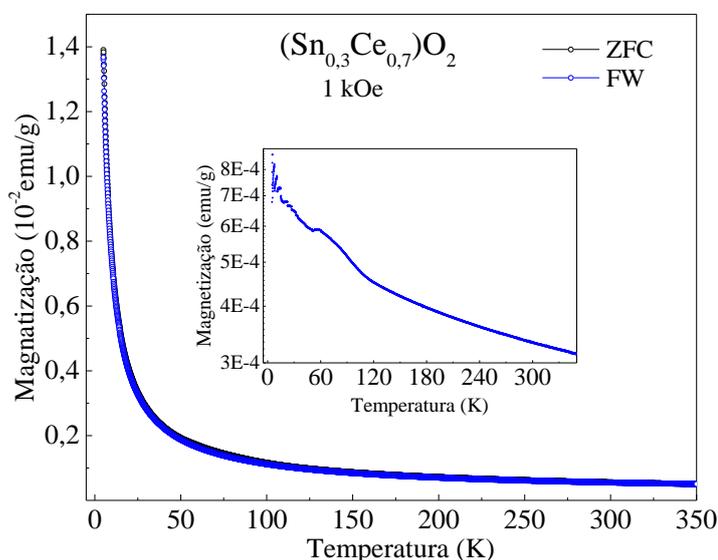


Figura 4.48 Curvas de magnetização em função da temperatura ZFC-FW medidas em 1 kOe para $x = 0,7$. O *inset* exibe a curva FW após a remoção do comportamento paramagnético utilizando a equação tipo Curie, $\chi = C/T + \chi_0$.

Tabela 4.8 Valores obtidos como parâmetros de ajuste da equação de Curie aos dados de suscetibilidade magnética em função da temperatura.

$(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$	$C(\text{emu} \cdot \text{K}(\text{g} \cdot \text{Oe})^{-1})$	$\chi_0(\text{emu}(\text{g} \cdot \text{Oe})^{-1})$
$x = 0,3$	$2,9 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-7}$
$x = 0,5$	$4,8 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^{-7}$
$x = 0,7$	$6,7 \times 10^{-5}$	$7,4 \times 10^{-7}$

4.6 DISCUTINDO O COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DAS NPs DE $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$

Com base nas caracterizações estruturais, as NPs de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ apresentam uma grande quantidade de defeitos, distribuídos na superfície, como mostrado por XPS a presença de Ce^{3+} , defeitos distribuídos no contorno das partículas, como indicado por MET, ou no contorno entre as diferentes fases cristalinas, dopagem intersticial e vacâncias de oxigênio inferidos por PL, entre outros.

Através dos ajustes das áreas dos picos de XPS, estimamos a concentração dos estados de valência Ce^{4+} e Ce^{3+} e obtivemos, $r(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+})$. Sabendo que a presença de Ce^{3+} , reflete a concentração de vacâncias de oxigênio das amostras [20], a nossa estimativa de $r(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+})$ para o CeO_2 puro foi de 15%, o que implica em um desvio da estequiometria para o $\text{CeO}_{2-\delta}$ de $\text{CeO}_{1,85}$, considerando dois sítios de Ce^{3+} por V_{O} [3]. Para as NPs de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ calculamos uma maior razão de $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, em comparação com o óxido de cério puro, alcançando 42% para $x = 0,05$, porém não se observou uma relação sistemática com a variação de x . Esse aumento de r nos óxidos de estanho e cério, pode se justificar devido à forte interação do Sn com o Ce , gerando uma redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} , bem como a redução do Sn^{4+} . Esses resultados estão em acordo com experimentos de espectroscopia de fotoelétrons ressonantes (RPES) e de XPS reportados por Matolín *et al.* [106]. De acordo com os autores, a redução de $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ é causada pela transferência de carga dos átomos de Sn para os orbitais desocupados do $\text{Ce} 4f^0$ no óxido de cério, formando estados $\text{Ce} 4f^1$. Essa transferência pode acontecer de forma direta, ou mediada pelo oxigênio [106]. Como visto nas medidas de PL, as NPs de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ apresentam espécies V_{O}^{\bullet} que são criadas deixando um elétron desemparelhado na estrutura cristalina. Esse elétron desemparelhado pode ocupar os orbitais disponíveis do Sn resultando numa redução do tipo $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{3+}$, e/ou os orbitais desocupados do $\text{Ce} 4f^0$ no óxido de cério, levando a redução do $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ para as NPs de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$. Essa transferência de carga permite a existência de espécies Sn ou Ce com diferentes valências.

As vacâncias de oxigênio podem se apresentar em três estados de carga: neutro V_{O}^x , monoionizado V_{O}^{\bullet} , e duplamente ionizado $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, no entanto de acordo com Weijing *et al.* [130] apenas V_{O}^{\bullet} apresenta um momento magnético de $0,98 \mu_{\text{B}}$. Portanto, atribuímos que a origem do ferromagnetismo d^0 nas amostras de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ está relacionado com as vacâncias de oxigênio monoioniza V_{O}^{\bullet} , bem como efeitos de *strain* e outros defeitos complexos.

A existência de desordem atômica e de vacâncias de oxigênio, e/ou de cátions metálicos induzem campos cristalinos locais, devido a quebra de simetria no contorno da partícula, com

característica axial, geralmente normal a superfície, o qual podem produzir eixos fáceis de anisotropia [131]. Como relatado na literatura, o comportamento magnético d^0 em óxidos são principalmente associados a presença de vacâncias [3,4,20,7–14]. As análises de PL e XPS indicam a presença de vacâncias, decorrente do método de síntese ou da adição de cério, principalmente na superfície das partículas. Essa constatação, nos levou a hipótese de termos efeitos dominantes da anisotropia de superfície nas propriedades magnéticas do $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$, uma vez que temos um sistema com dimensões nanométricas, onde o “interior” da partícula possivelmente tem uma pequena contribuição na energia de *exchange* ferromagnética, sendo principalmente responsável pela resposta paramagnética, evidenciada em baixa temperatura nas $MvsT$ e $MvsH$.

O comportamento de baixos valores de H_C nas curvas de $MvsH$ das amostras calcinadas a 750 °C, que observamos em baixas temperaturas, ainda não foi reportado na literatura para o SnO_2 . Por outro lado, também observamos o crescimento dos valores de M_r nesse mesmo intervalo de temperatura. As curvas de $MvsH$ em 5 K sugerem a existência de pelo menos duas contribuições na magnetização, uma contribuição ferromagnética, resultante do ordenamento de spins na superfície, que provavelmente atingiu saturação em campos menores que 70 kOe, e uma componente paramagnética dominante, a qual não satura em altos campos.

É esperado que em baixas temperaturas a energia de *exchange* prevaleça em relação a energia térmica. Logo, se consideramos uma partícula como um monodomínio elíptico, podemos admitir que os spins com acoplamento ferromagnético resultantes dos defeitos estão distribuídos com eixos fáceis radial à superfície da partícula, ou seja, os spins não apresentam, ou apresentam uma pequena desordem na superfície das partículas na região de baixa temperatura. Dessa forma, como a fração ferromagnética apresenta os spins alinhados, o efeito de simetria radial leva a uma anisotropia de superfície muito baixa, e consequentemente teremos valores de coercividade muito pequeno nas curvas de $MvsH$.

Como indicado pelas medidas de PL na Figura 4.23 e Figura 4.24, o aumento da temperatura leva a ocorrência de diferentes processos de emissão de defeitos devido à recombinação óptica, possivelmente gerando novos defeitos para compensar a neutralização de carga. O aumento da densidade de defeitos gera um aumento dos clusters ferromagnéticos na amostra, no entanto, devido ao aumento da energia térmica é esperado uma desordem dos spins ferromagnéticos na superfície da partícula e, consequentemente, teremos um aumento da anisotropia efetiva, resultando em um aumento na coercividade. Para a amostra $x = 0,3$, esse

processo ocorre até por volta de 150 K, como mostrado na Figura 4.41. Após essa temperatura temos uma redução esperada do H_C com o aumento da temperatura.

Podemos concluir que existe uma fração majoritária da amostra que mesmo em baixa temperatura permanecem com os spins isolados, ou pouco interagentes, visto que não se observou a magnetização de saturação nas M vs H em 5 K. Portanto, a diminuição observada no H_C , quando a temperatura é reduzida, pode estar relacionada a uma diminuição da constante de anisotropia efetiva na região de baixas temperaturas.

Capítulo 5

5 CONCLUSÕES / PERSPECTIVAS FUTURAS

Nesta tese mostramos que nanopartículas obtidas pelo processo de moagem mecânica de alta energia, NPs de In_2O_3 , e sintetizadas pelo método Pechini, NPs de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$, apresentaram comportamento ferromagnético à temperatura ambiente.

As medidas de difração de raios X (DRX) e as imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) confirmaram como fases predominantes, a formação da fase cúbica no In_2O_3 e tetragonal do SnO_2 no $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$. Além disso, verificamos que no processo de obtenção das amostras, em condições específicas, proporcionaram o crescimento de uma segunda fase em ambos os óxidos. No processo de moagem mecânica por 96 h a fase hexagonal H- In_2O_3 foi identificada. Ao sintetizar o $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ na temperatura de 750 °C houve a formação da fase O- SnO_2 . Por meio de análises de refinamento de Rietveld estimou-se uma pequena fração de 6,6% da fase H- In_2O_3 . Por outro lado, nas amostras de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$, a fração estimada para a fase O- SnO_2 variou em função da concentração nominal de *Ce*, sendo a mais significativa, a de aproximadamente 42% para a amostra com 0,5 mol de cério.

O mecanismo para a estabilização, à temperatura ambiente, da fase hexagonal e ortorrômbica nos óxidos, obtidos por dois processos distintos podem estar relacionados com efeitos de *strain*, que no caso do In_2O_3 foi gerado pelo processo de moagem mecânica por 96 h e no caso do $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ foi devido a diferença de raios iônicos entre o íon de estanho e o cério, bem como, o método de Pechini, que foi utilizado na síntese.

Foi possível identificar tanto nas amostras de In_2O_3 como nas de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ a presença de defeitos. Os resultados de PL mostraram uma banda larga que foi associada aos defeitos, como vacâncias de oxigênio. Este fato também foi confirmado pela técnica de XPS.

A presença da fase hexagonal no óxido de índio e da fase ortorrômbica nas amostras de cério e estanho geram mudanças no comportamento ferromagnético exibidos pelos dois óxidos. As medidas de magnetização em função do campo magnético para as NPs In_2O_3 e as NPs de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ mostraram comportamento ferromagnético à temperatura ambiente devido ao alinhamento dos momentos magnéticos em uma pequena fração de volume da amostra, tendo a sua origem provavelmente na superfície das partículas, em concordância com os resultados de XPS, no caso das NPs de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$.

A dependência da coercividade com a temperatura para os dois óxidos exibiu um comportamento anômalo na região de baixas temperaturas. Para as NPs de In_2O_3 associamos

esse comportamento ao efeito da distribuição de tamanho de partículas nas propriedades magnéticas. No $(Sn_{1-x}Ce_x)O_2$, a uma diminuição da constante de anisotropia efetiva devido aos efeitos de superfície.

A origem do comportamento ferromagnético dos dois sistemas estudados nessa tese mostrou-se que estão diretamente relacionados com as vacâncias de oxigênio na superfície das nanopartículas e ao efeito de *strain*.

Como perspectivas de continuação dessa investigação seria fundamental a realização de medidas de magnetização em altas temperatura (300 – 1000 K), permitindo determinar a temperatura crítica. Medidas de fotoluminescência em função da temperatura para outras concentrações de *Ce*, para estabelecer uma relação entre o aumento da fase O-SnO₂ e a densidade de defeitos. Medidas de Espectroscopia Mössbauer utilizando a fonte de *Sn* e a presença de campo magnético, permitindo a identificação da valência do *Sn*.

Nossos resultados mostraram que os métodos simples utilizados para obtermos as NPs de óxidos permitiram a formação de defeitos, levando ao estabelecimento de “*ferromagnetismo d^0* ”. Ainda não há consenso na literatura quanto a origem do magnetismo de defeitos. Este é um tema atual e de intensas pesquisas e por isso, novas investigações experimentais e teóricas são necessárias, em particular, para compreender qual é o mecanismo responsável pelos momentos magnéticos dos defeitos e como as interações ocorrem. Esperamos que a contribuição dada nessa tese possa ajudar nessa direção.

REFERÊNCIAS

- [1] Bai G, Li J, Yan M, Jiang Y, Du Y and Wu C 2016 Origin of room temperature ferromagnetism in SnO₂ films *J. Magn. Magn. Mater.* **426** 545–9
- [2] Sundaresan A., Bhargavi R, Rangarajan N, Siddesh U and Rao C N R 2006 Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides *Phys. Rev. B* **74** 161306
- [3] Fernandes V, Schio P, de Oliveira A J A, Ortiz W A, Fichtner P, Amaral L, Graff I L, Varalda J, Mattoso N, Schreiner W H and Mosca D H 2010 Ferromagnetism induced by oxygen and cerium vacancies above the percolation limit in CeO₂. *J. Phys. Condens. Matter* **22** 216004
- [4] Cao H, Xing P, Yao D and Wu P 2017 Annealing temperature dependent non-monotonic *d*⁰ ferromagnetism in pristine In₂O₃ nanoparticles *J. Magn. Magn. Mater.* **429** 69–73
- [5] Search H, Journals C, Contact A, Iopscience M and Address I P 2001 Nanostructured materials *Reports Prog. Phys.* **64** 297–381
- [6] Coey J M D 2005 *d*⁰ ferromagnetism *Solid State Sci.* **7** 660–7
- [7] Banerjee S, Mandal M, Gayathri N and Sardar M 2007 Enhancement of ferromagnetism upon thermal annealing in pure ZnO *Appl. Phys. Lett.* **91** 182501
- [8] Phan T L, Zhang P, Yang D S, Thanh T D, Tuan D A and Yu S C 2013 Defect-induced ferromagnetism in ZnO nanoparticles prepared by mechanical milling *J. Appl. Phys.* **102** 072408
- [9] Venkatesan M, Fitzgerald C B and Coey J M D 2004 Unexpected magnetism in a dielectric oxide *Nature* **430** 174117
- [10] Alivov Y, Grant T, Capan C, Iwamoto W, Pagliuso P G and Molloy S 2013 Origin of magnetism in undoped TiO₂ nanotubes. *Nanotechnology* **24** 275704
- [11] Coey M, Ackland K, Venkatesan M and Sen S 2016 Collective magnetic response of CeO₂ nanoparticles *Nat. Phys.* **12** 694–9
- [12] Chang G S, Forrest J, Kurmaev E Z, Morozovska A. N, Glinchuk M D, McLeod J A., Moewes A., Surkova T P and Hong N H 2012 Oxygen-vacancy-induced ferromagnetism in undoped SnO₂ thin films *Phys. Rev. B* **85** 165319
- [13] Hong N H, Poirot N and Sakai J 2008 Ferromagnetism observed in pristine SnO₂ thin films *Phys. Rev. B* **77** 033205
- [14] Lemine O M, Bououdina M, Alyamani A, Omri K, Ibnaouf K and Ibrahim M A 2016 Defect-induced room temperature ferromagnetism in mechanically milled nanocrystalline In₂O₃ powder *Mater. Lett.* **181** 152–5
- [15] Santara B, Giri P K, Imakita K and Fujii M 2013 Evidence of oxygen vacancy induced room temperature ferromagnetism in solvothermally synthesized undoped TiO₂ nanoribbons. *Nanoscale* **5** 5476–88
- [16] Wang Q, Sun Q, Chen G, Kawazoe Y and Jena P 2008 Vacancy-induced magnetism in

- ZnO thin films and nanowires *Phys. Rev. B* **77** 205411
- [17] Zhang Y, Liu H, Qin H and Hu J 2011 Ferromagnetism induced by intrinsic defects and nitrogen substitution in SnO₂ nanotube *Appl. Surf. Sci.* **257** 10206–10
- [18] Coey J M D K W J A and M V 2008 Charge-transfer ferromagnetism in oxide nanoparticles *J. Phys. D Appl. Phys.* **41**
- [19] Qaseem S, Ali S R, Naeem M and Rizvi S 2015 Size induced ferromagnetism in pristine indium oxide nanoparticles *Appl. Surf. Sci.* **331** 87–91
- [20] Fernandes V, Mossaneck R J O, Schio P, Klein J J, de Oliveira A. J A., Ortiz W A., Mattoso N, Varalda J, Schreiner W H, Abbate M and Mosca D H 2009 Dilute-defect magnetism: origin of magnetism in nanocrystalline CeO₂ *Phys. Rev. B* **80** 035202
- [21] Shi H, Zhang P, Li S-S and Xia J-B 2009 Magnetic coupling properties of rare-earth metals (Gd, Nd) doped ZnO: first-principles calculations *J. Appl. Phys.* **106** 023910
- [22] Wang D, Chen Q, Xing G, Yi J, Rahman Bakaul S, Ding J, Wang J and Wu T 2012 Robust room-temperature ferromagnetism with giant anisotropy in Nd-doped ZnO nanowire arrays. *Nano Lett.* **12** 3994–4000
- [23] Potzger K, Zhou S, Eichhorn F, Helm M, Skorupa W, Mücklich A., Fassbender J, Herrmannsdörfer T and Bianchi A. 2006 Ferromagnetic Gd-implanted ZnO single crystals *J. Appl. Phys.* **99** 063906
- [24] Mohanapriya P, Pradeepkumar R, Victor Jaya N and Natarajan T S 2014 Magnetic and optical properties of electrospun hollow nanofibers of SnO₂ doped with Ce-ion *Appl. Phys. Lett.* **105** 022406
- [25] M. P. Pechini 1967 Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor *Patent* US3330697 A
- [26] Carvalho M H, Pereira E C and de Oliveira A J A 2018 Orthorhombic SnO₂ phase observed composite (Sn_{1-x}Ce_x)O₂ synthesized by sol-gel route *RSC Adv.* **8** 3958–63
- [27] Liu D, Lei W, Qin S, Hou L, Liu Z, Cui Q and Chen Y 2013 Large-scale synthesis of hexagonal corundum-type In₂O₃ by ball milling with enhanced lithium storage capabilities *J. Mater. Chem. A* **1** 5274
- [28] A Bartos, Uhrmacher M and Wiarda D 1993 Refinement of atomic positions in bixbyite oxides using perturbed angular correlation spectroscopy *Acta Cryst.* **B49** 165–9
- [29] Momma K and Izumi F 2011 VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data *J. Appl. Crystallogr.* **44** 1272–6
- [30] SEKI H, ISHIZAWA N, Mizutani N and Kato M 1989 High temperature structures of the rutile-type oxides, TiO₂ and SnO₂. *Powder Diffr.* **4** p156–60
- [31] Suito K, Kawai N and Masuda Y 1975 High Pressure Synthesis of Orthorhombic SnO₂ *Mater. Res. Bull.* **1** 677–80
- [32] Liu L G 1978 A Fluorite Isotype of SnO₂ and a New Modification of TiO₂: Implications for the Earth's Lower Mantle. *Science* **199** 422–5

- [33] Haines J and Le J M 1997 X-ray diffraction study of the phase transitions and structural evolution of tin dioxide at high pressure: Relationships between structure types and implications for other rutile-type dioxides *Phys. Rev. B* **55** 144–54
- [34] Gracia L, Beltrán A and Andrés J 2007 Characterization of the high-pressure structures and phase transformations in SnO₂. A density functional theory study *J. Phys. Chem. B* **111** 6479–85
- [35] Wolcyrz M and Kepinski L 1992 Rietveld Refinement of the Structure of CeOCl Formed in Pd/CeO₂, Catalyst: Notes on the Existence of a Stabilized Tetragonal Phase of La₂O₃, in La-Pd-O System *J. Solid State Chem.* **99** 409–13
- [36] Skorodumova N V, Ahuja R, Simak S I, Abrikosov I A, Johansson B and Lundqvist B I 2001 Electronic, bonding, and optical properties of CeO₂ and Ce₂O₃ from first principles *Phys. Rev. B* **64** 1–9
- [37] Fujimori A 1983 Mixed-valent ground state of CeO₂ *Phys. Rev. B* **28** 2281–3
- [38] Burroughs B P, Hamnett A, Orchard A F and Thornton G 1976 Satellite Structure in the X-Ray Photoelectron Spectra of some Binary and Mixed Oxides of Lanthanum and cerium *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **17** 1686
- [39] Chaboy J, Boada R, Piquer C, Laguna-Marco M A, García-Hernández M, Carmona N, Llopis J, Ruíz-González M L, González-Calbet J, Fernández J F and García M A 2010 Evidence of intrinsic magnetism in capped ZnO nanoparticles *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **82**
- [40] Sun S, Wu P and Xing P 2012 *d*⁰ ferromagnetism in undoped n and p-type In₂O₃ films *Appl. Phys. Lett.* **101** 1–5
- [41] Xiao Z R, Fan X F, Guan L X, Huan C H A, Kuo J L and Wang L 2009 First-principles study of the magnetization of oxygen-depleted In₂O₃ (001) surfaces *J. Phys. Condens. Matter* **21** 272202
- [42] Liu Y, Lockman Z, Aziz A and MacManus-Driscoll J 2008 Size dependent ferromagnetism in cerium oxide (CeO₂) nanostructures independent of oxygen vacancies *J. Phys Condens Matter* **20** 165201
- [43] Ahmed A, Siddique M N, Ali T and Tripathi P 2019 Defects assisted improved room temperature ferromagnetism in Ce doped SnO₂ nanoparticles *Appl. Surf. Sci.* **483** 463–71
- [44] Besso M M 1965 Tin Salts of Citric Acid and Method of Preparation US3213120
- [45] Cullity B D and Stock S R 2001 *Elements of X-Ray Diffraction* (New Jersey: Prentice Hall)
- [46] Pecharsky V. K. and Avalij P Y 2009 *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* (Springer)
- [47] WILL G 2006 *Powder diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method* (Germany: Springer)
- [48] YOUNG R A 1995 *The Rietveld Method. I.U.C* (New York: Oxford University Press)

- Inc.)
- [49] GUINEBRETIERE R 2007 *X-ray diffraction by polycrystalline materials* (Great Britain: ISTE Ltd)
- [50] McCusker L B, Von Dreele R B, Cox D E, Louër D and Scardi P 1999 Rietveld refinement guidelines *J. Appl. Crystallogr.* **32** 36–50
- [51] Klug H P and Alexander L E 1974 *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous* ed 2nd (New York: John Wiley & Sons)
- [52] Abraham Clearfield, Reibenspies J and Bhuvanesh N 2009 *Principles and Applications of Powder Diffraction* vol 9780199219 (United Kingdom)
- [53] GUINIER A 1994 *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*
- [54] LARSON A C and DREELE R B VON 2004 General Structure Analysis System (GSAS) *Los Alamos Natl. Lab. Rep.* 86–748
- [55] Toby B H 2001 EXPGUI, a graphical user interface for GSAS *J. Appl. Crystallogr.* **34** 210–3
- [56] Young R and Desai P 1989 Crystallite size and microstrain indicators in Rietveld refinement *Arch. Nauk. o Mater.* **10** 71–90
- [57] Larson A C and Dreele R B Von 2000 General Structure Analysis System (GSAS) *Los Alamos Natl. Lab. Rep. LAUR* 165
- [58] McCreery R L 2001 *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis* vol 12, ed J D Winefordner (United States of America: John Wiley Sons, Inc)
- [59] Davis E A and Mott N F 1970 Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors *Philos. Mag.* **22** 903–22
- [60] Chen Z, Dinh H N and Miller E 2013 *Photoelectrochemical Water Splitting - Standards, Experimental Methods, and Protocols*
- [61] Kubelka P 1948 New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. *J. Opt. Soc. Am.* **38** 448–57
- [62] King P D C, Veal T D, Fuchs F, Wang C Y, Payne D J, Bourlange A, Zhang H, Bell G R, Cimalla V, Ambacher O, Egdell R G, Bechstedt F and McConville C F 2009 Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In_2O_3 *Phys. Rev. B* **79**, 205211 1–10
- [63] Chen Z, Lai J K L and Shek C-H 2006 Facile strategy and mechanism for orthorhombic SnO_2 thin films *Appl. Phys. Lett.* **89** 231902
- [64] Gan J, Lu X, Wu J, Xie S, Zhai T, Yu M, Zhang Z, Mao Y, Wang S C I, Shen Y and Tong Y 2013 Oxygen vacancies promoting photoelectrochemical performance of In_2O_3 nanocubes *Sci. Rep.* **3** 1021
- [65] Bae J Y, Park J, Kim H Y, Kim H S and Park J S 2015 Facile Route to the Controlled

- Synthesis of Tetragonal and Orthorhombic SnO₂ Films by Mist Chemical Vapor Deposition *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 12074–9
- [66] Kong L, Ma J, Zhu Z, Luan C, Yu X and Yu Q 2010 Synthesis of orthorhombic structure epitaxial tin oxide film *Mater. Lett.* **64** 1350–3
- [67] Wang Z, Zewei Quan A and Jun Lin 2007 Remarkable Changes in the Optical Properties of CeO₂ Nanocrystals Induced by Lanthanide Ions Doping *Inorg. Chem.* **46** 5237–42
- [68] Ansari S A, Khan M M, Ansari M O, Kalathil S, Lee J and Cho M H 2014 Band gap engineering of CeO₂ nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications *RSC Adv.* **4** 16782–91
- [69] Manasreh O 2012 *Introduction to Nanomaterials and Devices* (A JOHN WILEY & SONS, Inc.)
- [70] Sampaio L C, Garcia F, Cernicchiaro G R C and Teakeuchi A Y 2000 Técnicas de Magnetometria *Rev. Bras. Ensino Física* **22** 406–10
- [71] Wang Y, Zhang H, Li L, He Y and Ling W 2012 Effect of vacuum-annealing on the *d*⁰ ferromagnetism of undoped In₂O₃ film *J. Magn. Magn. Mater.* **324** 471–4
- [72] Kościelniak P, Mazur J, Henek J, Kwoka M, Pawela Ł and Szuber J 2011 XPS and AFM studies of surface chemistry and morphology of In₂O₃ ultrathin films deposited by rheotaxial growth and vacuum oxidation *Thin Solid Films* **520** 927–31
- [73] White W B and Keramidas V G 1972 Vibrational spectra of oxides with the C-type rare earth oxide structure *Spectrochim. Acta* **28 A** 501–9
- [74] Liu D, Lei W W, Zou B, Yu S D, Hao J, Wang K, Liu B B, Cui Q L and Zou G T 2008 High-pressure x-ray diffraction and Raman spectra study of indium oxide *J. Appl. Phys.* **104** 083506
- [75] Kranert C, Schmidt-Grund R and Grundmann M 2014 Raman active phonon modes of cubic In₂O₃ *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* **8** 554–9
- [76] Garcia-Domene B, Ortiz H M, Gomis O, Sans J A, Manjón F J, Muñoz A, Rodríguez-Hernández P, Achary S N, Errandonea D, Martínez-García D, Romero A H, Singhal A and Tyagi A K 2012 High-pressure lattice dynamical study of bulk and nanocrystalline In₂O₃ *J. Appl. Phys.* **112** 123511
- [77] Wang C Y, Dai Y, Pezoldt J, Lu B, Kups T, Cimalla V and Ambacher O 2008 Phase Stabilization and Phonon Properties of Single Crystalline Rhombohedral Indium Oxide *Cryst. GROWTH & DESIGN* **8** 1257–1260
- [78] Yu B D, Yu S, Zhang S, Zuo J, Wang D and Qian Y 2003 Metastable Hexagonal In₂O₃ Nanofibers Templated from InOOH nanofibers under Ambient Pressure *Adv. Funct. Mater.* **13** 497–501
- [79] Chan C H, Lin M H, Chao L C, Lee K Y, Tien L C and Ho C H 2016 Optical characterization of structural quality in the formation of In₂O₃ thin-film nanostructures *J. Phys. Chem. C* **120** 21983–9
- [80] Kumar M, Singh V N, Singh F, Lakshmi K V., Mehta B R and Singh J P 2008 On the

- origin of photoluminescence in indium oxide octahedron structures *Appl. Phys. Lett.* **92** 171907
- [81] Asok A, Gandhi M N and Kulkarni A. R 2012 Enhanced visible photoluminescence in ZnO quantum dots by promotion of oxygen vacancy formation *Nanoscale* **4** 4943
- [82] Tien L C and Hsieh Y Y 2014 Defect-induced ferromagnetism in undoped In₂O₃ nanowires *Mater. Res. Bull.* **60** 690–4
- [83] Lee M, Choi W C, Kim E K, Kim C K and Min S 1996 Characterization of the oxidized indium thin films with thermal oxidation *Thin Solid Films* **279** 1–3
- [84] Giri P K, Bhattacharyya S, Singh D K, Kesavamoorthy R, Panigrahi B K and Nair K G M 2007 Correlation between microstructure and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by ball milling *J. Appl. Phys.* **102** 093515
- [85] Walsh A, Catlow C R A, Zhang K H L and Egdell R G 2011 Control of the band-gap states of metal oxides by the application of epitaxial strain: The case of indium oxide *Phys. Rev. B* **83**, 161202(R) (2011)
- [86] Lyu Y and Hsieh T 2012 Photoluminescence Characteristics of In₂O₃ Quantum Dot (QD) -SiO₂ Nanocomposite Thin Films Containing Various QD Sizes *ECS Solid Lett.* **1** R9
- [87] Suryanarayana C 2001 Mechanical alloying and milling *Mater. Sci.* **46** 1–184
- [88] Bean C P and Livingston J D 1959 Superparamagnetism *J. Appl. Phys.* **30** S120
- [89] STONER E C, F.R.S. and WOHLFARTH E P 1948 A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys *Philos Trans. R. Soc. London* **240** 599
- [90] Carvalho M H, Lima R J S, Meneses C T, Folly W S D, Sarmento V H V, Coelho A A and Duque J G S 2016 Determination of the effective anisotropy constant of CoFe₂O₄ nanoparticles through the T-dependence of the coercive field *J. Appl. Phys.* **119** 093909
- [91] Kneller E F and Luborsky F E 1963 Particle size dependence of coercivity and remanence of single-domain particles *J. Appl. Phys.* **34** 656-
- [92] Nunes W C, Folly W S D, Sinnecker J P and Novak M A 2004 Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems *Phys. Rev. B* **70**
- [93] Lee, J.A.; Raynor G V 1954 The lattice spacings of binary tin-rich alloys *Proc. Phys. Soc.* **67** p737–47
- [94] Maciel A., Lisboa-Filho P., Leite E., Paiva-Santos C., Schreiner W., Maniette Y and Longo E 2003 Microstructural and morphological analysis of pure and Ce-doped tin dioxide nanoparticles *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** 707–13
- [95] Ferreira T and Rasband W 2012 ImageJ User Guide 109
- [96] Prodan A, Vene N, Sevgek F and Hudomalj M 1987 313 The Crystal Structure of Epitaxially Grown SnO₂ THIN FILMS *Thin Solid Film. Prep. Charact.* **147** 313–9
- [97] Kong L, Ma J, Zhu Z, Luan C, Yu X and Yu Q 2010 Synthesis of orthorhombic structure epitaxial tin oxide film *Mater. Lett.* **64** 1350–3

- [98] Zhang Q, Liu P, Miao C, Chen Z, Lawrence Wu C M and Shek C-H 2015 Formation of orthorhombic SnO₂ originated from lattice distortion by Mn-doped tetragonal SnO₂ *RSC Adv.* **5** 39285–90
- [99] Lamelas F J 2004 Formation of orthorhombic tin dioxide from mechanically milled monoxide powders *J. Appl. Phys.* **96** 6195
- [100] Shannon R D 1976 Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides *Acta Crystallogr. Sect. A* **32** 751–67
- [101] Kumar M, Bhatt V, Abhyankar A C, Kim J, Kumar A, Patil S H and Yun J H 2018 New insights towards strikingly improved room temperature ethanol sensing properties of p-Type Ce-doped SnO₂ sensors *Sci. Rep.* **8** 1–12
- [102] Lamelas F J and Reid S A 1999 Thin-film synthesis of the orthorhombic phase of SnO₂ *Phys. Rev. B* **60** 9347–52
- [103] Beran J, Hishita S, Mašek K, Matolín V and Haneda H 2014 RHEED and XPS study of cerium interaction with SnO₂ (110) surface *Ceram. Int.* **40** 323–9
- [104] Themlin J-M, Chaib M, Lambin L H, Lambin P, Darville J and Gilles J 1992 Characterization of tin oxides by x-ray-photoemission spectroscopy *Phys. Rev. B* **46** 2460–6
- [105] Batzill M and Diebold U 2005 The surface and materials science of tin oxide *Prog. Surf. Sci.* **79** 47–154
- [106] Matolín V, Cabala M, Cháb V, Matolínová I, Prince K C, Škoda M, Šutara F, Skála T and Veltruská K 2008 A resonant photoelectron spectroscopy study of Sn(Ox) doped CeO₂ catalysts *Surf. Interface Anal.* **40** 225–30
- [107] Mašek K, Václavů M, Bábtor P and Matolín V 2009 Sn-CeO₂ thin films prepared by rf magnetron sputtering: XPS and SIMS study *Appl. Surf. Sci.* **255** 6656–60
- [108] Deshpande S, Patil S, Kuchibhatla S V and Seal S 2005 Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide *Appl. Phys. Lett.* **87** 1–3
- [109] Skorodumova N V, Simak S I, Lundqvist B I, Abrikosov I A and Johansson B 2002 Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria *Phys. Rev. Lett.* **89** 166601/1-166601/4
- [110] Ayastuy J L, Iglesias-González A and Gutiérrez-Ortiz M A 2014 Synthesis and characterization of low amount tin-doped ceria (Ce_xSn_{1-x}O_{2-δ}) for catalytic CO oxidation *Chem. Eng. J.* **244** 372–81
- [111] Viana E R, González J C, Ribeiro G M and De Oliveira A G 2013 Photoluminescence and high-temperature persistent photoconductivity experiments in SnO₂ nanobelts *J. Phys. Chem. C* **117** 7844–9
- [112] Kar A, Stroschio M A, Dutta M, Kumari J and Meyyappan M 2010 Growth and properties of tin oxide nanowires and the effect of annealing conditions *Semicond. Sci. Technol.* **25**
- [113] Chen H T, Wu X L, Xiong S J, Zhang W C and Zhu J 2009 Red photoluminescence

- mechanism in SnO₂ nanostructures *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **97** 365–8
- [114] Fang M, Tan X, Cheng B and Zhang L 2009 SnO₂ hierarchical nanostructure and its strong narrow-band photoluminescence *J. Mater. Chem.* **19** 1320–4
- [115] Arai T and Adachi S 2012 Synthesis and Photoluminescence Properties of SnO₂ Nanopowder *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** 105002
- [116] Gu F, Wang S F, Lü M K, Zhou G J, Xu D and Yuan D R 2004 Photoluminescence properties of SnO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method *J. Phys. Chem. B* **108** 8119–23
- [117] Van Dijken A, Meulenkamp E A, Vanmaekelbergh D and Meijerink A 2000 Luminescence of nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission *J. Lumin.* **87** 454–6
- [118] Lee E J H, Ribeiro C, Giraldo T R, Longo E, Leite E R and Varela J A 2004 Photoluminescence in quantum-confined SnO₂ nanocrystals: Evidence of free exciton decay *Appl. Phys. Lett.* **84** 1745–7
- [119] Kılıç Ç and Zunger A 2002 Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂ *Phys. Rev. Lett.* **88** 955011–4
- [120] Anon PeakFit, SeaSolve Software Inc 4.12
- [121] Kar A, Stroschio M A, Meyyappan M, Gosztola D J, Wiederrecht G P and Dutta M 2011 Tailoring the surface properties and carrier dynamics in SnO₂ nanowires *Nanotechnology* **22**
- [122] Aškrić S, Dohčević-Mitrović Z D, Araújo V D, Ionita G, De Lima M M and Cantarero A 2013 F-centre luminescence in nanocrystalline CeO₂ *J. Phys. D. Appl. Phys.* **46**
- [123] Bhatnagar M, Kaushik V, Kaushal A, Singh M and Mehta B R 2016 Structural and photoluminescence properties of tin oxide and tin oxide: C core-shell and alloy nanoparticles synthesised using gas phase technique *AIP Adv.* **6**
- [124] Yan W, Fang M, Tan X, Liu M, Liu P, Hu X and Zhang L 2010 Template-free fabrication of SnO₂ hollow spheres with photoluminescence from Sni *Mater. Lett.* **64** 2033–5
- [125] Shibata H 1998 Negative Thermal Quenching Curves in Photoluminescence of Solids *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 550–3
- [126] Onofre Y J, de Castro S and de Godoy M P F 2017 Effect of traps localization in ZnO thin films by photoluminescence spectroscopy *Mater. Lett.* **188** 37–40
- [127] Onofre Y J, de Castro S, Rodrigues A D and de Godoy M P F 2017 Influence of Co-doping on optical properties and traps localization of ZnO films obtained by spray pyrolysis *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **128** 131–5
- [128] Charles Kittel 2013 *Introdução à Física do Estado Sólido* (Rio de Janeiro: LTC)
- [129] Ge M Y, Wang H, Liu E Z, Liu J F, Jiang J Z, Li Y K, Xu Z A and Li H Y 2008 On the origin of ferromagnetism in CeO₂ nanocubes *Appl. Phys. Lett.* **93** 062505

-
- [130] Liu W, Li W, Hu Z, Tang Z and Tang X 2011 Effect of oxygen defects on ferromagnetic of undoped ZnO *J. Appl. Phys.* **110**
- [131] Batlle X and Labarta A 2002 Finite-size effects in fine particles : *J. Phys. D Appl. Phys.* **35** R15–42

APÊNDICE

Publicações

- ✚ Artigos publicados decorrentes do tema da tese.
 - **CARVALHO, M. H.**; PEREIRA, E. C.; DE OLIVEIRA, A. J. A. Orthorhombic SnO₂ phase observed composite (Sn_{1-x}Ce_x)O₂ synthesized by sol-gel route. RSC Advances, v. 8, p. 3958-3963, 2018.
 - **CARVALHO, M. H.** *et al.* Effects of strain, defects and crystal phase transition in mechanically milled nanocrystalline In₂O₃ powder. Materials Research Express, v. 6, p. 025017, 2018.
- ✚ Artigos publicados desenvolvidos durante o período do doutorado.
 - Letícia G.da Trindade; B.Minervino, G.; B.Trench, A.; **Carvalho, Maria H.**; Assis, M.; S. LI, M.; Oliveira, A. J.; C. Pereira, E. ; M. Mazzo, T. ; Longo, E. . Influence of ionic liquid on the photoelectrochemical properties of ZnO particles. Ceramics International, v. 44, p. 10393-10401, 2018.
 - Orives, Juliane R.; Viali, Wesley R.; Santagneli, Silvia H.; Afonso, Conrado R. M.; **Carvalho, Maria H.**; De Oliveira, Adilson J. A.; Nalin, Marcelo. Phosphate glasses *via* coacervation route containing CdFe₂O₄ nanoparticles: structural, optical and magnetic characterization. Dalton Transactions, v. 47, p. 5771-5779, 2018.
 - Da Trindade, Letícia G. ; Zanchet, Letícia ; Trench, Aline B. ; Souza, Josiane Carneiro ;**Carvalho, Maria H.**; De Oliveira, Adilson J. A. ; Pereira, Ernesto C.; Mazzo, Tatiana M; Longo, Elson. Flower-like ZnO/ionic liquid composites: structure, morphology, and photocatalytic activity. IONICS, v. 1, p. 1-14, 2018.
 - Peixoto, E.B. ; **Carvalho, M. H.** ; Meneses, C.T. ; Sarmiento, V.H.V. ; Coelho, A.A. ; Zucolotto, B.; Duque, J.G.S.. Analysis of zero field and field cooled magnetization curves of CoFe₂O₄ nanoparticles with a T-dependence on the saturation magnetization. Journal of Alloys and Compounds, v. 721, p. 525-530, 2017.

