



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

JOHN MATTHIAS ATTAH-BAAH

**Formação e estabilização de ϵ - Fe_2O_3 precipitado em
nanoheteroestruturas de α - $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ por uma
estratégia de dopante-quelação**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÃO CRISTÓVÃO - SE

2021

JOHN MATTHIAS ATTAH-BAAH

Formação e estabilização de ε -Fe₂O₃ precipitado em nanoheteroestruturas de α -(Cr,Fe)₂O₃ por uma estratégia de dopante-quelação

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, PPGFI, da Universidade Federal de Sergipe, UFS, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Nilson dos Santos
Ferreira

SÃO CRISTÓVÃO - SE

2021

Dedico este trabalho à minha adorável mãe,
Mina Effah Boahemaa.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda e sincera gratidão ao meu orientador de pesquisa, Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira, professor de Física da Matéria Condensada da Universidade Federal de Sergipe (UFS), Brasil, por me permitir fazer pesquisas e fornecer orientações inestimáveis ao longo desta pesquisa. Seu dinamismo, sabedoria, visão, sinceridade e motivação me inspiraram genuinamente. Ele me ensinou a metodologia para realizar a pesquisa e apresentar os trabalhos de pesquisa da forma mais clara possível. Foi um grande privilégio e honra trabalhar e estudar sob sua orientação e profissão. Estou extremamente grato pelo que ele me ofereceu. Também gostaria de agradecer-lo por sua amizade, empatia e grande senso de humor. Agradeço sinceramente a sua família pela aceitação e paciência durante a discussão que tive com ele sobre o trabalho de pesquisa e a preparação da tese.

To Assoc. Prof. George Amoako, the Head of Department (HoD), and Assoc. Prof. in Physics and Material Science, University of Cape Coast UCC, Ghana, who ignited and provided thought-provoking ideas to take up this opportunity to augment my educational path. I am very much grateful.

Um coração sincero e agradecido ao Prof. O. M. Nelson Salazar UFS/DFI, por seu bom coração e apoio, quando iniciei esta jornada.

Agradecimento especial ao Prof (a), S.A Romulo, e Simone, UFPA, Brasil, por disponibilizarem seu laboratório para que eu realizasse parte desta pesquisa conforme necessário, realização das medidas DRX, Mössbauer, FT-IR Espectroscopia. Obrigado também por seus conselhos e palavras de incentivo frutíferos.

Ao R.S Silva Jr, um Ph.D. estudante da UFS, digo que sou muito grato pelo seu imenso apoio e esclarecimento quando isso ficou embaçado.

A todos os meus colegas pela irmandade, pelas horas de estudo, passamos resolvendo exercícios e discutindo conceitos e ideias no esforço de melhor compreender a natureza.

Ao Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT/NUPEG), pela disponibilidade dos equipamentos necessários para a realização das medidas de Espectroscopia Raman.

Me de aseda kēsee ma m'awofoɔ, wɔ wɔn mpaebɔ, mmoa, ne akyidɔm. Bio, aseda nkɔ mma anuanom ne nnamfonom a wɔde ɔdɔ ne nkuranhye etaa m'akyi.

Ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da UFS (NPGFI) e todos os professores que o compõem, que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação profissional

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq pelo apoio financeiro, recurso indispensável aos pesquisadores.

“Trust your Designer”.

J.M.A. Baah

RESUMO

Uma sequência das nanopartículas α -Cr_{2-x}Fe_xO₃ (x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; e 1,0) foi sintetizada com sucesso pelo método sol-gel a uma temperatura de calcinação de 500°C, usando Cr(NO₃)₃·9H₂O (99,9% de pureza), Fe(NO₃)₃·9H₂O (99,9% de pureza), como material precursor e D-glicose como substrato. Padrões de difração de raios-X (DRX), refinamento de Rietveld (RR), espectroscopia de efeito Mössbauer ⁵⁷Fe (ME), espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram empregados para estudar a caracterização estrutural, análise de fase qualitativa, ordenação magnética efeitos, fenômeno vibracional estrutural e o comportamento químico-funcional das nanopartículas sintetizadas. A partir dos padrões de DRX e da análise do software X'Pert Pro 3, o óxido de cromo cristalizou na estrutura romboédrica do tipo corindo (Al₂O₃) pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$. A análise qualitativa da fase foi realizada pelo refinamento de Rietveld usando o programa "Fullprof" de α -Cr_{2-x}Fe_xO₃, onde os tamanhos médios dos cristalitos foram estimados pela fórmula de Debye-Scherrer em $12,1 \pm 1,3 \text{ nm} \leq D \leq 40,5 \pm 3,1 \text{ nm}$. O aumento do conteúdo de Fe₂O₃ foi identificado com diferentes fases (fase α estável, polimorfo metaestável ϵ -Fe₂O₃ e fases CrFe-liga) nos padrões de DRX, enquanto Cr₂O₃ sempre permanece na fase eskoliate. O efeito do tamanho da partícula na distorção de rede cristalina, no volume da célula unitária e na tensão de rede é discutido. Os valores de deslocamento de isômero observados a partir da análise dos espectros ⁵⁷Fe Mössbauer, sem dúvida, são razoavelmente atribuído à substituição bem-sucedida de íons Fe³⁺ para os principais locais de íons Cr³⁺, ilustrando forte fenômeno superparamagnético para toda hematita α -Cr_{2-x}Fe_xO₃; enquanto um ordenamento ferromagnético fraco para α -Cr_{2-x}Fe_xO₃(x > 0,3) hematita foi observado. Assim, nos padrões α -Fe₂O₃ (x > 0,3), o maior campo hiperfino $H_{int} \sim 50.24 - 51.71 \text{ T}$ pode ser atribuído a íons Fe³⁺ que não são influenciados pela presença de Cr, enquanto em α -Cr_{2-x}Fe_xO₃ (x > 0,3) o campo hiperfino menor $H_{int} \sim 47.98 - 48.34 \text{ T}$ pode ser íons Fe³⁺ associados que têm íons Cr³⁺ nas proximidades. Os modos vibracionais Raman foram observados para todas as amostras α -Cr_{2-x}Fe_xO₃, mais importante, o espectral revela cinco modos ativos Raman para x = 0,3 ou seja, 2A_{1g} e 3E_g em 674, 541, 610, 749 e 504cm⁻¹, com um magnon modo em 841cm⁻¹, respectivamente. A banda teoricamente proibida em ~666cm⁻¹ foi observada como resultado do modo ativo IR E_u(LO) ou possivelmente induzido por defeitos de superfície ou estresse. Os espectros de FT-IR validaram a pureza, as mudanças estruturais ou a ligação química de Cr₂O₃ e nanopartículas dopadas.

Palavras-chave: Nanopartículas de óxido de cromo; Óxido de ferro; Sol-gel; Doping; Difração de raios X (DRX); Refinamento Rietveld (RR); Espectroscopia Mössbauer; Espectros Raman; Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

ABSTRACT

A sequence of α -Cr_{2-x}Fe_xO₃ (x = 0.0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; and 1.0) nanoparticles have successfully been synthesized by sol-gel method at a calcination temperature of 500°C, using Cr(NO₃)₃·9H₂O (99.9% purity), Fe(NO₃)₃·9H₂O (99.9% purity), as precursor material and D-glucose as substrate. X-ray diffraction (DRX) patterns, Rietveld Refinement (RR), ⁵⁷Fe Mössbauer Effect spectroscopy (ME), Raman spectroscopy, and Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR) were employed to study the structural characterization, qualitative phase analysis, magnetic ordering effects, structural vibrational phenomenon, and the chemical functional behavior of the as-synthesized nanoparticles. From the DRX patterns and X'Pert Pro 3 software analysis, the chromium oxide was found to crystallize in the rhombohedral structure of the corundum (Al₂O₃) type belonging to the $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$ space group. The qualitative phase analysis was performed by Rietveld refinement using the "Fullprof" program of α -Cr_{2-x}Fe_xO₃, where the average crystallite sizes were estimated by the Debye-Scherrer's formula to be $12.1 \pm 1.3\text{nm} \leq x \leq 40.5 \pm 3.1\text{nm}$. Increasing Fe₂O₃ content was identified with different phases (stable α phase, ϵ metastable polymorph of Fe₂O₃, and CrFe-alloy phases) in the DRX patterns, while Cr₂O₃ always remains in the eskoliate phase. The effect of particle size on the crystal lattice distortion, unit-cell volume, and lattice strain is discussed. The observed isomer shift (IS) values from ⁵⁷Fe Mössbauer spectra analysis undoubtedly depicts the successful replacement of Fe³⁺ ions for the main Cr³⁺ ion sites, illustrating strong superparamagnetic phenomenon for all α -Cr_{2-x}Fe_xO₃ hematite; while weak ferromagnetic ordering for α -Cr_{2-x}Fe_xO₃(x>0.3) hematite was observed. Thus, in the α -Fe₂O₃ (x>0.3) patterns, the larger hyperfine field $H_{int} \sim 50.24 - 51.71\text{T}$ can be ascribed with Fe³⁺ ions which are not influenced by the presence of Cr, while in α -Cr_{2-x}Fe_xO₃ (x>0.3) the smaller hyperfine field $H_{int} \sim 47.98 - 48.34\text{T}$ can be associated Fe³⁺ ions that have Cr³⁺ ions in close proximity. The Raman vibrational modes were observed for all α -Cr_{2-x}Fe_xO₃ samples, most importantly, the spectral reveal five Raman active modes for x = 0.3 i.e. 2A_{1g} and 3E_g at 674, 541, 610, 749, and 504cm⁻¹, with one magnon mode at 841cm⁻¹, respectively. The theoretically forbidden band at ~666cm⁻¹ was observed as a result of IR active mode E_u(LO) or possibly induced by surface defects or stress. FT-IR spectra validated the purity, structural changes, or chemical bonding of Cr₂O₃ and doped nanoparticle.

Keywords: Nanoparticles Chromium oxide; Iron Oxide; Sol-gel; Doping; X-ray diffraction (DRX); Rietveld Refinement(RR); Mössbauer spectroscopy; Raman spectra; Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (a) Ponto quântico, (b) Fio quântico, (c) Poço quântico.....	14
Figura 2: (a) pó de Cr_2O_3 , (b) estrutura química, (c) fase romboédrica, e (d) fase hexagonal do Cr_2O_3	17
Figura 3: (a). Fe_2O_3 em Pó, (b) fase romboédrica, e (c) fase hexagonal do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	18
Figura 4: Diagrama de Fluxo do processo de fabricação e Processo de Síntese.	22
Figura 5: Distribuição da intensidade sobre o comprimento de onda da radiação de raios-X produzida por um tubo selado mostrando o espectro contínuo e característico.....	25
Figura 6: Representação geométrica da difração do plano da rede	26
Figura 7: Pico de difração e conteúdo das informações que podem ser extraídas.....	27
Figura 8: Diagrama de nível de energia para espectros Raman.	28
Figura 9: (A) Padrões esquemáticos de decaimento das transições nucleares de ^{57}Co a ^{57}Fe (B) Transição Mossbauer na ausência de um campo magnético aplicado e espectro quadrupolar correspondente ao rendimento. (C) Transição Mossbauer na presença de um campo magnético B_{ext} efetivo e o espectro de seis linhas divididas magneticamente, eles rendem na ausência ($V_{zz} = 0$) e na presença ($V_{zz} > 0$) da interação quadrupolar de primeira ordem devido ao EFG.....	32
Figura 10: Padrão XRD do $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) e os índices de Miller identificados (hkl).	41
Figura 11: Rietveld padrão XRD refinado de todas as nanopartículas $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$)	47
Figura 12: (a) tamanho médio de cristalito ($\langle D \rangle$), (b) micro-formação ($\langle \epsilon \rangle$), (c) Parâmetros de rede (a, b, c) e volume (V) para $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) nanopartículas.	50
Figura 13: Espectros Mossbauer de temperatura ambiente para $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 1,0$) com variação de Fe, x.	56
Figura 14: Tensão em função do deslocamento do isômero e da divisão quadrupolar com aumento do conteúdo de Fe, x para $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$).	56
Figura 15: (a-k) Espectros Raman de temperatura ambiente do Cr_2O_3 puro e $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 1,0$) calcinado a 500°C	63
Figura 16: Espectros FTIR generalizados de $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ calcinado a 500°C . (A-C) Deconvolução de amostras com concentração de $x = 0,0$; $0,5$; e $1,0$ de Fe_2O_3	67

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Dados cristalográficos para as amostras as-sintetizadas	41
Tabela II: Difração de raios-X, Mössbauer, e análise da fase de espectroscopia Raman do $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$)	41
Table III: Parâmetros obtidos através do refinamento Rietveld para $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$)	47
Table IV: Parâmetros de temperatura ambiente (300K) Espectros Mössbauer de $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 1,0$): IS - deslocamento do isômero, QS - deslocamento do quadrupolo, H - campo hiperfino.	56
Table V: Atribuição abrangente de modos ativos Raman para a amostra preparada Cr_2 - $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 1,0$)	64
Table VI: Atribuições de banda vibracional de FTIR para amostras selecionadas (ou seja, x = concentração de 0, 0,5 e 1,0 Fe_2O_3)	67

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	6
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	10
CAPÍTULO 1	13
1.0 INTRODUÇÃO	13
1.1 CONTEXTO GERAL.....	13
1.2 NANOPARTÍCULAS	14
1.3 NANOCOMPÓSITOS.....	14
1.4 MOTIVAÇÃO	18
1.5 OBJETIVOS DO ESTUDO	19
1.6 ESCOPO E ESTRUTURA DO TRABALHO.....	19
CAPÍTULO 2	20
2.0 REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1 SÍNTESE DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS	20
2.2 DoPAGEM de MATERIAIS NANOESTRUTURADOS	23
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	23
2.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	23
2.3.2 GERAÇÃO DE RADIAÇÃO DE RAIOS X	24
2.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM MATERIAIS CRISTALINOS.....	25
2.4 ESPECTROSCOPIA DE RAMAN	27
2.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	29
2.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	31
2.4.1 INFORMAÇÕES DO ESPECTRO MÖSSBAUER.....	33
CAPÍTULO 3	37
3.0 METODOLOGIA.....	37
3.1 SÍNTESE	37
3.2 CARACTERIZAÇÃO	37
3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	37
3.2.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	38

3.2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	38
3.2.4 ESPECTROSCOPIA FTIR	39
CAPÍTULO 4	40
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	40
4.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	52
4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	58
4.4 ESPECTROSCOPIA FTIR.....	65
4.5 CONCLUSÃO	68
REFERÊNCIAS	70

CAPÍTULO 1

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO GERAL

O advento de novas tecnologias de materiais exigiu o desenvolvimento de novos campos da ciência dos materiais e da física do estado sólido, que freqüentemente têm sido estimulados pela descoberta de novos métodos de investigação e análise de sólidos, ou pela síntese desses novos materiais [1]. Um resultado importante desses materiais sólidos é o entendimento de que a maioria de suas propriedades dependem da microestrutura, ou seja, a composição química, o arranjo dos átomos (a estrutura atômica) e o tamanho do sólido em uma, duas ou três dimensões [2]. Entre estes, os materiais nanoestruturados têm recebido imensa atenção nos últimos anos devido às suas propriedades mecânicas, elétricas e ópticas incomuns proporcionadas pelo confinamento das dimensões de tais materiais e por causa da combinação de propriedades grosseiras (volume) e de superfície ao comportamento geral [3]. A palavra nano, derivada da palavra grega *Nanos*, significa anão e é designada especificamente para indicar o número 10^{-9} , ou seja, um bilionésimo de qualquer unidade. Isso implica que o material é denominado nano se estiver dentro de um limite <100 nm em pelo menos uma dimensão [4]. Nanoestruturas e nanomateriais possuem uma alta proporção de aspecto, ou seja, há uma grande fração de átomos de superfície por unidade de volume.

A física de nanomateriais é descrita em termos de quantização de tamanho, ocorrendo em dimensões comparáveis ao comprimento do elétron de Broglie, comprimento de onda dos fônons, e o caminho livre médio dos excitons [5]. Por exemplo, o confinamento elétron-buraco em nanopartículas semicondutoras esféricas nanométricas resulta em uma quantização tridimensional, isto é, na formação de "pontos quânticos", "cristalitos quânticos" ou "excitons de dimensão zero". O confinamento bidimensional de portadores de carga é produzido em "fios de poços quânticos", "fios quânticos" ou "excitons unidimensionais" (isto é, o exciton é fornecido com apenas mobilidade unidimensional ou grau de liberdade). Assim, os efeitos da interação elétron-elétron tornam-se mais pronunciados e necessários quando o tamanho transversal do fio quântico é da ordem do comprimento de onda do elétron e existe um único modo de propagação. Consequentemente, na quantização de tamanho unidimensional, o exciton pode se mover em duas dimensões ("excitons bidimensionais) com a formação resultante de um "poço quântico" [5–8]. Esses poços são heteroestruturas em que uma fina camada de um

semicondutor é ensanduichada entre duas camadas de material semicondutor diferente, formando uma heterojunção.

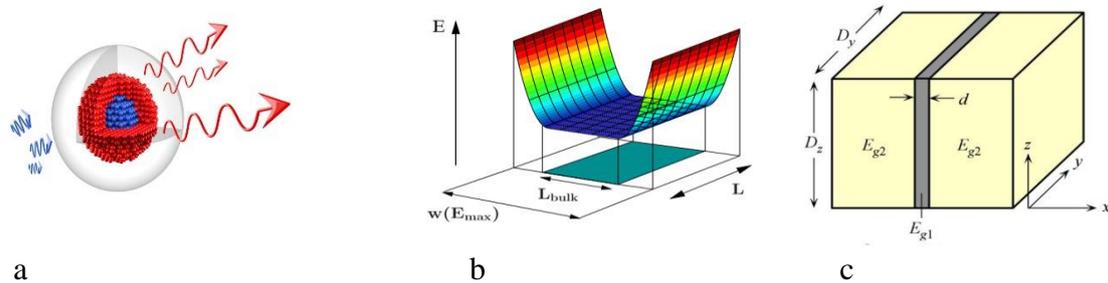


Figura 1: (a) Ponto quântico, (b) Fio quântico, (c) Poço quântico.

1.2 NANOPARTÍCULAS

O conceito de nanopartículas e segmentação de medicamentos foi inspirado por uma visita de um dos gigantes na ciência, Paul Ehrlich, para Karl Maria von Weber, da ópera "Der Freischutz", e, desde então, a presença de nanopartículas em produtos comercialmente disponíveis tornou-se mais comum [9,10]. Na medida em que as nanopartículas têm tido, surpreendentemente, uma longa história, sua preparação não é nem um resultado exclusivo de investigações modernas, quanto restrito a materiais feitos pelo homem, isto é, eles não são necessariamente produzidos por síntese em laboratórios modernos, mas, obviamente, existiam na natureza por um longo tempo e portanto, o seu uso pode ser observado desde os tempos mais antigos. As nanopartículas são definidas como dispersões de partículas sólidas apresentando um tamanho médio na faixa de 10-1000nm, e são uma classe de materiais com propriedades diferentes da sua massa molecular e congêneres. Estes materiais são de grande importância e são considerados o alicerce de materiais avançados em Ciência dos materiais e nanofísica (nanotecnologia) [11,12].

1.3 NANOCOMPÓSITOS

A palavra "nanocompósitos" foi derivada pela primeira vez por Roy, Komarneni e colegas durante o período 1982-1983 para descrever o redirecionamento ideológico do processo sol-gel, ou seja, utilizando a solução da técnica sol-gel (SSG) para criar um material maximamente heterogêneo ao invés de homogêneo [13]. Um nanocomposto(s) é/são definido(s) como um material composto ou polímeros contendo nanopartículas de dimensões inferiores a 100 nm que podem ser classificados como matriz de metal, matriz de cerâmica e matriz de polímero. Em sua maioria são referidos como revestimento do tipo dispersão, onde

um dos componentes é nanodimensionado mas permanece disperso em uma matriz. Os três tipos diferentes de morfologias de nanocompósitos que são geralmente obtidos dependem de sistemas separados por fases, sistemas intercalados, e sistemas esfoliados. Estas classificações são dadas de acordo com a dimensão da heterogeneidade nanodimensionada e, portanto, devem ser absolutamente diferenciadas do material "nanocristalino" e "nanofásico", que se referem a uma única fase na faixa nanométrica. Os materiais nanocompósitos surgiram como alternativas adequadas para superar a limitação dos microcompósitos e monolíticos, ao mesmo tempo em que apresentam dificuldades de preparação relativas ao controle da composição elementar e da estequiometria na fase de nanocluster. Portanto, o uso de nanocompósitos em estruturas microscópicas ou volumes críticos requerem uma síntese estrutural cuidadosa em múltiplas escalas, bem como o desenvolvimento de técnicas para integrar os nanocompósitos em microcomponentes desejados [14].

Nesse sentido, em qualquer composição, as condições para fortificação considerável e boas propriedades são a distribuição homogênea dos componentes de reforço estrutural, alta proporção de orientação, e com boa aderência. Além disso, a classe de nanocompósitos é projetada para compreender um metal e um óxido de metal, que podem ainda ser classificados com base na estrutura geométrica dos nano-híbridos em nanoarranjos de óxido de metal decorado com metal; nanoestruturas de casca de gema de óxido de metal metálico; Janus, nanoestruturas de óxido de metal nobre e nanoestruturas de metal-metal ou núcleo-casca[15]. ou de uma forma mais genérica temos [16]:

- ✚ Nanocompósitos à base de óxido de metal,
- ✚ Nanocompósitos à base de polímero,
- ✚ Nanocompósitos à base de carbono e,
- ✚ Nanocompósitos à base de metal Nobel

No entanto, esta pesquisa procura elaborar o Metal-Óxido de Metal de base ou Metal-metal nanocompósitos devido às suas propriedades elétrica, magnética, mecânica, óptica, catalisadora, etc. Além disso, metal-óxido-base de nanomateriais pode desempenhar um papel crucial em uma ampla faixa de aplicações, incluindo sensores de gás, células de combustível, cerâmicas avançadas, sensores químicos, biosensores, baterias, células solares, etc [15,17]. Os núcleos de metal podem ser encapsulados facilmente dentro de cascas de óxido de metal, resultando nos nanohíbridos de casca de gema por corrosão de parte de um núcleo de metal de nanopartículas de casca de núcleo realizadas seletivamente[18–20]. No entanto, metal-óxido de

casca de metal de nanoestruturas são formados quando as nanopartículas de metal são limpos usando um método apt dentro de um semicondutor casca (“shell”) com o objetivo de que a deterioração e a agregação de nanopartículas de metal causada pelo contato com produtos químicos podem ser reduzidos [21].

Consequentemente, a aplicabilidade de óxidos metálicos mistos (MMOs) tem avançado em diversas áreas de pesquisa acadêmica e na tecnologia, pois, a combinação de dois ou três diferentes óxidos metálicos produz um material composto que exibem propriedades únicas, isto é, física ou química, que pode levar a um desempenho superior aos já observados em inúmeras aplicações como mencionado anteriormente. Mais recentemente, nanocompósitos, apresentando duas fases, formados de dois óxidos metálicos dentro de uma mesma matriz, foram produzidos para varias finalidades, incluindo a atividade antibacteriana e fotocatalise [22,23]. Além disso, metais mistos, óxidos de nanocompósitos como ZnO/MgO, $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ZnO}$, $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$, ZnO/CuO, entre outros, [24–30] foram sintetizados por vários caminhos e suas correspondentes propriedades examinadas, respectivamente.

Entre todos os nanocompósitos de óxidos metálicos mistos, os óxidos metálicos Cr_2O_3 e Fe_2O_3 ganharam bastante atenção na pesquisa científica e tecnológica devido às suas diversas propriedades[31,32]. Cr_2O_3 é um composto inorgânico com um nome químico associado de Óxido de Cromo. É também chamado de dichromium ou trióxido de Cromo (iii) ou de óxido de Cromo (3+). Este, é um dos principais óxidos de cromo e é usado como pigmentos que ocorre como mineral raro eskolaite [33]. Cr_2O_3 tem a estrutura de corindo ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), consistindo em uma matriz hexagonal fechada de ânions de óxido com 2/3 dos orifícios octaédricos sendo ocupados por cromo. Além disso, do ponto de vista magnético, o óxido de Cromo (III) é considerado antiferromagnético (AFM) com uma temperatura de Neel (T_N) de aproximadamente 307 K, no entanto, diferentes comportamentos magnéticos são observados com a redução do tamanho de partículas [34]. A figura 2 mostra a imagem do pigmento verde e a representação estrutural em diferentes orientações do Cr_2O_3 [35].

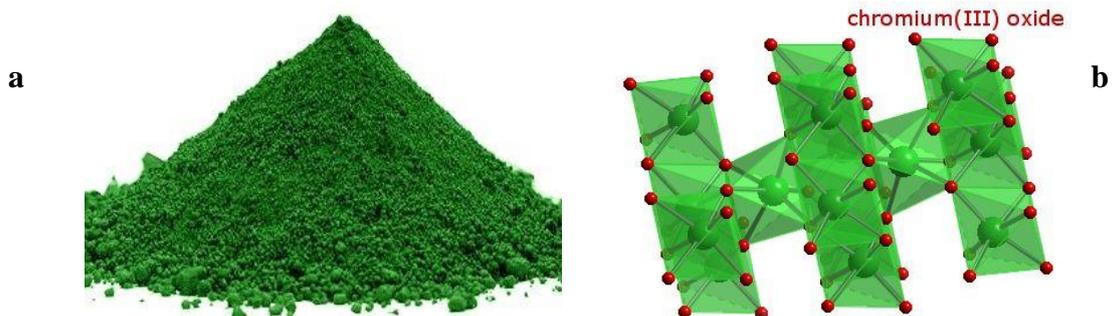




Figura 2: (a) pó de Cr_2O_3 , (b) estrutura química, (c) fase romboédrica, e (d) fase hexagonal do Cr_2O_3

Da mesma forma, o óxido de Ferro(III) ou óxido Férrico é um composto inorgânico com a fórmula química Fe_2O_3 (Hematita) na fase α . Ele é um dos três principais óxidos de ferro, onde os outros são óxido de ferro (II) (FeO), muito raro na natureza; e óxido de ferro (III) (Fe_2O_3) na fase γ . O $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tem uma estrutura romboédrica, corindo ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) assim como o óxido de cromo (III) e é a forma mais comum encontrada. Ele apresenta um antiferromagnetismo abaixo de $\sim 260\text{K}$ (temperatura de transição de Morin) e exibe um fraco ferromagnético entre 260K e a temperatura de Neel, $\sim 950\text{K}$ [36]. O óxido férrico é inserido abaixo[37].

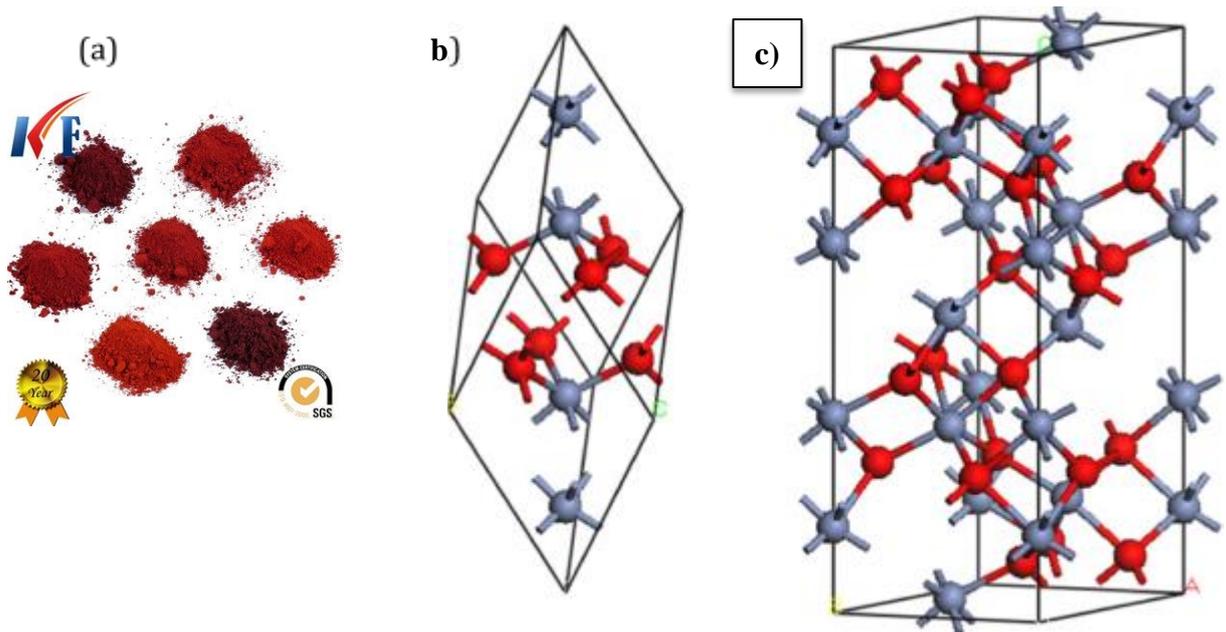


Figura 3: (a). Fe_2O_3 em Pó, (b) fase romboédrica, e (c) fase hexagonal do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

1.4 MOTIVAÇÃO

Durante décadas, a engenharia de materiais tem sido o núcleo de pesquisa em nanotecnologia. A crescente necessidade de novos materiais e suas aplicações em vários dispositivos levaram para a síntese de novos materiais com diferentes tipos de propriedades. Em conexão com isto, materiais compósitos tornaram-se o assunto de interesse, uma vez que apresentam boas características estruturais, elétricas, ópticas, mecânicas e outras propriedades interessantes. Recentemente, a combinação de óxidos de metal e nanopartículas tem sido amplamente explorada. Os principais ditames desses nanocompósitos de matriz metálica são porque nanopartículas bimetálicas na forma de liga ou estrutura núcleo-casca, quando investigadas em alguma profundidade, apresentam propriedades catalíticas aprimoradas com mudanças em algumas de suas propriedades eletrônicas ou ópticas relacionadas aos metais separados individualmente.

Portanto, a dispersão de inúmeras nanopartículas na matriz de metal ou de óxido pode dar origem ao ajuste fino das propriedades estruturais, dielétricas, mecânicas e ópticas dos materiais compósitos utilizados. Assim, o óxido de cromo (iii) e óxido Férrico foram selecionados para o presente estudo, uma vez que a escolha de nanopartículas ou nanocompósitos é fundamental. Neste estudo, as propriedades das nanopartículas foram investigadas para as diferentes concentrações de dopante.

1.5 OBJETIVOS DO ESTUDO

- Sintetizar as nanopartículas $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) utilizando o método sol-gel.
- Estudar as propriedades estruturais, magnéticas, e vibracionais de $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ variando-se a concentração de Fe ($x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; \text{ e } 1,0$), através das técnicas de difração de raios X (DRX), método de refinamento Rietveld, Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia Raman, e FT-IR.

1.6 ESCOPO E ESTRUTURA DO TRABALHO

Este estudo tem quatro capítulos. O capítulo 1 é composto de introdução, que constitui o início do corpo principal da dissertação. No capítulo 2 é realizada uma revisão da literatura, compartilhando os resultados de outros estudos, que estão relacionadas a este trabalho, importantes na atribuição de significado para os objetivos definidos para a pesquisa, além de estabelecer um cenário teórico para o trabalho de investigação. O capítulo 3 encontra-se a metodologia do trabalho, que fornece a informação sobre os métodos de pesquisa, a descrição e o uso dos instrumentos. O Capítulo 4 é composto por resultados que dão o resultado da pesquisa e é composto por discussões, conclusões e recomendações, que envolvem sugestões de outros métodos, e possíveis preenchimentos de nanocompósitos que poderiam ser utilizados de forma mais funcional.

CAPÍTULO 2

2.0 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 SÍNTESE DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Materiais nanoestruturados são sintetizados na natureza por um processo conhecido como bio-mineralização (na formação de cristais orgânicos vivos e partículas amorfas em sistemas biológicos). No entanto, nanomateriais, composto de nanopartículas ou materiais nanoarquitetados como discutido até o momento, não são facilmente fabricados por causa das dificuldades em controlar o tamanho e distribuição de tamanho das partículas, ou agrupamentos. Assim, várias técnicas têm sido consideradas na elaboração do controle do tamanho de semicondutores nanocristalinos com uma estreita distribuição de tamanho [3]. Nanoestruturas podem ser sintetizadas fisicamente ou quimicamente, que são categorizados em abordagens “de baixo para cima e de cima para baixo” [38].

Diferentes métodos físicos são, atualmente, majoritariamente utilizados para a síntese e a produção comercial de materiais nanoestruturados. A primeira técnica mais utilizada nesse caso envolve a síntese de fase única e óxidos cerâmicos pelo técnica inerte-gás de evaporação condensação (IGC) [4]. O IGC é uma abordagem para sintetizar materiais nanoestruturados de baixo para cima, que envolve duas fases. A primeira fase é a evaporação do material, e a segunda fase envolve uma rápida condensação controlada para fabricar a partícula nanoescalada necessária. Os átomos ou moléculas evaporadas sofrem uma condensação homogênea para formar aglomerados de átomos por meio de colisões com átomos ou moléculas de gás nas proximidades de uma coleção de pó frio [39]. Enfaticamente, a técnica IGC tem sido a mais utilizada, já que pode produzir uma partícula com tamanho de grão bem definido [40]. Moagem mecânica, ablação a laser, descarga de fio pulsado e técnicas de deposição de vapor a vácuo são outras técnicas empregadas na “bottom-up e top-down” abordagens da física de síntese e a produção comercial de materiais nanoestruturados [41].

Recentemente, a síntese Química tem desempenhado um papel importante no desenvolvimento de novos materiais com características únicas e propriedades tecnologicamente essenciais. A síntese química é uma execução proposital de uma reação química para obter um produto ou vários produtos. Isso ocorre pela manipulação física e química envolvendo normalmente uma ou mais reações. Uma síntese química começa com a seleção de compostos que são conhecidos como reagentes, onde vários tipos de reação podem

ser aplicadas para sintetizar o produto ou imediata do produto. Curiosamente, a síntese química oferece um maior nível de controle sobre a selecção e a colocação de átomos individuais, quando comparado com outros métodos de fabricação ou técnicas de produção [42,43].

O método “top-down” ou destrutivo para sintetizar materiais nanoestruturados envolve a redução do material a granel para partículas em escala nanométrica por decomposição estrutural. Esta abordagem envolve a litografia ou gravação de material a granel analogamente aos processos usados na indústria de semicondutores, em que os dispositivos são formados a partir de um substrato eletrônico por padrão de formação (como na litografia de feixe de elétrons) e processos de padrão de transferência (no caso de íons reativos corrosão) para fazer estruturas em nanoescala [38,44].

A abordagem de síntese de nanopartículas “bottom-up” (abordagem de auto-montagem) envolve o processo em que os materiais são construídos a partir da base: átomo por átomo, molécula por molécula. Neste caso, a decomposição de átomo a átomo resulta na formação da auto-montagem de átomos ou moléculas e aglomerados que se juntam para formar uma monocamada auto-montada na superfície do substrato. Uma representação simplificada destes tipos de síntese e processo de nanomateriais é detalhada na Figura 4.

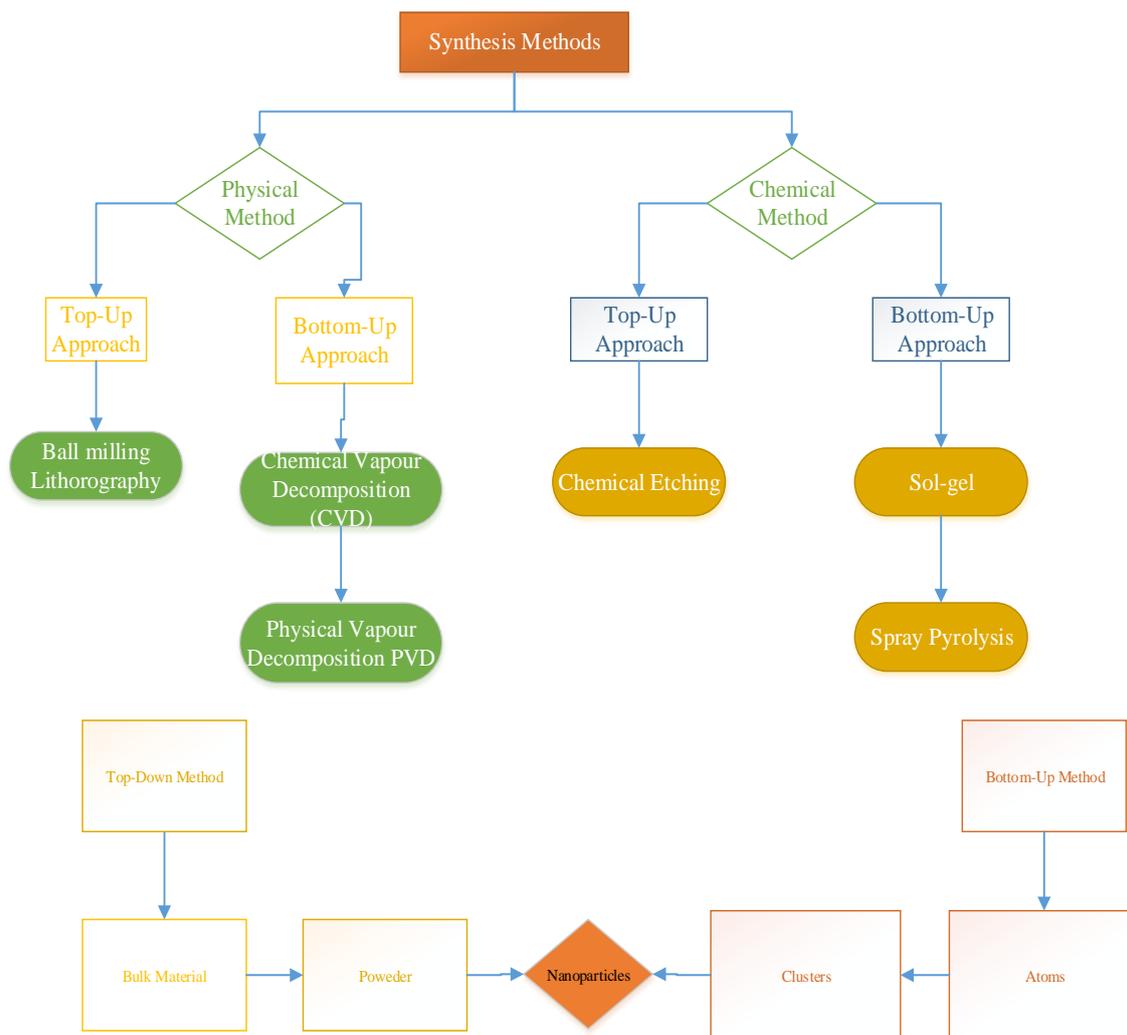


Figura 4: Diagrama de Fluxo do processo de fabricação e Processo de Síntese.

Recentemente, as nanoestruturas de óxido de metal semiconductor se tornaram um grande foco para pesquisadores em nanociência e nanotecnologia. Esses compostos estão constantemente revelando novas propriedades devido aos seus tamanhos, formas, morfologias e estruturas cristalinas reduzidas, independentemente de sua geometria estrutural incomum [45,46]. Suas surpreendentes propriedades ópticas, magnéticas, elétricas e mecânicas trazem esperança em vários campos pertinentes de aplicações, como fotocatalise, memória magnética, sensores opticos [47]. O óxido de cromo (III) faz parte desse grupo de óxidos de metal com um grupo de simetria espacial de $R-3c$. O óxido de cromo (III) (Cr_2O_3) é um semiconductor de tipo p de banda larga ($E_g \approx 3.2 \text{ eV}$) [48] pertencente ao sistema cristalino romboédrico e é de grande interesse pela facilidade de síntese e amplas aplicações tecnológicas. Relatórios mostram que este tipo de semicondutores de óxido de banda larga tipo p é um bom material para emissores de luz ultravioleta usando nano-lasers e sistemas de armazenamento óptico [45]. Apesar de seus variados estados de valência, os íons Cr^{3+} , principalmente, atuam como modificadores com

maior estabilidade, o que o torna vantajoso em materiais luminescentes e sensibilizadores luminescentes em diferentes vidros possíveis [49]. Uma vez que o Cr_2O_3 favoreceu a nucleação em massa em vidros, conforme sugerido por Rezvani, sua importante natureza refratária devido à alta temperatura de fusão ($\approx 2300^\circ\text{C}$) e oxidação em alta temperatura, não pode ser subestimada na tecnologia de armazenamento [48,50,51], materiais antiferromagnéticos, sensores de gás, catalisador, etc. [52–54]. Novos estudos sobre o uso óptico e eletrônico do Cr_2O_3 , como filmes de absorção seletiva para conversão de energia solar e filmes de proteção solar para janelas, mostraram-se inúteis [79]. A literatura recente indica que o Cr_2O_3 , embora intrinsecamente um isolante, é um candidato ideal para óxidos condutores transparentes (TCO), cuja condutividade pode ser melhorada significativamente por dopagem [46,55].

2.2 DOPAGEM DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

O “doping” ou dopagem é a introdução intencional de impurezas em um material, com um foco fundamental em melhorar ou ajustar, por exemplo, sua natureza de semicondutor em massa [56]. É evidente que a adição de impurezas pentavalentes (tipo *n*) ou trivalentes (tipo *p*) contribuem muito para a condutividade do semicondutor intrínseco ou cria deficiências dos elétrons de valência (buracos), respectivamente, que pode possibilitar o ajuste de uma propriedade elétrica do material. Em uma consideração genérica, vários trabalhos da literatura revelaram a natureza promissora do Cr_2O_3 substituído por outros grupos de simetria espacial. Por exemplo, Ma *et al.* destacaram que, nas indústrias de manufatura de semicondutores, os materiais semicondutores intrínsecos precisam incorporar impurezas antes de serem usados na produção de dispositivos, onde a propriedade dos materiais dopados melhorará drasticamente as características operacionais [57]. No entanto, várias técnicas tecnológicas foram implantadas para investigar as propriedades estruturais, químicas, físicas e ópticas de tais materiais. Os subcapítulos seguintes fornecem uma visão geral condensada de algumas dessas técnicas apresentadas neste trabalho.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A descoberta de difração de raios-X (DRX) liderada por Laue, Freidrich e Knipping abriu novas possibilidades no estudo de materiais de cristal [58]. Esses métodos experimentais em raios-X que são usados em ciência de materiais e engenharia são classificados em três categorias

principais, conforme indicado por Spieß *et al.* [59], que são espectroscopia de fluorescência de raios-X, amplamente utilizada na análise química qualitativa e quantitativa (ou seja, em microscópios eletrônicos), radiografia de raios-X, uma técnica de imagem baseada no registro da intensidade que passa por um objeto usando filmes ou detectores que permitem tornar visíveis suas estruturas internas devido à variação local da absorção, e por último a tomografia computadorizada de raios-X utilizada na área médica. É importante notar que os métodos de DRX são baseados na capacidade dos cristais de difratar os raios X de maneira característica, permitindo um estudo preciso das fases cristalinas. Os padrões de difração registrados contêm contribuições aditivas de várias características micro e macroestruturais da amostra onde a posição do pico, parâmetros de rede, grupo espacial, composição química, macro-tensões ou análise de fase qualitativa podem ser realizadas. Informações sobre a estrutura cristalina (posições atômicas, fator de temperatura ou ocupação), bem como análises de textura e fase quantitativa, podem ser obtidas com base nas intensidades de pico. Finalmente, a forma do pico fornece informações sobre a contribuição do alargamento da amostra (micro-deformação e tamanho do cristalito) [60].

2.3.2 GERAÇÃO DE RADIAÇÃO DE RAIOS X

Os raios X são ondas eletromagnéticas de alta energia com comprimento de onda (ou seja, na ordem do espaçamento atômico para sólidos) entre 10^{-3} e 10^1 nm [59][61]. A geração de raios-X é geralmente obtida pelo uso de tubos selados, tubos rotativos ou fontes síncrotron, onde os elétrons gerados pelo aquecimento do filamento de tungstênio no vácuo são acelerados através de um campo de alto potencial e então direcionados para um alvo que então emite raios-x. Os elétrons incidentes que levam à geração dos raios-X se dividem em duas partes: a primeira é a desaceleração dos elétrons levando à emissão de fótons de raios-X com uma ampla distribuição contínua de comprimento de onda, conhecida como Bremsstrahlung, enquanto a segunda é a ionização dos átomos colididos pela ejeção de elétrons das camadas internas. A radiação que sai do tubo selado ou do ânodo rotativo é, portanto, uma sobreposição de um espectro contínuo, e as radiações características são apresentadas esquematicamente, ver Fig. 5 [62–64].

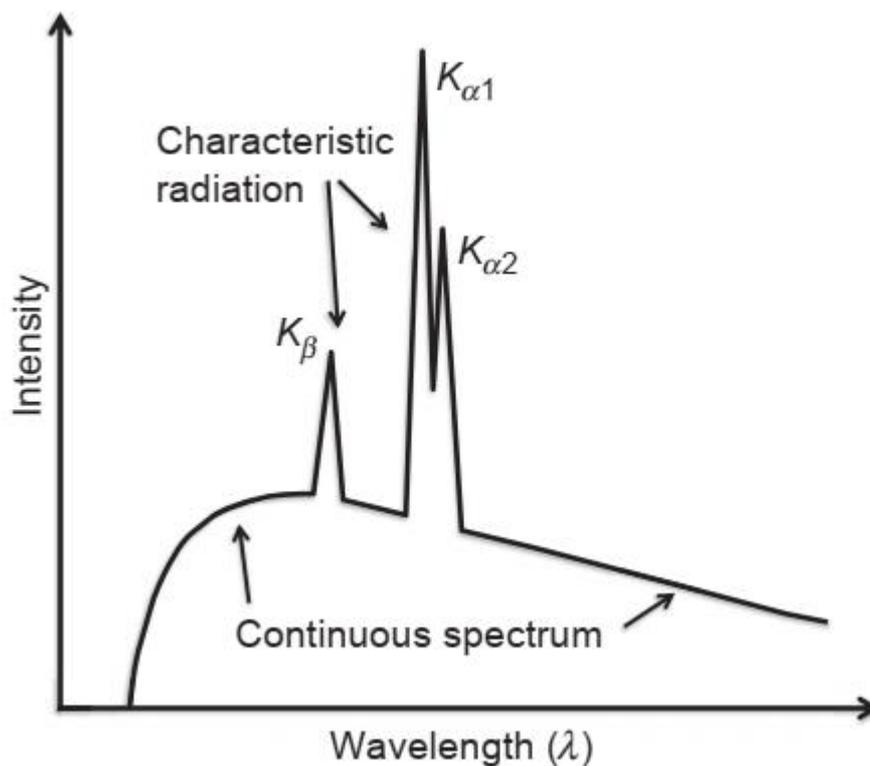


Figura 5: Distribuição da intensidade sobre o comprimento de onda da radiação de raios-X produzida por um tubo selado mostrando o espectro contínuo e característico

Em geral, os métodos de DRX usam apenas a radiação característica com a maior intensidade, radiação $K\alpha$, e removem a maioria das radiações restantes usando filtros ou monocromadores apropriados. A filtragem é dependente da absorção não linear dos materiais do filtro em relação ao comprimento de onda, resultando nas bordas de absorção [64].

2.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM MATERIAIS CRISTALINOS

Está bem documentado que, quando um feixe de raios-X incide sobre um material sólido, uma parte desse feixe será espalhada em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon que está dentro do caminho do feixe. O princípio deste método é centrado na difração de raios-X por planos atômicos periódicos e ângulo, ou detecção resolvida por energia do sinal difratado. W.L Bragg ilustrou a representação geométrica do fenômeno de DRX, ou seja, interferências construtivas que podem ser vistas na Figura 6 com sua correspondente famosa equação de Bragg Eq.2.1.

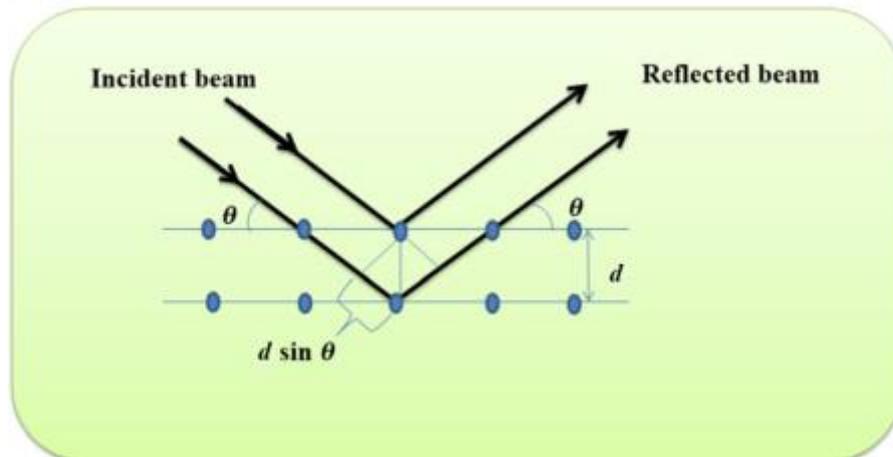


Figura 6: Representação geométrica da difração do plano da rede .

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta)$$

Equação 1

Onde n é a ordem de difração, λ o comprimento de onda do feixe incidente em nm, d_{hkl} o espaçamento da rede em nm e θ o ângulo do feixe difratado em graus [63,64].

No entanto, como os materiais reais sempre contêm imperfeições, a distribuição da intensidade do sinal difratado pela família de planos considerada hkl pode ser alterada. A forma do sinal difratado é influenciada por diferentes fatores e resulta em uma convolução das seguintes contribuições [65]:

- ✚ O alargamento instrumental que depende da fonte de raios X, óptica primária e secundária, detector, etc .;
- ✚ Composição de heterogeneidade nos cristalitos analisados (levando à distribuição das constantes de rede e possível alargamento);
- ✚ O tamanho dos domínios de difração coerente, ou seja, o tamanho do cristalito
- ✚ Defeitos de cristal, por exemplo, deslocamento, falhas de empilhamento, etc;
- ✚ Estresse e microformações não homogêneas.

Um conteúdo de informação generalizado que pode ser extraído é representado na Fig. 7 como um gráfico de distribuição de intensidade versus ângulo 2θ .

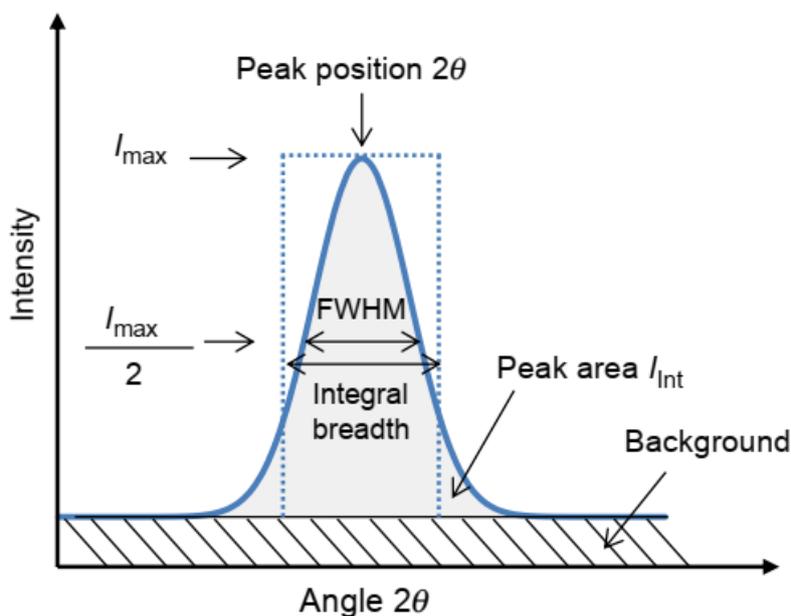


Figura 7: Pico de difração e conteúdo das informações que podem ser extraídas.

Conseqüentemente, o uso da técnica de raios-X foi explicitamente relatado na ciência dos materiais e em suas aplicações relevantes. Nanopartículas de Cr_2O_3 têm sido amplamente investigado por DRX, por exemplo, Abdullah *et al* demonstraram as propriedades estruturais, ópticas e dielétricas da nanoestrutura de Cr_2O_3 conforme crescido. Sua análise de difratometria de raios-X de pó confirmou a estrutura romboédrica do nanomaterial Cr_2O_3 com um parâmetro de rede, $a = b = 4,953\text{Å}$; $c = 13,578\text{Å}$, e tamanho médio de cristalito de $62,40 \pm 21,3\text{nm}$ [45]. Vishal *et al* também sintetizaram Cr_2O_3 pela rota sol-gel e posteriormente utilizaram os métodos de DRX na caracterização de nanopartículas revelando que o tamanho de partícula era 180nm [66]. Jaswal *et al*, sintetizaram com sucesso nanopartículas de óxido de cromo (NPs) rapidamente pelo método de precipitação usando amônia como um agente precipitante com um tamanho de partícula geral de Cr_2O_3 medido entre 20nm - 70nm [67], entre outros.

2.4 ESPECTROSCOPIA DE RAMAN

A espectroscopia vibracional provou ser um valioso contribuinte no estudo de vários campos da ciência, principalmente devido à extraordinária versatilidade dos métodos de amostragem [68]. A espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica usada para observar modos vibracionais, rotacionais e outros modos de baixa frequência em um sistema. Esta técnica de espectroscopia fornece informações sobre vibrações moleculares que podem ser

usadas para identificação e quantificação de amostras. A técnica espectroscópica é baseada no espalhamento inelástico de luz monocromática, geralmente de uma fonte de laser. A interação entre o fônon e a luz do laser produz uma mudança de energia, e essa mudança revelam informações vitais sobre os modos dos fônons no sistema [69].

Quando a radiação eletromagnética monocromática de energia, $h\nu_0$, incide sobre uma amostra, parte dela pode ser refletida, absorvida ou espalhada em todas as direções. A porção da radiação espalhada é inelástica (aproximadamente 1×10^{-7} da luz espalhada) e tem uma frequência ($h\nu_0 + h\nu_M$ or $h\nu_0 - h\nu_M$) diferente da frequência da radiação incidente ($h\nu$ é a diferença de energia entre os estados vibracionais). O conceito básico deste espalhamento inelástico pode ser descrito resumidamente da seguinte forma: a interação do fóton de energia $h\nu_0$ com a molécula pode levar à aniquilação (absorção virtual) do fóton inicial e simultaneamente criar um novo fóton de energia $h(\nu_0 - \nu_M)$ acompanhada pela transição da molécula na qual ocorre o espalhamento, para um estado com energia superior em $h\nu_M$ (geralmente um estado vibracional excitado), fenomenologicamente conhecido como linhas de Stokes.

Em contrapartida, quando a molécula está inicialmente no estado vibracional excitado, também é possível observar um espalhamento que leva à aniquilação do fóton inicial de energia $h\nu_0$ e à criação de um novo fóton de energia $h(\nu_0 + \nu_M)$ acompanhado pela transição da molécula, na qual ocorre o espalhamento, para um estado com energia inferior por $h\nu_M$, conhecido como linhas Anti-Stokes, conforme ilustrado na Fig. 8. Desta forma, os espectros Raman fornecem uma impressão digital molecular para a identificação e caracterização da amostra, devido a sua singularidade no estudo e análise de materiais como nanotubos, poços quânticos, nanofios de silício, óxidos metálicos, NPs metálicos, etc.. Assim, esta técnica tornou-se um dos procedimentos experimentais mais poderosos e sensíveis para caracterizar as qualidades de nanopartículas ou material nanoestruturado [70–72].

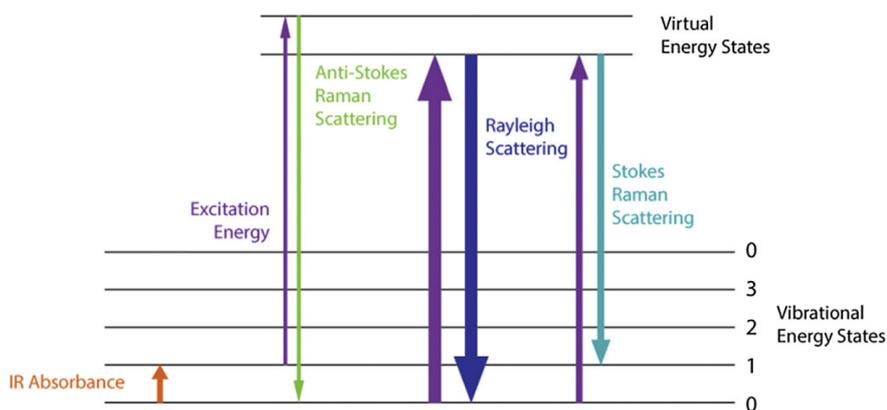


Figura 8: Diagrama de nível de energia para espectros Raman.

Arvind *et al* sintetizaram $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ pela técnica de cerâmica de estado sólido com os espectros Raman demonstrando sete modos. Além desses modos, eles encontraram espectros de alta pressão de um modo Eu ativo de IR (infravermelho) extra em aproximadamente ($\sim 660\text{cm}^{-1}$) que foi possivelmente induzido por defeito de superfície ou estresse. Da mesma forma, Venkata *et al* utilizaram a técnica de espectroscopia Raman no estudo da estrutura cristalina de $\alpha\text{-Fe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_3$, o qual foi sintetizado pela rota de co-precipitação química recozida a $800\text{ }^\circ\text{C}$ [100], etc. Assim, a técnica Raman com certeza se torna fundamental para a caracterização de materiais em escala nanométrica.

2.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

FTIR é outra técnica espectroscópica profunda utilizada no domínio da ciência dos materiais e da nanotecnologia para a identificação de materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos, utilizando espectroscopia no infravermelho para sondar as vibrações moleculares dos materiais, através da digitalização das amostras. Grupos funcionais de materiais podem ser associados a faixas de absorção de infravermelho característico, uma vez que alterações no padrão característico das faixas de absorção significam uma mudança na composição do material. Um espectrômetro FTIR típico possui uma fonte, célula de amostra, detector, amplificador, conversor A/D e um computador. A radiação da fonte chega ao detector depois que ele passa pelo interferômetro. Este sinal é amplificado e convertido em um sinal digital pelo conversor A/D e amplificador, após o qual o sinal é transferido para o computador onde a transformação de Fourier é realizada, veja figura abaixo [70]. A radiação infravermelha de cerca de $10.000\text{-}100\text{cm}^{-1}$ é emitida através da amostra com parte da radiação absorvida e alguma passando através dela; onde a radiação absorvida é convertida pela amostra em energia vibracional ou rotacional. O sinal resultante obtido no detector é um espectro geralmente de $4000\text{ a }400\text{cm}^{-1}$, que representa a impressão digital molecular da amostra [73–76].

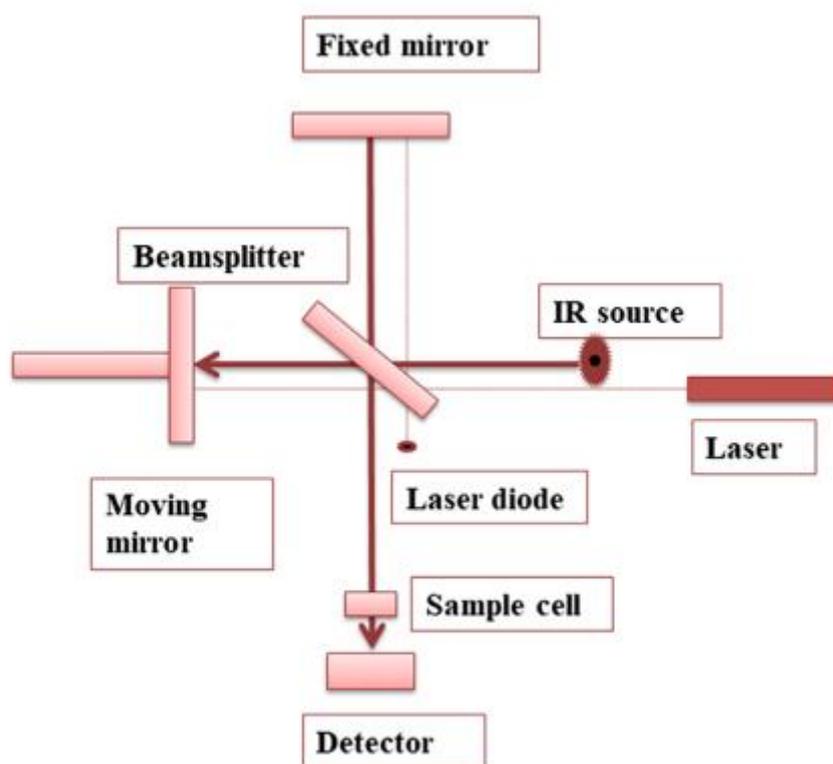


Diagrama esquemático de FTIR

Adicionalmente, o computador realiza operações pós-espectroscópicas tais como apresentação espectral, melhoria da resolução, calibração e cálculo das equações de correlação. Zoltán *et al*, enfatizaram que a maior vantagem do FTIR sobre outras técnicas é que, além das moléculas diatômicas homonucleares (por exemplo, N₂, O₂, H₂, etc.), todos os compostos mostram absorção de IR e, portanto, podem ser analisados. E também, de uma perspectiva prática, a espectroscopia IR é provavelmente a mais versátil de todas as técnicas analíticas, uma vez que o espectro de quase todas as amostras pode ser registrado sem preparações elaboradas dentro de frações de um segundo [73].

O FTIR tem sido amplamente utilizado por vários cientistas para identificações químicas devido a sua invaluableidade, para mencionar seu uso no caso das investigações do Cr₂O₃. O óxido de cromo também tem sido sintetizado pela redução do dicromato de potássio com extrato vegetal de *Mukia Maderapatan*. O tamanho médio das nanopartículas foi encontrado em 65, 79, 41nm, respectivamente. Uma análise adicional do FTIR revelou picos entre 585-641cm⁻¹ que foi atribuída à vibração Cr-O, e 1046-1085cm⁻¹ foi respectivamente atribuída à vibração Cr-O-Cr, enquanto em 967-1037cm⁻¹ foi atribuída à vibração Cr = O [77]. Kannusamy *et al* também sintetizaram Fe₂O₄ de diferentes concentrações através do método sonoquímico. A sonda FTIR, provou a presença de nanoestrutura mista de magnetita-hematita,

complementando seus resultados de DRX [78]. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ foi preparado pelo método de coprecipitação, com uma caracterização FTIR correspondente, como relatado por Ahmed et al, [79], etc.

2.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer é baseada na emissão e absorção de ressonância do γ -radiação por fenômeno de núcleos atômicos [80–82]. O efeito só foi observado para cerca de 80 nuclídeos de 43 elementos diferentes, porém, é aplicado principalmente no estudo dos isótopos ^{57}Fe , um isótopo estável com uma abundância natural de 2,1% [82]. O fóton γ utilizado na espectroscopia do ^{57}Fe Mössbauer resulta do decaimento radioativo do isótopo ^{57}Co , que tem uma meia-vida de 271,8 dias, como ilustrado na Fig. 9A, isto produz um estado de ^{57}Fe metastável que decai para o estado fundamental através de uma série de transições. No caso da espectroscopia ^{57}Fe Mössbauer, foi utilizado o fóton com 14,4-keV emitido do primeiro estado nuclear excitado (i.e. $I = 3/2$). O fóton emitido é então absorvido por um núcleo ^{57}Fe na amostra no estado fundamental ($I = 1/2$), promovendo-o assim para o primeiro estado excitado. As linhas de emissão e absorção têm uma largura de linha finita específica que é determinística pela vida

útil do estado excitado, usando o princípio de incerteza de Heisenberg (por exemplo, a vida útil média do estado excitado $I = 3/2$ de ^{57}Fe é $1,47 \times 10^{-7}\text{s}$) [80].

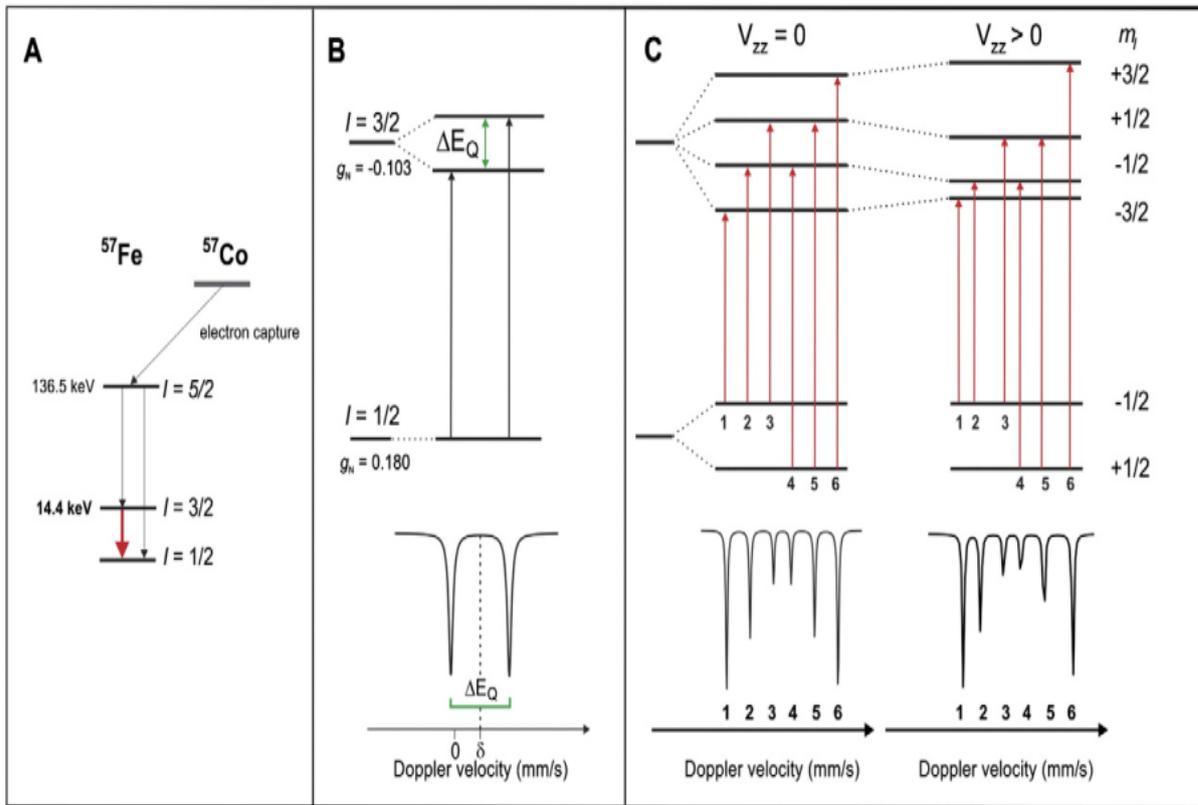


Figura 9: (A) Padrões esquemáticos de decaimento das transições nucleares de ^{57}Co a ^{57}Fe (B) Transição Mossbauer na ausência de um campo magnético aplicado e espectro quadrupolar correspondente ao rendimento. (C) Transição Mossbauer na presença de um campo magnético B_{ext} efetivo e o espectro de seis linhas divididas magneticamente, eles rendem na ausência ($V_{zz} = 0$) e na presença ($V_{zz} > 0$) da interação quadrupolar de primeira ordem devido ao EFG.

É interessante notar que a espectroscopia Mössbauer é um dos métodos mais eficazes para investigar os sistemas não homogêneos locais (SIL) [83]. O espectro Mössbauer é a justaposição do subespectro de todas as espécies com ^{57}Fe -labeladas em uma determinada amostra, ponderada de acordo com suas concentrações relativas [81,82]. Doravante, a espectroscopia Mössbauer pode ser usada para quantificar as várias espécies marcadas com ^{57}Fe em uma amostra [80]. Tecnicamente, o esquema de um espectrômetro Mössbauer segue o conceito de todas as técnicas espectroscópicas de transmissão [82], onde uma fonte produz a radiação γ ou fóton, uma amostra enriquecida com o isótopo ^{57}Fe absorve a radiação γ e um detector proporcional converte os fótons γ após o evento de absorção em pulsos elétricos. Devido ao ambiente químico distinto para o emissor (fonte) e absorvedor (amostra), as energias

estado fundamental e estados nucleares excitados são perturbadas de forma diferente. Consequentemente, uma gama de energias é escaneada durante o evento Mössbauer, a energia do fóton γ é posteriormente modulada usando o efeito Doppler de acordo com a Eq. 2.2, onde v é a velocidade Doppler que vai de -12mm/s a +12mm/s e c é a velocidade da luz [84]:

$$\Delta E = \left(\frac{v}{c}\right) E_{\gamma} \quad \text{Equação 2}$$

2.4.1 INFORMAÇÕES DO ESPECTRO MÖSSBAUER

O quadrupolo dubleto é o tipo ou forma mais simples de espectro de Mössbauer, (**Fig. 9B**), com as duas linhas do quadrupolo dubleto correspondendo à transição do estado fundamental ($I = 1/2$) para o $M_I = \pm 1/2$ e $\pm 3/2$ ($I = 3/2$) estado excitado, respectivamente. O quadrupolo dupleto é caracterizado pelo deslocamento do isômero, δ , que é dado pela posição média das linhas em relação ao ponto de velocidade zero, e o parâmetro de separação do quadrupolo, ΔE_Q , dado pela separação das duas linhas. O deslocamento do isômero e a separação do quadrupolo são governados respectivamente pelas equações gerais abaixo [80,82,84]:

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Z e^2 \{ |\psi|_A^2 - |\psi|_S^2 \} \cdot R^2 \frac{\Delta R}{R} \quad \text{Equação 3}$$

- ✚ Onde o subscripto S denota a amostra e o A o absorvedor, $\Delta R = R_e - R_g$ é a diferença entre os raios do primeiro estado excitado(e) e fundamental(g) de ^{57}Fe [80,82].
- ✚ Como ΔR é negativo para ^{57}Fe , um deslocamento de isômero mais positivo implica em uma densidade de elétrons mais baixa no núcleo. δ é muito sensível ao estado de oxidação formal, o estado de spin, o número e o tipo de ligantes, bem como a covalência das ligações Fe-ligante [83].

As seguintes tendências ajudam na interpretação dos deslocamentos de isômeros Mössbauer:

- ✚ $\delta(\text{Fe}^{\text{IV}}) < \delta(\text{Fe}^{\text{III}}) < \delta(\text{Fe}^{\text{II}})$;
- ✚ $\delta_{\text{high-spin}} > \delta_{\text{low-spin}}$;
- ✚ ligantes macios causam menores deslocamentos de isômeros do que ligantes mais iônicos devido ao aumento da covalência da ligação Fe-ligand, e;
- ✚ os complexos de seis coordenadas têm maiores deslocamentos de isômeros (devido a sua ligação menos covalente) do que quatro complexos de coordenadas [80,82,84].

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e Q V_{zz} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad \text{Equação 4}$$

Considerando que e é a carga elementar, Q é o momento quadrupolar do estado excitado de ^{57}Fe , V_{zz} é o componente z do gradiente de campo elétrico (EFG) e η é o parâmetro de assimetria definido como: $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$., deve ser apontado que ΔE_Q normalmente reflete a população dos orbitais 3d de ferro, bem como a simetria das cargas de ligante em torno do núcleo ^{57}Fe .

Finalmente, as propriedades magnéticas dos complexos mononucleares de metais de transição paramagnéticos são fundamentalmente acompanhadas pelo formalismo hamiltoniano de spin:

$$H_{el} = \beta S \cdot g \cdot B + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) + \frac{E}{D} (S_x^2 - S_y^2) \right] + S \cdot A \cdot I \quad \text{Equação 5}$$

O primeiro termo corresponde ao efeito Zeeman eletrônico, que descreve a informação do spin do elétron, S , com o campo magnético, B , e é caracterizado pelo tensor g . O segundo termo descreve a separação de campo zero (ZFS), originada do tratamento de perturbação de segunda ordem da interação de spin e momentos orbitais. O último termo é conhecido como interação hiperfina. Porém, no cálculo dos espectros de Mössbauer, espera-se calcular as propriedades do sistema de spin eletrônico, levando em consideração os termos eletrônicos de Zeeman e ZFS. A partir da solução, pode-se calcular o valor esperado de spin, $\langle S \rangle$, e substituí-lo por S no termo hiperfino no seguinte hamiltoniano nuclear [80–84]:

$$H_{nuc} = -g_N \mu_N \left[\frac{\langle S \rangle \cdot A}{g_N \beta_N} + B_{ext} \right] \cdot I + I \cdot Q \cdot I \quad \text{Equação 6}$$

o primeiro termo é acoplamento hiperfino efetivo,

✚ o segundo termo representa o efeito nuclear Zeeman de ^{57}Fe , e o último termo

✚ representa a interação quadrupolo, como descrito anteriormente.

Além disso, o campo magnético efetivo experimentado pelo núcleo ^{57}Fe é a soma dos campos externos e internos: $B_{eff} = B_{ext} + B_{int}$, e perturba a energia do núcleo no solo e estados excitados devido ao efeito Zeeman como descrito na **Fig. 9C**, que permite transições ($\Delta M_I = 0, \pm 1$) para o núcleo ^{57}Fe , onde B_{int} é dado como [80,82,84].

$$B_{int} = \frac{\langle S \rangle \cdot A \cdot I}{g_N \beta_N} \quad \text{Equação 7}$$

Mais recentemente, o efeito Mössbauer tem sido usado principalmente nas identificações e classificações de várias fases de compostos de partículas magnéticas. Yogi et al, observaram recentemente uma mudança no valor de isômero δ nos dados Mössbauer de temperatura ambiente, que indicou a presença de íons Fe^{3+} e Cr^{3+} , ilustrando forte ordenação ferromagnética até $x = 0,125$ em hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e ordenação ferromagnética fraca para $\alpha\text{-}$

$\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($x > 0.125$) [85]. O gel de alumina derivado de Boehmite semeado (5%) com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi examinado por espectroscopia Mössbauer. O óxido férrico proveniente de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi identificado nas fases de alumina defeituosa em duas formas altamente dispersas como uma solução sólida de $\gamma\text{-(Al, Fe)}_2\text{O}_3$ e partículas de hematita substituídas $\alpha\text{-(Fe, Al)}_2\text{O}_3$ com um valor aproximado de tamanho $\sim 6\text{nm}$, documentado por Uboš *et al*, [86]. Ademais, Frank *et al* prepararam óxido de estanho do tipo $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os espectros ^{119}Sn e ^{57}Fe Mössbauer registrados a partir de uma concentração relacionada com o coríndon de 7% de estanho, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, provaram a presença de uma ordem magnética de 20K a 220K no caso do $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ e 295K no caso do $\alpha\text{-Fe}_{1.1}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_3$. Entretanto, os espectros ^{119}Sn Mössbauer mostraram interações de super troca mais fracas entre Sn^{4+} e Cr^{3+} em comparação com Sn^{4+} e Fe^{3+} [87].

Independentemente disso, outra literatura também tem apresentado muito sobre a propriedade magnética de nanopartículas de Cr_2O_3 . Um estudo recente de propriedades magnéticas de nanopartículas de Cr_2O_3 antiferromagnéticas em função do tamanho das nanopartículas foi relatado [51,88,89]. A incorporação de Fe^{3+} na rede Cr_2O_3 leva ao aumento no tamanho da partícula, pois Fe^{3+} tem raios iônicos maiores ($\sim 0,67 \text{ \AA}$) do que Cr^{3+} ($\sim 0,64 \text{ \AA}$) [90]. Hassen *et al*, investigaram exaustivamente a influência das nanopartículas de Cr_2O_3 nas propriedades físicas do álcool polivinílico (PVA) através do método de síntese sol-gel, produzindo um tamanho médio de partícula de 46nm [91]. Assim, tornou-se igualmente necessário o uso de técnicas de espectroscopia Mössbauer como o critério na identificação e associação das possíveis fases magnéticas presentes no composto ligado nesta pesquisa, uma vez que esta técnica espectroscópica tem se mostrado uma ferramenta rápida e informativa a ser seguida na substituição de ferro.

Por outro lado, é observado que o tipo de síntese tem influência direta ou indireta nas propriedades das nanopartículas, portanto, deve-se considerar uma forma única e eficiente de sintetizar o material nanoestruturado de Cr_2O_3 . Consequentemente, existem inúmeros relatos sobre o procedimento de síntese de Cr_2O_3 na literatura, sendo os mais bem-sucedidos e promissores; decomposição termal [92][93], processo solvotérmico fácil [75], síntese hidrotérmica [121], combustão [122], sol-gel [72,123-125], deposição induzida por laser [94], precipitação-gelificação [95], solução de combustão [96,97], o método de complexo amorfo [98], síntese de microondas [99], etc. Tobia *et al* declararam vividamente que a síntese de nanopartículas de óxido magnético, como Cr_2O_3 (núcleo ferromagnético/camada antiferromagnética e núcleo AFM/camada FiM) [88] ajudam a superar o limite

superparamagnético, devido ao par de troca na interface, que na verdade abrem novas perspectivas para aplicações tecnológicas [100].

No entanto, o alto custo, implementação e desvantagens de alguns desses procedimentos de síntese listados estão além da compreensão. Por exemplo, nos processos de micro-ondas, ultrassonicamente assistidos e hidrotérmicos, independentemente do alto custo do equipamento, há uma incapacidade de monitorar os cristais no processo de seu crescimento [101]. Da mesma forma, a síntese hidrotérmica pode ser influenciada tanto sob temperatura quanto sob pressão abaixo do ponto crítico para um solvente específico, acima do qual a diferença entre líquido e vapor desaparece e sob condições supercríticas. A solubilidade de muitos óxidos na solução hidrotérmica de sal é muito maior do que na água pura [102]. Kim *et al* argumentam ainda que o processo de precipitação-gelificação, embora tradicional e de baixo custo, tem seu próprio problema de geração de tamanho de partícula grande, distribuição lateral ampla e aglomeração de partículas individuais [95].

Não obstante, a síntese de rota sol-gel ganhou a atenção da engenharia de materiais e da indústria de nanotecnologia, apesar das desvantagens menores, como alto custo das matérias-primas, grande encolhimento durante o processamento, hidroxila residual, etc. No entanto, este método de síntese provou produzir melhor homogeneidade, ou seja, melhor pureza, menor temperatura de preparação; que economiza energia, minimiza a poluição do ar, sem reações com o recipiente, portanto puro; separação de fase de desvio, cristalização de desvio e novas fases cristalinas de sólidos não cristalinos, etc. [103,104]. Portanto, esta pesquisa visa utilizar a abordagem de síntese sol-gel, devido às suas vantagens ótimas, para sintetizar as nanopartículas $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$), e posteriormente, estudar suas propriedades estruturais, ordenação magnética e propriedades ópticas das amostras preparadas, de acordo com as várias técnicas de caracterização revisadas.

CAPÍTULO 3

3.0 METODOLOGIA

3.1 SÍNTESE

As nanopartículas $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) foram sintetizadas pelo método sol-gel [105]. A síntese foi obtida utilizando reagentes de nitrato de cromo (III) nona-hidratado comercialmente disponíveis, nitrato de ferro (III) nona-hidratado e D-glicose (SIGMA-ALDRICH), todos com pureza analítica de 99,9% e utilizados sem purificação adicional. Em um processo de síntese sequencial; primeiro, todos os protocolos de laboratório foram observados, depois foram medidas proporções apropriadas do grau analítico do $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99,9% de pureza), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99,9% de pureza) e D-glicose (com D-glicose servindo como substrato/base assistida) nos respectivos copos. Estas medidas foram baseadas nas massas calculadas a partir dos coeficientes estequiométricos de grau analítico. 5 ml de água destilada foram adicionados a cada mistura variada e, em seguida, rodaram completamente para formar uma solução precursora homogênea. As soluções de amostra preparadas foram mantidas a 150°C por 24 horas em um forno de ar quente para evaporação e formação de xerogel. Finalmente, todos os xerogéis inchados foram moídos e calcinados a 500°C durante 1hr em um forno para remover todos os substratos solventes orgânicos e para ajudar a formar a fase do sistema de cristais ou para obter as nanopartículas Cr_2O_3 puras e dopadas.

3.2 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização das nanopartículas sintetizadas foi realizada da seguintes maneira:

3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As nanopartículas $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) com um difratômetro de raios X PANalítico X'Pert Pro 3 MPD (PW 3040/60), com PW3050 / 60 (θ - θ) goniômetro e tubo de raios X cerâmico anódico de Cu ($K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$) modelo PW3373 / 00, foco fino longo, filtro Ni-K β , detector PIXCEL1D (Real-Time Multiple Scanning) em modo de varredura. As seguintes condições instrumentais foram utilizadas: Varredura de 5° a 100° 2θ , 40 kV, 40 mA, step de $0,01^\circ$ em 2θ e tempo/etapa de 20 s, fenda fixa $1/4^\circ$ e anti-dispersão $1/2^\circ$, e máscara de 10mm.

A identificação da fase do pó cristalino foi realizada comparando os padrões experimentais de DRX com os padrões do banco de dados do Centro Internacional para Dados

de Difração (ICDD) usando o “software X’Pert Highscore” (PANalítico). A função de resolução instrumental para efeitos de alargamento foi obtida usando um padrão de silício (Si SMR640d NIST) ajustando o perfil de picos com o “software WinPlotr” [106]. A dependência angular da largura total do pico na metade do máximo (FWHM), foi descrita pela fórmula de Cagliotti [107]. O refinamento Rietveld [108] de todo o padrão de DRX foi realizado usando o programa Fullprof [107], com os parâmetros de grupo espacial e célula unitária encontrados na indexação. A função pseudo-Voigt modificada por Thompson-Cox-Hastings [109] foi usada para ajustar os vários parâmetros ao ponto de dados, como um fator de escala, um deslocamento zero, fundo polinomial de quarta ordem, três parâmetros de célula, cinco formas e largura dos picos, um fator térmico geral e dois fatores assimétricos, ocupações de sítios atômicos individuais e função de perfil pseudo-Voigt. Todos os parâmetros foram refinados por mínimos quadrados iterativos [110] para minimizar a diferença entre o perfil experimental e calculado.

3.2.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Neste trabalho, a espectroscopia Mössbauer é utilizada como uma ferramenta para o estudo da estrutura eletrônica, propriedades de ligação, simetria molecular, comportamento magnético, e campo hiperfino. Os espectros Mössbauer, para esse trabalho, foram registrados a temperatura ambiente. Todos os valores do deslocamento isomérico ($DI(mms^{-1})$), separação quadrupolo($SQ(mms^{-1})$), e campo magnético hiperfino ($H_{int}(T)$), foram determinados em relação ao α -Fe. Os espectros das amostras de $Cr_{2-x}Fe_xO_3$ ($0,1 \leq x \leq 1,0$) foram medidos usando uma fonte radioativa de ^{57}Co em matriz de ródio montada em um controlador de velocidades operando no modo sinusoidal com velocidades variando entre $-12mms^{-1}$ e $+12mms^{-1}$ com o intuito de excitar todas as possíveis transições hiperfinas do núcleo do ^{57}Fe . Para tal fim, utilizou-se um espectrômetro da Wissel, do Laboratório de Geologia e Geoquímica Aplicada – LAMIGA:Mössbauer da Universidade Federal do Pará.

3.2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os modos vibracionais das nanopartículas $Cr_{2-x}Fe_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) foram investigados usando o Espectrômetro Dispersivo Raman Modelo Senterra (DU420-OE-152) numa faixa espectral de $60-1600cm^{-1}$. A fonte de excitação Raman utilizada foi um laser HeNe com comprimento de onda de $633nm$, potência de $10mW$, resoluções de 50×1000 e varreduras de

100s focalizadas na amostra através de um microscópio Olympus BX-51. Todas as medições foram realizadas sob condições de temperatura ambiente. (Núcleo de Petróleo e Gás - NUPEG).

3.2.4 ESPECTROSCOPIA FTIR

Os espectros no infravermelho foram obtidos por reflectância difusa (DRIFT), utilizando-se um espectrômetro da marca Thermo, modelo Nicolet iS50 FT-IR, na região espectral de $4000\text{-}50\text{cm}^{-1}$, a 50 scans, sob atmosfera de nitrogênio ultra seco a uma pressão constante de 6 psi e resolução instrumental de 6cm^{-1} . A aquisição dos dados foram realizadas através do software OMNIC. E como pré-tratamento, as amostras foram secas a 105°C por 24 horas.

CAPÍTULO 4

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Para verificar a estrutura cristalina e a composição de fase do $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$), foi realizada análise de difração de raios X, como ilustrado na Fig. 10. Os compostos Cr_2O_3 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pertencem ao mesmo grupo espacial, ou seja, são isoestruturais, possuindo simetria romboédrica [111]. Os difractogramas foram indexados com uma estrutura romboédrica pertencente ao grupo espacial $R\text{-}3\text{C}$ (167), semelhante ao obtido pelo “Joint Committee for Powder Diffraction Standard” (**JCPDS#38-1479**). Todos os picos de difração em 2θ igual a $24,49^\circ$, $33,60^\circ$; $36,20^\circ$; $39,75^\circ$; $41,48^\circ$; $44,19^\circ$; $50,22^\circ$; $54,85^\circ$; $58,40^\circ$; $63,45^\circ$; $65,11^\circ$; $72,44^\circ$; $76,85^\circ$; e $79,06^\circ$; corresponde aos planos cristalinos (012), (104), (110), (006), (113), (202), (024), (116), (122), (214), (300), (1010), (220), e (306) da fase Cr_2O_3 (Eskoliate) [112]. O aspecto geral dos padrões de DRX, particularmente, a presença de picos intensamente agudos, indicam a presença de uma boa fase cristalina e a ausência de formação de fase amorfa ou cristalino-amorfa. Não foram observados picos de fase secundária inicialmente nas amostras, indicando que os átomos Fe^{3+} foram eficientemente introduzidos na matriz de Cr_2O_3 , ocupando os sítios do Cr^{3+} ou posições intersticiais. Surpreendentemente, outros picos característicos adicionais surgiram com o aumento do teor de Fe, que podem ser associados com as fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, e fase da liga $\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ como mostrado na Table I.

A Tabela II mostra os resultados compreensivos da análise da fase de difração de raios-X. As amostras S2 e S3 provaram apenas fase cristalina em relação ao Cr_2O_3 , enquanto S4 a S11 demonstraram fortemente a composição de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, que é isoestrutural com $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Cr_2O_3 . Os picos de difração correspondentes aos planos cristalográficos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ podem ser indexados à estrutura hexagonal de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (**JCPDS# 98-006-9745**) pertencente ao grupo espacial $R\text{-}3\text{C}$ (167). No entanto, é importante notar que a maioria dos picos relacionados às estruturas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Cr_2O_3 aparecem em ângulos 2θ semelhantes, o que está de acordo com relatórios anteriores[113]. Entretanto, as amostras S5 a S8, ou seja ($0,5 \leq x \leq 0,7$), foram indexadas como sendo uma mistura das fases $\alpha\text{-Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, e $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ identificado foi indexado à estrutura ortorrômbico com um grupo espacial $\text{Pna}2_1(33)$ (**ICSD#51125**). Os picos e planos característicos a $30,15^\circ$ (013); $26,77^\circ$ (112), $63,17^\circ$ (243), $65,00^\circ$ (225); e $44,68^\circ$ (011), $65,03^\circ$ (002) foram registrados para as amostras da fase 2θ $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($0,5 \leq x \leq 0,7$) respectivamente, como mostrado na Fig. 10. É essencial observar que a amostra S11($x = 1,0$) também revelou uma mistura de $\alpha\text{-Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, e $\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ -liga. O

$\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ -liga foi indexado a uma estrutura cúbica possuindo um grupo espacial cristalográfico de $Im -3m(229)$ (JCPDS#98-007-2478) com 2θ emergindo a $44,68^\circ(110)$, ver Fig. 10.

Tabela I: Dados cristalográficos para as amostras as-sintetizadas

JCPDS PDF Card No.	Composto	Grupo espacial	Parâmetros de rede(Å)
00-038-1479	Cr_2O_3	$R\bar{3}c(167)$	Eixos romboédricos: a = b = 4.9588 c = 13.5942 $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120$
98-006-9745	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$R\bar{3}c(167)$	Eixos hexagonais: a = b = 4.9670 c = 13.4250 $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120$
98-005-4012	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$P n a 2_1(33)$	Eixos ortorrômbicos: a = 5.0950 b = 8.7890 c = 9.4370 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
98-007-2478	$\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ -Liga	$Im -3 m (229)$	Eixos cúbicos: a = b = c = 2.8660Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

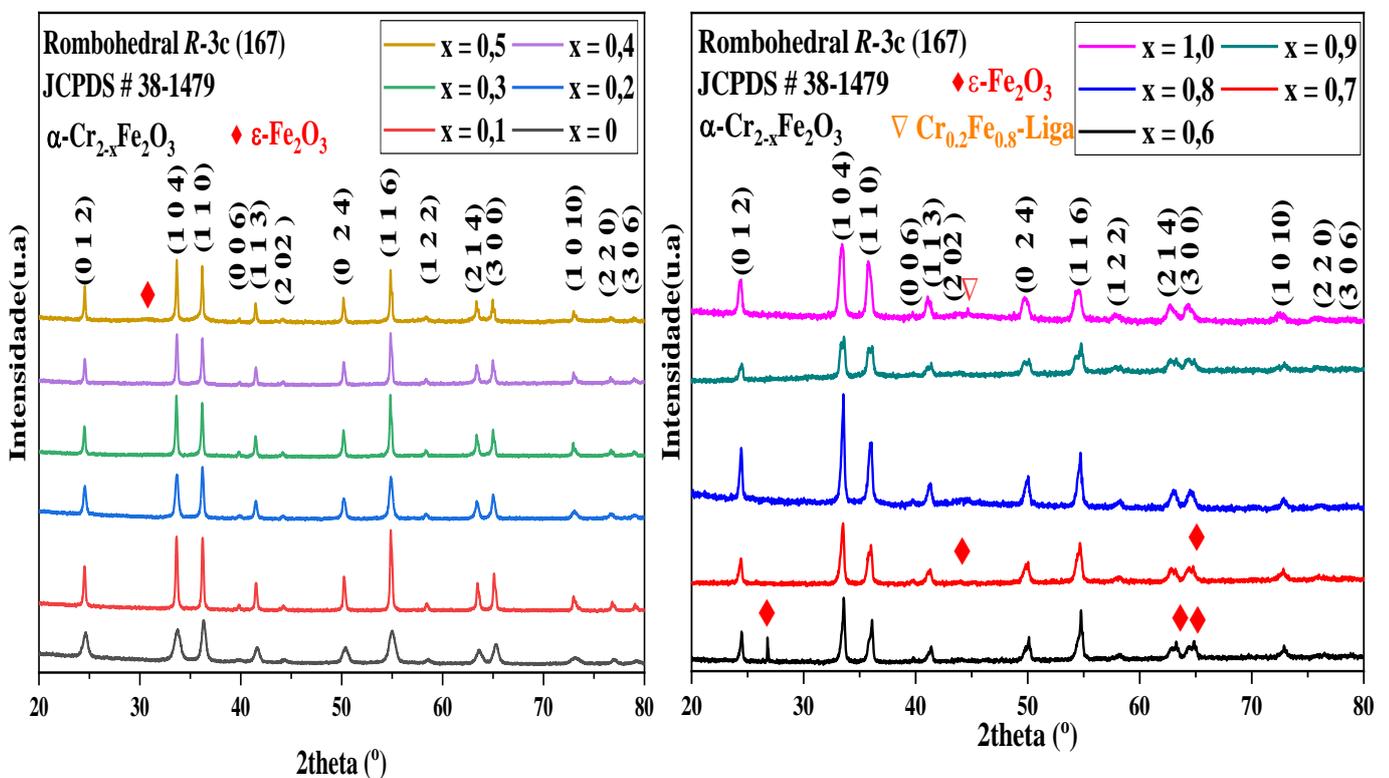


Figura 10: Padrão XRD do $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) e os índices de Miller identificados (hkl).

Tabela II: Difração de raios-X, Mössbauer, e análise da fase de espectroscopia Raman do $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$)

AMOSTRAS	FRAÇÃO MOLAR DE Fe, x	TÉCNICA DE ANÁLISE		
		DRX	Mössbauer	Raman
S1	0.0	Cr_2O_3	ж	✓
S2	0.1	$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	ж	✓
S3	0.2	$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	ж	✓
S4	0.3	$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	ж	✓
S5	0.4	$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	✓
		+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
S6	0.5	$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	✓
		+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
		+ $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	+ $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
		$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	
S7	0.6	+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	✓
		+ $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	+ $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
		$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	
		+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
S8	0.7	+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	✓
		+ $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	+ $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
		$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	
		+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
S9	0.8	$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	✓
		+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
S10	0.9	$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	✓
		+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
S11	1.0	$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	✓
		+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
		+ $\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{-Liga}$	+ $\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{-Liga}$	
		$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	$\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$	

Pode-se observar que os espectros de DRX de $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ mostram um deslocamento gradual dos picos de Bragg em direção a ângulos mais baixos com o aumento do teor de Fe, especialmente para as amostras S6 a S11 ($0,5 \leq x \leq 1,0$). Além disso, a Fig. 10 mostra um aumento gradual das intensidades da linha de difração com o aumento da substituição de Cr por

Fe, no entanto, diminui drasticamente em S10 ($x = 0,9$). Isso se deve à diminuição do coeficiente de absorção, bem como ao aumento dos fatores estruturais médios, pois o ferro substituiu o cromo [114]. Esta ocorrência pode ser uma causa provável de transformações de fase de ε - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ -liga, já que observações equivalentes foram documentadas por Patlolla *et al.* [115]. Entretanto, é importante observar que a maior intensidade observada nos planos (104), (110) e (116) sugere uma formação abundante de nanopartículas nesta direção, ver Fig. 10. Portanto, a intensidade de difração destes planos deve ser muito maior em comparação com os outros planos [116]. Apesar disso, estes picos de difração diminuem com o aumento da fase Fe_2O_3 . Foi estabelecido que, no sistema Cr_2O_3 - Fe_2O_3 , parte do Fe_2O_3 dissociou-se no Cr_2O_3 , resultando em uma solução sólida, enquanto o restante existe em sua forma livre [117,118]. Além disso, os padrões de difração não mostraram para (306) linhas de difração em ângulos de Bragg mais altos, especificamente, S11($x = 1,0$), veja Fig. 10(b).

Além disso, a análise de refinamento de Rietveld foi realizada nos padrões de difração de raios-X, levando em consideração os dados cristalográficos fornecidos para cada fase na Tabela I, para obter informações pertinentes sobre as amostras sintetizadas, tais como: parâmetros de rede, volume da célula unitária, tamanho do cristalito, tensão etc. A Fig. 11 representa um refinamento Rietveld típico observado com a intensidade observada (Y_{obs} (linha preta)), intensidade calculada (Y_{calc} (linha vermelha)) e diferença nos perfis de DRX ($Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$ (linha verde)) para $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) após o ciclo final do refinamento. As fases estimadas a partir do refinamento foram $\alpha\text{-Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3 : \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $\alpha\text{-Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3 : \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$; e $\alpha\text{-Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3 : \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ -liga, respectivamente (ver Tabela III). Os parâmetros do fator Rietveld de ajuste, tais como $R_p(\%)$, $R_{wp}(\%)$, $R_{exp}(\%)$, e χ^2 foram determinados como mostrado na Tabela III. Pode-se ver que os perfis para os observados (Y_{obs}) e os calculados (Y_{calc}) são perfeitamente compatíveis, o que é apoiado pelos valores χ^2 para a fase romboédrica Cr_2O_3 . O procedimento de ajuste do perfil adotado foi minimizar a função χ^2 [116]. Os cristais romboédricos são caracterizados por células unitárias que constituem dois parâmetros, neste caso, a e c , aos quais podemos associar os eixos hexagonais [119]. Assim, os parâmetros de rede das nanopartículas Cr_2O_3 foram estimados a partir dos dados refinados de DRX baseados na lei de Bragg (Eqn 2.1), para a estrutura hexagonal, já que a célula unitária hexagonal também é caracterizada por dois parâmetros variáveis, a e c . A equação de espaçamento plano é [118].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} * \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Equação 8}$$

onde a e c são os parâmetros de rede, h , k e l são os índices de Miller, e d é a distância interplanar para o plano (hkl). Os resultados de refinamento das amostras $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ obtidos a partir dos dados de DRX estão resumidos na Tabela III.

Pode-se inferir da Tabela III que os parâmetros de rede variaram linearmente com o aumento do teor de Fe. Este comportamento da expansão da rede com o aumento do teor de Fe é explicado com base na diferença nos raios iônicos dos íons constituintes. Os raios iônicos de Fe^{3+} (0,67Å ou 0,0067nm) são maiores que Cr^{3+} (0,63Å ou 0,0063nm) [120], e consequentemente induz um aumento nas distancias interplanares (d) entre os planos, causando a expansão da célula unitária. Esta relação linear obtida está de acordo com a lei de Vegard [118,121], que é uma regra empírica aproximada que afirma que, a uma temperatura constante, existe uma relação linear entre os parâmetros da rede cristalina com as concentrações dos elementos constituintes. Além disso, a dopagem com íons de Fe^{3+} causa uma deformação na rede mais severa na direção do eixo c , que pode estar associada à estrutura cristalina única do corindo. Os íons de oxigênio formam uma estrutura compacta aproximadamente hexagonal com os íons Cr^{3+} preenchendo dois terços dos interstícios octaédricos, o que resulta em um terço do interstício vazio na direção do eixo a (b). Assim, a presença dessas vacâncias libera a deformação da rede causada pela dopagem com íons Fe^{3+} . Portanto, a substituição de íons Cr^{3+} (0,63Å) por Fe^{3+} (0,67Å) confirma a manifestação em um pequeno deslocamento gradual das linhas de difração em direção a ângulos de Bragg mais baixos, ou seja, ocorre um aumento dos parâmetros da célula unitária [90] (Fig. 10 (a & b)). Este resultado é contrário aos observados em relatórios anteriores [116,122], que registraram uma relação inversa em relação às amostras constituintes.

Portanto, pode-se concluir que a substituição com Fe^{3+} na posição Cr^{3+} afeta a estrutura cristalina do Cr_2O_3 , sendo esta evidência apoiada pela Fig. 12(c). Além disso, a relação axial calculada de c/a foi encontrada em $2,7239 \leq c/a \leq 2,7414$ para as nanopartículas $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, que, até certo ponto, está mais próxima do valor experimental da estrutura cristalina hexagonal Cr_2O_3 observada por Jason A. *et al* ($c/a = 2,7407$) [123]. Entretanto, para a amostra ($x = 0,4$), foi observado um valor ideal da razão hexagonal Cr_2O_3 a granel de $c/a = 2,7333$ (Tabela III). Consequentemente, foi observado um aumento contínuo no volume da célula unitária de 289.209Å^3 para 299.267Å^3 com o aumento do conteúdo de Fe, (Fig. 12(c) & Tabela III). Uma variação geral do volume foi estimada em $\Delta V/V = +3,47\%$, já que a dopagem de Fe aumentou de $x = 0$ para 1,0, isto está subjacente a uma importante anisotropia nas variações dos parâmetros das células unitárias do $\Delta a/a = 1,3\%$, e $\Delta c/c = +0,7\%$.

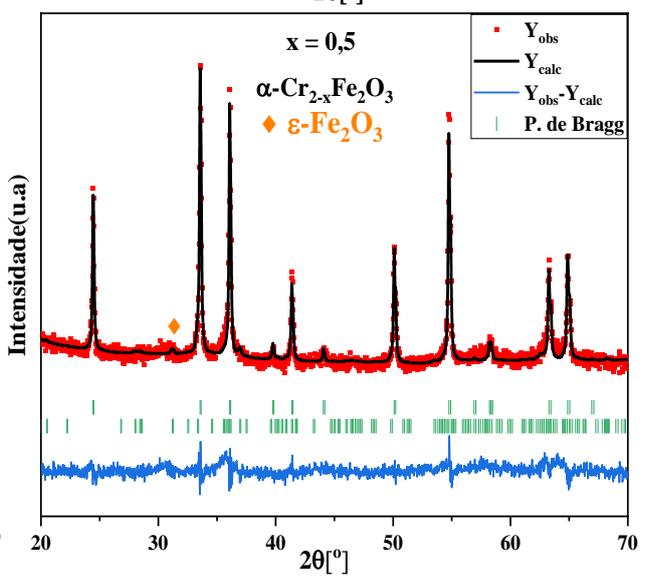
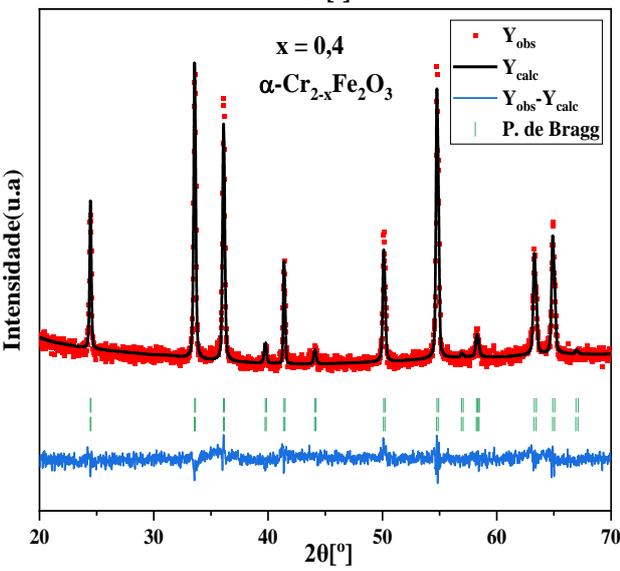
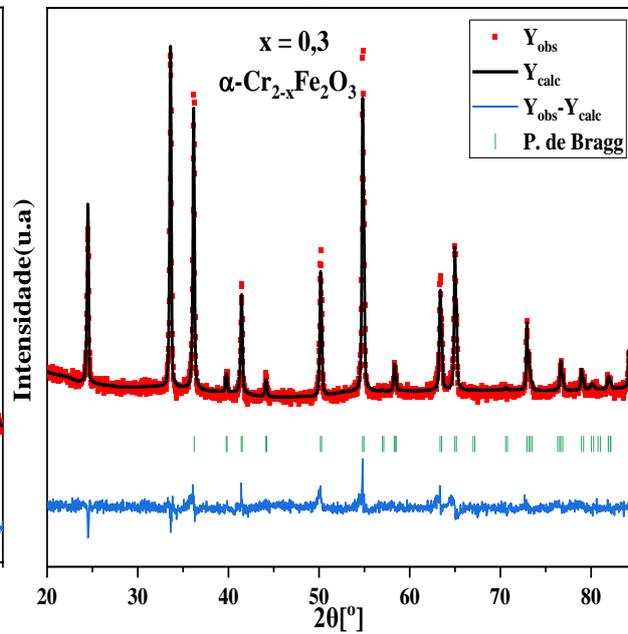
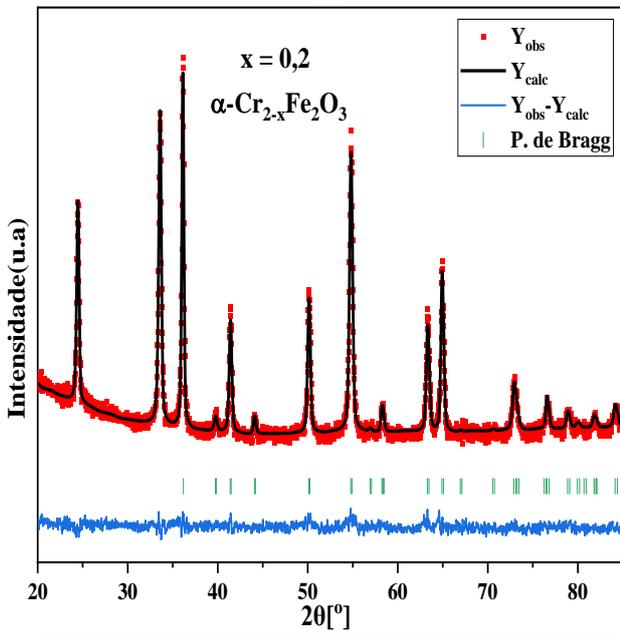
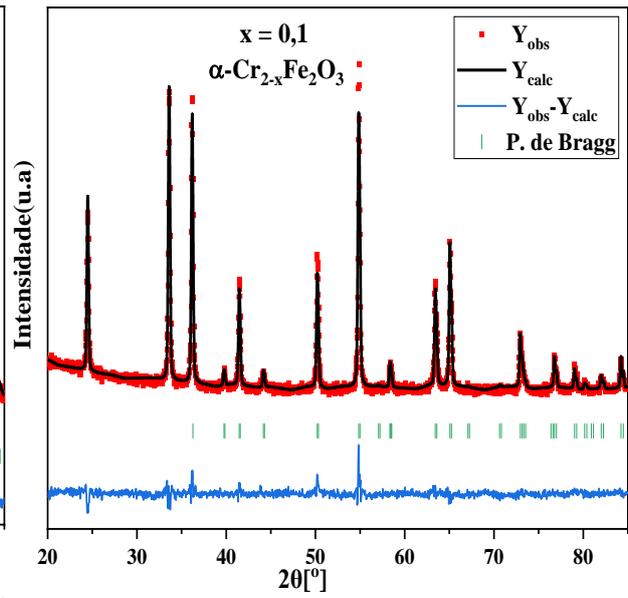
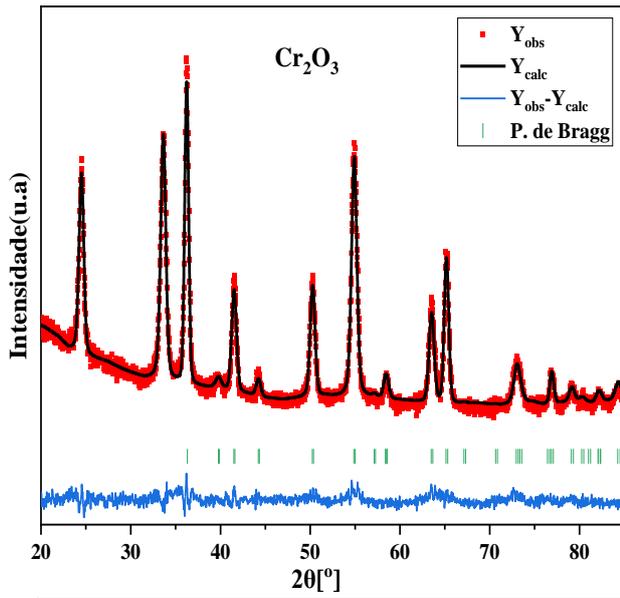
A densidade das nanopartículas $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) foi calculada a partir dos refinamento como sendo $5,211\text{gcm}^{-3} \leq \rho \leq 5,451\text{gcm}^{-3}$. Esses valores diminuiram com o aumento da dopagem com Fe de 0 para 0,3, no entanto, um aumento abrupto foi observado para a amostra com fase secundária e terciária (Tabela III). Este efeito pode estar relacionado às diferenças de tamanho das nanopartículas de Fe_2O_3 e Cr_2O_3 , conforme discutido.

As propriedades dependentes da cristalinidade de um cristal são atribuídas ao seu tamanho de cristalito. No entanto, há muitos fatores que provocam a ampliação dos picos, tais como fatores instrumentais, presença de defeitos, diferença de tensão e o tamanho do cristalito. Entretanto, a amplitude de um pico de difração corresponde ao tamanho médio dos cristais de forma recíproca. Assim, quanto menor o tamanho médio dos cristais, mais amplos os reflexos e mais baixas as intensidades absolutas. Todos esses efeitos se tornam aparentemente visíveis abaixo de um tamanho médio de cristalito de $< 200\text{nm}$. Por outro lado, o aumento da tensão está ligado ao aumento do tamanho do cristalito. Como o alargamento do tamanho do cristalito, o alargamento de tensão ocorre devido à presença de defeitos nos cristais, que podem ser introduzidos através da substituição dos átomos constituintes, como no caso deste estudo. O alargamento de tensão pode ser distinguido do alargamento de tamanho, pois a dependência angular é muito maior no último do que no primeiro [124–126]. É fácil calcular os efeitos do tamanho e da tensão, uma vez que a largura do pico está relacionado ao tamanho do cristalito. Assim, a largura do pico na metade da largura máxima é usada para avaliar o tamanho médio de cristalito $\langle D \rangle$ de $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) empregando a equação de Debye-Scherer [112,127]:

$$D = \frac{K\lambda}{(\beta \cos\theta)}$$

Equação 9

onde D é o tamanho da partícula, $\lambda = 1,54056\text{Å}$ é o comprimento de onda da difração de raios X utilizada, β é o pico de Largura Total a Meio Máximo “Full Width at Half Maximum (FWHM)” em radianos, θ é o ângulo de difração de Bragg, e K é a constante Scherer que normalmente está próxima da unidade e varia de 0,8 a 1,39 [126]. Aqui, k é assumido como sendo 1, considerando a forma esférica da amostra sob investigação.



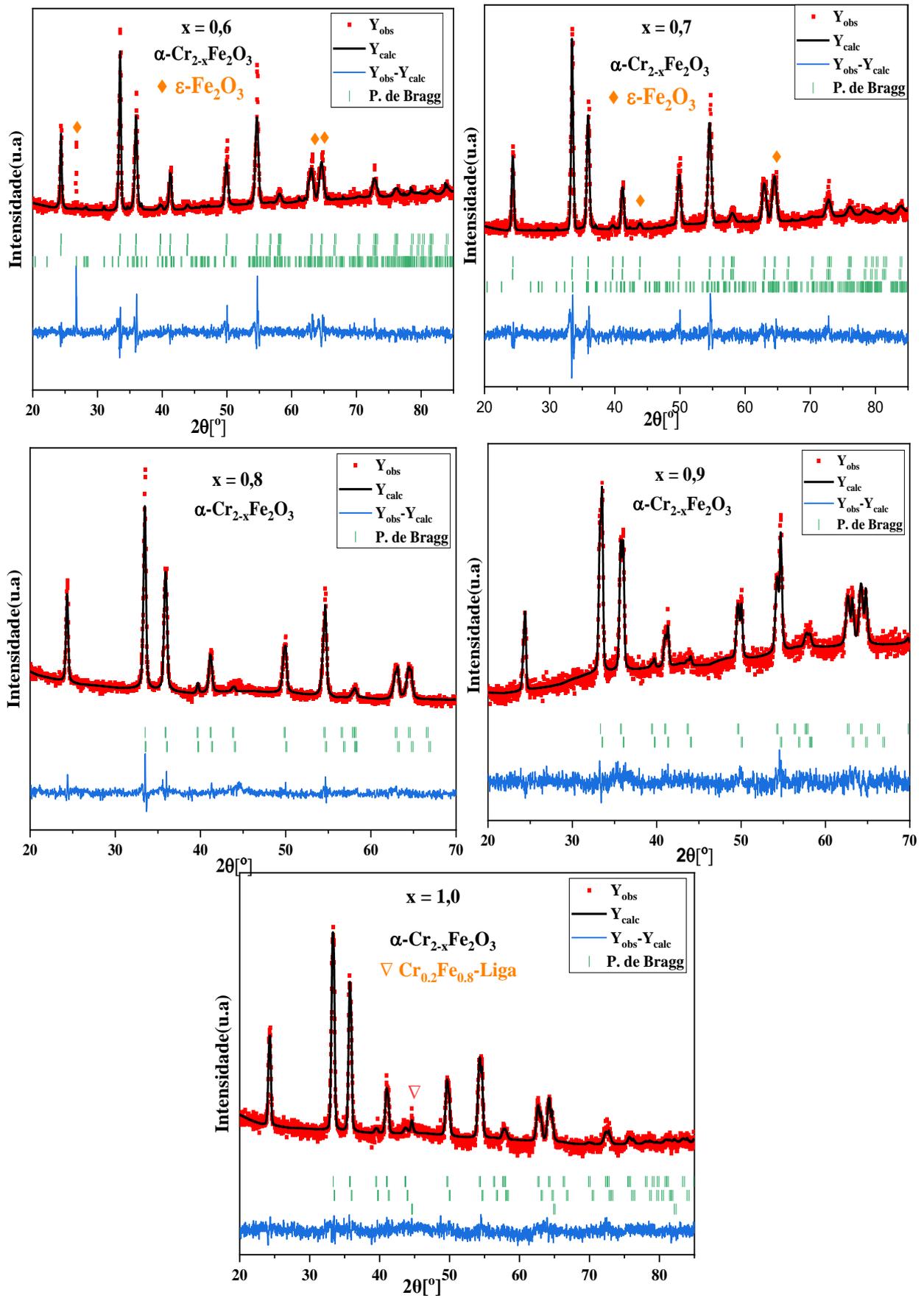


Figura 11: Rietveld padrão XRD refinado de todas as nanopartículas $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$)

Table III: Parâmetros obtidos através do refinamento Rietveld para $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$)

Primeira fase $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$											
x	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Grupo Especial	R -3 c	R -3 c	R -3 c	R -3 c	R -3 c	R -3 c	R -3 c				
Conteúdo(%)					17,44	90,92	76,33	75,72	86,41	49,64	87,23
a=b (Å)	4,957	4,962	4,973	4,968	4,974	4,975	4,996	4,997	5,006	5,023	5,024
c (Å)	13,589	13,590	13,596	13,594	13,594	13,594	13,617	13,610	13,638	13,707	13,691
	9	9	1	0	1	7	0	1	1	9	2
c/a	2,7414	2,7392	2,7341	2,7363	2,7333	2,7325	2,7258	2,7239	2,7241	2,7288	2,7252
Volume (Å³)	289,20	289,75	291,17	290,57	291,20	291,41	294,29	295,68	296,01	299,56	299,26
	9	0	5	5	8	2	2	0	6	7	7
Densidade (g/cm³)	5,367	5,317	5,268	5,274	5,338	5,211	5,429	5,441	5,452	5,105	5,270
R_p (%)	3,86	4,22	3,32	3,69	3,76	3,25	3,79	3,34	1,91	2,49	2,08
R_{wp} (%)	4,96	5,30	4,26	4,68	4,67	4,16	5,32	4,43	2,52	3,16	2,64
R_{exp} (%)	4,15	4,07	4,01	3,78	3,61	3,10	3,11	2,94	2,14	2,68	2,15
χ²	1,43	1,69	1,13	1,44	1,58	1,80	2,92	2,12	1,39	1,38	1,51
Tamanho médio do cristalito (nm) ± σ (nm)											
<D>	12,099	36,562	22,841	40,500	12,904	24,320	24,489	33,125	13,558	13,959	24,676
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	(1,28)	(0,47)	(1,46)	(3,06)	(3,53)	(0,01)	(0,00)	(0,01)	(0,01)	(0,00)	(0,02)
Microstrain (%)											
<ε> (10⁻⁴)	24,068	10,12	9,48	7,45	35,283	17,896	49,971	25,252	64,948	51,029	26,922
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	(6,70)	(1,43)	(4,39)	(2,19)	(0,01)	(0,01)	(0,02)	(0,02)	(0,04)	(0,02)	(6,40)
Valência de ligação											
Cr	3,217	3,114	3,289	3,469	5,518	3,780	4,461	4,788	7,784	4,811	5,758
Fe	-	3,423	3,615	3,813	6,066	4,155	4,904	5,263	8,556	5,288	6,329
O	1,952	1,960	2,051	2,224	5,798	2,672	2,661	2,924	5,007	3,500	3,840
Fase secundária											
Grupo Especial					R -3 C	P n a	R -3 C				
					α-	21	α-	α-	α-	α-	α-
					Fe₂O₃	ε-	Fe₂O₃	Fe₂O₃	Fe₂O₃	Fe₂O₃	Fe₂O₃
						Fe₂O₃					

Conteúdo(%)	82,56	9,08	17,66	22,01	13,59	50,36	11,54
a (Å)	4,9745	5,1899	5,0035	4,9966	4,9830	4,9818	4,9905
b (Å)	4,9745	8,6615	5,0035	4,9966	4,9830	4,9818	4,9905
c (Å)	13,601	9,1073	13,639	13,610	13,616	13,609	13,608
	5		3	3	9	2	0
Volume (Å³)	291,49	409,39	295,71	294,27	292,80	292,50	293,50
Densidade (g/cm³)	4,912	5,182	4,842	4,842	4,889	5,446	5,610
Tamanho médio do cristalito (Å)							
<D>(10⁻¹)	604,42	369,42	103,47	94,59	578,01	769,12	517,96
	±	±	±	±	±	±	±
	(0,18)	(0,28)	(0,05)	(0,00)	(0,18)	(0,25)	(0,00)
Microstrain (%)							
<ε>(10⁻⁴)	25,341	5,677	61,420	57,464	9,453	22,963	20,573
	±	±	±	±	±	±	±
	(0,01)	(1,11)	(0,04)	(0,00)	(0,00)	(0,01)	(0,00)
Valência de ligação							
Fe	2,105	-	2,053	2,059	2,094	3,202	3,494
O	2,105	-	2,053	2,059	2,094	2,088	2,083
Fase terciária							
Grupo			P n a	P n a			I m -3
Especial			21	21			m
			ε-	ε-			FeCr
			Fe₂O₃	Fe₂O₃			
Conteúdo(%)			6,01	2,27			1,23
a (Å)			5,1761	5,1408			2,8720
b (Å)			8,7193	8,5017			2,8720
c (Å)			9,1657	9,1921			2,8720
Volume (Å³)			413,66	401,74			23,689
Densidade (g/cm³)			5,128	5,280			7,653
Tamanho médio do cristalito (Å)							
<D>(10⁻¹)			437,03	601,56			-
			±	±			-
			(86,07	(0,73)			-
)				
Microstrain (%)							
<ε>(10⁻⁴)			9,442	9,442			-

	±	±	
	(0,01)	(0,01)	-

Da equação 8, o tamanho médio de cristalito da nanopartícula as-sintetizada foi encontrado na faixa de $12,099 \pm 1,281 \leq x \leq 40,500 \pm 3,061$, com um valor médio de todo o tamanho de cristalito estimado em 22,32nm. Estes valores se correlacionam com o resultado da literatura [112,128,129]. A Tabela III mostra todo o tamanho de cristalito avaliado e microstrain para $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$). Para entender o efeito do microstrain no tamanho do cristalito ou vice-versa, foi realizado um gráfico de valores de tensão contra valores de tamanho de cristalito com o aumento do conteúdo de Fe, x. Curiosamente, verificou-se que o tamanho de cristalito e o efeito de tensão foram inversamente proporcionais com o aumento do conteúdo de Fe, x (Fig. 12 (a&b)). Estas observações confirmam ainda mais as variações anisotrópicas observadas nos parâmetros da célula unitária.

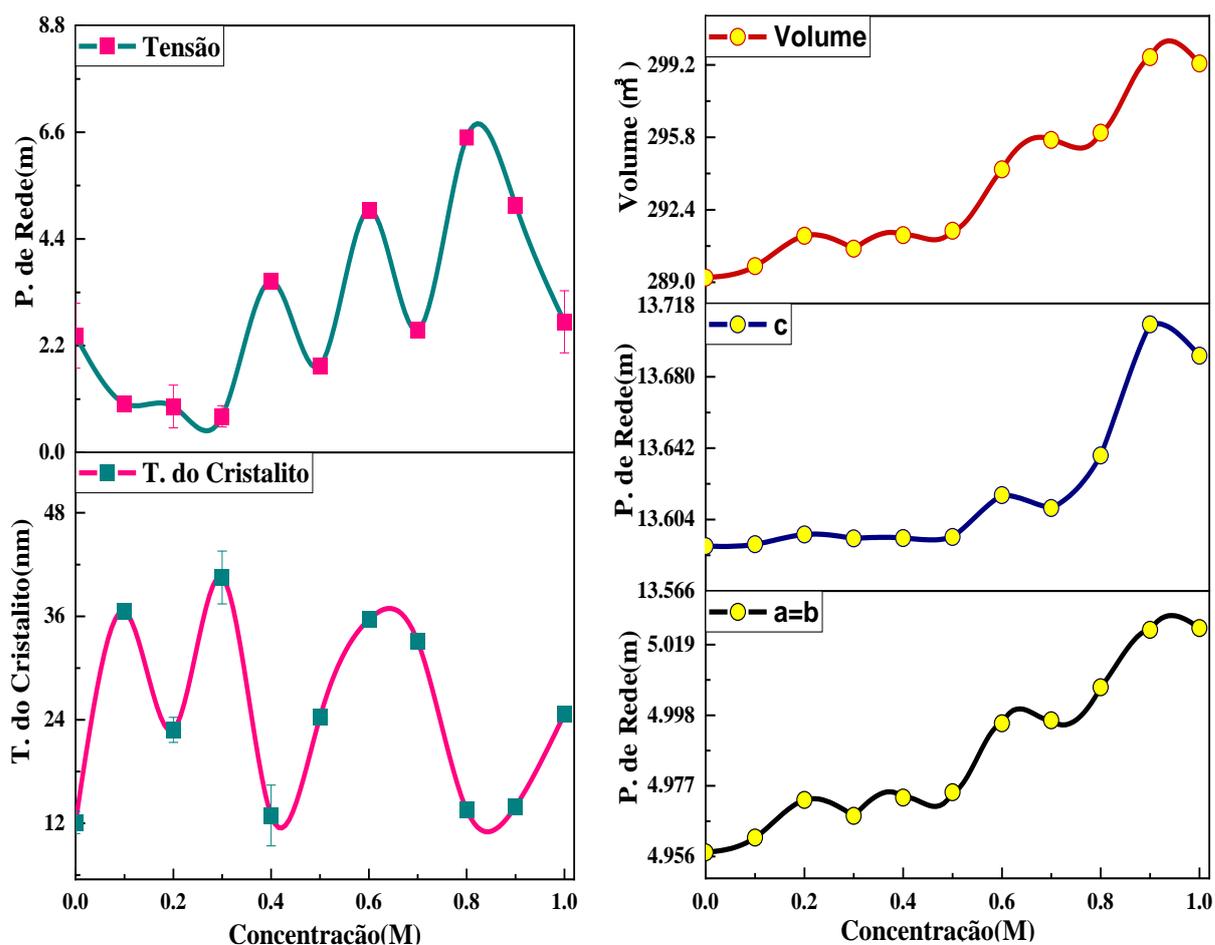


Figura 12: (a) tamanho médio de cristalito ($\langle D \rangle$), (b) micro-formação ($\langle \epsilon \rangle$), (c) Parâmetros de rede (a, b, c) e volume (V) para $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) nanopartículas.

Posteriormente, a análise de refinamento Rietveld foi realizada para todas as fases secundária e terciária que apareceram para as amostras com teor de Fe maior que 0,4mol Fe. Os parâmetros refinados dessas fases foram igualmente resumidos na Tabela III e na Fig. 10. O efeito de transformação das variáveis composicionais Cr_2O_3 e Fe_2O_3 não é uma surpresa, uma vez que esses elementos substituem-se em sítios estruturais semelhantes na rede cristalina do corindo. A próxima etapa é lançar luz sobre a transformação de fase que ocorre de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para as amostras com concentrações superiores a 0,4mol Fe. No entanto, em comparação com $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, as informações sobre $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ são escassas, portanto, a relação entre essas duas fases não é muito clara, embora poucos estabelecimentos tenham sido feitos entre os quatro tipos de óxidos de ferro [130].

Curiosamente, foram propostas duas abordagens principais pelas quais a transformação polimorfa de Fe_2O_3 pode ser induzida, ou seja, tratamentos mecânicos e térmicos. A ativação mecânica pode ser realizada por tratamento de alta pressão ou por moagem, enquanto o tratamento térmico envolve aquecimento isotérmico ou dinâmico. Notavelmente, o mecanismo de transformação polimorfa é um pouco dependente da forma da amostra de óxido férrico, ou seja, cristais, nanopartículas, etc. Além disso, outros fatores que têm um efeito significativo no resultado das transformações incluem as propriedades internas das nanopartículas (estrutura, cristalinidade), bem como parâmetros externos (morfologia da partícula, o grau de agregação da partícula e a distribuição do tamanho das partículas) [32,130]. O conhecimento total deste mecanismo de transformação polimorfa seria, portanto, útil para desenhar uma hipótese conclusiva sobre as transformações de fase observadas neste estudo.

Pode-se observar que a transformação de fase é fortemente dependente da temperatura, pressão ou variação do tamanho da partícula. Entretanto, a transformação de fase observada para $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) foi investigada sob pressão atmosférica (1atm), condições de temperatura ambiente, e uma temperatura de calcinação de 500°C . Portanto, a sugestão de pressão mais alta é descartada. Zhang *et al* reportaram uma transformação de fase de $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 350°C e 500°C como resultado da oxidação que ocorreu em Fe_3O_4 . Eles concluíram que a calcinação a diferentes temperaturas pode levar à transformação de fase do óxido de ferro [131]. Xu *et al* relataram que o recozimento a temperaturas elevadas (acima de $\sim 240^\circ\text{C}$), o tamanho médio e distribuição das partículas sempre aumentam, e isto pode ser acompanhado por uma transformação em diferentes fases de óxido de ferro, como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , etc [132]. Machala et al documentaram uma transformação de fase a partir de $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ baseada na dependência térmica. Estudos recentes também apontaram esta transformação de fase para o resfriamento das amostras preparadas [117,133].

Portanto, é melhor atribuir as transformações de fase $\varepsilon \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CrFe}$ à variação de tamanho de partícula e tensão na rede, devido à agitações térmicas oriundas das oscilações de temperatura durante a calcinação das amostras. Também foi observado um aumento no tamanho médio das partículas para as amostras com fase secundária (Tabela III). Todas as porcentagens composicionais estimadas destas fases a partir do refinamento de Rietveld, parâmetros de rede e valores de microstrain estão incluídas na Tabela III. Concluindo, as técnicas de DRX e refinamento Rietveld foram utilizadas com sucesso para indexar e confirmar a composição das fases das nanopartículas sintetizadas.

4.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A ^{57}Fe espectroscopia Mössbauer é uma técnica útil para explorar o comportamento magnético local, bem como a oxidação dos átomos de Fe em uma matriz de ferro específica [134]. Os espectros do ^{57}Fe Mössbauer registrados à temperatura ambiente (300K) para $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 1,0$) são apresentados na Fig. 13; onde todas as amostras demonstram ordenação magnética. Os espectros Mössbauer de temperatura ambiente estão equipados com o programa NORMOS-SITE [85,135]. As linhas pretas contínuas representam dados computadorizados, enquanto os pontos vermelhos dispersos demonstram dados experimentais brutos. Pode-se observar que os pontos vermelhos combinam bem com a linha preta sólida, sugerindo um bom ajuste de cada espectro. A Tabela IV mostra uma lista de parâmetros Mössbauer ajustados, incluindo o deslocamento do isômero (DI), separação do quadrupolo (SQ) e campo magnético hiperfino (H) (quando aplicável) para todas as amostras. Os espectros Mössbauer correspondentes para as amostras S1 a S3 ($x = 0,1, 0,2, 0,3$) exibem características quadrupolos centrais com uma assimetria muito pequena. No entanto, esta assimetria é mais pronunciada em S1 e S3, indicando assim a presença de sobreposição de dois dubletos. Seus parâmetros foram ajustados com um par de dubletos quadrupolo que são atribuídos ao comportamento mineral paramagnético ou óxido de ferro superparamagnético com tamanho de partícula muito pequeno [136], como mostrado na Fig. 13. O deslocamento do isômero computado (DI), a separação do quadrupolar (SQ), e suas composições de área relativa (%) correspondentes a estes espectros estão representados na Tabela IV. Os deslocamentos de isômericos correspondentes a estas amostras são típicos para os compostos Fe^{3+} em coordenação octaédrica (isto é, uma espécie com alta rotação 6 coordenada), substituindo os íons Cr^{3+} na rede do coríndon hexagonal e muito paralelos aos encontrados para as amostras nanocristalinas a granel anteriormente [137,138]. Estes valores de *DI* implicam que a densidade

de elétrons no local Cr^{3+} octaédrico foi modificada pela presença de Fe^{3+} como um substituto. Além disso, a agudeza dos dubletos é uma indicação de que o ferro em cada amostra está distribuído homogeneamente em seu ambiente de forma única [139,140].

Além do mais, é bem conhecido que o colapso da espectroscopia Mössbauer de ordenação magnética ocorre principalmente quando partículas nanocristalinas estão presentes, devido ao seu relaxamento superparamagnético, resultando em um espectro colapsado [137]. Os espectros resultantes de compostos baseados em óxido de ferro exibem dubleto com grande separação do quadrupolo, ao invés dos padrões de sexteto mais usuais. Portanto, é interessante notar que nessas amostras não foi possível ver a estrutura hiperfina magnética de Fe^{3+} , mas sim uma decomposição de dubleto (D1 e D2) com separação do quadrupolo maior, que é atribuível à natureza superparamagnética de Fe^{3+} [138]. Uma possível justificativa para esta ocorrência poderia ser o agrupamento de íons Fe^{3+} livres, responsáveis pelo relaxamento spin-spin e, portanto, pelo comportamento paramagnético no espectro de Mössbauer. Compreensivelmente, a força motriz da clusterização é a redução da rede, ou seja, um aumento do número de vacâncias de oxigênio [138]. O dubleto 1 é razoavelmente atribuído à substituição bem-sucedida de íons Fe^{3+} para os principais locais de íons Cr^{3+} , enquanto o dubleto 2 poderia estar associado a um excesso de Fe^{3+} livre rodeado por Cr^{3+} , ou componente adjacente de $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ devido a partículas de oxidação ou camada de $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ na solução sólida [85,141]. Este resultado mostra a presença de átomos de ^{57}Fe em dois ambientes estruturais diferentes [114] ou a formação de outras fases, o que se tornou aparente em observações posteriores. Além disso, a área do dubleto 2, que tem separação do quadrupolo maior, é cerca de duas vezes a do dubleto 1, indicando que o número de íons Fe^{3+} localizados no ambiente menos octaédrico é duas vezes o número de Fe^{3+} localizado no ambiente mais octaédrico [142].

Surpreendentemente, o espectro de Mössbauer da amostra $x = 0,4$ consiste em dois dubletos quadrupolo intensos com um padrão de seis linhas magnéticas não colapsadas mínimo observado na superfície larga (Fig. 13); isso mostra que o padrão de dupleto superparamagnético neste estágio se transformou em sexteto [143]. Os parâmetros de ajuste de dubletos 1 e 2 concordam com os íons Fe^{3+} ocupando locais únicos dentro da rede e ainda provam que o colapso da característica de ordenação magnética de amostras nanocristalinas ocorreu [85,123]. Os parâmetros resultantes do sexteto ajustado são $IS = -0.391\text{mms}^{-1}$, $QS = -0.425\text{mms}^{-1}$ e $H_{int} = 50.24\text{T}$ e é típico para hematita cristalina $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [144,145]. As composições de área relativa desta amostra são indicadas na Tabela IV.

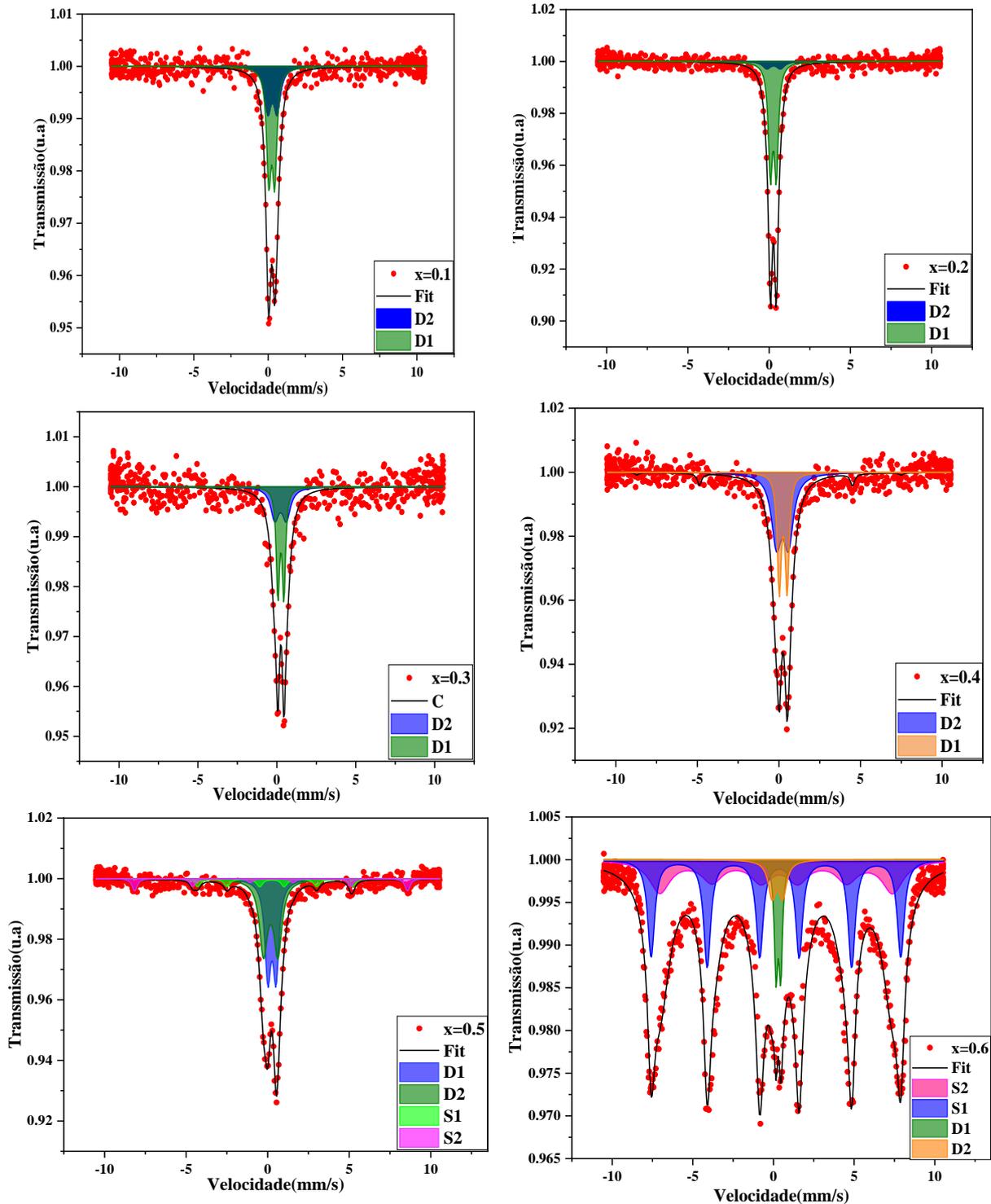
Os espectros ^{57}Fe Mössbauer registrados para as amostras S5 a S7 ($x = 0,5, 0,6, 0,7$) à temperatura ambiente, Fig. 13, Tabela IV, mostraram que os materiais dopados se ajustam

melhor a dois dubletos (D1 e D2) e dois sextetos (S1 e S2) padrões. Os dubletos persistentes nessas amostras mantêm a mesma descrição conforme discutido anteriormente, com a exceção de que os valores IS e QS para D2 diminuem conforme o de D1 aumenta, consulte a Tabela IV para os valores ajustados. No entanto, a separação de um padrão de sexteto em dois (S1 e S2) foi igualmente atribuída às fases α -Fe₂O₃ [85,134,146,147] e ϵ -Fe₂O₃ [148–150]. Seu respectivo deslocamento de isômero químico, separação do quadrupolo, campo magnético hiperfino e composições de área relativa são dados na Tabela. A amostra S8 ($x = 0,8$) foi equipada com um dubleto e sexteto. O sexteto com $IS \sim 0.273\text{mms}^{-1}$, $QS \sim -0.233\text{mms}^{-1}$, $H_{int} \sim 48.02\text{T}$, corresponde à fase α -Fe₂O₃ [85,134,147], enquanto o dubleto corresponde a $IS \sim 0.234\text{mms}^{-1}$ e $QS \sim -0.689\text{mms}^{-1}$ representa a natureza superparamagnética de Cr_{2-x}Fe_xO₃ [139,151] (Fig. 13, Tabela IV).

Finalmente, os espectros de Mössbauer de S9 e S10 foram ajustados com um dubleto quadrupolo central e dois padrões de sexteto, respectivamente (Fig. 13). Os parâmetros resolvidos estão incluídos na Tabela IV, onde um dos sextetos foi atribuído à fase da liga Cr_{0,2}Fe_{0,8}. Além disso, a presença de dubletos de quadrupolo central fortes em toda a faixa de composição na solução sólida de Cr_{2-x}Fe_xO₃ ($0,1 \leq x \leq 1,0$) indica a natureza de tamanho nanométrico do material. Assim, as grandes separações dos quadrupolos observadas para essas amostras são características de cristalitos muito pequenos, sua relação superfície-volume causando grande deformação de rede e gradiente de campo elétrico correspondentemente grande (ECG) nos núcleos de ferro [152,153]. Assim, nos padrões α -Fe₂O₃ ($0,4 \leq x \leq 1,0$), o maior campo hiperfino $H_{int} \sim 50.24 - 51.71\text{T}$ pode ser atribuído a íons Fe³⁺ que não são influenciados pela presença de Cr, enquanto em α -Cr_{2-x}Fe_xO₃ ($0,4 \leq x \leq 1,0$) o campo hiperfino menor $H_{int} \sim 47.98 - 48.34\text{T}$ pode ser íons Fe³⁺ associados que têm íons Cr³⁺ nas proximidades. Essas observações corroboram bem com os tamanhos médios de partícula ($\sim 22\text{ nm}$) observados na análise DRX [140,154].

A distribuição do campo magnético hiperfino foi elucidada como resultado da variação no ambiente dos átomos ressonantes γ e também da influência do tamanho das partículas [19]. Assim, a ligeira diferença nos valores do campo hiperfino para as amostras ($0,4 \leq x \leq 1,0$) pode estar relacionada à diferença no tamanho da partícula e na anisotropia. Como está bem documentado, α -Fe₂O₃ exibe um fraco ferromagnético (WF, em condição ambiente, $\sim 300\text{ K}$) acima da temperatura de Morin ($T_M \sim 260\text{K}$) e antiferromagnético (AF, em condição não ambiente, $\sim 265\text{ K}$) abaixo da temperatura de Néel ($\sim 960\text{K}$) [85,134]. O ferromagnetismo fraco observado geralmente surge da inclinação dos spins anti-ferromagneticamente alinhados acima da Temperatura de Morin (T_M) e, possivelmente, uma constante de anisotropia efetiva alta,

assim, os valores negativos da separação do quadrupolo com $H_{int} \sim 51T$ indicam a natureza ferromagnética fraca de nanopartículas de $Cr_{2-x}Fe_xO_3$ [1,7]. A Fig. 14 é também um gráfico da tensão em função do deslocamento do isômero e separação do quadrupolo com o aumento do teor de Fe, x para $Cr_{2-x}Fe_xO_3$ ($0,1 \leq x \leq 1,0$); a tensão foi inversamente proporcional ao IS e QS, respectivamente. Os estudos de Mössbauer são consistentes com a análise de DRX.



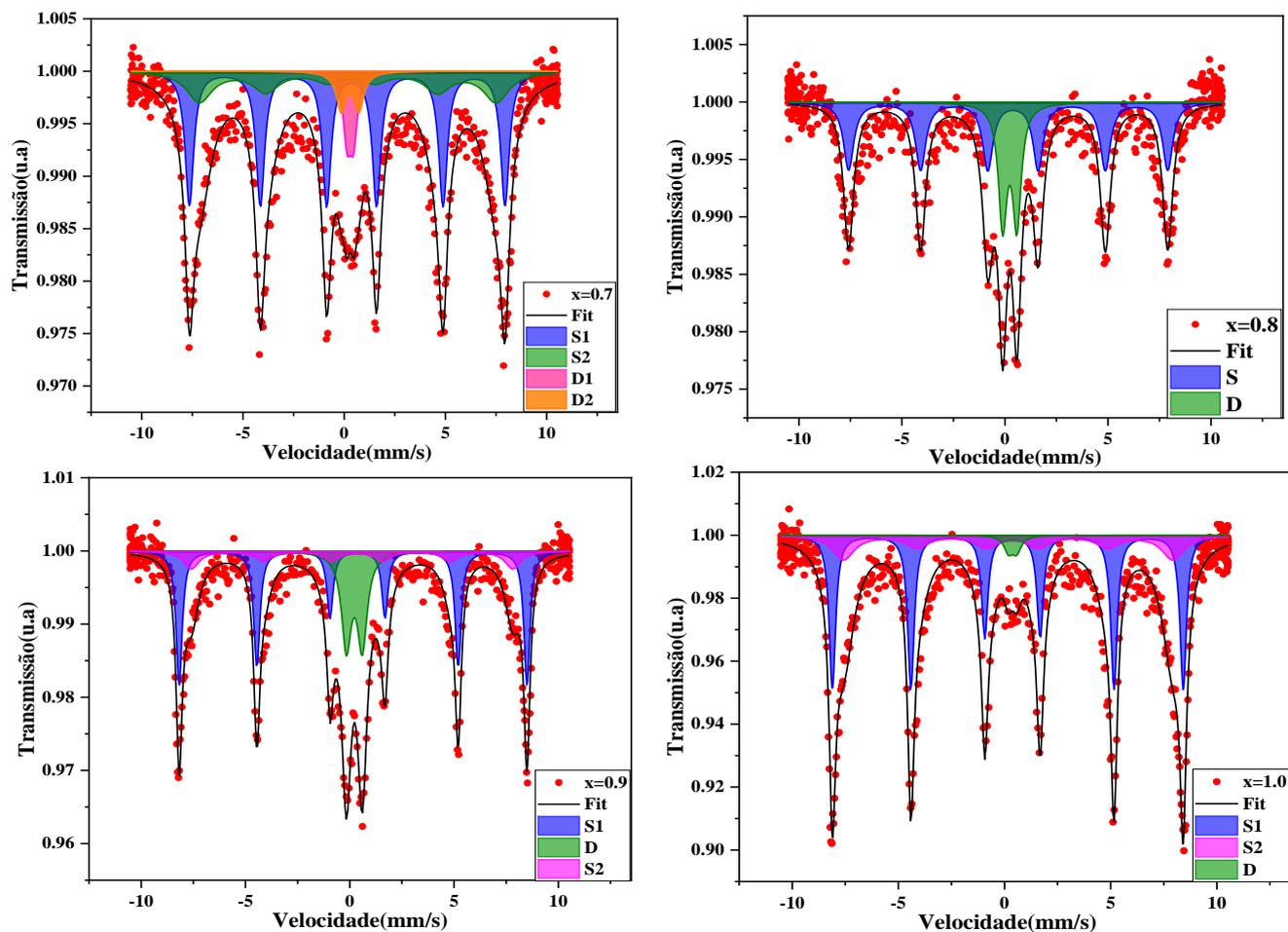


Figura 13: Espectros Mossbauer de temperatura ambiente para $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 1,0$) com variação de Fe, x.

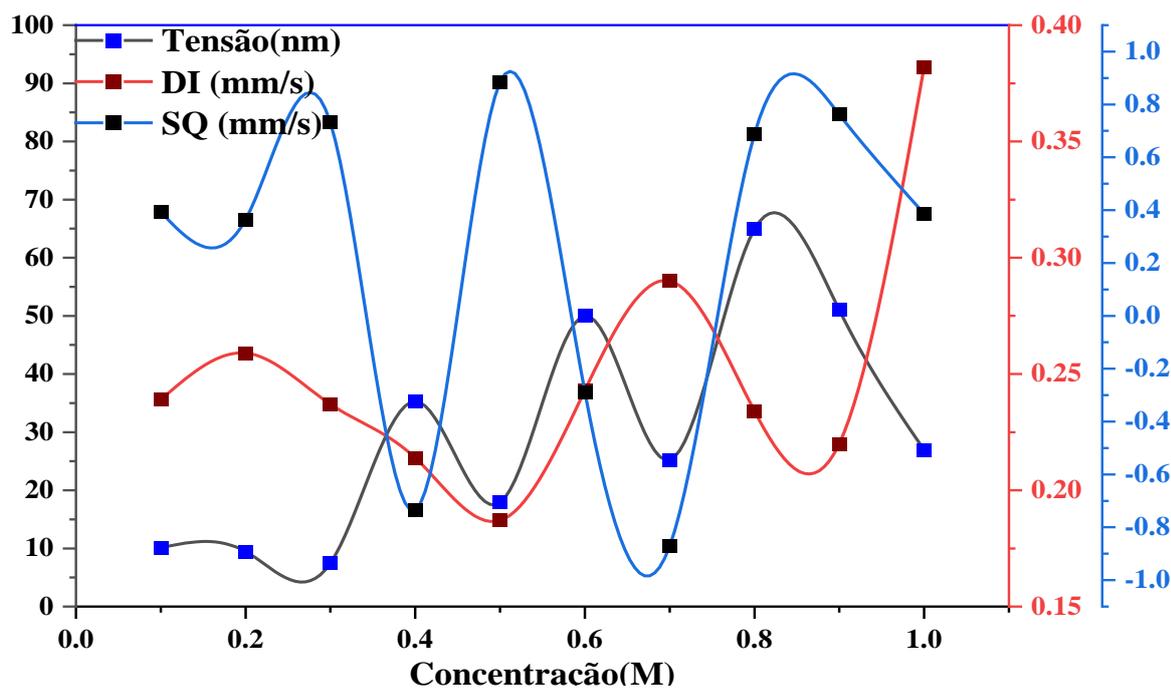


Figura 14: Tensão em função do deslocamento do isômero e da divisão quadrupolar com aumento do conteúdo de Fe, x para $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$).

Table IV: Parâmetros hiperfinos obtidos dos espectros Mössbauer à 300K para as amostras de $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 1,0$): IS - deslocamento do isômero, QS - separação do quadrupolo, H - campo hiperfino.

Samples	Conc. Fe		DI (mm/s)	SQ (mm/s)	H(T)	Área (%)	indexação	Ref.
S1	0.1	D1	0.239(1)	0.393(4)	-	52.97	$\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	[85]
		D2	0.289(3)	0.622(1)	-	42.03	$\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	[139,151]
S2	0.2	D1	0.259(2)	0.365(7)	-	80.56	$\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	[85]
		D2	0.272(2)	0.839(2)	-	19.44	$\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	[139,151]
S3	0.3	D1	0.237(2)	0.732(4)	-	64.81	$\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	[139,151]
		D2	0.257(2)	0.377(2)	-	35.19	$\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	[85]
S4	0.4	D1	0.214(1)	0.735(7)	-	75.45	$\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	[139,151]
		D2	0.263(1)	0.483(2)	-	20.91	$\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	[85]
		S	-	-	50.24(5)	3.64	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	[139,155]
S5	0.5	D2	0.187(1)	0.884(4)	-	50.19	$\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	[139,151]
		D1	0.263(1)	0.497(2)	-	34.46	$\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	[85]
		S2	0.359(1)	0.195(1)	29.49(2)	8.79	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	[149,150]
		S1	0.228(2)	-	51.89(2)	6.56	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	[134]
S6	0.6	D2	0.305(1)	-	-	2.61	$\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	[85]
				0.288(1)				
		D1	0.243(2)	0.657(8)	-	4.17	$\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	[139,151]
		S2	0.269(1)	-	44.76(1)	63.76	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	[148–150]
				0.196(1)				
S7	0.7	D2	0.290(2)	-	-	4.81	$\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	[139,151]
				0.871(1)				
		D1	0.302(1)	0.321(2)	-	4.81	$\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	[85]
		S2	0.277(1)	-	45.44(2)	51.35	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	[148–150]
				0.194(1)				
S8	0.8	D	0.234(1)	0.689(1)	-	29.17	$\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	[139,151]
		S	0.273(1)	-	48.02(4)	70.83	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	[85,134,146]
				0.233(1)				
		D	0.220(1)	0.762(1)	-	29.52	$\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	[139,151]
		S2	0.234(1)	-	47.80(2)	31.14	$\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	[85]
S9	0.9			0.242(3)				
		S1	0.265(1)	-	51.71(2)	39.34	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	[134,146,148,156]
				0.213(1)				

S10	1.0	D	0.382(1)	0.387(1)	-	2.93	Cr _{2-x} Fe _x O ₃	[85]
		S2	0.272(1)	-	48.11(2)	56.22	Cr _{0.2} Fe _{0.8} - liga	[85,157]
		S1	0.264(1)	-	51.24(2)	40.85	α-Fe ₂ O ₃	[134,147,156]
				0.221(1)				

4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman e IR foram publicados por vários autores como as técnicas mais eficientes para elucidar os fenômenos vibracionais em estruturas sólidas. Assim, para apoiar as conclusões das medições de DRX, estudos de espectroscopia Raman foram realizados nas amostras preparadas, consulte a Fig. 15. O óxido de cromo, Cr₂O₃, cristaliza na estrutura romboédrica do tipo corindo (Al₂O₃) pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$ e consiste em uma matriz hexagonal compacta de íons O²⁻ (no sítio Wyckoff 18e) com 2/3 de sítios octaédricos intersticiais ocupados por cátions Cr³⁺ (no sítio Wyckoff 12c). Eles formam um octaédrico distorcido de CrO₆ que são conectados por faces, arestas ou cantos de uma maneira em que cada átomo de oxigênio está ligado a quatro átomos de Cr. A simetria dos átomos de Cr está nos eixos C₃, enquanto os átomos de O estão nos eixos C₂. Seguindo essas análises e suposições, as representações irredutíveis para os modos ópticos e acústicos do método Bhagavantam e Venkataryudu são [158–163].

$$\Gamma_{vib} = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 3A_{2u} + 5E_g + 5E_u. \quad \text{Equação 10}$$

Agora, depois de subtrair o modo acústico A_{2u} e E_u, os modos ópticos remanescentes levam ao seguinte:

$$\Gamma_{opt} = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u. \quad \text{Equação 11}$$

Onde a vibração com simetria de dois A_{1g} e cinco E_g são ativos Raman e dois A_{2u} e quatro vibrações são ativos IR com os três modos A_{2g} e A_{1u} sendo silenciosos.

Portanto, para investigar a natureza e o comportamento anômalo dos modos de fônons observados, um estudo de representativos Cr_{2-x}Fe_xO₃ (0,0 ≤ x ≤ 1,0) de nanopartículas foi conduzida. Sua análise profunda fornece mais informações sobre a estrutura do cristal, cristalinidade, fases do cristal e composição estrutural. Os espectros Raman característicos de Cr₂O₃ puro e Cr_{2-x}Fe_xO₃ sintetizados com diferentes concentrações de Fe, registrados em temperatura ambiente usando comprimento de onda de excitação de 633nm são mostrados na Fig. 15(a-k), respectivamente. Os picos observados foram deconvoluídos com um perfil Lorentziano, onde o círculo ciano escuro representa os dados experimentais com as linhas vermelhas representando os ajustes do perfil multipico Lorentziano, Fig.15(a-k). A Tabela V

mostra uma lista dos modos vibracionais mais relevantes com suas possíveis simetrias associadas e respectivas referências. A partir da análise da teoria de grupos, observamos quatro modos ativos Raman ($1A_{1g} + 3E_g$) no Cr_2O_3 puro e dopado com Fe, enquanto outros modos IR, características da estrutura do corindo. No caso do Cr_2O_3 puro, os modos de fônon observados são encontrados em 304, 346, 456, 544 e 611 cm^{-1} . O pico mais intenso em 544 cm^{-1} foi atribuído aos modos $\nu_1(A_{1g})$ e os outros atribuídos aos modos $\nu_2(E_g)$ devido aos modos de alongamento $Cr^{III}-O$, respectivamente, consistente com relatos anteriores [164–166]. Esses modos de fônon indicaram que, em materiais policristalinos, os momentos de dipolo molecular oscilam ao longo de diferentes direções do cristal [167]. Ou seja, a ocorrência desses modos pode ser atribuída à diferença na geometria cristalina aparecendo simultaneamente ou a complicações devido ao efeito de espalhamento do pó no material policristalino, conforme argumentado por Khamlich *et al* [168]. Particularmente, a mudança do modo de frequência A_{1g} de 544 cm^{-1} para 537 cm^{-1} mostra que Cr_2O_3 deve estar sob tensão de tração refletindo uma expansão térmica da amostra de cristal. Notavelmente, um pico foi observado em 456 cm^{-1} que foi ligado ao modo IR ativo E_u como resultado do estiramento de vibração $\nu_2(O-Cr^{III}-O)$ [159,169]. Vê-se que o espectro Raman na faixa de 650–1500 cm^{-1} apresenta uma característica extra demonstrando os modos Raman-inativo e IR-ativo. A posição da banda em torno desses intervalos é atribuída principalmente aos modos de alongamento terminal $O-Cr^{IV}-O$, deformação $O-H$, modos vibracionais mistos $Cr^{III}/Cr^{IV}-O$, modos magnon/dois magnon (ver Fig. 15 e Tabela V) para suas atribuições de modo abrangentes.

Curiosamente, ao substituir o conteúdo de Fe $x = 0,1, 0,2$ e $0,3$ nos sítios octaédricos do Cr, todos os quatro modos de fônon foram preservados, assim como os inativos de Raman e ativos de IR, no entanto, um modo adicional foi observado para a amostra com Teor de Fe $x = 0,2$ ou seja, $1A_{1g} + 4E_g$ como visto na Fig.15. Vale ressaltar que todas as intensidades Raman diminuem com o aumento do teor de Fe x com um deslocamento nominal para números de onda mais baixos, no entanto, algumas discrepâncias de modos mais altos também foram observadas (sup. Fig.5d). Novamente, houve uma tendência de expansão da FWHM do modo $A_{1g}(544cm^{-1})$ para $x = 0,0$ a $0,2$, enquanto que em $x = 0,3$ ilustrou um fenômeno decrescente. Esta observação é uma confirmação do incremento dos parâmetros de rede observados durante a análise de DRX devido ao estresse imposto causado pela substituição do Fe^{3+} . Além disso, os picos relativamente intensos em 670/666 cm^{-1} são observados para $x = 0,2$ e $0,3$, respectivamente. A banda em 666 cm^{-1} é conhecida por ser teoricamente proibida por Raman no modo ativo de IR $E_u(LO)$ e é atribuída a uma falta de fase de ordem ou impureza de longo alcance ou possivelmente induzida por defeitos de superfície ou estresse [85,170]. A posição

da banda nas extremidades largas extremas ($1339\text{--}1459\text{ cm}^{-1}$) pode ser atribuída a $2\text{-E}_u(\text{LO})$, que é IR-ativo ou pode estar relacionado aos modos de alongamento de simetria de átomos de oxigênio sem ponte ou como um resultado do espalhamento de interação de dois magnon.

Posteriormente, a categoria seguinte para a análise do espectro Raman foi considerada dentro de $400\text{--}1200\text{cm}^{-1}$ de frequência vibracional para o resto das amostras dopadas, Fig. 15 (c-k). Vale notar que quando a concentração de Fe foi aumentada, outras fases se tornaram aparentes. Em particular, os modos de fônon Raman para as amostras com ($0.4 \leq x \leq 1.0$) apresentaram uma composição matricial plausível dos íons ligados, que pode ser $\alpha\text{-(Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{)O}_3$ ou $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ composto hematita, veja a Tabela V para suas respectivas atribuições e referências de modos. Entretanto, as amostras com ($0.5 \leq x \leq 0.7$ e 1.0) revelaram outras composições de fases importantes, que são $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, e $\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ fase de liga, respectivamente. Hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, como discutido, é um material antiferromagnético com uma temperatura de Néel de cerca de $\sim 960\text{K}$. Como Cr_2O_3 , ele cristaliza na estrutura romboédrica do tipo corindo (Al_2O_3) pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$, com parâmetros de rede $a = 5,036\text{Å}$ e $13,749\text{Å}$ [171].

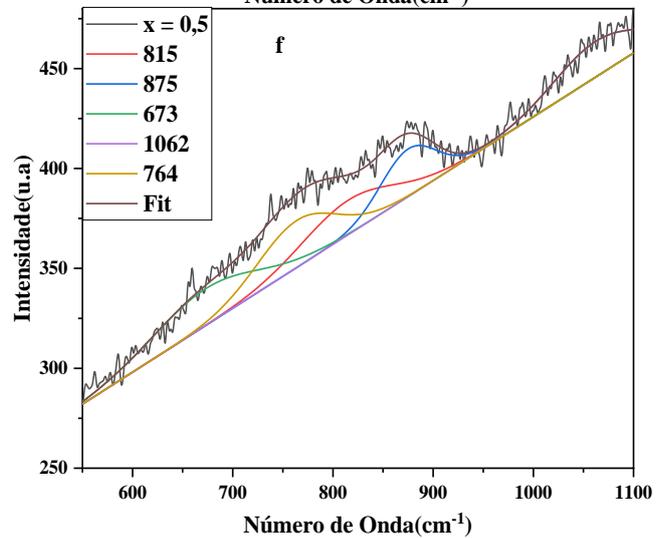
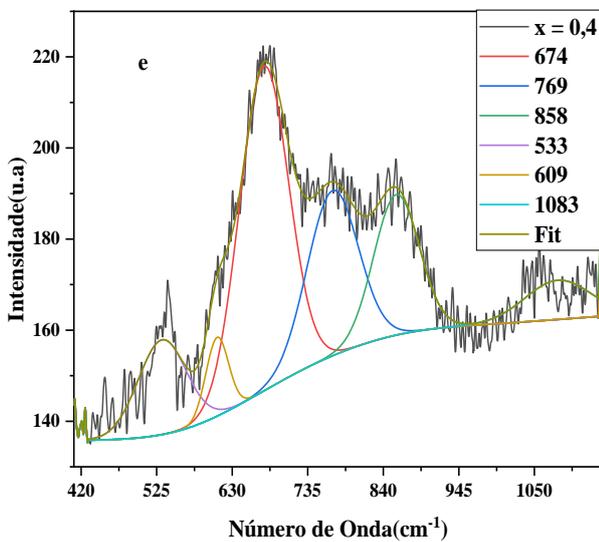
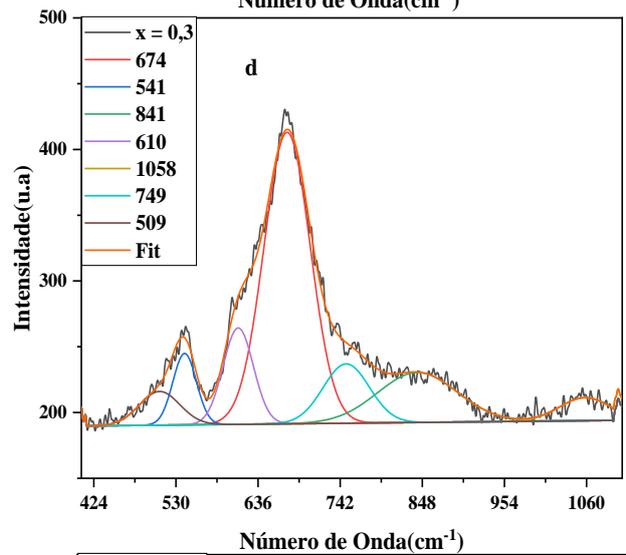
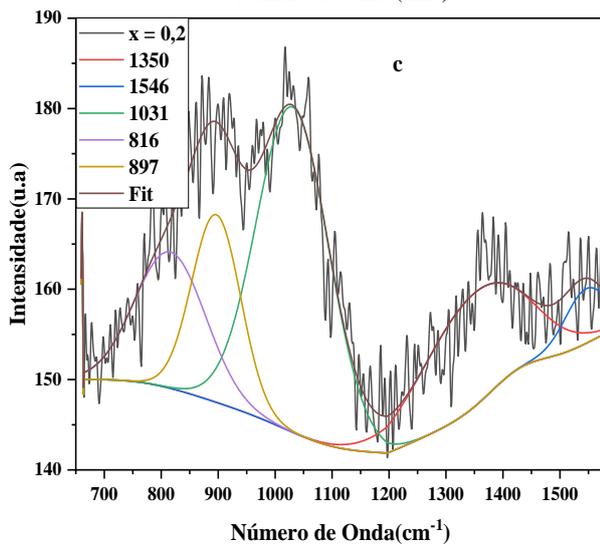
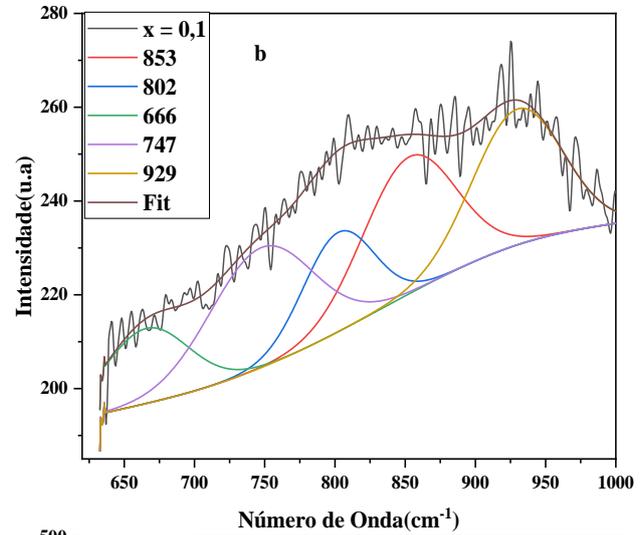
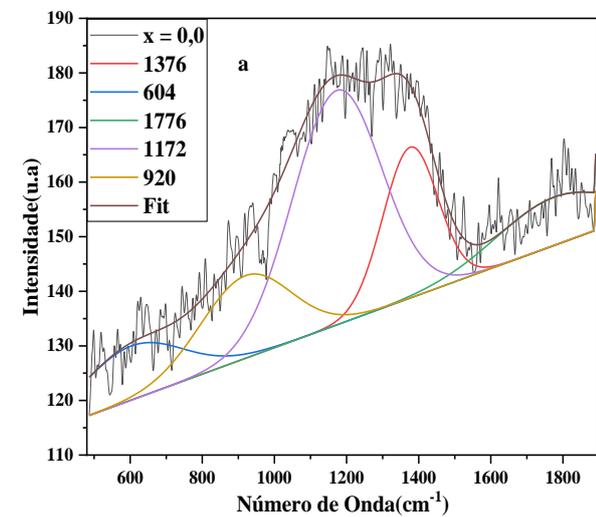
As fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mínimas na amostra com concentração de 0.5Fe foram vistas como homogeneamente distribuídas com os modos de fônons observáveis encontrados em 667 , 769 , 872 , 982cm^{-1} e 431cm^{-1} . Esses modos foram atribuídos à simetria vibracional de $\text{E}_u(\text{LO})$, E_g , magnon, A_{2g} e M_{14} ou E_g em comparação com dados da literatura [158,169,172,173]. O $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é uma fase intermediária do Fe_2O_3 entre a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que ocorreu como resultado da maghemita deficiente em ferro. Esta fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ocorreu em $2\theta = 30,151$ com um plano cristalográfico associado de (013) [174]. Tecnicamente, o modo vibracional para o espectro Raman da fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tem apenas algumas documentações, uma vez que nenhum espectro isolado foi medido anteriormente. e cuja abundância natural é baixa [150]. Eles têm um sistema de estrutura de cristal ortorrômbico com o grupo espacial $Pna2_1$ e têm parâmetros de rede $a = 5,095\text{Å}$, $b = 8,789\text{Å}$ e $c = 9,437\text{Å}$, de um empacotamento hexagonal próximo de camadas de oxigênio. A estrutura consiste em cadeias triplas que compartilham cantos que correm paralelos ao eixo a cristalográfico. Tem seis ânions cristalograficamente não equivalentes e quatro posições catiônicas (ou seja, Fe^I , Fe^{II} , Fe^{III} , and Fe^{III}) em contraste com o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, onde todas as posições dos cátions estão ocupadas com íons Fe^{3+} , não deixando espaços vazios no sistema cristalino. É um fato que todo o cátion poliédrico exibe um certo grau de distorção, que se acredita ser crucial para as propriedades magnéticas do $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [133,150].

Surpreendentemente, de acordo com o Bilbao Crystallographic Server, o número de seus modos vibracionais pode ser estimado teoricamente. Com base na teoria do grupo espacial $Pna2_1 (C_{2v}(mm2))$, a representação mecânica é $M = 30A_1 + 30A_2 + 30B_2$, com os modos ativos Raman $29A_1 + 30A_2 + 29B_2$. Portanto, um total de 117 modos vibracionais são permitidos na dispersão Raman, onde os modos acústicos são excluídos[175]. Considerando isto, o modos de Raman para a fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que foi detectado na solução de ferro composto 0,6 e 0,7Fe foi de 473, 643, 775, e 778cm^{-1} (Fig. 15g & Table V). Estes modos foram atribuídos a M15, M20, M23 e M23, que se correlacionam com os modos de primeira ordem do fônôn. No entanto, foi observado um fenômeno de dispersão de segunda ordem a 1195cm^{-1} que está igualmente associado à M25[175,176]. Além disso, um magnon(863cm^{-1}) e $<2\text{-Eu(LO)}(1046\text{cm}^{-1})$ foram observados para a fase combinada $\alpha\text{-Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3(x = 0,6)$. Enfatadamente, este complexo mecanismo que ocorre nesta fase está além do escopo de discussão neste trabalho. No entanto, Lopez *et al* realizaram uma caracterização micro-Raman da micropartícula e nanopartícula $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Eles encontraram o sobretom ou harmônico epsilon (M29) se deslocando para o sobretom hematita, e o associaram como sendo uma possível causa na coleta de alguns dos sinais vindos do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e assim eles poderiam ter uma mistura das duas fases do ferro [172,175,177]. Isto poderia ser uma possível sugestão e justificativa para a M(25) ocorrendo na amostra de 0,6Fe, mas o contrário. Catherine *et al.* também apresentaram um caso semelhante[177].

Finalmente, o espectro Raman $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3 (x = 1,0)$ analisado dentro da faixa de $400\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ revelou uma composição das fases $\alpha\text{-(Cr}_{2-x}, \text{Fe}_x)\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $(\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})$ -ligas, como ilustrado na Fig.15k e na Tabela 3, respectivamente. As ligas de cromo ferro (CrFe) têm sido excelentes tanto para fins científicos como industriais. Em relação aos primeiros, eles apresentam uma grande variedade de propriedades interessantes, incluindo cristalográficas e magnéticas, que têm se mostrado bons modelos de ligas para testar vários modelos e teorias [178].

Neste caso, descobriu-se que a liga CrFe, Cr_2O_3 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tinha modos vibracionais semelhantes aparecendo em $491[43]$ e 605cm^{-1} com um leve deslocamento em relação aos modos anteriores. A simetria vibracional correspondente para estes modos fonônicos é A_{1g} e E_g , provando a coexistência de suas fases[159,169,179]. Entretanto, aqueles encontrados para a fase genérica $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3 (x = 1,0)$ apresentaram os modos de espectro Raman em 664 e 766cm^{-1} com simetria vibracional associada de $E_u(\text{LO})$ e E_g [180]. Foram encontrados também dois modos $2\text{-Eu(LO)}(1054$ e $1154\text{cm}^{-1})$ e um modo magnon (865cm^{-1}) [4,6,10]. Todos estes modos foram atribuídos em comparação com os dados teóricos, cujos esclarecimentos

necessitam de mais estudos. Concluindo, a técnica de espectroscopia Raman foi proveitosa na identificação e quantificação de todas as fases possíveis presentes na amostra preparada, que estão em boa concordância com a análise de DRX e espectroscopia Mössbauer .



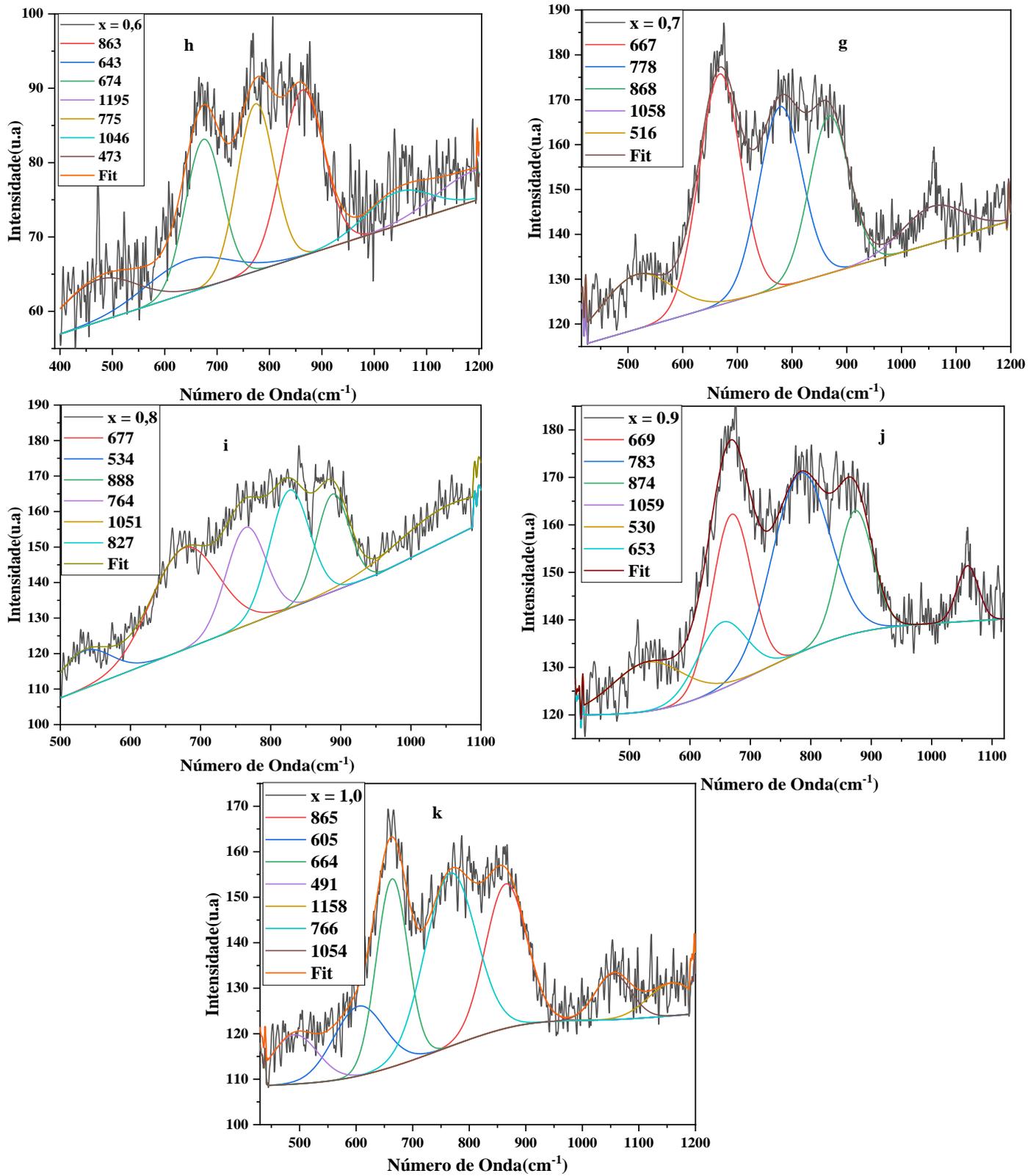


Figura 15: (a-k) Espectros Raman de temperatura ambiente do Cr₂O₃ puro e Cr_{2-x}Fe_xO₃ (0,1 ≤ x ≤ 1,0) calcinado a 500°C.

Table V: Atribuição abrangente de modos ativos Raman para as amostras $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 1,0$).

Amostras(x)	0.0	0.1	0.2	0.3	Atribuições	Ref.
$\omega(\text{cm}^{-1})$	Modos Raman				Cr_2O_3	
	304	302	295	296	$\nu_2(\text{E}_g)$	[164–166]
	346*	354	348*	327	$\nu_1(\text{A}_{1g})/\nu_2(\text{E}_g)$	[164–166]
	456	444	469	441	Magnon/ $\text{E}_u/\nu_3(\text{A}_{1u})$	[158,159,184]
	544	543	532	537	$\nu_1(\text{A}_{1g})$	[164–166]
	611	617	637*	626*	$\nu_2(\text{E}_g), \nu_3(\text{A}_{1u})^*$	[164–166]
	IR Modos					
	696*	686*	670	666	$\nu_5(\text{A}_{2g})^*/\text{E}_u/\text{Magnon}$	[158,159,185]
	827	832	847	856	Magnon/ $\nu_1(\text{O}-\text{Cr}^{\text{III}}-\text{O})$	[158,169]
	993	928 [⊕]	940*	950*	Magnon/ $(\nu_3 + \nu_5), (\nu_1 + \nu_4)^*$	[158,166,186]
	1144	1018	1014	1016	$\nu_2 + \nu_3/\text{O-H}$ deformação	[166,169]
	1265*	1140	1144	1147	$(\nu_1 + \nu_3)^*, \nu_2 + \nu_3$	[166,169]
		1243	1241	1232	$\nu_1 + \nu_3$	[166,169]
	1352	1339	1332	1342	Dois-Magnon /2- $\text{E}_u(\text{LO})$	[169,185]
1415	1438	1460	1459	Dois-Magnon /2- $\text{E}_u(\text{LO})$	[169,185]	
	Modos Raman/ Modos IR				$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
	0.4	0.5	0.6	0.7		
$\omega(\text{cm}^{-1})$	533	431	473*	516	$\text{E}_g/\text{M14}^*$	[3,6,11,20]
	609		643*		$\text{E}_g/\text{M20}^*$	[164–166]
	674	667		667	$\text{E}_u(\text{LO})$	[85,162]
	769	769	775*	778	$\text{M23}^*, \text{E}_g$	[175,187,189]
	858	872	863	868	Magnon	[158,166,186]
	<1083	982	1195	<1058	2- $\text{E}_u(\text{LO})$	[169,185]
		Modos Raman/ Modos IR				$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ CrFe-Liga
	0.8	0.9	1.0			
	543	530	491		A_{1g}	[164–166]

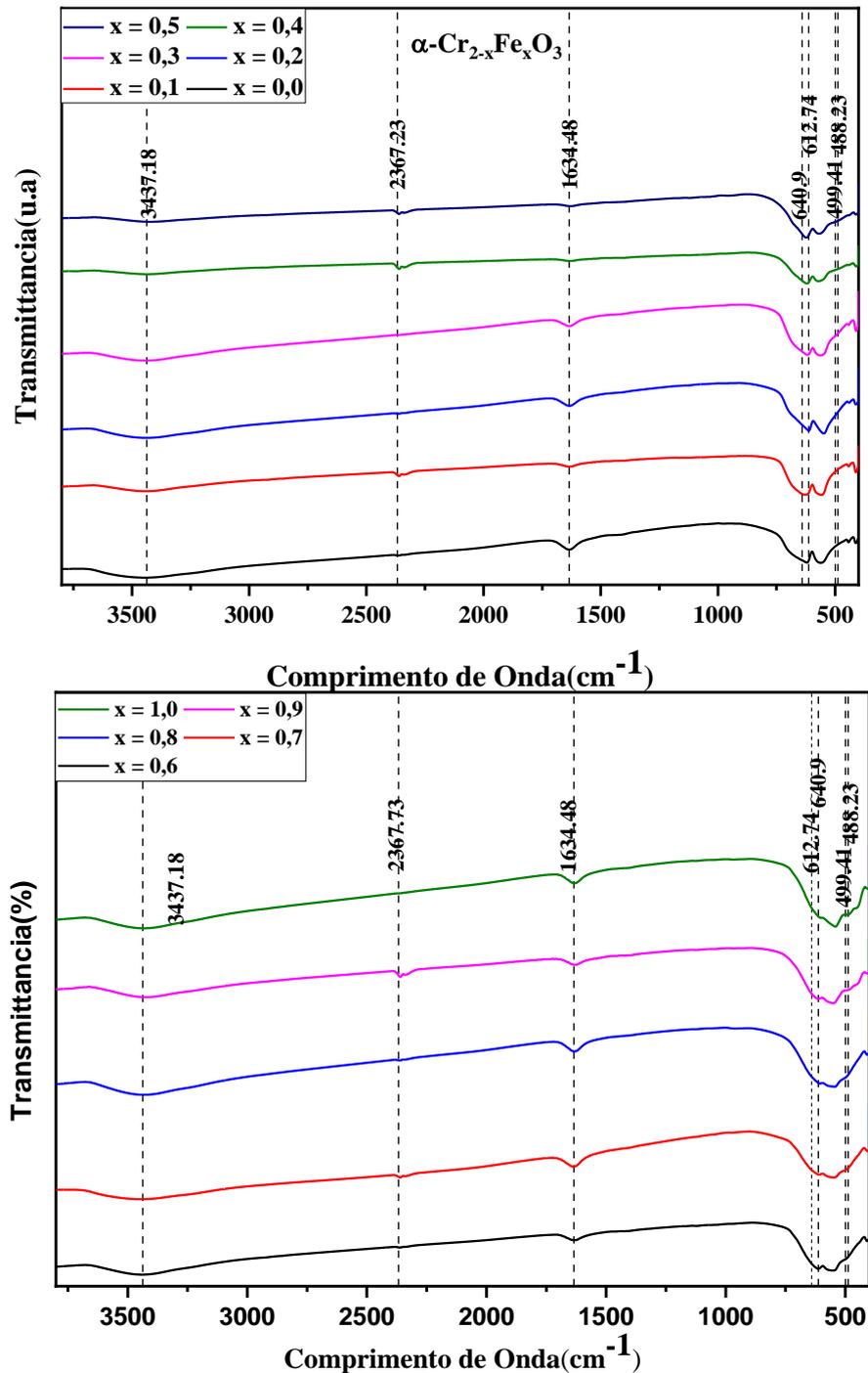
$\omega(\text{cm}^{-1})$	677	669	664		$E_u(\text{LO})$	[164–166]
	764	784	766		E_g	[175,187,189]
	888	874	865		Magnon	[158,169]
	<1051	<1059	1158		2- $E_u(\text{LO})$	[166,169]
<p>NB: $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$ are Raman active Cr–O stretching modes; $\nu_3(A_{1u})$ and $\nu_4(A_{1u})$ are infrared active Cr–O stretching and O–Cr^{III}–O; $\nu_5(A_{2g})$ is a Raman active O–Cr^{III}–O deformation modes [166,169]. (<)= menos do que o valor magnon</p>						

4.4 ESPECTROSCOPIA FTIR

A espectroscopia FTIR é uma ferramenta poderosa para compreender o grupo funcional das amostras sintetizadas, a fim de reconfirmar a fase cristalina Cr_2O_3 preparada ou a coexistência do composto de ferro, ou para detectar qualquer composto adicional ligado à superfície/interface. As atribuições de frequências infravermelhas podem ser obtidas através do paralelismo das posições e intensidades das bandas observadas nos espectros de infravermelho com os números de onda e intensidades dos cálculos de modelagem molecular [191]. A Fig. 16 ilustra o FTIR das amostras $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) calcinadas a 500°C . Relatórios afirmam que os óxidos metálicos (MO) geralmente apresentam bandas de absorção da estrutura do corindo abaixo de 1000cm^{-1} , especificamente dentro de $200\text{--}700\text{cm}^{-1}$ com picos de alargamento, e o número de onda característico de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ são principalmente menores do que os correspondentes de Cr_2O_3 . Esta ocorrência é devido às vibrações interatômicas [51,192].

O espectro de FTIR desse estudo foi analisado dentro de uma faixa de $400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$, onde as bandas características foram observadas entre $400\text{--}750\text{cm}^{-1}$. Nos espectros, as grandes bandas largas que apareceram em $3437,18\text{cm}^{-1}$ e $1634,48\text{cm}^{-1}$ foram atribuídas às vibrações de alongamento originadas da dissociação quimiossorção de moléculas de água (H_2O) [31,78,193–196] e grupos hidroxil (O-H) [31,78,193–197], respectivamente. A banda de absorção em $2367,23\text{cm}^{-1}$ foi atribuída à ligação intermolecular de hidrogênio derivada de O-H [193,198]. Além disso, as faixas de vibração localizadas em $539,78$ e $582,72\text{cm}^{-1}$ caracterizam o modo vibracional Cr-O [112,199] e a faixa em $612,74\text{cm}^{-1}$ identifica o óxido de cromo como a fase rica em Cr_2O_3 [111,112,193]. Além disso, a $477,74\text{cm}^{-1}$, foram observadas vibrações de flexão Fe-O para todas as amostras preparadas [160,194,200][78]. Finalmente, um modo de vibração a 447cm^{-1} está associado a F-O como indicado na Tabela VI inserida. Curiosamente, as bandas de IR mudaram gradualmente para números de onda maiores com o aumento do teor de Fe (0

$\leq x \leq 0,5$), mas posteriormente diminuíram para um número de onda ligeiramente inferior ($0,6 \leq x \leq 1,0$) [192]. No entanto, essa mudança foi linear em alguns casos como pode ser identificado na Fig. 16. (A-C) para fins ilustrativos. Estes resultados demonstram e confirmam a formação contínua da solução sólida $\alpha\text{-(Cr, Fe)}_2\text{O}_3$, que é consistente com os resultados encontrados na literatura. É importante notar que essas análises estão de acordo com análise de DXR, espectroscopias Mössbauer, e Raman.



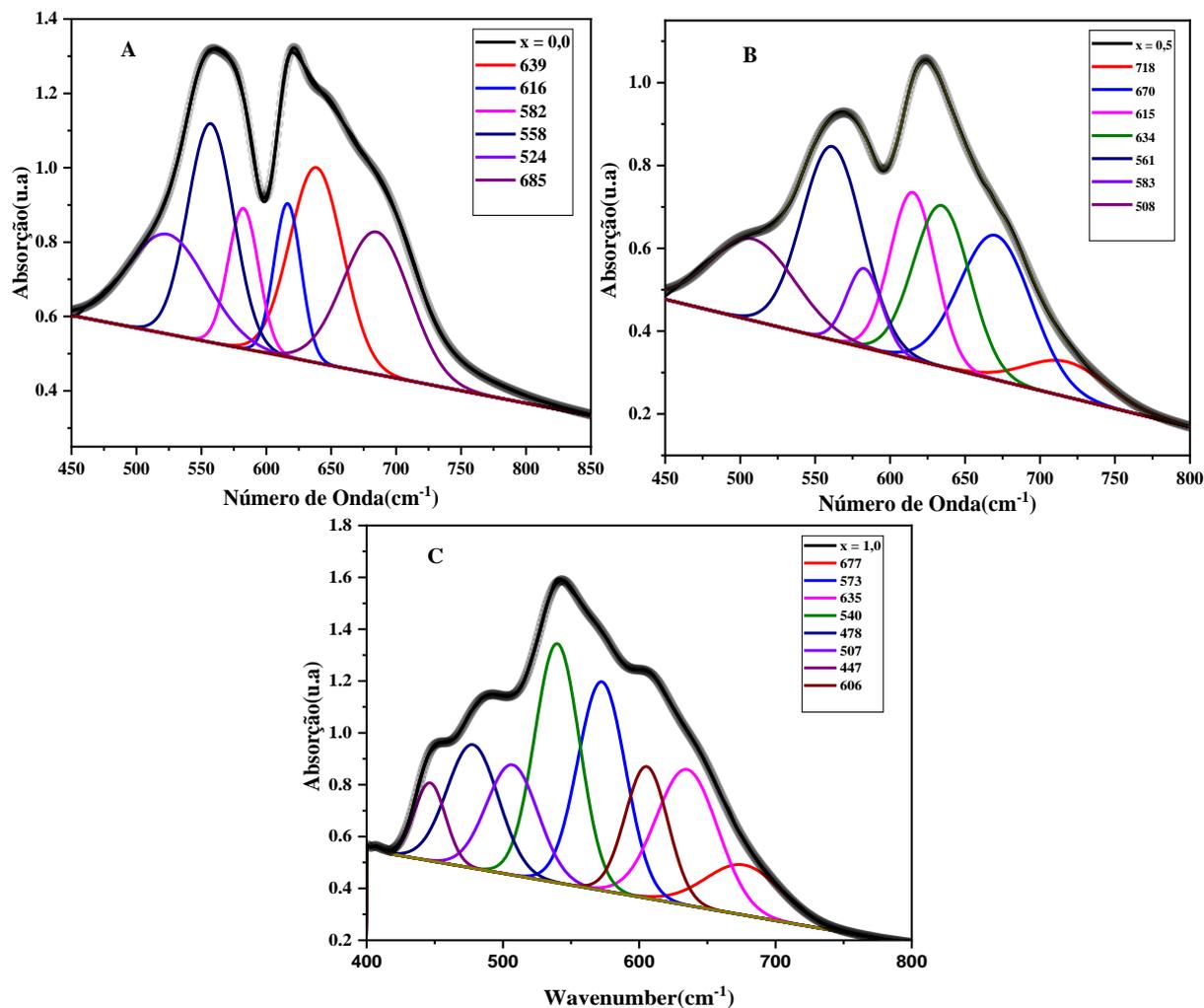


Figura 16: Espectros FTIR generalizados de $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ calcinado a 500°C . (A-C) Deconvolução de amostras com concentração de $x = 0,0$; $0,5$; e $1,0$ de Fe_2O_3

Table VI: Atribuições de banda vibracional de FTIR para amostras selecionadas (ou seja, $x =$ concentração de $0, 0,5$ e $1,0$ Fe_2O_3)

FTIR de $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0$; $0,5$; e $1,0$)			
	Número de onda (cm^{-1})	Grupo Funcional e Componentes Atribuídos	Referências
Xerogel	3437.18	alongamento do modo água H_2O	[193][112]
	2367.23	O-H or C=O modo vibracional	[198][193]
	1634.48	-C=C- modo vibracional O-H alongamento	[195] [193][112]
x			
0,0	499.41	Cr-O modo vibracional	[201][199]
	539.78	Cr-O modo vibracional	[193] [202]
	559.31	Cr_2O_3 fase rica	[195][31]
	616.46	Cr-O modo vibracional	[193][203]
	640.90	Cr-O modo vibracional	[193][204]
	685.13	Cr-O modo vibracional	[205][206]

	702.32		[203][207]
0,5	508.27	Cr-O modo vibracional	[112][194]
	561.45	Cr-O-Fe modo vibracional	[45][208]
	582.73	O-Cr-O modo vibracional	[209][210]
	615.18	Cr-O-Fe modo vibracional	[193][211]
	634.41	Cr-O/Fe-O modo vibracional	[78][212]
	670.24	Cr-O-Cr fase	[195][211]
	717.83	Fe-O/O-Cr-O modo vibracional	[203][213]
1,0	446.56	Fe-O em Cr ₂ O ₃	[45][112]
	477.89	Fe-O modo vibracional	[214][210]
	506.89	Cr-O modo vibracional	[201][201]
	539.85	Cr-O/Fe-O modo vibracional	[112] [203]
	572.54	Cr-O/Fe-O modo vibracional	[45] [210]
	605.50	Cr-O modo vibracional	[203][215]
	635.06	Fe-O/Cr-O modo vibracional	[45][78]
	676.88	Cr-O/Fe-O modo vibracional	[195][205]

4.5 CONCLUSÃO

Neste estudo, nanopartículas de Cr_{2-x}Fe_xO₃ (0,0 ≤ x ≤ 1,0) com uma estrutura romboédrica foram sintetizadas com sucesso pelo método sol-gel a uma temperatura de calcinação de 500°C, usando Cr(NO₃)₃·9H₂O (pureza 99,9%), Fe(NO₃)₃·9H₂O (pureza de 99,9%), como material precursor e D-glicose como substrato. As propriedades estruturais, efeitos de ordenação magnética, modos vibracionais e grupos funcionais químicos são estudados por espectroscopia de DRX, Mössbauer, Raman e FT-IR. Os padrões de DRX e refinamentos de Rietveld identificam a fase cristalina e a estrutura do tipo corindo ou Al₂O₃ para todas as amostras. A partir do refinamento de Rietveld, os tamanhos médios de cristalito foram avaliados para todas as amostras como sendo 12,099 ± 1,281 nm ≤ x ≤ 40,500 ± 3,061 nm. O aumento do conteúdo de Fe₂O₃ foi identificado com diferentes fases (fase α estável, polimorfo metaestável ε de Fe₂O₃ e fases CrFe) nos padrões de DRX, enquanto Cr₂O₃ sempre permanece na fase eskoliate.

Parâmetros de rede *a* e *c*, volume de célula unitária aumentam linearmente com um aumento no teor de Fe₂O₃, com íons de dopagem Fe³⁺ resultando em tensão de rede mais severas na direção do eixo *c*, assim, foi observada uma mudança nos picos de Bragg em direção a valores mais baixos de 2θ. Para explorar o comportamento magnético local, bem como a oxidação de átomos de Fe em uma matriz de ferro específica, foi utilizada a técnica de espectroscopia ⁵⁷Fe Mössbauer. A espectroscopia Mössbauer de transmissão ⁵⁷Fe à temperatura ambiente de Cr_{2-x}Fe_xO₃ (0,1 ≤ x ≤ 0,3) revela uma superposição de dubletos de quadrupolo central indicando a ordenação superparamagnética devido às partículas de tamanho nanométrico; no entanto, um dubleto dividido em quadrupolo(s) e dois sextetos foram usados para

$\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3(0,4 \leq x \leq 1,0)$, implicando em ordenação magnética fraca. Os valores de deslocamento de isômero (IS) observados a partir da análise de espectros de temperatura ambiente ^{57}Fe Mössbauer, sem dúvida, é razoavelmente atribuído à substituição bem-sucedida de íons Fe^{3+} para os principais locais de íons Cr^{3+} , ilustrando forte fenômeno superparamagnético para toda hematita $\alpha\text{-Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ em relação a dubleto 1 como dubleto 2 indicou agrupamento ou aglomeração de cristalitos que mais tarde se desenvolveram e confirmou as demais fases; enquanto um ordenamento ferromagnético fraco para $\alpha\text{-Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3(x > 0,3)$ hematita foi observado. Assim, nos padrões $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($0,4 \leq x \leq 1,0$), o maior campo hiperfino $H_{int} \sim 50.24 - 51.71\text{T}$ pode ser atribuído a íons Fe^{3+} que não são influenciados pela presença de Cr, enquanto em $\alpha\text{-Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,4 \leq x \leq 1,0$) o campo hiperfino menor $H_{int} \sim 47.98 - 48.34\text{T}$ pode ser íons Fe^{3+} associados que têm íons Cr^{3+} nas proximidades. Os modos vibracionais Raman foram observados para todas as amostras, o mais importante, o espectral revela cinco modos ativos Raman para $x = 0,3$ ou seja, $2A_{1g}$ e $3E_g$ em 674, 541, 610, 749 e 504cm^{-1} , com um modo magnon em 841cm^{-1} , respectivamente. A banda teoricamente proibida em $\sim 666\text{cm}^{-1}$ foi observada como resultado do modo ativo IR $E_u(\text{LO})$ ou possivelmente induzido por defeitos de superfície ou estresse. Os espectros FT-IR validaram a pureza e as ligações químicas de Cr_2O_3 e nanopartículas dopadas. Curiosamente, as bandas de IR mudaram gradualmente para números de onda mais altos com o aumento do teor de Fe ($0,0 \leq x \leq 0,5$), mas depois diminuíram para um número de onda ligeiramente inferior de ($0,6 \leq x \leq 1,0$), no entanto, essa mudança foi linear em alguns casos.

REFERÊNCIAS

- [1] S. Divinski, H. Rösner, G. Wilde, *Front. Nanosci.* 1 (2009) 1–50.
- [2] T.Y. Fu, T.T. Tsong, *Nano Sci. Technol. Nov. Struct. Phenom.* 48 (2003) 224–227.
- [3] S. Bashir, P. Hanumandla, H.Y. Huang, J.L. Liu, *Nanostructured Mater. Next-Generation Energy Storage Convers. Fuel Cells* 4 (2018) 517–542.
- [4] S.V.N.T. Kuchibhatla, A.S. Karakoti, D. Bera, S. Seal, *Prog. Mater. Sci.* 52 (2007) 699–913.
- [5] M. Mathru, D.J. Dries, D. Kanuri, B. Blakeman, T. Rao, *Chest* 97 (1990) 1121–1124.
- [6] L.-W. Wang, *Quantum Wells, Wires and Dots*, 2000.
- [7] A. David, B. Miller, *Quantum Dyn. Simple Syst.* (2020) 239–266.
- [8] 2000 E.d Hari Sing Nalwa, Title:Nanostructured Materials and Nanotechnology, n.d.
- [9] J. Kreuter, *Int. J. Pharm.* 331 (2007) 1–10.
- [10] N. Lewinski, V. Colvin, R. Drezek, *Small* 4 (2008) 26–49.
- [11] Q.A. Shahid, (2016).
- [12] P. Taylor, P. Biswas, C. Wu, (2012) 37–41.
- [13] S. Komarneni, 2 (1992) 1219–1230.
- [14] J.A. Hári, B.A. Pukánszky, *Appl. Plast. Eng. Handb.* (2011) 109–142.
- [15] S.K. Ray, A. Banerjee, S. Choudhury, D. Pyne, *Nanometal and Metal Oxide-Based Polymer Nanocomposite Membranes for Pervaporation*, INC, 2020.
- [16] P. Sciences, (2016).
- [17] S.R.V. Siva Prasanna, K. Balaji, S. Pandey, S. Rana, *Metal Oxide Based Nanomaterials and Their Polymer Nanocomposites*, Elsevier Inc., 2018.
- [18] J. Lee, J.C. Park, H. Song, *Adv. Mater.* 20 (2008) 1523–1528.
- [19] J.C. Park, J.U. Bang, J. Lee, C.H. Ko, H. Song, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 1239–1246.
- [20] M. Kim, J.C. Park, A. Kim, K.H. Park, H. Song, (2012).
- [21] M. Mühlberg, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 15189.
- [22] M.V. Dozzi, S. Marzorati, M. Longhi, M. Coduri, L. Artiglia, E. Selli, *Appl. Catal. B Environ.* 186 (2016) 157–165.
- [23] Z. Wang, M. Yang, G. Shen, H. Liu, Y. Chen, Q. Wang, *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014).
- [24] T.K.K.U.N. Du, M.M.U.K.H.E.R.J. Ee, D.C.H.A. Kr, A.V.O.R. Ty, 3 (n.d.) 1759–1763.
- [25] M.M. Natile, A. Glisenti, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2502–2510.

- [26] S. Sivakumar, C.P. Sibub, P. Mukundan, P.K. Pillai, K.G.K. Warriar, *Mater. Lett.* 58 (2004) 2664–2669.
- [27] J. Vidic, S. Stankic, F. Haque, D. Ciric, R. Le Goffic, A. Vidy, J. Jupille, B. Delmas, *J. Nanoparticle Res.* 15 (2013).
- [28] W. Wunderlich, P. Padmaja, K.G.K. Warriar, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 313–317.
- [29] A. Hamrouni, H. Lachheb, A. Houas, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 178 (2013) 1371–1379.
- [30] R.K. Sharma, R. Ghose, *J. Alloys Compd.* 686 (2016) 64–73.
- [31] F. Farzaneh, M. Najafi, *22* (2012) 329–333.
- [32] X.F. Zhang, Z.G. Liu, W. Shen, S. Gurunathan, *Int. J. Mol. Sci.* 17 (2016).
- [33] 602 (2005) 2005.
- [34] M. Bañobre-López, C. Vázquez-Vázquez, J. Rivas, M.A. López-Quintela, *Nanotechnology* 14 (2003) 318–322.
- [35] S. Mu, K.D. Belashchenko, *Phys. Rev. Mater.* 3 (2019) 1–11.
- [36] N.H.H. Qhatan A.Yousif, *Al-Qadisiyah J. Pure Sci.* Al-Qadisiyah J. Pure Sci. 24 (2019) 6–11.
- [37] H. Yang, K. Nakane, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 14763–14777.
- [38] A.M. Ealias, M.P. Saravanakumar, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 263 (2017).
- [39] S.K. Kulkarni, *Nanotechnol. Princ. Pract.* (2015).
- [40] C. Suryanarayana, B. Prabhu, *Nanostructured Mater. Process. Prop. Appl.* Second Ed. (2006) 47–90.
- [41] M. Hasan, I. Ullah, H. Zulfiqar, K. Naeem, A. Iqbal, H. Gul, M. Ashfaq, N. Mahmood, *Mater. Today Chem.* 8 (2018) 13–28.
- [42] M. Gusatti, D.A.R. Souza, M. Durazzo, H.G. Riella, *Manuf. Nanostructures* (2014) 50–78.
- [43] H. Shi, R. Magaye, V. Castranova, J. Zhao, *Part. Fibre Toxicol.* 10 (2013).
- [44] Y. Chen, Z. Huang, X. Gu, Z. Ma, J. Chen, X. Tang, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 38 (2017) 1588–1596.
- [45] M.M. Abdullah, F.M. Rajab, S.M. Al-Abbas, *AIP Adv.* 4 (2014).
- [46] J. Singh, V. Verma, R. Kumar, *Vacuum* 159 (2019) 282–286.
- [47] L.E. Mathevula, B.M. Mothudi, M.S. Dhlamini, *Phys. B Condens. Matter* 578 (2020) 411698.
- [48] H. Cao, X. Qiu, Y. Liang, M. Zhao, Q. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 1–4.
- [49] V. Vasudevan, R.R. Babu, A.R. Nelcy, G. Bhagavannarayana, K. Ramamurthi, *Bull.*

- Mater. Sci. 34 (2011) 469–475.
- [50] M. Rezvani, B. Eftekhari-Yekta, M. Solati-Hashjin, V.K. Marghussian, *Ceram. Int.* 31 (2005) 75–80.
- [51] K. Anandan, V. Rajendran, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 19 (2014) 136–144.
- [52] B. Bhushan, G.S.A.M. Theunissen, X. Li, *Thin Solid Films* 311 (1997) 67–80.
- [53] N.A. Frey, S. Srinath, H. Srikanth, M. Varela, S. Pennycook, G.X. Miao, A. Gupta, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 74 (2006) 1–8.
- [54] S. Pokhrel, C.E. Simion, V. Quemener, N. Bârsan, U. Weimar, *Sensors Actuators, B Chem.* 133 (2008) 78–83.
- [55] E. Arca, K. Fleischer, I. V. Shvets, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 2011–2014.
- [56] S.C. Erwin, L. Zu, M.I. Haftel, A.L. Efros, T.A. Kennedy, D.J. Norris, *Nature* 436 (2005) 91–94.
- [57] D.M. Ma, Y.Y. Chai, V. Wang, E.L. Li, W. Shi, *Comput. Mater. Sci.* 113 (2016) 75–79.
- [58] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, *Ann. Phys.* 346 (1913) 971–988.
- [59] T.A. Haroon Imtiaz, (n.d.).
- [60] R.E. Dinnebier, (2008) 606.
- [61] D.S. Hermiyanty, Wandira Ayu Bertin, *Material Science and Engineering, An Introduction*, 2017.
- [62] S. Casalbuoni, M. Hagelstein, B. Kostka, R. Rossmanith, M. Weisser, E. Steffens, A. Bernhard, D. Wollmann, T. Baumbach, *Phys. Rev. Spec. Top. - Accel. Beams* 9 (2006) 2–7.
- [63] S. Fourmaux, E. Hallin, U. Chaulagain, S. Weber, J.C. Kieffer, *Opt. Express* 28 (2020) 3147.
- [64] J. Epp., *X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization*, Elsevier Ltd, 2016.
- [65] E. Aeby-Gautier, G. Geandier, M. Dehmas, F. Bruneseaux, A. Beneteau, P. Weisbecker, B. Appolaire, S. Denis, *X-Rays Mater.* (2013) 181–219.
- [66] V. Balouria, A. Singh, A.K. Debnath, A. Mahajan, R.K. Bedi, D.K. Aswal, S.K. Gupta, *AIP Conf. Proc.* 1447 (2012) 341–342.
- [67] V.S. Jaswal, A.K. Arora, M. Kinger, V.D. Gupta, J. Singh, *Orient. J. Chem.* 30 (2014) 559–566.
- [68] R.S. Das, Y.K. Agrawal, *Vib. Spectrosc.* 57 (2011) 163–176.
- [69] C.J. Chirayil, J. Abraham, R.K. Mishra, S.C. George, S. Thomas, *Instrumental*

- Techniques for the Characterization of Nanoparticles, Elsevier Inc., 2017.
- [70] D. Titus, E. James Jebaseelan Samuel, S.M. Roopan, Nanoparticle Characterization Techniques, Elsevier Inc., 2019.
- [71] S. Loridant, *Charact. Nanomater. Adv. Key Technol.* (2018) 37–59.
- [72] N. John, S. George, *Raman Spectroscopy*, Elsevier Inc., 2017.
- [73] Z. Bacsik, J. Mink, G. Keresztury, *Appl. Spectrosc. Rev.* 39 (2004) 295–363.
- [74] D. Shee, A. Sayari, *Appl. Catal. A Gen.* 389 (2010) 155–164.
- [75] C. Berthomieu, R. Hienerwadel, *Photosynth. Res.* 101 (2009) 157–170.
- [76] J.R. Ferraro, *Spectrosc. (Santa Monica)* 14 (1999) 28–40.
- [77] R., S. Ananda, N.M.M. Gowda, *Mod. Res. Catal.* 02 (2013) 127–135.
- [78] K.M.& G. SIVAKUMAR, 46 (2017) 1935–1942.
- [79] A. Aouissi, Z.A. Al-Othman, H. Bayahia, *Asian J. Chem.* 22 (2010) 4873–4879.
- [80] M.E. Pandelia, N.D. Lanz, S.J. Booker, C. Krebs, *Biochim. Biophys. Acta - Mol. Cell Res.* 1853 (2015) 1395–1405.
- [81] E. Christian, M.F. Lappert, B. Stephen, *Inorganic Chemistry Concepts Volume 9*, n.d.
- [82] P.G.E.B.A.X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry Fundamentals*, 1377.
- [83] V.S. Rusakov, K.K. Kadyrzhanov, *Hyperfine Interact.* 164 (2005) 87–97.
- [84] J.G. Gary J. Long, *Mossbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, 1377.
- [85] A. Yogi, D. Varshney, *J. Adv. Ceram.* 2 (2013) 360–369.
- [86] Ľ.U.B. a Č. A, J. Lipka, I. Tóth, L. Pach, (2000) 9–14.
- [87] F.J. Berry, Ö. Helgason, T. Moyo, X. Ren, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3241–3245.
- [88] D. Tobia, E. De Biasi, M. Granada, H.E. Troiani, G. Zampieri, E. Winkler, R.D. Zysler, *J. Appl. Phys.* 108 (2010).
- [89] D. Tobia, E. Winkler, R.D. Zysler, M. Granada, H.E. Troiani, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 78 (2008) 1–7.
- [90] D. Rehani, M. Saxena, S.R. Dhakate, S.N. Sharma, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 127 (2021) 1–7.
- [91] A. Hassen, A.M. El Sayed, W.M. Morsi, S. El-Sayed, *J. Appl. Phys.* 112 (2012).
- [92] O. Jankovský, D. Sedmidubský, Z. Sofer, J. Luxa, V. Bartůněk, *Ceram. Int.* 41 (2015) 4644–4650.
- [93] R.F.K. Gunnewiek, C.F. Mendes, R.H.G.A. Kiminami, *Mater. Lett.* 129 (2014) 54–56.
- [94] A. Rosen, 26 (1991) 1861–1866.
- [95] D.W. Kim, S. Il Shin, J.D. Lee, S.G. Oh, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1894–1898.

- [96] K.S. Prashanth, S.S. Mahesh, M.B. Nanda Prakash, L.M. Munirathnamma, S. Ningaraju, H.B. Ravikumar, R.S. Somashekar, B.M. Nagabhushana, *Mater. Today Proc.* 3 (2016) 3646–3651.
- [97] M.D. Lima, R. Bonadimann, M.J. de Andrade, J.C. Toniolo, C.P. Bergmann, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1213–1220.
- [98] D.W. Kim, S.G. Oh, *Mater. Lett.* 59 (2005) 976–980.
- [99] M. Cherian, M.S. Rao, S.S. Manoharan, A. Pradhan, G. Deo, *Top. Catal.* 18 (2002) 225–230.
- [100] P.J. Van Der Zaag, P.J.H. Bloemen, J.M. Gaines, R.M. Wolf, P.A.A. Van Der Heijden, R.J.M. Van De Veerdonk, W.J.M. De Jonge, *J. Magn. Magn. Mater.* 211 (2000) 301–308.
- [101] S. Komarneni, Q.L. Karin, M. Stefansson, R. Roy, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 3176–3183.
- [102] P.E. Meskin, V.K. Ivanov, A.E. Barantchikov, B.R. Churagulov, Y.D. Tretyakov, *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 47–53.
- [103] J.D. Mackenzie, *J. Non. Cryst. Solids* 100 (1988) 162–168.
- [104] J.D. Mackenzie, *J. Non. Cryst. Solids* 48 (1982) 1–10.
- [105] R.R. Kumar, R. Raj, A. Venimadhav, *J. Magn. Magn. Mater.* 473 (2019) 119–124.
- [106] J. Rodríguez-Carvajal, *T. Roisnel*, 1, (n.d.) 1–6.
- [107] J. Rodríguez-Carvajal, *Lab. Leon Brillouin* (2002) 1–139.
- [108] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71.
- [109] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987) 79–83.
- [110] G.S. Pawley, *J. Appl. Cryst* 14 (1981) 357–361.
- [111] M. Lenglet, F. Hochu, S. Musić, *Solid State Commun.* 94 (1995) 211–215.
- [112] R.T. Rasheed, H.A. Easa, L.S. Jassim, *AIP Conf. Proc.* 2213 (2020).
- [113] H. Salari, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103092.
- [114] S. Popovi, M. Risti, *J. Appl. Cryst.* 24 (1989) 2722–2726.
- [115] A. Patlolla, E. V. Carino, S.N. Ehrlich, E. Stavitski, A.I. Frenkel, *ACS Catal.* 2 (2012) 2216–2223.
- [116] A.K. Jha, K. Prasad, *Int. J. Green Nanotechnol. Phys. Chem.* 1 (2010) P110–P117.
- [117] P. Zamani, Z. Valefi, *Surf. Coatings Technol.* 316 (2017) 138–145.
- [118] P. Zhao, H. Zhao, J. Yu, H. Zhang, H. Gao, Q. Chen, *Ceram. Int.* 44 (2018) 1356–1361.
- [119] I. V. Minin, O. V. Minin, *Elements of Diffraction Quasi-Optics*, 1994.
- [120] L.S. Chen, G.L. Lü, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 4193–4197.

- [121] J.S. Kirkaldy, *Mater. Sci. Eng. A* 444 (2007) 104–111.
- [122] S.S. More, R.H. Kadam, A.B. Kadam, D.R. Mane, G.K. Bichile, *Cent. Eur. J. Chem.* 8 (2010) 419–425.
- [123] J.A. Cline, A.A. Rigos, T.A. Arias, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6195–6201.
- [124] A.A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, H.Y. Aboul-Enein, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 45 (2015) 289–299.
- [125] M.M. Abdullah, F.M. Rajab, S.M. Al-Abbas, *AIP Adv.* 4 (2014) 0–11.
- [126] G.V. Kaliyannan, S.V. Palanisamy, E.B. Priyanka, S. Thangavel, S. Sivaraj, R. Rathanasamy, *Mater. Today Proc.* (2020).
- [127] T.M. Al-saadi, (2019).
- [128] T. Zhang, H.X. Feng, X.W. Yuan, J. Zhang, *Kuangwu Yanshi/ J. Mineral. Petrol.* 31 (2011) 25–29.
- [129] T. Al-Saadi, N. Hameed, *Adv. Phys. Theor. Appl.* 44 (2015) 139–149.
- [130] S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* 29 (2009) 18299–18303.
- [131] C. Zhang, Z. Yu, G. Zeng, B. Huang, H. Dong, J. Huang, Z. Yang, J. Wei, L. Hu, Q. Zhang, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 247–259.
- [132] X.N. Xu, Y. Wolfus, A. Shaulov, Y. Yeshurun, I. Felner, I. Nowik, Y. Koltypin, A. Gedanken, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 4611–4616.
- [133] L. MacHala, J. Tuček, R. Zbořil, *Chem. Mater.* 23 (2011) 3255–3272.
- [134] A.K.H. Bashir, C.M. Furqan, K. Bharuth-Ram, K. Kaviyarasu, M.B.T. Tchokonté, M. Maaza, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 111 (2019) 152–157.
- [135] Dr. Zoltán Klencsár, (2019).
- [136] M.A. Batista, A.C.S. da Costa, J.M. Bigham, A. Paesano Junior, G. Berndt, T.T. Inoue, A.G. Nonaka, *Rev. Bras. Ciência Do Solo* 37 (2013) 1569–1575.
- [137] A. Hartridge, A.K. Bhattacharya, C.K. Majumdar, D. Das, S.N. Chintalapudi, *J. Magn. Mater.* 183 (1998) 1–4.
- [138] G. Molnár, Z. Homonnay, A. Vértes, J. Borossay, B. Serrano, P. Iaconi, *J. Phys. Chem. Solids* 62 (2001) 619–625.
- [139] A. Bhattacharya, a. Hartridge, K. Mallick, C. Majumdar, D. Das, S. Chintalapudi, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 557–560.
- [140] M. Siddique, E. Ahmed, N.M. Butt, *Phys. B Condens. Matter* 405 (2010) 3964–3967.
- [141] T. Fujii, D. Nakatsuka, M. Nakanishi, J. Takada, T. Yoshino, *Hyperfine Interact.* 226 (2014) 275–280.

- [142] &NA, JAIDS J. Acquir. Immune Defic. Syndr. 26 (2001) 297.
- [143] K. Woo, H.J. Lee, J.P. Ahn, Y.S. Park, Adv. Mater. 15 (2003) 1761–1764.
- [144] Ľ.U.B. a Č. a, J. Lipka, I. Tóth, L. Pach, (2000) 9–14.
- [145] G. Doppler, A.X. Trautwein, H.M. Ziethen, E. Ambach, R. Lehnert, M.J. Sprague, U. Gonser, Appl. Catal. 40 (1988) 119–130.
- [146] F.J. Berry, C. Greaves, Ö. Helgason, J. McManus, H.M. Palmer, R.T. Williams, J. Solid State Chem. 151 (2000) 157–162.
- [147] M. Mohapatra, S. Layek, S. Anand, H.C. Verma, B.K. Mishra, Phys. Status Solidi Basic Res. 250 (2013) 65–72.
- [148] A. Lancok, M. Miglierini, J. Kohout, Phys. Met. Metallogr. 109 (2010) 524–533.
- [149] J.A. Sans, V. Monteseguro, G. Garbarino, M. Gich, V. Cerantola, V. Cuartero, M. Monte, T. Irifune, A. Muñoz, C. Popescu, Nat. Commun. 9 (2018) 1–11.
- [150] J. Tuček, R. Zbořil, A. Namai, S.I. Ohkoshi, Chem. Mater. 22 (2010) 6483–6505.
- [151] A. Chatterjee, D. Das, D. Chakravorty, K. Choudhury, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1360–1362.
- [152] P. Tsokov, V. Blaskov, D. Klissurski, I. Tzolovski, J. Mater. Sci. 28 (1993) 184–188.
- [153] M.K. Fayek, S.S. Ata-Allah, Phys. Status Solidi Appl. Res. 198 (2003) 457–464.
- [154] Y.I. Petrov, E.A. Shafranovsky, Y.F. Krupyanskii, S. V. Essine, J. Appl. Phys. 91 (2002) 352–361.
- [155] R. Idczak, R. Konieczny, J. Chojcan, J. Appl. Phys. 115 (2014) 0–10.
- [156] A. V. Anupama, W. Keune, B. Sahoo, J. Magn. Magn. Mater. 439 (2017) 156–166.
- [157] R. Idczak, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 122 (2016) 1–9.
- [158] J. Mougin, T. Le Bihan, G. Lucazeau, J. Phys. Chem. Solids 62 (2001) 553–563.
- [159] T. Larbi, B. Ouni, A. Gantassi, K. Doll, M. Amlouk, T. Manoubi, J. Magn. Magn. Mater. 444 (2017) 16–22.
- [160] J. Zuo, C.Y. Xu, B.H. Hou, C.S. Wang, Y. Xie, Y.T. Qian, J. Raman Spectrosc. 27 (1996) 921–923.
- [161] J. Birnie, C. Craggs, D.J. Gardiner, P.R. Graves, Corros. Sci. 33 (1992) 1–12.
- [162] K. Venkata Siva, R.N. Bhowmik, AIP Conf. Proc. 2115 (2019) 1–5.
- [163] A. Kudelski, Talanta 76 (2008) 1–8.
- [164] Q. Li, Y. Gou, T.G. Wang, T. Gu, Q. Yu, L. Wang, Coatings 9 (2019).
- [165] P. Bhardwaj, J. Singh, R. Kumar, R. Kumar, V. Verma, Solid State Sci. 115 (2021) 106581.
- [166] D.A. Brown, D. Cunningham, W.K. Glass, Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.

- 24 (1968) 965–968.
- [167] T.M. Khan, M. Irfan, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 117 (2014) 1275–1282.
- [168] S. Khamlich, E. Manikandan, B.D. Ngom, J. Sithole, O. Nemraoui, I. Zorkani, R. McCrindle, N. Cingo, M. Maaza, *J. Phys. Chem. Solids* 72 (2011) 714–718.
- [169] J. Yang, W.N. Martens, R.L. Frost, *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 1142–1146.
- [170] R. Savkina, A. Smirnov, I. Nasieka, S. Mulenko, M. Strawski, W. Paszkowicz, T. Kryshstab, *Mater. Lett.* 280 (2020) 128551.
- [171] T.P. Martin, R. Merlin, D.R. Huffman, M. Cardona, *Solid State Commun.* 22 (1977) 565–567.
- [172] J. López-Sánchez, A. Muñoz-Noval, A. Serrano, M. Abuín, J. De La Figuera, J.F. Marco, L. Pérez, N. Carmona, O. Rodríguez De La Fuente, *RSC Adv.* 6 (2016) 46380–46387.
- [173] M. Tadic, I. Milosevic, S. Kralj, D. Hanzel, T. Barudzija, L. Motte, D. Makovec, *Acta Mater.* 188 (2020) 16–22.
- [174] L. Wang, Y. Wang, M. Zhang, Q. Li, J. Wu, Z. Liu, L. Li, X. Wei, *Anal. Chem.* 91 (2019) 13054–13061.
- [175] J. López-Sánchez, A. Serrano, A. Del Campo, M. Abuín, O. Rodríguez De La Fuente, N. Carmona, *Chem. Mater.* 28 (2016) 511–518.
- [176] Y. Wang, J. Ma, S. Zuo-Jiang, Y. Li, G. Li, K. Chen, *Adv. Powder Technol.* 30 (2019) 277–283.
- [177] C. Dejoie, P. Sciau, W. Li, L. Noé, A. Mehta, K. Chen, H. Luo, M. Kunz, N. Tamura, Z. Liu, *Sci. Rep.* 4 (2014) 1–9.
- [178] S.M. Dubiel, J. Żukrowski, (n.d.) 1–12.
- [179] H. Lu, B. Zhao, J.R. Lombardi, *Chem. Phys. Lett.* 376 (2003) 49–54.
- [180] T. Song, P. Zhang, J. Zeng, T. Wang, A. Ali, H. Zeng, *RSC Adv.* 7 (2017) 29184–29192.
- [181] A.S.O. Gomes, N. Yaghini, A. Martinelli, E. Ahlberg, *J. Raman Spectrosc.* 48 (2017) 1256–1263.
- [182] M. Tadic, M. Panjan, B.V. Tadic, J. Lazovic, V. Damnjanovic, M. Kopani, L. Kopanja, *J. Electr. Eng.* 70 (2019) 71–76.
- [183] N. Buzgar, A.I. Apopei, V. Diaconu, A. Buzatu, *Analele Stiint. Ale Univ. “Al. I. Cuza” Din Iasi Ser. Geol.* 59 (2013) 5–22.
- [184] S.H. Shim, T.S. Duffy, *Am. Mineral.* 87 (2002) 318–326.
- [185] G. Keifer, F. Effenberger, *Angew. Chemie Int. Ed.* 6 (1967) 951–952.

- [186] J.Z.Y. Tan, F. Xia, M.M. Maroto-Valer, *ChemSusChem* 12 (2019) 5246–5252.
- [187] A. Wang, K.E. Kuebler, B.L. Jolliff, L.A. Haskin, *Am. Mineral.* 89 (2004) 665–680.
- [188] J. López-Sánchez, G. McIntosh, M.L. Osete, A. del Campo, J.J. Villalaín, L. Pérez, M. Kovacheva, O. Rodríguez de la Fuente, *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 18 (2017) 2646–2656.
- [189] Y. Liu, B. Cheng, K.K. Wang, G.P. Ling, J. Cai, C.L. Song, G.R. Han, *Solid State Commun.* 178 (2014) 16–22.
- [190] P.G. Li, M. Lei, W.H. Tang, *Mater. Lett.* 64 (2010) 161–163.
- [191] M. Ibrahim, M. Alaam, H. El-Haes, A.F. Jalbout, A. De Leon, *Eclet. Quim.* 31 (2006) 15–21.
- [192] X. Yang, N. Chen, S. Shen, E. Liu, J. Huang, *Sci. China, Ser. B Chem.* 41 (1998) 442–448.
- [193] S.A. Makhlof, Z.H. Bakr, H. Al-Attar, M.S. Moustafa, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 178 (2013) 337–343.
- [194] R. RT, A.-A. SD, K. HH, M. HS, *Chem. Sci. J.* 09 (2018) 2–7.
- [195] M.K. Mishra, *Chem. Sci. Trans.* 5 (2016) 770–774.
- [196] M.G. Tsegay, H.G. Gebretinsae, Z.Y. Nuru, *Mater. Today Proc.* 36 (2019) 587–590.
- [197] O. Muller, P. Gibot, *Opt. Mater. (Amst).* 95 (2019) 109220.
- [198] H.M. Abdelaal, B. Harbrecht, *Appl. Sci. Lett.* 1 (2015) 42–46.
- [199] M.A. Marzouk, F.H. Elbatal, A.M. Abdelghany, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 114 (2013) 658–667.
- [200] S.D. Mohapatra, *BTech Thesis* (2009) 0–30.
- [201] R. Ramesh, K. Ashok, G.M. Bhalero, S. Ponnusamy, C. Muthamizchelvan, *Cryst. Res. Technol.* 45 (2010) 965–968.
- [202] M. Roy, S. Ghosh, M.K. Naskar, *Mater. Chem. Phys.* 159 (2015) 101–106.
- [203] S. Musić, M. Maljković, S. Popović, R. Trojko, *Croat. Chem. Acta* 72 (1999) 789–802.
- [204] B.T. Sone, E. Manikandan, A. Gurib-Fakim, M. Maaza, *Green Chem. Lett. Rev.* 9 (2016) 85–90.
- [205] Y. Yin, H. Yin, Z. Wu, C. Qi, H. Tian, W. Zhang, Z. Hu, (2019) 1–12.
- [206] S. Dwivedi, S. Biswas, 2012 *Int. Conf. Emerg. Electron. ICEE 2012* (2012) 2–6.
- [207] J.A. and V. Rajendran², 6 (2017) 916–921.
- [208] Y. Murakami, A. Sawata, Y. Tsuru, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 951–955.
- [209] Y. Wang, A. Muramatsu, T. Sugimoto, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 134 (1998) 281–297.

- [210] S.S. Umare, B.H. Shambharkar, *J. Appl. Polym. Sci.* 127 (2013) 3349–3355.
- [211] I. Jacyna-Onyszkiewicz, M. Grunwald-Wyspianska, W.A. Kaczmarek, *J. Phys. IV JP* 7 (1997) 3–5.
- [212] J. Sackey, R. Morad, A.K.H. Bashir, L.Kotsedi, C.Kaonga, M. Maaza, *J. Alloys Compd.* 850 (2021) 156671.
- [213] S. Kumar, P. Rajkumar, (2009) 1–17.
- [214] G.C. Fard, M. Mirjalili, . NFajafi, *Bulg. Chem. Commun.* 50 (2018) 251–261.
- [215] G. Carta, M. Natali, G. Rossetto, P. Zanella, G. Salmaso, S. Restello, V. Rigato, S. Kaciulis, A. Mezzi, *Chem. Vap. Depos.* 11 (2005) 375–380.