



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Física

Maria Suêd Macêdo Assis

**Comportamento dos fônons e magnetismo gerado
por vacâncias em nanocristais de $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopado com Mn**

São Cristovão/SE
Fevereiro/2026

Maria Suêd Macêdo Assis

Comportamento dos fônons e magnetismo gerado por vacâncias
em nanocristais de $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopado com Mn

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Nilson dos Santos
Ferreira

São Cristovão/SE

Fevereiro/2026

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Física

**“Comportamento dos fônons e magnetismo gerado por
vacâncias em nanocristais de $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopado com Mn”**

por

Maria Suêd Macêdo Assis

Dissertação de mestrado **APROVADA** em sessão pública no dia dois de fevereiro do ano dois mil e vinte e seis perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Documento assinado digitalmente
 **NILSON DOS SANTOS FERREIRA**
Data: 02/02/2026 22:24:36-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira
(DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 **DIVANIZIA DO NASCIMENTO SOUZA**
Data: 03/02/2026 10:05:30-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Divanízia do Nascimento Souza
(DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 **ROMUALDO SANTOS SILVA JÚNIOR**
Data: 02/02/2026 15:56:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Romualdo Santos Silva Júnior
(ICMM-Madrid/Espanha)

Dedicatória

Este trabalho é dedicado aos meus avós, Marlita Tavares (in memoriam) e Raimundo Luiz (in memoriam), que não estão presentes neste plano, mas, onde quer que estejam, todas as minhas conquistas serão dedicadas a vocês, que são estrelas na minha vida. Vos amarei infinitamente, enquanto vida eu tiver.

Agradecimentos

Quero agradecer, primeiramente, a Deus, fonte de toda a minha força e do meu sustento. Agradeço, em segundo lugar, aos meus pais, Silvano e Roseane, que me apoiaram, acreditaram em mim e me sustentaram mesmo diante da distância e de todas as dificuldades, além de me darem todo o amor necessário para suportar os dias difíceis, amo vocês.

Agradeço ao meu irmão Raldeck e ao meu sobrinho Benício (o pequeno da tia, que foi motivo de alegria), pelo apoio e pelo amor que me foram dados. Agradeço também aos meus tios, Voni e Joza, à minha avó Sebastiana Casado (in memoriam), à minha comadre Josiedna, que muitas vezes foi o meu diário, e aos demais familiares, minha cunhada, tios e primos, que torceram e torcem por mim.

Deixo também o meu agradecimento ao meu orientador, Prof. Dr. Nilson Ferreira, por acreditar no meu potencial, pelas oportunidades e pela parceria ao longo de todo o mestrado, pelo tempo dedicado, bem como pelos conselhos, confiança e paciência. Agradeço à banca avaliadora, Prof. Dra. Divanizia do Nascimento Souza, Dr. Romualdo Santos Silva Junior, e aos suplentes (Prof. Dr. Marcos Vinícius e Prof. Dr. Robert Matos), por dedicarem seu tempo à avaliação deste trabalho. Suas contribuições foram de grande importância. Agradeço ainda aos demais professores e profissionais que fizeram parte desse processo acadêmico.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro e institucional, fundamentais para a realização deste trabalho. Agradeço também ao Programa de Pós-Graduação em Física (PPGFI), ao Departamento de Física (DFI) e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelo suporte acadêmico, infraestrutura e condições experimentais que possibilitaram o desenvolvimento desta pesquisa.

Agradeço também as minhas amigas Andriele, Ana Paula e Layane, que, mesmo distantes, se fizeram presentes em minha vida e sempre acreditaram em mim, amo vocês. Aos amigos Marcelo, Karla, Alex e Otávio, que me acompanharam ao longo deste mestrado, obrigada por estarem comigo em todos os momentos; mesmo na minha chatice e nas minhas lamúrias, nunca me deixaram (amo vocês, galera). Agradeço ainda aos demais amigos do EJC, do grupo de estudos e à galera do DFI.

Enfim, deixo o meu eterno agradecimento a todos aqui citados. Vocês foram luz quando eu estava no escuro, força quando eu estava fraca e esperança quando eu não via futuro. Obrigada por todas as risadas, terapias, desabafos, conselhos e resenhas. Vocês são incríveis.

Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.

(Madre Teresa de Calcutá)

Resumo

Investigamos a influência da dopagem em nanocristais de $\text{CeO}_{2-\delta}$ com Mn por meio de análises estruturais, espectroscópicas e magnéticas. Os materiais foram sintetizados pelo método sol-gel assistido por ácido cítrico e caracterizados por difração de raios X, espectroscopia de absorção de raios X (XANES), espectroscopia Raman e medições magnéticas. Os resultados do refinamento Rietveld, juntamente com o espectro Raman, confirmam a formação de fase única de $\text{CeO}_{2-\delta}$ com uma estrutura cúbica do tipo fluorita. Esses resultados mostram que a adição de Mn modifica os parâmetros da rede, o tamanho dos cristalitos e a microdeformação de maneira não monotônica, revelando um equilíbrio entre a desordem local e o relaxamento da rede induzido por fônons e a formação de vacâncias. Os resultados do XANES revelam valência mista dos íons Mn como $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, resultando em compensação de carga por meio da redução parcial de Ce^{4+} para Ce^{3+} . As curvas ZFC/FC sugerem uma distribuição anisotrópica originária da Mn-vacância e mostram comportamento superparamagnético bloqueado em baixas temperaturas. O estudo identificou um regime antiferromagnético derivado de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) influenciado por vacância de oxigênio. Esses resultados apresentam uma estrutura que quantifica a química de defeitos e o comportamento magnético em nanocristais de $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.09$), destacando o papel das vacâncias de oxigênio e da desordem estrutural induzida por dopagem.

Palavras-chave: Nanocristais de $\text{CeO}_{2-\delta}$, nanomagnetismo, vacância de oxigênio, confinamento de fônons.

Abstract

We investigated the influence of doping CeO₂ nanocrystals with Mn through structural, spectroscopic, and magnetic analyses. The materials were synthesized by the sol-gel method and characterized by X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy (XANES), Raman spectroscopy, and magnetic measurements. The results of Rietveld refinement together with the Raman spectrum confirm the formation of a single phase of CeO₂ with a fluorite-type cubic structure. These results show that Mn insertion modifies the lattice parameters, crystallite size, and microdeformation in a non-monotonic manner, revealing a balance between local disorder and lattice relaxation induced by phonons and vacancy formation. The XANES results reveal mixed valence of Mn ions as Mn³⁺/Mn²⁺, resulting in charge compensation through partial reduction of Ce⁴⁺ to Ce³⁺. The ZFC/FC curves suggest an anisotropic distribution originating from Mn–vacancy and show blocked superparamagnetic behavior at low temperatures. The study identified an antiferromagnetic regime derived from Dzyaloshinskii-Moriya (DM) influenced by oxygen vacancies. These results present a framework that quantifies the defect chemistry and magnetic behavior in (Ce_{1-x}Mn_xO_{2-δ}, 0 ≤ x ≤ 0.09) nanocrystals, highlighting the role of oxygen vacancies and doping-induced structural disorder.

Keywords: CeO_{2-δ} nanocrystals, nanomagnetism, oxygen vacancy, phonon confinement.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Tubo de raios X	18
Figura 2 – Espectro de raios X e radiação característica	19
Figura 3 – Representação geométrica da difração de raios X na rede cristalina	20
Figura 4 – Representação do espalhamento Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes	23
Figura 5 – Diagrama de níveis de energia dos fótons no espalhamento Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes	23
Figura 6 – Detector XAS	24
Figura 7 – Efeito Fotoelétrico	25
Figura 8 – Representação do espectro de absorção de raios X nos limites de absorção	26
Figura 9 – Ilustração do θ_{CW} com base no gráfico do inverso da susceptibilidade	28
Figura 10 – Representação da curva de histerese de um material ferromagnético	29
Figura 11 – Ilustração dos momentos magnéticos de cada tipo de material	32
Figura 12 – Curvas de magnetização FC/ZFC	32
Figura 13 – Difratogramas do $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,09$)	42
Figura 14 – Dependência dos parâmetros de rede em função da concentração de Mn, obtidos a partir do refinamento Rietveld dos padrões de difração de raios X.	43
Figura 15 – Dados do XANES das amostras dos nanocristais de $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,09$).	45
Figura 16 – Espectros Raman à temperatura ambiente de nanocristais de $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,09$).	47
Figura 17 – Ajuste do Raman utilizando CW-PCM $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,09$).	48
Figura 18 – Frequência dos fônons (ω), largura de linha e área relativa de defeitos do modo Raman (Γ)	50
Figura 19 – Área integrada da cauda, largura da linha do componente da cauda (Γ_{CAUDA}). Variação dos parâmetros de curvatura de dispersão (α) do confinamento de fônons e desvio no vetor de onda de fônons (Δq).	51
Figura 20 – Curva de magnetização FC/ZFC do $Ce_{0,91}Mn_{0,09}O_{2-\delta}$	55
Figura 21 – Ajuste da susceptibilidade magnética inversa	61
Figura 22 – Curva de histerese do $Ce_{0,91}Mn_{0,09}O_{2-\delta}$	63

Lista de tabelas

Tabela 1	– Metais do ânodo do tubo de raios X e filtros utilizados no drifratômetro . . .	19
Tabela 2	– Parâmetros obtidos pelo refinamento Rietveld	41
Tabela 3	– Parâmetros obtidos pelo ajuste do Raman e incertezas para nanocristais $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,09$)	49
Tabela 4	– Parâmetros de ajuste FC/ZFC	57
Tabela 5	– Magnetização remanescente (M_R), coercividade (H_C), magnetização de saturação (M_S), a razão M/M_S (SQR) e os parâmetros de ajuste PML momento magnético efetivo (m_{eff}), magnetização polaron (M_0), susceptibilidade magnética (χ) e densidade numérica PML (N) a partir das curvas $M-H$ dos nanocristais $\text{Ce}_{0,91}\text{Mn}_{0,09}\text{O}_{2-\delta}$ medidos a $T = 2-200$ K, para $-3 \leq H \leq 3$ T.	63

Lista de abreviaturas e siglas

AFM	Antiferromagnetismo/Antiferromagnético
CW	Curie-Weiss
CW-PCM	<i>Constant-Weight Phonon Confinement Model</i>
DFT	<i>Density Funcional Theory</i>
DAR	Determinação automática de relevância
DM	Dzyaloshinskii–Moriya
DRX	Difração de raios X
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
FC	<i>Field Cooled</i>
FCC	Cúbica de Face Centrada
FM	Ferromagnetismo/Ferromagnético
FWHM	Largura total na metade máxima
HMC	Hamiltoniana Monte Carlo
ICSD	Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas
JT	Jahn-Teller
LCF	<i>Linear-Combination Fitting</i>
MAP	Máximo a posteriori
NUTS	<i>No-U-Turn Sampler</i>
PG	Processo gaussiano
PML	Polarons Magnéticos Ligados
RKKY	Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosid
Redox	Oxirredução
SPM	Superparamagnetismo/Superparamagnético
SQR	<i>Sum of Quadratic Residuals</i>

XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
XAFS	<i>X-ray Absorption Fine Structure</i>
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>
ZFC	<i>Zero Field Cooled</i>

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivos	16
1.2	Estrutura do trabalho	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	Difração de raios X	18
2.1.1	Produção de raios X	18
2.1.2	Difração de raios X em materiais cristalinos	20
2.1.3	Refinamento Rietveld	21
2.2	Espalhamento Raman	22
2.3	Absorção de raios X próximo à borda (XANES)	24
2.4	Magnetismo	26
2.4.1	Tipos de materiais magnéticos	29
2.4.2	Interações de troca	33
2.4.3	Teoria dos polarons magnéticos ligados (PML)	34
2.5	Óxido de cério (CeO_2)	35
2.5.1	Magnetismo em óxido de cério	35
3	MATERIAIS E METODOLOGIA	37
3.1	Síntese	37
3.2	Caracterização	37
3.2.1	Difração de raios X (DRX)	37
3.2.2	Espectroscopia de absorção de raios X próximo a borda (XANES)	38
3.2.3	Espectroscopia Raman	39
3.2.4	Medidas magnéticas	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1	Análises estruturais	41
4.1.1	Difração de raios X	41
4.1.2	Espectroscopia de absorção de raios X na borda (XANES)	43
4.1.3	Espectroscopia Raman	45
4.2	Análises magnéticas	54
5	CONCLUSÃO	65
	REFERÊNCIAS	66

	APÊNDICE A – AJUSTE RAMAN E XANES	78
A.1	Implementação numérica, antecedentes e incerteza	78
A.2	Metodologia operacional para estimar δ	79
A.3	Métodos — Fusão bayesiana conjunta de XANES e Raman	81
A.3.1	Visão geral	81
A.3.2	Restrição física: neutralidade de carga (suave)	81
A.3.3	Modelo Raman direto	81
A.3.3.1	Frequência F_{2g} :	81
A.3.3.2	Largura F_{2g} :	82
A.3.3.3	Faixa de defeito:	82
A.3.3.4	Probabilidade Raman:	82
A.3.4	Modelo direto XANES	82
A.3.4.1	Probabilidade XANES:	82
A.3.5	Priors e restrições	82
A.3.6	Calibração e estrutura hierárquica	83
A.3.7	Inferência	83
A.3.8	Validação	83
A.3.9	Relatórios	83
A.3.10	Notas sobre reprodutibilidade	83
	APÊNDICE B – FUNDAMENTOS TEÓRICOS E MODELO DE AJUSTE	
	ZFC/FC	84

1 Introdução

Os defeitos e desordens estruturais não são mais vistos apenas como imperfeições dos sólidos cristalinos, mas como parâmetros de *design* versáteis que revelam funcionalidades inacessíveis em redes ideais. Em óxidos de banda larga, a manipulação deliberada de defeitos pontuais pode reorganizar sobreposições orbitais, introduzir estados intermediários, remodelar caminhos polares e de troca e entrelaçar cargas, spins e graus de liberdade da rede em escalas nanométricas. O controle de defeitos transformou nossa compreensão da catálise, do transporte de íons, da comutação resistiva e do magnetismo, e agora sustenta um esforço mais amplo para codificar respostas correlacionadas por design em nanomateriais de óxido [1–3].

Entre esses materiais hospedeiros, que são matrizes cristalinas capazes de acomodar defeitos e alterações em sua rede, destaca-se o óxido de cério (CeO_2) que oferece uma matriz cristalina excepcionalmente maleável e tecnologicamente relevante. Sua rede do tipo fluorita e o robusto par *redox* $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ sustentam grandes concentrações de vacâncias de oxigênio (V_{O}) enquanto preservam a coerência cristalográfica, permitindo a investigação sistemática da química dos defeitos. A ciência da superfície e a espectroscopia estabeleceram que a remoção de oxigênio localiza elétrons no Ce para formar Ce^{3+} , que os aglomerados de vacâncias se reorganizam perto das superfícies e que a energia e a topologia das vacâncias dependem sensivelmente da preparação, da estequiometria e da temperatura [4–7]. Em conjunto, essas características (flexibilidade *redox*, alta densidade de V_{O} e motivos de defeitos característicos) tornam o CeO_2 um elemento essencial na catálise e um sistema modelo para fenômenos emergentes impulsionados por defeitos [1, 3, 7].

Além das propriedades de catálise, a migração de vacâncias também sustenta funcionalidades de dispositivos, como comutação resistiva filamentar, em que caminhos condutores em nanoescala se formam e se apagam por meio da migração controlada de vacâncias de oxigênio [8]. O surgimento do magnetismo em sistemas baseados em CeO_2 exemplifica esse paradigma e catalisou um debate sustentado sobre mecanismos microscópicos em óxidos de banda larga [7, 9]. Uma linha influente invoca polarons magnéticos ligados (PMLs): portadores de cargas ligados a doadores ou vacâncias polarizam cátions próximos, formando aglomerados ferromagnéticos em nanoescala que podem se infiltrar na rede cristalina quando as densidades de dopantes e doadores excedem um limite [10, 11]. Por exemplo, o ferromagnetismo à temperatura ambiente tem sido amplamente relatado em CeO_2 nanocristalino, com amplitudes que se correlacionam com o tamanho das partículas, a química da superfície e o histórico térmico; os sinais de magnetismo são normalmente suprimidos por recozimento de oxigênio ou sinterização e aumentados por tratamentos redutores, implicando centros V_{O} e Ce^{3+} [12–14].

Estudos de filmes finos e nanopartículas associam ainda mais os momentos magnéticos à concentração de vacâncias e à fração de Ce^{3+} , conforme estabelecido por XPS/XANES e pelos parâmetros de processamento; em filmes epitaxiais, a engenharia de vacâncias por meio de

dopagem aliovalente pode induzir ou fortalecer o ferromagnetismo à temperatura ambiente [15]. O ferromagnetismo induzido por vacâncias de oxigênio e cério acima do limite de percolação também foi relatado em filmes finos [16]. Ao mesmo tempo, análises cuidadosas argumentam que a resposta magnética da nanopartículas de óxido de cério pode ser coletiva, mas não convencional, nem sempre redutível ao ferromagnetismo clássico de longo alcance, com papéis para estados de banda de impureza, correntes orbitais mesoscópicas ou conjuntos superparamagnéticos (SPM), dependendo da síntese e da topologia do defeito [17]. Juntos, essas respostas estabelecem uma linha de base quantitativa, mas sutil: a química das vacâncias e seu controle são fundamentais; no entanto, a resposta magnética macroscópica emerge de canais concorrentes cujos pesos relativos dependem de como as V_O são criadas, organizadas e acopladas eletronicamente.

Apesar do progresso substancial na compreensão do magnetismo associado aos defeitos, uma ponte reproduzível e quantitativa conectando as vacâncias de oxigênio, sua distribuição espacial, estados de carga e quebra de inversão local à resposta magnética de nanomateriais à base de CeO_2 permanece indefinida. Na prática, as curvas de suscetibilidade de amostras nanocristalinas frequentemente combinam *background* e efeitos de processamento com a curvatura intrínseca associada às interações de troca, o que obscurece a atribuição mecânica e limita a generalidade. Assim, separar essas contribuições é essencial para isolar as não linearidades do tipo PML em magnetização em função do campo magnético ($M(H)$) de baixa temperatura de nanopartículas de $CeO_{2-\delta}$ [18].

Além disso, a dopagem com metais de transição (MT) fornece uma abordagem direta a essa relação entre defeito e magnetismo; em particular, o manganês (Mn) se acopla ao conjunto *redox* Ce^{3+}/Ce^{4+} , reduz as energias de formação de vacâncias de oxigênio e promove a valência mista que pode alterar o equilíbrio entre a localização e a deslocalização do portador de carga [3, 19]. Experimentos complementares apoiam ainda mais o ferromagnetismo induzido por Mn à temperatura ambiente em nanomateriais à base de ceria [20]. Na fluorita CeO_2 nominalmente centrosimétrica, V_O onipresente, valências mistas (Ce^{3+}/Ce^{4+} ; com dopantes, por exemplo, Mn^{2+}/Mn^{3+}) e distorções locais podem elevar a inversão ao longo das ligações cátion-O-cátion, tornando assim as interações Dzyaloshinskii–Moriya (DM) operacionais na prática [21–23]. Paralelamente, a troca mediada por vacâncias, incluindo supertroca modificada, troca dupla assistida por defeitos e troca de banda de impurezas, pode estabilizar acoplamentos ferro ou antiferromagnéticos, dependendo do estado de carga e da geometria orbital [11, 24].

1.1 Objetivos

- Sintetizar nanopartículas $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,09$) pela rota sol-gel utilizando ácido cítrico;
- Investigar a formação estrutural e monofásica das amostras por meio de refinamento Rietveld e quantificar a não estequiometria de oxigênio (δ) por meio de análise *Constant-Weight*

Phonon Confinement Model (CW-PCM);

- Analisar a suscetibilidade magnética das amostras e correlacionar a química de defeitos (vacâncias de oxigênio, estados de oxidação e polarons) com o comportamento magnético observado.

1.2 Estrutura do trabalho

Este trabalho apresenta a síntese de nanopartículas de CeO_2 dopadas com manganês por meio do método sol–gel assistido por ácido cítrico, bem como suas análises qualitativas e quantitativas. No Capítulo 2 é apresentada uma breve fundamentação teórica das técnicas empregadas, além de uma descrição das propriedades do óxido de cério (CeO_2). O Capítulo 3 descreve os materiais e a metodologia utilizados no processo de síntese, assim como as técnicas aplicadas nas análises qualitativas e quantitativas, incluindo as caracterizações por: (i) difração de raios X; (ii) espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda; (iii) espectroscopia Raman; e (iv) magnetometria SQUID. No Capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais obtidos, acompanhados da discussão correspondente. Por fim, o Capítulo 5 reúne as conclusões extraídas das análises realizadas.

2 Fundamentação Teórica

2.1 Difração de raios X

2.1.1 Produção de raios X

Os raios X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda muito curto, tipicamente da ordem de 10^{-10} m, equivalente a 1 angstrom ($\text{\AA}$) [25]. Eles são produzidos em um tubo de vidro evacuado que contém dois eletrodos metálicos, normalmente fabricados com materiais de alto ponto de fusão, como o tungstênio. Nesse tubo, o cátodo é o eletrodo negativo, responsável por emitir elétrons, enquanto o ânodo é positivo e atua como alvo desses elétrons (Fig. 1) [25, 26]. Quando uma diferença de potencial (ddp) é aplicada entre os eletrodos, os elétrons são acelerados em direção ao ânodo. Ao colidirem com o alvo metálico, sofrem uma brusca desaceleração e liberam energia na forma de fótons, essa emissão corresponde aos raios X [26].

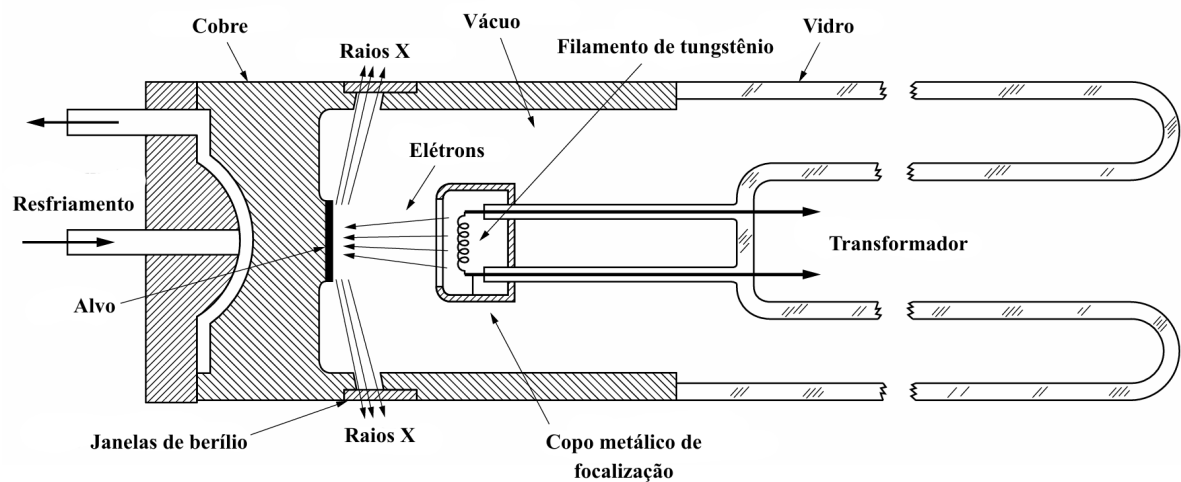


Figura 1 – Tubo de raios catódicos (Adaptado: Cullity, 1957)

Ao atingirem o alvo, os elétrons incidentes podem ejetar um elétron da camada K de átomos do material componente. A vacância criada nessa camada interna torna o sistema instável, e elétrons provenientes de camadas externas podem preenchê-la. Quando um elétron da camada L ocupa essa vacância, esse processo gera então a radiação característica K_{α} [25]. Caso o elétron que decai pertença especificamente à subcamada L_3 , temos a radiação característica $K_{\alpha 1}$; se vier da subcamada L_2 temos $K_{\alpha 2}$. De modo análogo, quando a vacância da camada K é preenchida por um elétron da camada M, a radiação produzida é K_{β} (Fig. 2). Essas transições eletrônicas conferem às radiações características energias bem definidas, determinadas pela estrutura eletrônica do metal alvo [25].

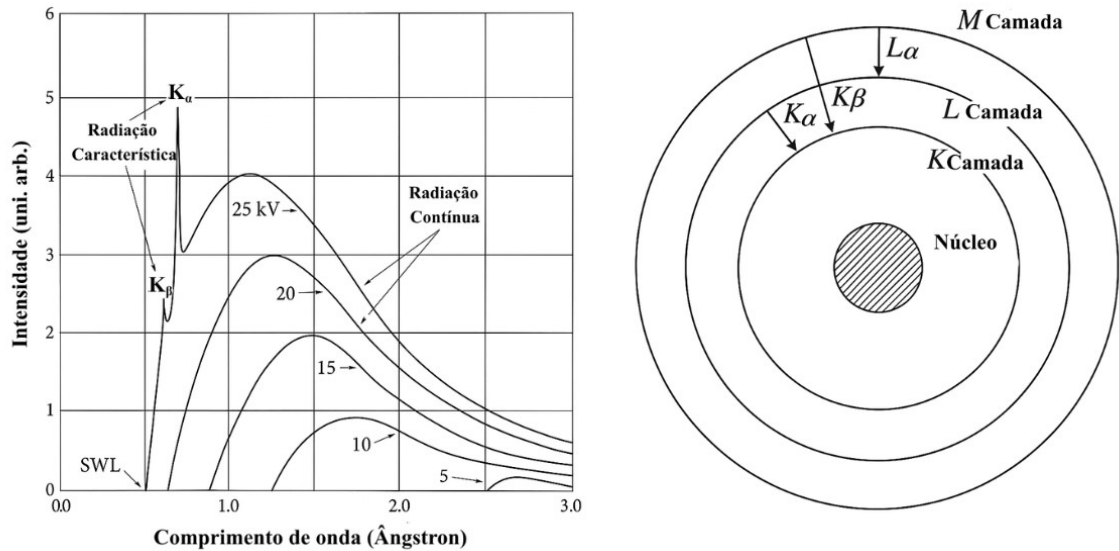


Figura 2 – Espectro de raios X e radiação característica (Adaptado de Cullity, 1957)

Nas análises de difração de raios X (DRX), procura-se utilizar um feixe monocromático, ou seja, composto preferencialmente apenas pela radiação K_{α} . Para isso, é necessário reduzir ou eliminar a contribuição da radiação K_{β} , também é produzida no tubo. Uma estratégia comum consiste no uso de filtros de absorção, que bloqueiam seletivamente a energia da radiação K_{β} , permitindo a passagem apenas das componentes $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ [25, 26]. A tabela 2.1.1 apresenta alguns dos metais usualmente empregados como alvo no tubo de raios X, juntamente com os respectivos comprimentos de onda das radiações características ($K_{\alpha 1}$), ($K_{\alpha 2}$) e (K_{β}), além dos elementos utilizados como filtros para a atenuação da radiação (K_{β}). Observa-se que os comprimentos de onda característicos variam de acordo com o elemento que constitui o ânodo. Para o cobre, por exemplo, são obtidos os valores de 0,154056 nm para a radiação ($K_{\alpha 1}$), 0,154439 nm para ($K_{\alpha 2}$) e 0,139222 nm para (K_{β}).

Tabela 1 – Metais do ânodo do tubo de raios X e filtros utilizados (Adaptado de Cullity, 1957)

Elementos	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{β}	Filtros
Cr	0,228970	0,229361	0,208487	V
Fe	0,193604	0,193998	0,175661	Mn
Co	0,178897	0,179285	0,0162079	Fe
Cu	0,154056	0,154439	0,139222	Ni
Mo	0,070930	0,071359	0,063229	Zr

Parte dessa radiação pode sofrer espalhamento, que ocorre sempre que a energia resultante dessa desaceleração é redirecionada ao interagir com a matéria. Esse espalhamento pode ocorrer de duas formas: elástica, quando a energia do fóton permanece inalterada, e inelástica, quando há transferência de energia entre o fóton e o átomo durante a interação. [26, 27].

2.1.2 Difração de raios X em materiais cristalinos

No espalhamento elástico (espalhamento coerente), quando o feixe de raios X interage com o material, ele se espalha em várias direções ao ser defletido pelos átomos que estão separados por distâncias específicas. Se esses átomos estiverem organizados de forma que a distância entre eles seja da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X (λ), as ondas espalhadas por cada átomo podem interferir entre si. Essa interferência pode ser construtiva, quando as ondas estão em fase e se somam, ou destrutiva, quando estão fora de fase e se anulam. O conjunto dessas interferências é o que chamamos de difração [27]. Para que a difração de raios X ocorra, é necessário que o feixe seja espalhado por um conjunto de planos atômicos do material cristalino, sendo que cada plano é separado por uma distância interplanar (d_{hkl}) (Fig. 3). Em um material cristalino, a organização atômica é periódica e ordenada a longo alcance [25, 28], de modo que essas distâncias interplanares se repetem regularmente ao longo da rede cristalina.

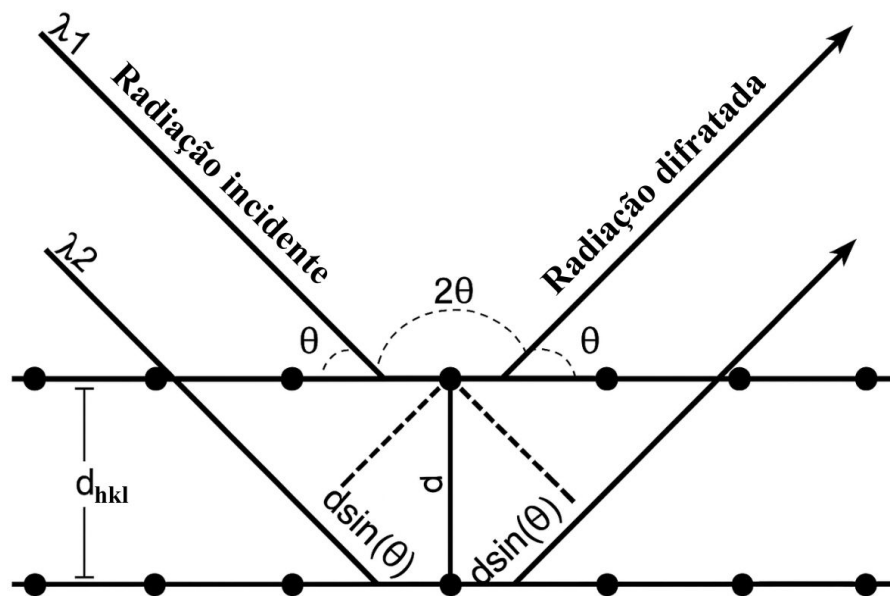


Figura 3 – Representação geométrica da difração de raios X na rede cristalina (adaptado [25]).

Pela lei de Snell, o ângulo do feixe incidente deve ser igual ao ângulo do feixe difratado no plano hkl (índices de Miller) [25]. As ondas dos feixes possuem o mesmo comprimento de onda e estão em fase; entretanto, a onda que atinge o segundo plano atômico percorre uma distância em relação ao feixe refletido pelo primeiro plano. Essa distância extra corresponde ao pequeno deslocamento entre os caminhos óticos dos dois feixes. Pela geometria formada entre os planos atômicos e o feixe incidente, esse deslocamento pode ser calculado pela construção de um triângulo retângulo, resultando em:

$$AB = BC = d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

Sabemos que as ondas só interferem de modo construtivo quando estão em fase, o feixe refletido pelo plano inferior apresentará um atraso correspondente a múltiplos inteiros do comprimento de onda. Assim, para que ocorra a difração, a diferença de caminho ótico deve ser igual a um múltiplo inteiro de λ . Essa condição é expressa pela lei de Bragg, dada por:

$$\begin{aligned} n\lambda &= AB + BC \\ n\lambda &= 2d_{hkl} \sin \theta \end{aligned} \quad (2.2)$$

cujo d_{hkl} depende da estrutura e dos índices de Miller (hkl) dos planos onde ocorre a difração. No caso específico de uma estrutura cúbica, cujos parâmetros de rede são iguais ($a = b = c$), essa distância interplanar é dada por:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.3)$$

Cada material possui um conjunto particular de distâncias interplanares associado à sua rede cristalina, e são esses valores que determinam os ângulos nos quais ocorre a difração de raios X [29].

2.1.3 Refinamento Rietveld

A partir dos cálculos dos mínimos quadrados, é possível ajustar uma curva, denominada perfil, que descreve os dados experimentais obtidos da difração de raios X. Esse processo é chamado de refinamento. Uma das técnicas de refinamento mais utilizada é o método Rietveld, empregado para determinar parâmetros estruturais a partir dos dados experimentais de DRX. O refinamento consiste em minimizar a soma das diferenças ponderadas ao quadrado entre as intensidades observadas e calculadas de um padrão de difração [28].

Para aplicar o refinamento Rietveld, é necessária a identificação prévia do material por meio de um banco de dados que contenha estruturas iguais ou semelhantes ao difratograma obtido. O padrão estrutural selecionado serve como base e fornece os dados iniciais do refinamento, tais como grupo espacial, posições atômicas (x, y, z), ocupações de sítios (Occ) e parâmetros de rede (a, b, c, α , β e γ) [26]. O método também utiliza fatores de confiabilidade, que avaliam a qualidade do ajuste entre o perfil calculado e o perfil observado. Entre esses fatores estão: o fator de perfil (R_p), o fator de perfil ponderado (R_{wp}), que dá mais peso aos pontos de maior intensidade (picos), fator de perfil esperado (R_{exp}), que representa o valor teórico ideal do ajuste, e por fim, o (χ^2), que expressa a razão entre o R_{wp} e R_{exp} . Para obter a forma de perfil calculada, também são necessários parâmetros adicionais, como fatores de escala de cada fase, background,

e parâmetros instrumentais U, V, W, (entre outros, como assimetria) [27]. Os parâmetros U, V, W são determinados pela equação de Cagliotti [30]:

$$\beta^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (2.4)$$

em que β é a largura à meia altura (FWHM). Deformações na rede cristalina e o tamanho dos cristalitos podem provocar alargamento adicional no perfil calculado. A partir da forma de perfil é possível determinar o tamanho dos cristalitos utilizando a equação de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.5)$$

em que $k=0,9$ é uma constante que depende da simetria do material [31]. Também é possível calcular a tensão na rede (ϵ), responsável por distorções estruturais:

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (2.6)$$

O tamanho dos cristalitos e a tensão na rede dependem diretamente dos fatores estruturais do material, incluindo a presença de defeitos incorporados na rede cristalina, que podem provocar alargamento dos picos ou distorções nos parâmetros de rede.

2.2 Espalhamento Raman

O espalhamento Raman baseia-se no espalhamento inelástico da luz por moléculas, permitindo investigar vibrações, rotações e outras excitações internas do material. Quando um feixe de luz monocromática (radiação eletromagnética) incide sobre uma amostra, seus fótons interagem com as moléculas e são espalhados [32, 33]. Esse espalhamento pode ocorrer de duas formas: elástica ou inelástica. O espalhamento coerente, também chamado de Rayleigh, ocorre quando o fóton interage com o elétron sem ganhar ou perder energia, de modo que a frequência do fóton espalhado é igual à da luz incidente. Já o efeito Raman corresponde ao espalhamento inelástico da luz, no qual a energia do fóton espalhado é diferente daquela do fóton incidente. Nesse processo, ocorre troca de energia entre o fóton e a molécula, resultando na mudança dos níveis vibracionais ou rotacionais do material [32]. Existem dois tipos principais de espalhamento Raman: o Stokes, em que o fóton perde energia ao excitar a molécula; e o Anti-Stokes, em que o fóton ganha energia proveniente de moléculas previamente excitadas [33].

Quando o laser, com comprimento de onda (λ), interage com a matéria, os fótons associados possuem energia dada por:

$$E = hf \quad (2.7)$$

a frequência (f) é definida como $f = c\nu$, e o número de onda (ν) é $\nu = \frac{1}{\lambda}$ (em cm^{-1}). Assim, a energia dos fótons espalhados pode ser expressa como:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}. \quad (2.8)$$

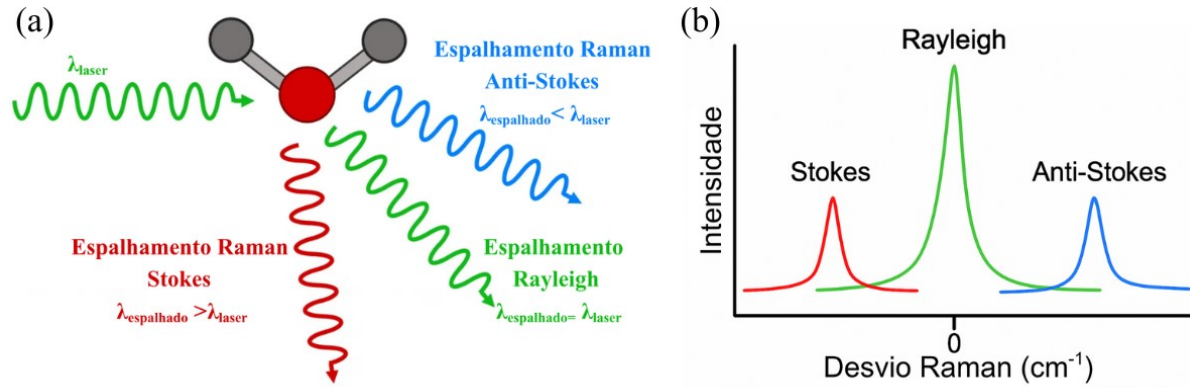


Figura 4 – Representação do espalhamento Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes.

No espalhamento Stokes, os fótons incidentes são deslocados para frequências menores, pois parte da sua energia é transferida para a rede cristalina, levando-a a níveis vibracionais excitados: $f = \nu_{ex} - \nu_{vib}$ [34], em que o ν_{ex} é o número de onda do feixe e ν_{vib} é o número de onda vibracional. No caso do espalhamento Anti-Stokes, os fótons são deslocados para frequências maiores, pois recebem energia da rede cristalina, que decai de estados vibracionais excitados: $f = \nu_{ex} + \nu_{vib}$ [34] (Fig. 5). Assim, enquanto o espalhamento Stokes apresenta deslocamento para o vermelho, o Anti-Stokes apresenta deslocamento para o azul. A intensidade dos picos Anti-Stokes é menor, devido à menor população de estados vibracionais excitados no material.

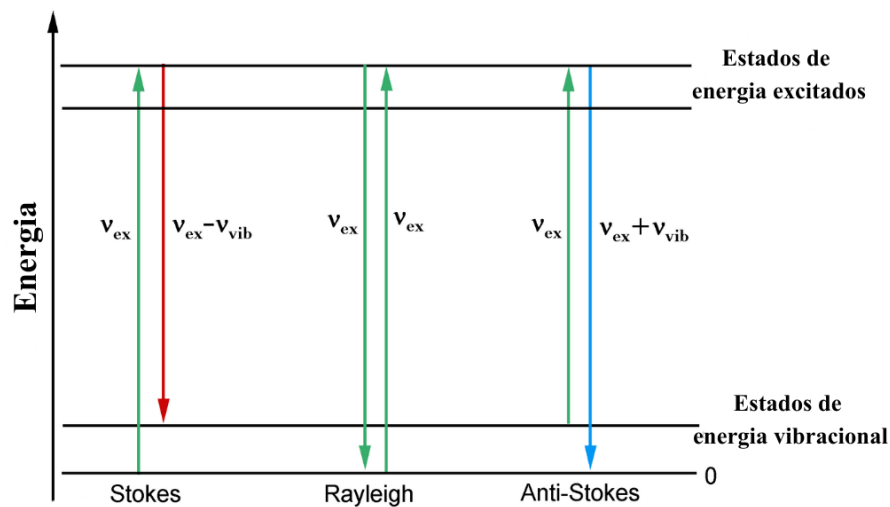


Figura 5 – Diagrama de níveis de energia dos fótons no espalhamento Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes.

Compreendidos os tipos de espalhamento, é possível relacioná-los à resposta eletrônica do sistema. Durante as vibrações, a distribuição eletrônica é distorcida, modificando a sua polarização [34]. Essa variação da polarizabilidade do sistema é o que torna um modo vibracional ativo no espectro Raman. Quando a luz incide na molécula, o campo elétrico ($\vec{E}$) do fóton incidente distorce a nuvem eletrônica, deslocando os elétrons e o núcleo positivamente carregado em duas extremidades, induzindo um dipolo elétrico [34, 35], essa distorção é chamada de polarização ($\vec{P}$), que é dada por

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (2.9)$$

em que α representa a polarizabilidade da molécula. Essa polarizabilidade varia durante as vibrações nas coordenadas x, y e z. Se a polarizabilidade não variar durante a vibração, o modo é Raman inativo, e não ocorre espalhamento Raman [33–35].

2.3 Absorção de raios X próximo à borda (XANES)

Quando um feixe de raios X incide sobre uma amostra, seus fótons possuem uma determinada energia e, ao interagir com os átomos do material, parte deles é transmitida e parte é absorvida. O feixe é incidido por fendas estreitas (ver Figura 6), o detector mede a intensidade do feixe incidente sem o átomo absorvedor e a intensidade do feixe transmitido com o átomo absorvedor. A diferença entre o feixe incidido e o feixe transmitido é a medida de absorção [25]. A técnica de absorção de raios X (XAS) divide-se em duas regiões principais: a região próxima à borda de absorção (XANES) e a região estendida da estrutura fina (EXAFS). O XANES é sensível ao estado de oxidação e ao tipo de coordenação do átomo absorvedor (por exemplo, coordenação octaédrica ou tetraédrica), enquanto o EXAFS permite determinar o número de coordenação, as distâncias interatômicas e as natureza dos átomos vizinhos ao absorvedor [36].

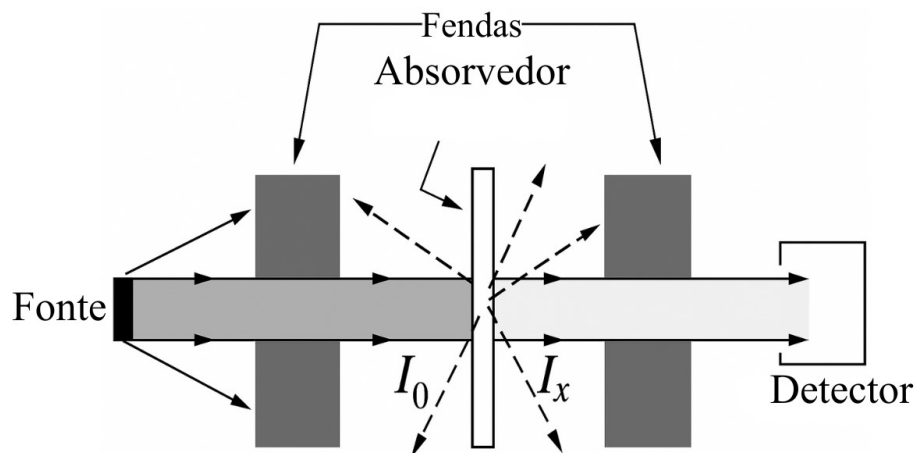


Figura 6 – Detector XAS (Adaptado de Cullity, 1957).

Quando o fóton incidente possui energia próxima à energia de ligação dos elétrons internos do átomo, essa energia pode ser absorvida. Ao ser absorvida, o elétron adquire energia

suficiente para deixar seu nível quântico (estado ligado) e ser promovido a um estado contínuo ou a estados acima da energia de Fermi (Fig. 7) [25,36]. Para que essa absorção ocorra, é necessário que existam estados desocupados disponíveis para receber o fotoelétron, correspondendo às transições eletrônicas permitidas entre níveis quânticos do material [36].

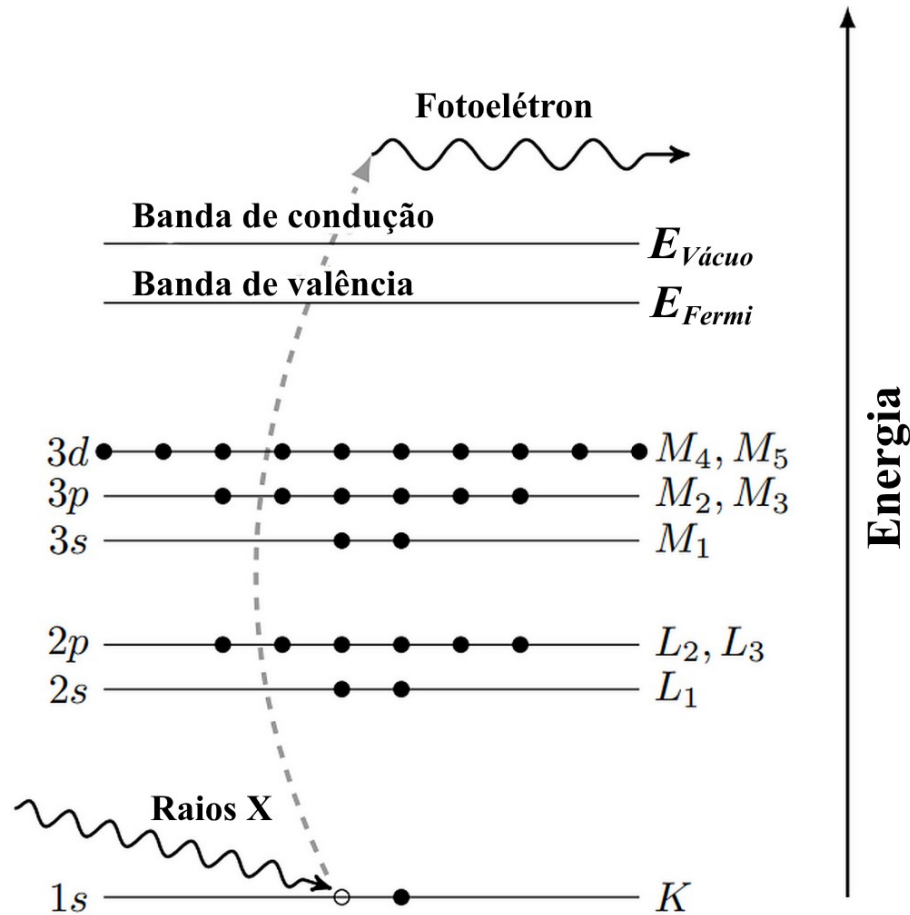


Figura 7 – Esquema ilustrativo do efeito fotoelétrico. No efeito fotoelétrico, o fóton é absorvido pelo elétron no nível quântico 1s, gerando energia suficiente para que o fotoelétron seja ejetado do seu nível quântico para o estado contínuo (acima da energia de Fermi) (Adaptado de Newville, 2004).

A absorção só acontece quando a energia do fóton é maior que a energia de ligação do elétron. Quando o elétron absorve essa energia, o fotoelétron ejetado deixa os níveis internos (K, L_1 , L_2 , L_3), rompendo a ligação com o átomo [36]. Esse processo segue a Lei de Lambert–Beer, que descreve a intensidade do feixe transmitido após atravessar a amostra:

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (2.10)$$

em que I é a intensidade transmitida pelo material de espessura t , I_0 é a intensidade do feixe incidente, e μ é o coeficiente de absorção linear.

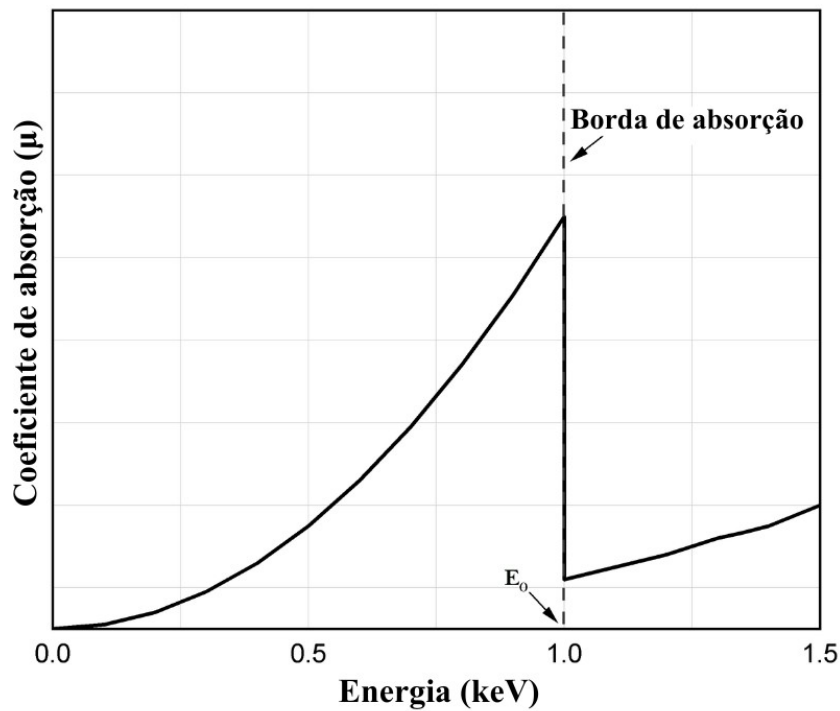


Figura 8 – Representação do espectro de absorção de raios X nos limites de absorção (borda de absorção). (Adaptado de Cullity, 1957)

Se a energia do fóton for menor que a energia de ligação, a absorção não ocorre, pois não há estados disponíveis para a transição. Entretanto, quando o fóton ultrapassa esse limite energético, conhecido como borda de absorção (ilustrado na Figura 8), o processo de absorção torna-se permitido [25,36]. O coeficiente de absorção próximo à borda depende da densidade da amostra (ρ), da massa atômica (A), do número atômico (Z), e da energia do fóton (E), sendo $E \propto \frac{1}{\lambda}$:

$$\mu = \frac{\rho Z^4}{AE^3} \quad (2.11)$$

Cada nível quântico (K, L_1, L_2, L_3) possui uma borda de absorção característica, pois cada um exige uma energia mínima específica para que o fóton possa ser absorvido pelo elétron correspondente. Assim, o valor do coeficiente de absorção varia conforme o átomo absorvedor e seus níveis internos.

2.4 Magnetismo

Quando um material é exposto a um campo magnético, ele apresenta uma certa resposta magnética. Essa resposta pode ser muito fraca ou até inexistente, nesse caso, dizemos que o material é não magnético. Por outro lado, se o material apresenta uma resposta significativa, ele é classificado como magnético. As propriedades magnéticas de um material dependem diretamente

de sua configuração eletrônica. Ao aplicarmos um campo magnético externo ($\vec{H}$), esse campo induz uma resposta no material, gerando uma indução magnética ($\vec{B}$), dada por:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (2.12)$$

em que μ_0 é a permeabilidade magnética do material. A indução magnética também depende das propriedades intrínsecas da material. Tais propriedades surgem principalmente dos elétrons localizados nas camadas d e/ou f, cujo elétrons desemparelhados são responsáveis pelo comportamento magnético observado [37]. A resposta magnética de um material é expressa pela magnetização ($\vec{M}$):

$$\vec{M} = \frac{\vec{m}}{V} \quad (2.13)$$

em que $\vec{m}$ é o momento magnético do material (associado à intensidade e orientação da resposta magnética) e V é o volume do material. Assim, quanto menor o volume do material, maior será a magnetização resultante. A partir disso, a indução magnética total pode ser escrita como:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.14)$$

Observando a Equação 2.13, percebemos que a magnetização depende explicitamente do tamanho do material. Por esse motivo, certos materiais que não apresentam comportamento magnético em escala *bulk* podem exibir magnetismo quando reduzidos à escala nanométrica. Essa característica pode ser relacionada à susceptibilidade magnética (χ), que expressa o quanto o material se magnetiza em resposta a um campo externo:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.15)$$

À medida que reduzimos o tamanho para a escala nanométrica, alterações na estrutura eletrônica e no volume podem aumentar χ , permitindo o surgimento de novas/diferentes propriedades magnéticas. Pierre Curie [38] demonstrou que a susceptibilidade magnética dos materiais podem variar com a temperatura, onde a agitação térmica afeta o alinhamento dos momentos magnéticos locais, de modo que, a susceptibilidade χ e a temperatura pode relacionar-se pela lei de Curie-Weiss da seguinte maneira:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (2.16)$$

Nessa equação, C é a constante de Curie (relacionada ao número de elétrons desemparelhados) e θ_{CW} é a temperatura de Curie-Weiss. De modo geral, os materiais magnéticos apresentam diferentes valores de χ e θ_{CW} e podem ser classificados em cinco tipos: diamagnéticos (sem elétrons desemparelhados), paramagnéticos ($\theta_{CW} = 0$), ferromagnéticos ($\theta_{CW} > 0$), antiferromagnéticos ($\theta_{CW} < 0$) e ferrimagnéticos ($\theta_{CW} < 0$) (Fig.9).

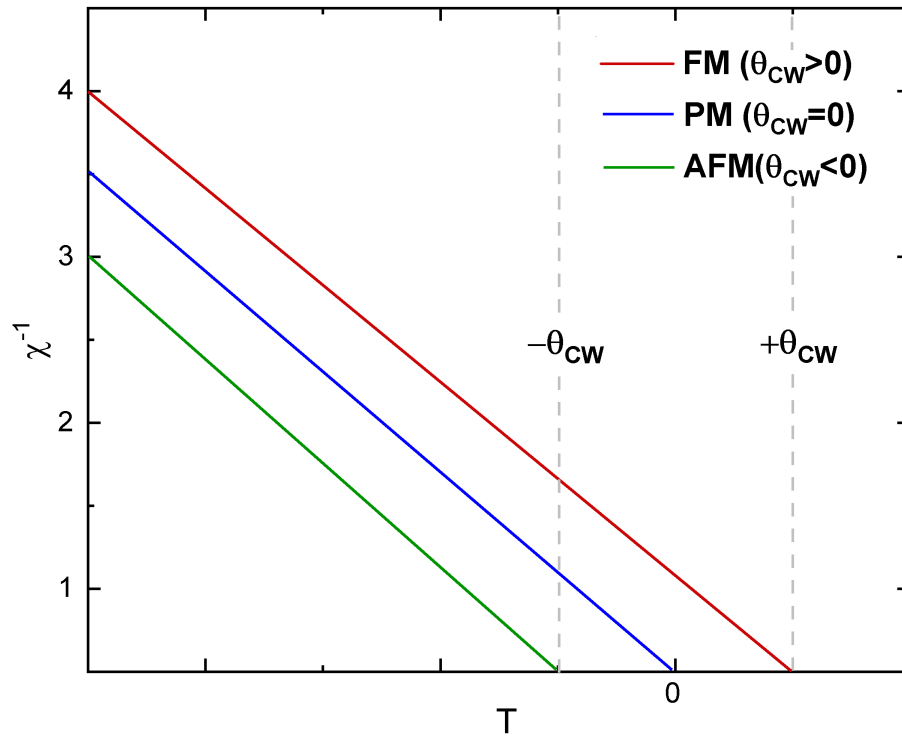


Figura 9 – Ilustração do θ_{CW} com base no gráfico do inverso da susceptibilidade de Curie-Weiss para materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos (FM), paramagnéticos (PM) e antiferromagnético (AFM). (Adaptado de Mugiraneza, 2022)

Além da medida de susceptibilidade em função da temperatura, outra maneira de observar o comportamento magnético de um material, é medir a magnetização em função do campo aplicado (M vs H). Em certo ponto, a magnetização atinge um valor máximo, após o qual aumentos no campo não produzem variações significativas. Esse valor é chamado de magnetização de saturação (M_s). Ao reduzirmos o campo até zero, a magnetização não retorna imediatamente a zero, devido a memória magnética do material. O valor da magnetização nesse ponto é a remanência (M_r) [37, 39]. Se continuarmos reduzindo o campo até valores negativos, a magnetização também se torna negativa até atingir novamente uma saturação. Esse comportamento, representado graficamente, constitui a curva de histerese (exemplo de curva de histerese de um material ferromagnético, Figura 10) [37, 39]. O campo necessário para reduzir a magnetização a zero, ao retornarmos de campos negativos, é chamado de campo coercivo (H_c).

Conforme discutido na Equação 2.13, a magnetização depende diretamente do volume do material. Assim, partículas menores podem apresentar uma maior magnetização. Por esse motivo, materiais estudados na faixa de 1 a 100 nm podem apresentar propriedades magnéticas completamente diferentes de suas contrapartes em escala macroscópica (*bulk*).

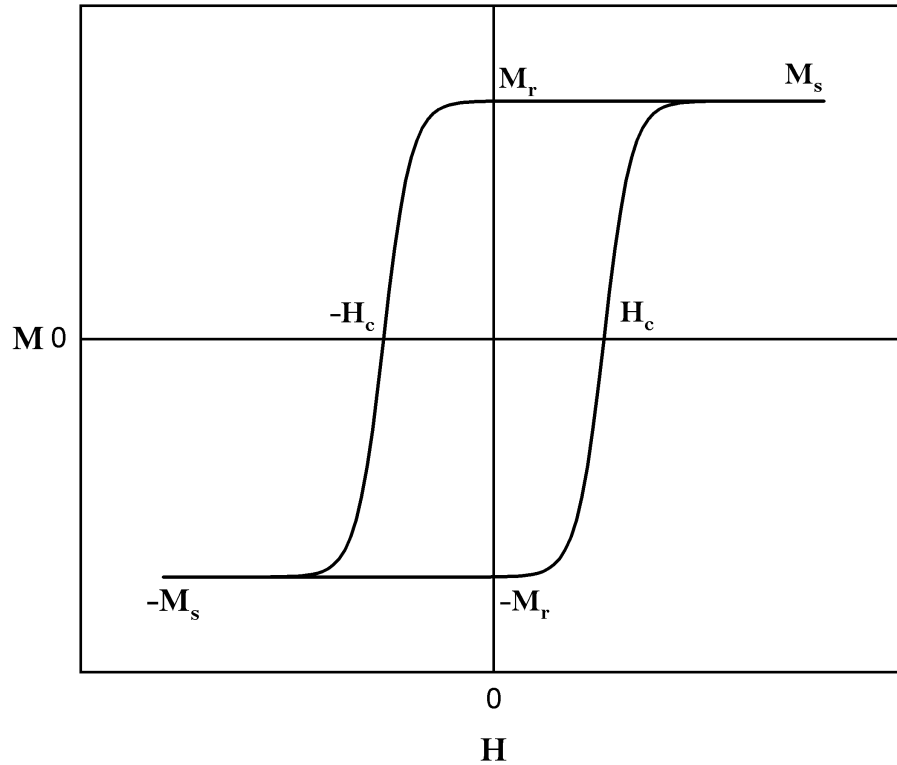


Figura 10 – Representação da curva de histerese.

2.4.1 Tipos de materiais magnéticos

Como citado anteriormente, existem cinco tipos de materiais magnéticos, cujos momentos magnéticos apresentam comportamentos distintos quando submetidos a um campo magnético externo.

Os materiais diamagnéticos (Fig. 11–a) praticamente não apresentam resposta quando exposto a um campo magnético. Isso ocorre porque seus momentos magnéticos se alinham no sentido oposto ao campo aplicado, resultando em um χ negativo. O diamagnetismo está relacionado à resposta dos elétrons ao campo magnético aplicado. Em geral, elétrons associados a orbitais de maior raio apresentam maior contribuição para a susceptibilidade diamagnética, uma vez que estão, em média, mais afastados do núcleo [37]. Um exemplo são os ânions, que possuem elétrons adicionais nessas camadas externas. Todo material apresenta diamagnetismo, mas em muitos casos o diamagnetismo só se manifesta de forma pura quando todos os orbitais atômicos estão completamente preenchidos ou vazios; logo, materiais com orbitais semipreenchidos exibem outros tipos de comportamento magnético e não são classificados como diamagnéticos [39].

Os materiais paramagnéticos (Fig. 11–b) possuem seus momentos magnéticos desalinhados devido à agitação térmica. Quando um campo externo é aplicado, parte dos momentos magnéticos se alinha no sentido do campo, enquanto outra parte permanece desorientada pela ação térmica, pois os momentos magnéticos não interagem entre si. Assim, o material apresenta uma χ pequena e positiva, e um θ_{CW} aproximadamente igual a zero [39, 40]. Ao retirar o

campo aplicado, os momentos magnéticos retornam ao estado desordenado original, resultando em remanescência nula ou muito fraca. Paul Langevin demonstrou que a susceptibilidade dos materiais paramagnéticos depende da temperatura. Segundo sua teoria, os momentos magnéticos atômicos não interagem entre si, mas respondem ao campo magnético externo e à agitação térmica. Com o aumento da temperatura, a maior agitação térmica intensifica a desorientação dos momentos magnéticos, resultando na diminuição da susceptibilidade [39,40], desse modo, a magnetização $\vec{M}$ de um material paramagnético é dada por:

$$\vec{M} = Nm \left[\coth \left(\frac{m\vec{H}}{K_B T} \right) - \frac{K_B T}{m\vec{H}} \right] = NmL(\alpha) \quad (2.17)$$

em que $\vec{M}$ é a magnetização, N é o número de átomos com momento magnético, m é o módulo do momento magnético permanente associado a cada átomo ou íon paramagnético, $\vec{H}$ é o campo magnético externo, K_B é a constante de Boltzman, T é a temperatura e $L(\alpha)$ é a função de Langevin, dada por:

$$L(\alpha) = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} \quad (2.18)$$

em que $\alpha = \frac{mH}{K_B T}$, o qual descreve o grau de alinhamento dos momentos magnéticos com o campo aplicado. Quando $L(\alpha) \rightarrow 1$, ocorre o alinhamento completo dos momentos.

Os materiais ferromagnéticos (Fig. 11-c), apresentam interação entre seus momentos magnéticos localizados na rede, esses momentos tendem a se alinhar espontaneamente, resultando em uma magnetização mesmo na ausência de campo externo [37]. Quando um campo externo é aplicado, os momentos orientam-se na direção do campo e permanecem alinhados após sua remoção. Esses materiais apresentam χ positivo e geralmente maior que 1, além de um θ_{CW} positivo. A diferença fundamental entre um ferromagneto e um paramagneto é o grau de alinhamento dos momentos magnéticos [40]. Weiss propôs que um ferromagneto pode ser tratado como um paramagneto sujeito a um forte campo molecular interno ($\vec{H}_W$), que promove o alinhamento mesmo sem campo externo [39]. Assim, a magnetização na teoria de Weiss é dada por:

$$\vec{M} = \frac{\vec{H}_W}{\gamma} \quad (2.19)$$

em que γ é a constante associada ao campo molecular interno. Um ferromagneto desmagnetizado é composto por várias regiões chamadas de domínios magnéticos. Ao aplicar um campo externo, esses domínios passam a se alinhar progressivamente até atingir uma magnetização de saturação [40]. A dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura é descrita pela lei de Curie-Weiss. Ao atingir a temperatura crítica, denominada temperatura de Curie T_C , o material perde a magnetização espontânea e sofre uma transição do estado ferromagnético para o estado paramagnético, no qual a magnetização espontânea deixa de existir [37,39].

Os materiais antiferromagnéticos (Fig.11–d) assim como os materiais paramagnéticos, não possuem magnetização espontânea. No entanto, quando expostos a um campo magnético externo, apresentam magnetização linear com o campo aplicado [40]. Seus momentos magnéticos se organizam em duas subredes A e B (com momentos magnéticos antiparalelos), de modo que: $\vec{M}_A = -\vec{M}_B$, o que resulta em magnetização total praticamente nula [37]. A magnetização pode ser escrita como:

$$\vec{M} = \vec{M}_A + \vec{M}_B \quad (2.20)$$

Acima da temperatura de Néel (T_N), esses materiais se comportam como paramagnetos, apresentando χ baixo e positivo. Abaixo de T_N , χ diminui e o material exibe θ_{CW} negativo. Néel demonstrou que a susceptibilidade antiferromagnética depende da temperatura devido à ordenação magnética. A transição de fase em T_N ocorre quando os momentos passam a se antialinhar pela ação de um campo molecular negativo [39]. A susceptibilidade de Curie–Weiss é:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta_{CW}} \quad (2.21)$$

A temperatura de Néel T_N corresponde à temperatura de transição entre os estados antiferromagnético e paramagnético e pode ser determinada a partir da curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura. Para materiais antiferromagnéticos, θ_{CW} apresenta valor negativo e, em geral, seu módulo é superior à temperatura de Néel, ou seja, $\theta_{CW} < 0$ e $\theta_{CW} T_N$.

Os materiais ferrimagnéticos (Fig.11–e) apresentam magnetização espontânea abaixo de uma temperatura crítica, comportando-se de maneira semelhante aos ferromagnéticos. Entretanto, sua estrutura magnética consiste em subredes opostas e desiguais, nas quais uma subrede possui momentos magnéticos maiores que a subrede antiparalela. Por não haver cancelamento total, surge uma magnetização espontânea líquida [37, 39].

Além dos comportamentos magnéticos discutidos anteriormente, alguns materiais apresentam estruturas magnéticas mais complexas, nas quais diferentes subredes contribuem de maneira distinta para a magnetização. Como os campos moleculares das duas subredes são diferentes, a dependência com a temperatura também difere: uma subrede pode dominar em baixas temperaturas, enquanto a outra pode tornar-se mais relevante em temperaturas elevadas [41]. Ao medir a magnetização em função da temperatura, alguns materiais exibem mudanças no comportamento magnético, associadas a uma temperatura característica denominada temperatura de bloqueio T_B (ver Figura 12). Nesse ponto, os spins responsáveis pelo momento magnético podem ficar congelados de forma desordenada, caracterizando um estado de *spin glass*. Com o aumento da energia térmica, esse congelamento é rompido, fazendo com que o material retorne ao comportamento anterior ou sofra uma nova transição de fase, adotando outro tipo de comportamento magnético.

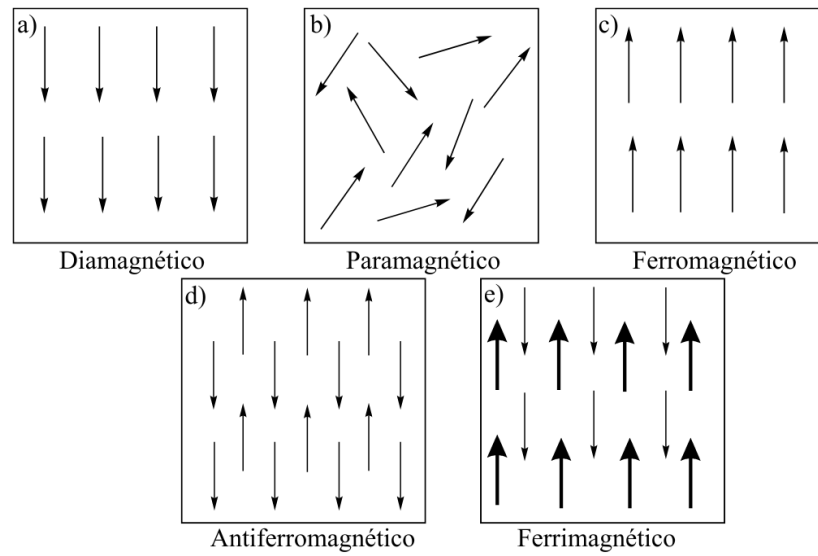


Figura 11 – Ilustração dos momentos magnéticos de cada tipo de material, em que a) são os diamagnéticos, b) paramagnéticos, c) ferromagnéticos, d) antiferromagnéticos e e) os ferrimagnéticos.

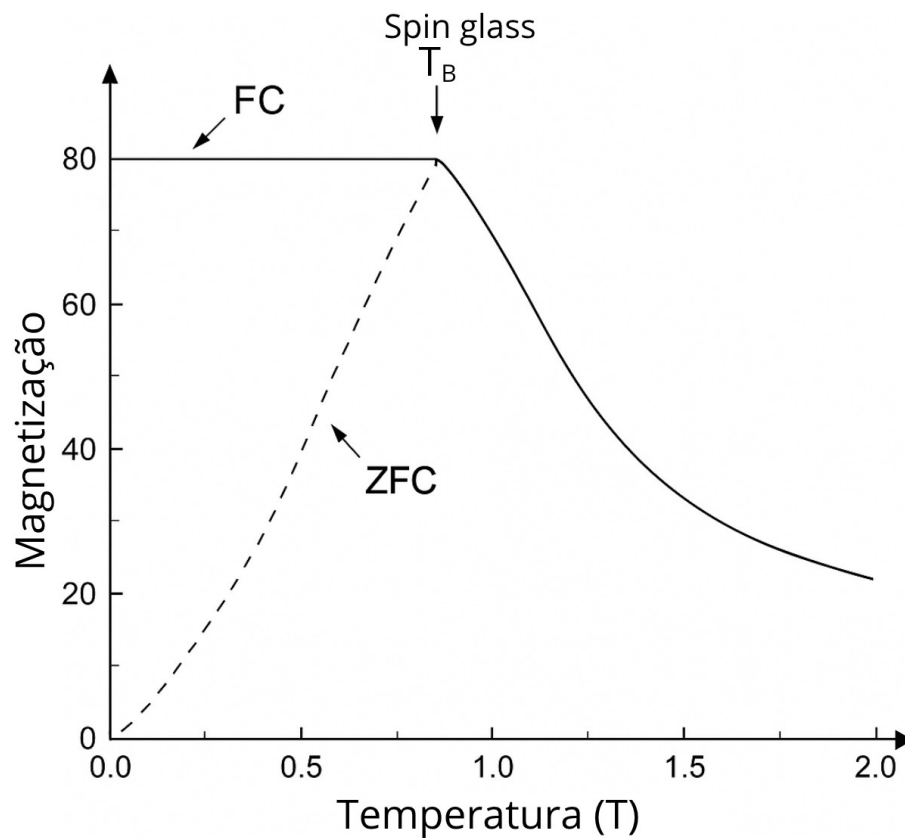


Figura 12 – Representação de curva de magnetização em função da temperatura dos materiais que apresentam comportamentos diferentes em determinadas temperaturas, nas curvas de resfriamento com campo (FC) e sem campo (ZFC) chamamos de T_B .

2.4.2 Interações de troca

O mecanismo responsável pelo magnetismo em materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos é a interação de troca entre os spins $\uparrow i$ e $\downarrow j$. Pelo princípio de exclusão de Pauli, dois elétrons com a mesma simetria de spin não podem ocupar a mesma região no espaço [39]. Em termos energéticos, essa interação tende a alinhar os spins paralelamente ou antiparalelamente, sendo descrita pelo Hamiltoniano de Heisenberg:

$$\hat{H} = -2J_{ij} \sum_{i>j} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (2.22)$$

em que J_{ij} é a constante de troca, que determina tanto a intensidade quanto o tipo de interação que minimiza a energia do sistema. Quando $J_{ij} > 0$, a interação favorece o alinhamento paralelo dos spins, caracterizando o comportamento ferromagnético [37, 39]. Para $J_{ij} < 0$, a configuração de menor energia é antiparalela, originando o antiferromagnetismo [37, 39]. Já para $J_{ij} = 0$, não há variação energética associada ao alinhamento dos spins, resultando em comportamento paramagnético [37, 39].

Essas interações de troca podem assumir diferentes naturezas dependendo da distância entre os íons e da forma de acoplamento eletrônico. A forma mais simples é a troca direta, que ocorre quando os orbitais de dois átomos vizinhos se sobrepõem diretamente. Trata-se de uma interação de curto alcance, cuja intensidade decai rapidamente, tornando-se irrelevante para vizinhos mais distantes [39].

Quando os íons magnéticos não estão suficientemente próximos para permitir a troca direta, a interação pode ocorrer por meio de um íon intermediário. Esse mecanismo é conhecido como supertroca, em que a interação entre cátions magnéticos vizinhos é mediada por um ânion, como o oxigênio nos óxidos. O átomo de oxigênio compartilha elétrons com os cátions vizinhos e, segundo as regras de Hund, o elétron transferido tende a ter o mesmo spin que os elétrons do orbital catiônico [39].

Em situações que os íons magnéticos estão ainda mais distantes, a interação dominante passa a ser a Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY), ou troca indireta. Ao contrário da supertroca, a interação RKKY é de longo alcance e ocorre por meio da polarização da nuvem eletrônica: um íon magnético polariza os elétrons de condução ao seu redor, e essa polarização é propagada pelo metal até outro íon magnético distante [39]. Tanto a troca direta quanto a supertroca e a interação RKKY podem dar origem a comportamentos ferromagnetismo FM e antiferromagnetismo AFM, dependendo do sinal e da magnitude de J_{ij} .

Por fim, em materiais que apresentem valência mista, surge o mecanismo de dupla troca. Nesse caso, a transferência de elétrons entre cátions vizinhos é favorecida apenas quando seus spins estão paralelos, em conformidade com a regra de Hund. Esse transporte eletrônico aumenta a mobilidade de carga e estabiliza o alinhamento ferromagnético de longo alcance. Assim como

na supertroca, o processo envolve íons intermediários, uma vez que o elétron salta entre sítios vizinhos por meio desses mediadores [39].

2.4.3 Teoria dos polarons magnéticos ligados (PML)

Quando os portadores de cargas (elétrons) interagem com os fônons da rede cristalina, isto é, com as vibrações dos íons em torno de suas posições de equilíbrio, produzem uma distorção local na rede. Nesse processo, o elétron polariza o meio: atrai cátions e repele ânions ao seu redor. Essa interação elétron-fônon dá origem ao polaron. Quando a frequência dos fônons é baixa, a deformação induzida pelos íons pode gerar um poço de potencial capaz de aprisionar um próprio elétron, fenômeno denominado autoaprisionamento [29, 42]. Como consequência desse acoplamento, a massa efetiva do portador de carga (m^*) aumenta ($m^* < m^*_{pol}$), uma vez que, ao se deslocar, o elétron transporta a distorção associada da rede, reduzindo a sua mobilidade [29]. Na teoria dos polarons, distinguem-se dois regimes principais. O polaron pequeno, que caracteriza-se por uma distorção altamente localizada, confinada a um único sítio cristalino, sendo necessário considerar a periodicidade da rede. Em contraste, o polaron grande, apresenta uma distorção mais extensa, envolvendo diversos sítios, o que lhe confere caráter mais delocalizado e próximo do regime contínuo [42].

Ao dopar um material, introduzem-se doadores rasos, isto é, impurezas que fornecem portadores de carga (elétrons ou buracos). Esses portadores adicionais podem permanecer fracamente ligados ao sítio do defeito, de modo semelhante ao autoaprisionamento, interagindo com a rede cristalina e produzindo uma distorção local. Esse estado é denominado polaron ligado. Quando essa distorção envolve também os spins dos íons vizinhos, o polaron adquire características magnéticas, originando o PML, que pode promover o alinhamento desses spins [42, 43]. Nessa teoria, o ânion que conecta os cátions pode atuar simultaneamente como doador de elétrons e como centro de armadilhamento. Como o elétron possui momento de spin, o polaron também apresenta momento magnético, que interage com os spins dos íons da rede. Essa interação é mediada por mecanismos de troca magnética que favorecem o alinhamento entre o spin do polaron e os spins dos íons vizinhos [43, 44]. Assim, o polaron torna-se magnético, adotando uma configuração que minimiza a energia total do sistema [45]. Entretanto, diferentes interações de troca presentes simultaneamente podem gerar situações em que um conjunto de spins não consegue se alinhar de maneira a satisfazer todas as contribuições energéticas ao mesmo tempo. Esse conflito leva ao fenômeno de frustração magnética, no qual não surge uma ordem magnética estável [45]. Consequentemente, os spins podem permanecer em um estado congelado desordenado, característico de um comportamento *spin glass*.

O comportamento dos polarons depende fortemente do regime magnético do material. Em sistemas paramagnéticos, predominam polarons pequenos, cuja distorção da rede é bem localizada devido ao forte acoplamento elétron-fônon. Por outro lado, em sistemas ferromagnéticos, o acoplamento elétron-fônon é mais fraco, permitindo que a distorção se estenda por

vários sítios da rede, resultando em polarons mais delocalizados [42]. Além disso, quando dois polarons pequenos se aproximam a distâncias muito curtas, seus spins tendem a se alinhar antiparalelamente, estabelecendo uma interação de caráter antiferromagnético [45].

2.5 Óxido de cério (CeO_2)

O óxido de cério (ou ceria) CeO_2 é um material amplamente estudado na Física do Estado Sólido e na Ciência dos Materiais [7, 9, 46, 47]. Ele cristaliza em uma estrutura cúbica de face centrada (FCC) do tipo fluorita (CaF_2) pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225). Seus parâmetros de rede à temperatura ambiente são $a = b = c = 0,5416$ nm, e sua célula unitária contém quatro átomos de cério e oito átomos de oxigênio [1], em que cada cátion de cério é cercado por oito átomos de oxigênio, formando um octaedro. O cério pertence à série dos lantanídeos e apresenta configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$, podendo doar até quatro elétrons com dois átomos de oxigênio do CeO_2 [47, 48]. O cério pode assumir estados de valência Ce^{4+} ou Ce^{3+} , sendo que, de acordo com o comportamento típico dos lantanídeos, o estado mais estável é o Ce^{3+} [48]. A facilidade com que o CeO_2 transita entre esses estados decorre da sua capacidade de incorporar ou liberar oxigênio para estabilizar a rede cristalina. A redução do estado de valência do Ce gera vacâncias de oxigênio na rede, cuja concentração pode variar entre $0 \leq \delta \leq 0,5$ [1].

Em materiais de alta pureza, os íons de cério encontram-se majoritariamente no estado Ce^{4+} , com a camada $4f$ vazia. Entretanto, a presença de defeitos estruturais promove o preenchimento parcial da banda $4f$, resultando na formação de Ce^{3+} . Em escala nanométrica, essas vacâncias são apontadas como responsáveis pelo surgimento de propriedades magnéticas incomuns no material [49–51]. Além disso, sua atividade catalítica para a redução de oxigênio favorece a incorporação de dopantes na matriz, os quais também contribuem para o comportamento magnético observado [50, 51].

2.5.1 Magnetismo em óxido de cério

O CeO_2 em sua forma *bulk* é um material diamagnético, pois encontra-se predominantemente no estado de valência Ce^{4+} . Por outro lado, no estado Ce^{3+} existe um elétron desemparelhado na camada $4f$, o que confere caráter paramagnético ao íon [1]. Estudos investigam como dopagens alteram as propriedades magnéticas do CeO_2 , levando-o de um comportamento diamagnético, em sua forma pura, para um comportamento ferromagnético e/ou antiferromagnético à temperatura ambiente [52–54]. Paulin et. al. [55], ao analisarem CeO_2 puro sintetizado pelo método sol-gel, observaram comportamento paramagnético tanto abaixo da temperatura ambiente quanto a 673K. Essa mudança é geralmente atribuída à química de defeitos, fenômenos intensificados pela incorporação de metais de transição (MT) na matriz [52].

O magnetismo observado nesses sistemas pode ser descrito pela teoria dos PML. Nessa

teoria, os momentos magnéticos dos íons interagem com portadores de carga localizados nas vacâncias de oxigênio, promovendo a polarização dos spins dos íons vizinhos [56,57]. O número de polarons presentes no sistema (N), pode ser estimado por meio da relação $M_0 = Nm_{eff}$, em que m_{eff} é o momento magnético efetivo do polaron. A magnetização associada aos PML pode ser descrita pela função de Langevin:

$$M = M_0L(x) + \chi_m H \quad (2.23)$$

em que $L(x)$ é a função de Langevin informada na Equação 2.18 e $x = \frac{Hm_{eff}}{k_B T}$, enquanto o termo $\chi_m H$ corresponde à contribuição paramagnética da matriz, sendo χ_m a sua susceptibilidade [58]. Nessa abordagem, quando há vacâncias de oxigênio, o elétron proveniente do dopante pode ocupar essas posições, favorecendo distintos tipos de interações magnéticas. Em alguns sistemas dopados, o aquecimento desde temperaturas criogênicas até a temperatura ambiente, revela a presença de uma T_B . Acima de T_B , entretanto, os spins adquirem energia térmica suficiente para se reorientarem livremente, alterando o regime magnético do sistema.

3 Materiais e Metodologia

3.1 Síntese

As nanopartículas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ foram sintetizados utilizando uma rota sol-gel assistida por ácido cítrico. Em uma preparação típica, 2 g de ácido cítrico foram adicionados a uma solução aquosa 2 M contendo $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pureza de 99,9%) e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (pureza de 99,9 %). As quantidades de precursores foram ajustadas para produzir x na faixa de 0 a 0,09, com a razão molar definida como:

$$x = \frac{\text{Mn}}{[\text{Mn}] + [\text{Ce}]}$$

As soluções foram agitadas até se obter uma mistura homogênea; após 1 hora de agitação, foram mantidas a 70 °C por uma hora. O gel resultante foi seco a 100 °C por 12 horas numa chapa aquecedora. Por fim, as amostras foram homogeneizadas e calcinadas a 500 °C por 1 hora.

3.2 Caracterização

3.2.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas foram recolhidos em um difratômetro Rigaku DMAX Ultima+ com radiação característica do Cu K_α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Os dados foram adquiridos no modo de varredura com o passo de 0,02° a 40 kV e 40 mA na faixa de 2θ de 20°–80°. As fases cristalinas foram identificadas de acordo com os padrões do Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas (ICSD). Os parâmetros instrumentais foram encontrados utilizando um padrão de silício (Si SRM 640d, NIST), e os perfis de pico foram ajustados com o WinPlotR [59]. A dependência angular da largura total há meia altura (FWHM) foi descrita utilizando a fórmula de Cagliotti (Eq. 2.4). O refinamento Rietveld foi realizado nos padrões de DRX utilizando o *software* FullProf [60], com os parâmetros do grupo espacial e da célula unitária obtidos na etapa de indexação. Foi empregada uma função de perfil pseudo-Voigt, modificada de acordo com o formalismo de Thompson-Cox-Hastings [61]. Os parâmetros refinados incluíram um fator de escala global, desvio do ponto zero, *background* polinomial de quarta ordem, parâmetros da célula unitária, parâmetros de *shape* e largura do pico (cinco no total), um fator de deslocamento térmico global (BOV), dois parâmetros de assimetria, ocupações do local e a fração do perfil pseudo-Voigt. Todos os parâmetros foram refinados iterativamente pelo método de mínimos quadrados para minimizar a diferença entre os padrões observados e calculados [60].

Os parâmetros microestruturais foram extraídos do alargamento de linha anisotrópico. O alargamento das reflexões ($0k0$) em relação a outras direções foram avaliadas com o propósito de mensurar a anisotropia do domínio cristalino e a microdeformação. O componente Lorentziano

do perfil do pico foi atribuído a efeitos de tamanho, enquanto o componente Gaussiano foi atribuído à deformação. A anisotropia do alargamento do tamanho foi quantificada usando um modelo de harmônicos esféricos [62]:

$$\beta_{hkl} = \frac{\lambda}{D_{hkl} \cos \theta} = \frac{\lambda}{\cos \theta} \sum_{lmp} a_{lmp} y_{lmp}(\Theta_{hkl}, \Phi_{hkl}), \quad (3.1)$$

em que β_{hkl} é a amplitude integral da reflexão (hkl), $y_{lmp}(\Theta_{hkl}, \Phi_{hkl})$ são harmônicos esféricos reais (com Θ_{hkl} sendo o ângulos polar e Φ_{hkl} o ângulo azimutal do vetor $[hkl]$ num quadro cartesiano cristalográfico), e a_{lmp} são coeficientes refináveis determinados pela classe de Laue ($Fm\bar{3}m$ neste caso) [63]. O tamanho médio dos cristais D_{hkl} e a microdeformação foram calculados após o refinamento dos coeficientes a_{lmp} , com os parâmetros instrumentais $U_{instr.}$, $V_{instr.}$ e $W_{instr.}$ e $X_{instr.}$ obtidos a partir de um arquivo de resolução medido externamente. A anisotropia da deformação (desvio da distribuição média do tamanho dos grãos ao longo de diferentes direções da rede recíproca) foi modelada a partir da variância da forma quártica M_{hkl} no espaço recíproco [64]:

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{\substack{H,K,L \geq 0 \\ H+K+L=4}} S_{HKL} h^H k^K l^L. \quad (3.2)$$

O desvio padrão para o tamanho aparente médio global é uma medida do grau de anisotropia, não um erro estimado.

3.2.2 Espectroscopia de absorção de raios X próximo a borda (XANES)

Os espectros da estrutura de absorção de raios X próximo a borda (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*–XANES) foram adquiridos na linha de feixe XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil) utilizando um monocromador de cristal duplo Si(111). Os espectros das bordas Ce L_3 e Mn K foram coletados no modo de transmissão à temperatura ambiente para investigar os estados de oxidação e os ambientes de coordenação locais de Ce e Mn. Os compostos de referência (CeO₂, MnO, Mn₂O₃ e MnO₂) foram medidos em condições idênticas para calibração e comparação. A escala de energia foi calibrada para o primeiro ponto de inflexão da borda Ce L_3 do CeO₂ e para a borda Mn K de uma folha metálica de Mn. A redução e normalização dos dados (subtração de *background*, normalização de passo de borda e alinhamento de energia) foram realizadas com o pacote de *software* ATHENA [65]. A combinação linear (*linear-combination fitting*–LCF) foi utilizada para quantificar as frações relativas das espécies Mn²⁺, Mn³⁺ e Mn⁴⁺, bem como a relação Ce³⁺/Ce⁴⁺, utilizando os espectros de referência; a qualidade do ajuste foi avaliada pelos fatores R e resíduos. O LCF foi adicionalmente empregado para estimar o número de componentes independentes que contribuem para os espectros XANES, fornecendo informações sobre a complexidade química das amostras.

3.2.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman à temperatura ambiente foram gravados num Bruker SENTERRA II com excitação de 532 nm. A potência do laser foi limitada para evitar o aquecimento das amostras, várias médias foram calculadas para melhorar a relação sinal-ruído. Os espectros Raman de nanopartículas de $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopados com Mn foram analisados utilizando um modelo de confinamento de fônons fisicamente restrito, adaptado das formulações de Richter, Wang e Ley [66] e Campbell e Fauchet [67]. Em nanocristais com estrutura do tipo fluorita, o relaxamento da regra de conservação do momento permite que fônons com vetores de onda finitos participem na dispersão Raman de primeira ordem, dando origem ao alargamento da linha e a desvios de frequência assimétricos. Para capturar esses efeitos, implementamos um modelo de confinamento de fônons de peso constante (*constant-weight phonon confinement model* – CW-PCM), no qual a contribuição de cada ramo de fônons é integrada uniformemente sobre o domínio do vetor de onda reduzido $q \in [0, q_{\max}]$. A intensidade Raman de um ramo de fônons confinado é expressa como

$$I_j(\omega) = A_j \frac{1}{q_{\max}} \int_0^{q_{\max}} \frac{dq}{[\omega - \omega_j(q)]^2 + \Gamma_j^2(D)}, \quad (3.3)$$

sendo A_j a amplitude, ω o desvio Raman, $\omega_j(q)$ a dispersão do fônons, $\Gamma_j(d_g)$ a largura total da linha e D o tamanho do cristalito. Como a Eq. A.1 não tem solução fechada, a integral é avaliada numericamente por discretização uniforme. Na prática, a intensidade é aproximada pela média sobre N_q pontos igualmente espaçados,

$$I_j(\omega) \approx A_j \frac{1}{N_q} \sum_{i=1}^{N_q} \frac{1}{[\omega - \omega_j(q_i)]^2 + \Gamma_j^2(d_g)}, \quad q_i \in [0, q_{\max}], \quad N_q = 1000, \quad (3.4)$$

para garantir a convergência, além disso, o tamanho médio do cristalito D foi fixado a partir dos padrões de DRX, enquanto as frequências de fônons $\omega_{0,j}$, larguras de linha $\Gamma_{0,j}$, a curvatura de dispersão α e o vetor de onda de corte $q_{\max}$ foram refinados durante o ajuste, com a quadratura numérica, o tratamento do *background*, a convolução instrumental, as configurações de otimização e a quantificação da incerteza documentadas no apêndice A. A dispersão do fônons é aproximada quadraticamente em torno do centro da zona de Brillouin,

$$\omega_j(q) = \omega_{0,j} (1 - \alpha q^2), \quad (3.5)$$

com $\omega_{0,j}$ sendo a frequência do fônons no centro da zona e α um parâmetro global de dispersão-curvatura que explica o amolecimento do fônons induzido pela substituição de Mn e pela desordem estrutural. A largura da linha consiste numa parte intrínseca e num termo de alargamento induzido por defeitos que varia quase inversamente com o tamanho do cristalito,

$$\Gamma_j(D) = \Gamma_{0,j} + K_{\text{glob}} D^{-0.9}, \quad (3.6)$$

sendo K_{glob} um fator de escala que representa o defeito e a dispersão da superfície, comum a todos os ramos de fônons. A função de ponderação dos fônons é implementada como uma função degrau de Heaviside,

$$W(q) = \Theta(q_{\text{max}} - q), \quad (3.7)$$

para que todos os vetores de onda até o ponto de corte contribuam igualmente. Esta escolha difere da ponderação gaussiana do modelo Campbell-Fauchet e corresponde a uma contribuição plana da densidade vibracional dos estados. O corte em si está limitado ao intervalo físico

$$q_{\text{max}} \in [0.56, 0.585]^{-1}, \quad q_{\text{max}} \approx \frac{\pi}{a}, \quad (3.8)$$

em que a é o parâmetro de rede do CeO_2 .

3.2.4 Medidas magnéticas

As medições magnéticas foram realizadas em um magnetômetro SQUID (MPMS, *Quantum Design*). A magnetização dependente da temperatura (M–T) foi obtida em protocolos de resfriamento com campo zero (*Zero Field Cooled* – ZFC) e resfriamento com campo (*Field Cooled* – FC) de 0,1 T entre 2 e 200 K. A magnetização dependente do campo (M–H) foi medida isotermicamente a temperaturas selecionadas com campos entre 0 e 3 T.

4 Resultados e Discussões

4.1 Análises estruturais

4.1.1 Difração de raios X

A Figura 13 a-d mostra os padrões observados, calculados e diferenciais do refinamento de Rietveld de nanopartículas $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,09$). Todos os picos de difração indicam uma estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita CeO_2 (grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225), ICSD #24887), com os planos cristalinos esperados $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$, $\{311\}$, $\{222\}$ e $\{400\}$. Não foram detectados picos adicionais de impurezas ou fases secundárias dentro da sensibilidade experimental, indicando que o Mn está incorporado na rede. Os refinamentos foram realizados na estrutura $Fm\bar{3}m$ com Ce/Mn no local $4a$ (0, 0, 0) e O em $8c$ ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$). O parâmetro de rede refinado (a), o volume da célula unitária (V), o tamanho médio aparente do cristalito ($\langle D \rangle$) e a microdeformação média ($\langle \varepsilon \rangle$) são apresentados na Tabela 2. Os índices de reprodutibilidade evidenciam uma boa concordância entre os perfis refinados e observados para uma estrutura fluorita monofásica.

Tabela 2 – Parâmetros da rede cristalina ($a = b = c$), volume (V), fator de perfil (R_p), fator de perfil ponderado (R_{wp}), fator de perfil esperado (R_{exp}), chi-quadrado (χ^2), tamanho médio dos cristais ($\langle D \rangle$) e microdeformação ($\langle \varepsilon \rangle$), estimados pelo refinamento de Rietveld do padrão DRX.

Parâmetros	Nanocristais de $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$			
	$x = 0.00$	$x = 0.01$	$x = 0.05$	$x = 0.09$
$a = b = c$ (Å)	5.4159(58)	5.4111(86)	5.4108(75)	5.4115(32)
V (Å ³)	158.858(29)	158.352(47)	158.411(38)	158.477(16)
$\langle D \rangle$ (nm)	15.01 (2)	11.02 (2)	11.26 (2)	23.95(2)
$\langle \varepsilon \rangle$ (10 ⁻⁶ %)	0.10709 (12)	0.15893(25)	0.13861(19)	0.05913(35)
R_p (%)	10.3	9.14	7.55	9.74
R_{wp} (%)	10.4	9.78	8.16	9.21
R_{exp} (%)	9.93	8.49	7.40	8.71
χ^2	1.10	1.32	1.21	1.11

Os parâmetros da rede tem uma diminuição de $a = 5.4159(58)$ Å em $x = 0.00$ para $5.4111(86)$ Å em $x = 0.01$ e $5.4108(75)$ Å em $x = 0.05$, recuperando-se ligeiramente para $5.4115(32)$ Å em $x = 0.09$ (Figura 14). O volume da célula unitária varia da mesma forma, diminui em $x = 0,01$ e $x = 0,05$ e aumenta rapidamente em $x = 0,09$. Essas tendências são consistentes com uma ligeira contração da rede em x baixo, pois o Ce^{4+} é parcialmente substituído pelo Mn. O tamanho aparente do cristalito diminui em baixo teor de Mn e, em seguida, aumenta na dopagem mais alta (0,09). A microdeformação média mostra a tendência oposta: $\langle \varepsilon \rangle = 0.107$, 0.159, 0.139 (todos em $\times 10^{-6}\%$). Esta relação inversa entre tamanho e deformação indica uma

desordem local mais forte e relaxamento elástico em domínios menores e liberação parcial da deformação à medida que os grãos se tornam mais grosseiros, ou seja, grãos maiores e mais defeituosos em $x = 0,09$.

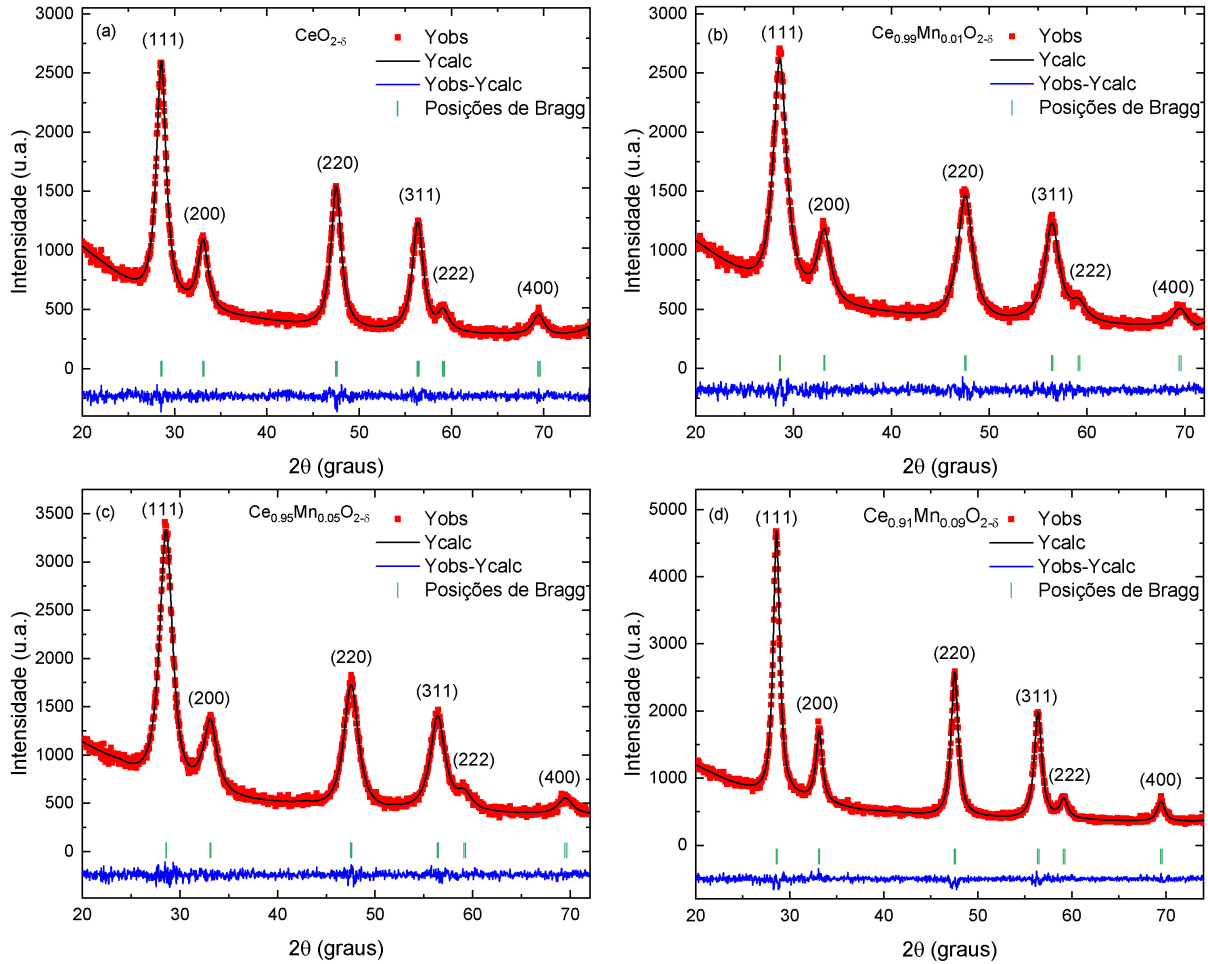


Figura 13 – Padrões de DRX observados (quadrados vermelhos), calculados (linha preta) e diferenças dos refinamentos para nanopartículas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$: (a) $x = 0$, (b) $x = 0,01$, (c) $x = 0,05$ e (d) $x = 0,09$. As barras verdes indicam as posições das possíveis reflexões de Bragg. A diferença entre os padrões observados e calculados é representada pela linha azul.

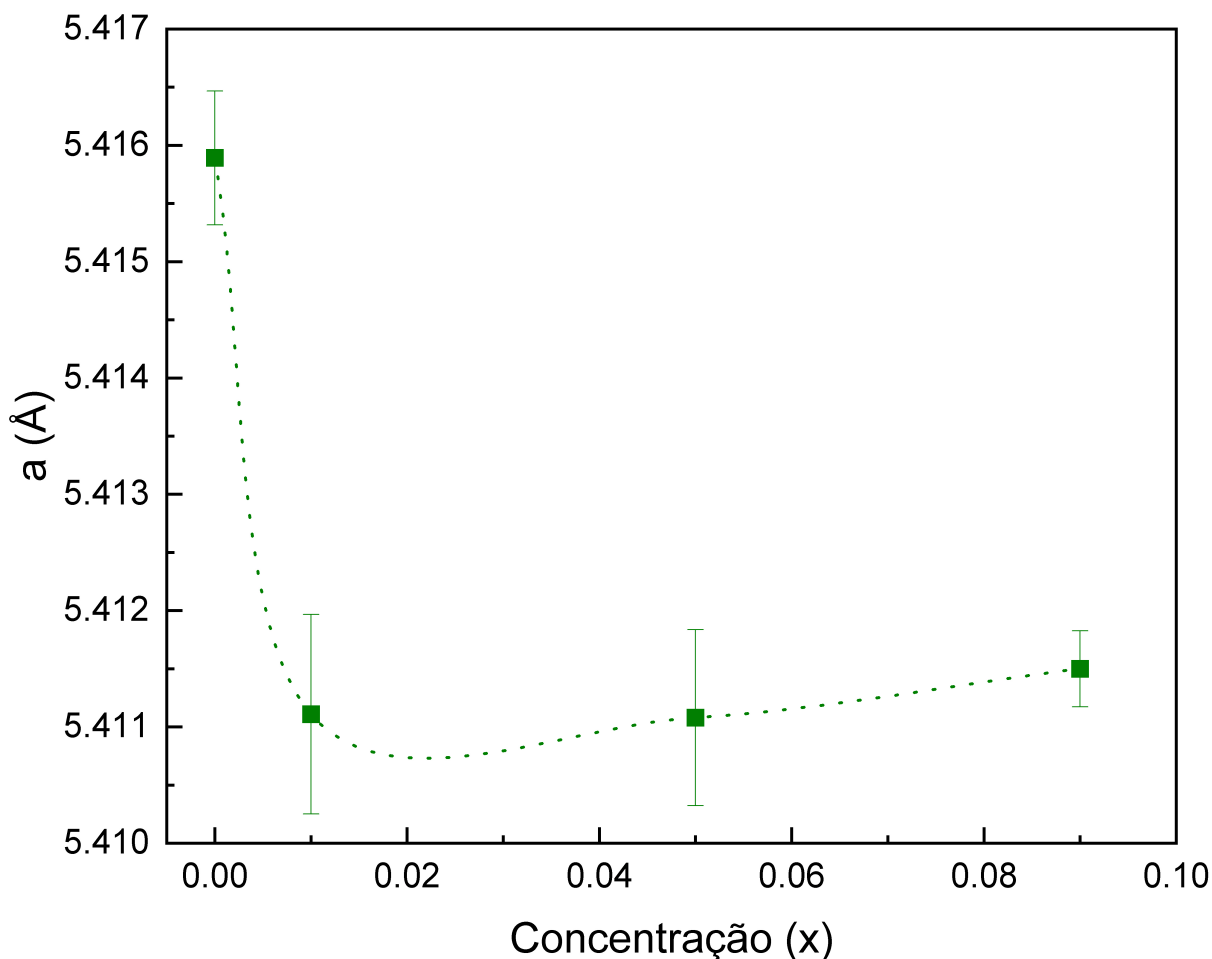


Figura 14 – Dependência dos parâmetros de rede em função da concentração de Mn, obtidos a partir do refinamento Rietveld dos padrões de difração de raios X.

4.1.2 Espectroscopia de absorção de raios X na borda (XANES)

A análise dos padrões de difração fornece uma imagem estrutural média da incorporação de Mn na fluorita $\text{CeO}_{2-\delta}$, mas não é suficiente para determinar se: i) as anomalias da rede cristalina resultam de simples efeitos do tamanho iônico, da redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} , ou da competição entre a contração local em torno do Mn em ambientes de coordenação com deficiência de oxigênio; ii) a expansão química associada ao aumento de V_{O} , e iii) à redução concomitante de $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$. Para esclarecer estas possibilidades, utilizamos XANES, que é excepcionalmente sensível ao ambiente *redox* local. Em particular, as características pré-borda do Mn *K*-edge e do Ce *L*₃-edge fornecem marcadores espectroscópicos diretos da interação entre os estados de valência do Mn, a redução do Ce e a formação de vacâncias. Os espectros XANES nas bordas Mn *K* e Ce *L*₃ fornecem evidências diretas dos mecanismos *redox* que estão na base da evolução estrutural não monotônica observada pelo DRX.

A Figura 15 (a) compara os espectros da borda *K* do Mn de nanocristais $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,09$) com óxidos de referência. A ressonância pré-borda em $\sim 6,54$ keV, formalmente uma

transição $1s \rightarrow 3d$ proibida por dipolo, ganha intensidade através da hibridização $p-d$ promovida por distorções octaédricas locais [68,69]. O crescimento pronunciado desta característica ao longo da série indica a estabilização do Mn^{3+} ativo de Jahn-Teller em ambientes MnO_6 distorcidos. Ajustes de combinação linear usando padrões MnO , Mn_2O_3 e MnO_2 confirmam que Mn^{3+} é a espécie dominante, contribuindo com 82–88% do sinal total, com uma fração residual de Mn^{2+} de 12–17%. Dentro da resolução experimental, Mn^{4+} não é detectado, indicando que a substituição aliovalente é acomodada principalmente por estados mistos Mn^{3+}/Mn^{2+} em vez de oxidação para Mn^{4+} [70].

Na borda $Ce L_3$ (Fig.15 (b)), os espectros são dominados pela *white line* correspondente à transição $2p_{3/2} \rightarrow 5d$, que é altamente sensível à ocupação $4f$. Em nanocristais $CeO_{2-\delta}$ não dopados, o espectro é característico de Ce^{4+} , com apenas um ombro menor correspondente a Ce^{3+} [71]. Após a dopagem com Mn, surge uma pequena contribuição de Ce^{3+} : 14,2% em $x = 0,01$, 12,7% em $x = 0,05$, e diminuindo para 4,3% em $x = 0,09$. Para $x = 0,01$ e $x = 0,05$, a estrutura na região da *white line* torna-se mais suave, sem uma inflexão evidente na região de subida, em concordância com a maior contribuição relativa de Ce^{3+} . Em $x = 0,09$, por outro lado, observa-se novamente uma estrutura mais pronunciada, consistente com a redução da fração de Ce^{3+} e o consequente predomínio de Ce^{4+} (Figura 15). Esta evolução não monotônica de Ce^{3+} sugere um cruzamento no mecanismo de compensação de carga. Em x baixo, a substituição de Mn leva à redução parcial de $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$, consistente com a contração da rede observada. Em valores mais elevados de x , no entanto, o sistema depende cada vez mais da formação de vacâncias de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$ na notação de Kröger-Vink) para equilibrar a carga, limitando a redução adicional de Ce e correlacionando-se com a expansão da rede recuperada em $x = 0,09$ [72].

Estes resultados estabelecem um quadro coerente: a incorporação de Mn é predominantemente como Mn^{3+} , com uma fração menor de Mn^{2+} que diminui à medida que a fração de Ce^{3+} aumenta. As duas subredes atuam em conjunto, com o Mn a estabilizar em estados de oxidação mais baixos, o Ce a fornecer apenas uma redução compensatória limitada e o desequilíbrio restante a ser acomodado por vacâncias de oxigênio. Esta partição *redox* explica a não monotonicidade do DRX: a contração inicial é impulsionada por efeitos de tamanho iônico de Mn^{3+}/Mn^{2+} acoplados a Ce^{3+} , enquanto a expansão em x mais elevado surge da expansão química mediada por vacâncias [73]. As assinaturas espectroscópicas também têm relevância direta para as propriedades funcionais. As frações aprimoradas de Ce^{3+} correlacionam-se com a melhoria da mobilidade do oxigênio e a capacidade de armazenamento de oxigênio a baixa temperatura, conforme observado no Mn- CeO_2 nanopartículas preparadas por rotas hidrotérmicas de fluxo contínuo [70].

Nos nossos nanocristais maiores, a estabilização mediada por vacâncias de Mn^{3+} sugere um mecanismo semelhante, embora com efeitos de tamanho mais fracos. É importante ressaltar que a evolução pré-borda na borda K do Mn também implica um aumento na densidade dos estados $3d$ desocupados, potencialmente modificando as vias de supertroca Mn-O-Mn e

influenciando o magnetismo discutido mais adiante. Em resumo, o XANES estabelece que a incorporação de Mn impulsiona uma partição *redox* entre as sub-redes Mn e Ce, com as vacâncias de oxigênio atuando como o canal compensatório dominante em dopagens mais altas. Este equilíbrio de defeitos não só correlaciona a resposta da rede observada na difração, como também governa a coerência vibracional da rede do tipo fluorita.

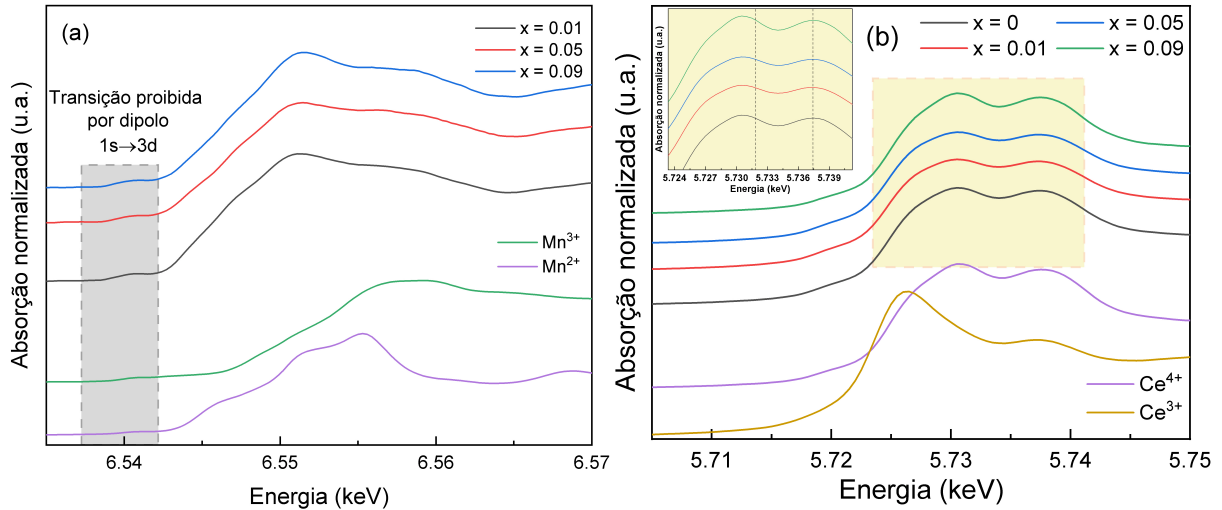


Figura 15 – (a) Dados de medições XANES na borda da borda K do manganês (Mn) de amostras dopadas com $x = 0, 01, 0, 05, 0, 09$ Mn e medições do padrão Mn^{3+} usando Mn_2O_3 , Mn^{2+} usando MnO , e (b) os dados das medições XANES na borda da camada L_3 do cério (Ce) em amostras dopadas com $x = 0; 0, 01; 0, 05; 0, 09$ Mn e medições do padrão Ce^{3+} usando $Ce(OH)CO_3$ e Ce^{4+} usando CeO_2 . Inserção: Região da transição $2p_{3/2} \rightarrow 5d$.

Passamos agora à espectroscopia Raman para entender como estas perturbações eletrônicas e estruturais remodelam o espectro de fônons dos nanocristais de $CeO_{2-\delta}$ dopados com Mn.

4.1.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman de $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,09$) revelam uma reestruturação progressiva do panorama vibracional após a incorporação de Mn, resultante de uma interação complexa entre defeitos de substituição, a não estequiometria do oxigênio e os efeitos de confinamento dos fônons (Figura 16). Na rede do tipo fluorita não dopada, o espectro é dominado pelo intenso modo F_{2g} em $\sim 464 \text{ cm}^{-1}$, correspondendo ao movimento respiratório simétrico e triplamente degenerado dos íons O^{2-} em torno dos cations Ce^{4+} [74, 75]. A nitidez e simetria desta característica indicam uma ordem translacional de longo alcance e uma desordem estática mínima, consistente com a natureza monofásica da estrutura determinada pelo refinamento Rietveld.

No entanto, a dopagem com Mn produz um desvio para o vermelho mensurável de até $\sim 1,5 \text{ cm}^{-1}$ e um alargamento do modo F_{2g} , acompanhado por assimetria em direção a números de onda mais baixos. Este comportamento é característico da limitação da correlação espacial entre fônons em nanocristais [76] e da desordem estática/dinâmica induzida pela incompatibilidade do tamanho dos cátions. Uma característica de baixa frequência em $\sim 243 \text{ cm}^{-1}$, ausente na amostra pura, é atribuída a um modo vibracional de superfície resultante da quebra de simetria de fluoritas em nanoescala [77]. Uma segunda banda relacionada com defeitos em $\sim 593 \text{ cm}^{-1}$, cuja intensidade aumenta com o teor de Mn, é atribuída a modos vibracionais locais associados a vacâncias de oxigênio nas proximidades dos centros Ce^{3+} [52].

A região de alta frequência exhibe dois regimes distintos sensíveis a defeitos. Na faixa de $830\text{-}870 \text{ cm}^{-1}$, a dopagem com Mn induz um duplo pico centrado em $\sim 839 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 864 \text{ cm}^{-1}$, totalmente ausente no nanocristal $\text{CeO}_{2-\delta}$. Estes picos são inconsistentes com a dispersão Raman de segunda ordem convencional, que na fluorita sem defeitos é fraca e amplamente insensível à concentração de dopante [74]. Em vez disso, as suas posições, divisão de $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$ e crescimento sistemático com densidade de vacâncias correspondem às impressões digitais vibracionais de espécies de peróxido/peróxido superficiais (O_2^{2-}) ligadas a locais de cátions reduzidos [78–80]. Cálculos da teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory*– DFT) para superfícies defeituosas de $\text{CeO}_2(111)$ prevêem dois modos distintos de alongamento O–O decorrentes de diferentes geometrias de adsorção [78], que após a aplicação da correção empírica do DFT $\rightarrow$ experimento concordam bem com as posições observadas. O componente de frequência mais alta ($\sim 864 \text{ cm}^{-1}$) ganha intensidade relativa com $x = 0,09$, consistente com relatos de que o agrupamento de vacâncias perto de locais Ce^{3+} induz um desvio para o azul no modo de alongamento do peróxido [79].

A coevolução deste pico duplo centrado e do modo de vacância de 593 cm^{-1} em toda a série de dopagem sugere fortemente uma origem comum impulsionada por defeitos. Uma característica separada de alta frequência em $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ está presente em todas as composições, mas torna-se mais nítida e intensa com o aumento do teor de Mn. Este modo situa-se acima do sobretom canônico $2A_{1g}$ ($\sim 1025 \text{ cm}^{-1}$) [74], e é melhor interpretado como um composto de processos multifônicos envolvendo F_{2g} e modos óticos de alta simetria, potencialmente ativados ou reforçados por defeitos.

No nanocristal $\text{CeO}_{2-\delta}$, a região $1020\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$ é fraca e sem estrutura; em amostras dopadas com Mn, no entanto, campos de tensão locais e acoplamento elétron-fóton aprimorado em aglomerados de vacâncias amplificam essas combinações que, de outra forma, seriam proibidas pela simetria [74, 81]. Os comportamentos contrastantes do duplo peróxido (química do adsorvato) e do modo $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ (espalhamento multifônon intrínseco reforçado por defeitos) mostram que, embora ambos sejam intensificados por defeitos induzidos por Mn, eles se originam de mecanismos fundamentalmente diferentes.

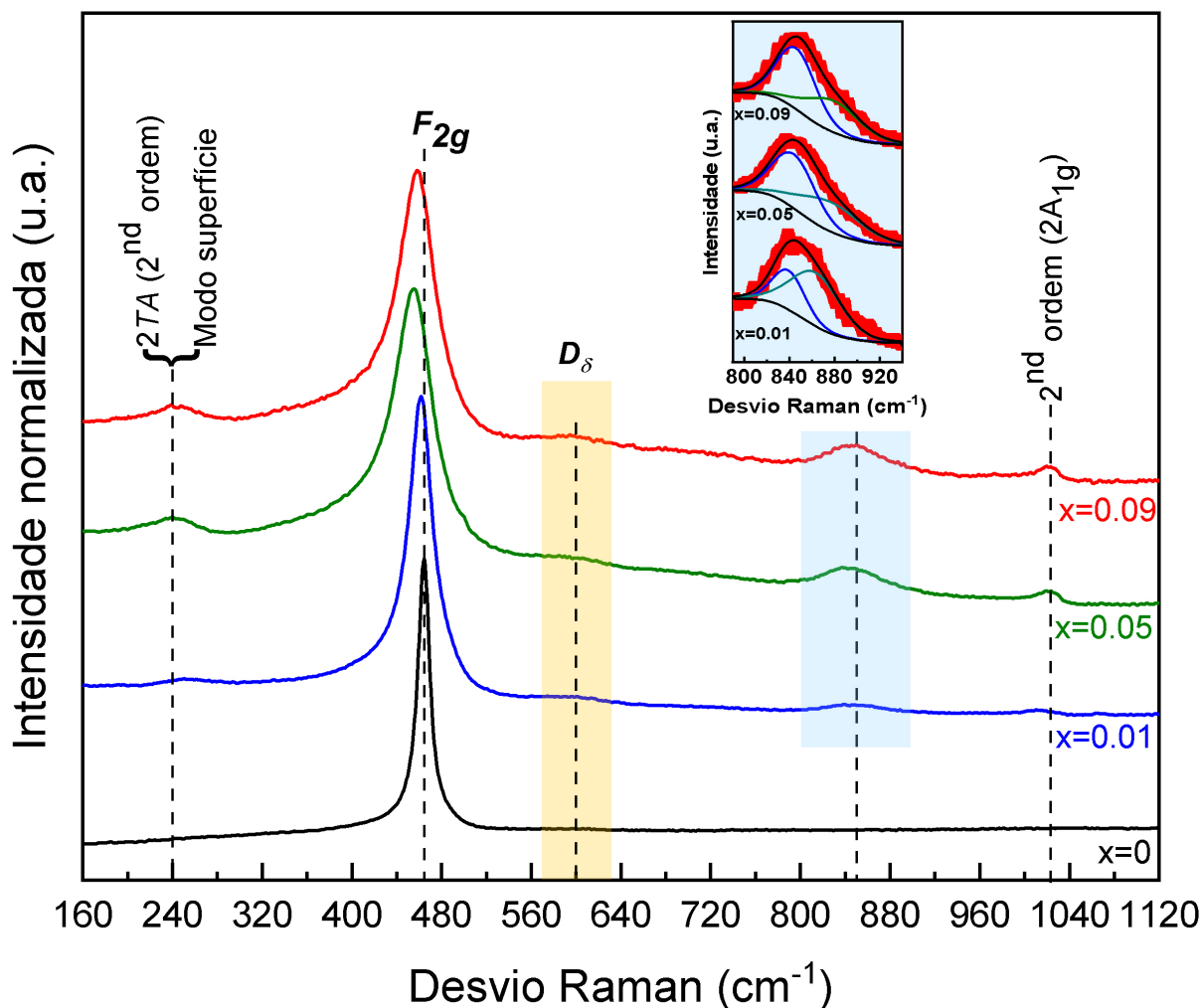


Figura 16 – Espectros Raman à temperatura ambiente de nanocristais de $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,09$). Inserção: ampliação de 830 a 920 cm^{-1} com ajustes de dois picos.

Mais informações sobre o acoplamento do modo F_{2g} com vacâncias foram obtidas com a análise da forma da linha Raman com o CW-PCM. Em contraste com a ponderação gaussiana do modelo Campbell-Fauchet, o CW-PCM emprega uma distribuição Heaviside plana no espaço recíproco, o que aumenta a contribuição dos fônons de q mais elevados. Essa modificação explica naturalmente os ombros de baixa frequência e o alargamento assimétrico característico do $\text{CeO}_{2-\delta}$ rico em vacâncias, preservando uma conexão direta entre a forma da linha, a dispersão do fônon e o panorama de defeitos.

A Figura 17 mostra os espectros Raman na faixa de 300 a 700 cm^{-1} juntamente com os ajustes do CW-PCM. Os espectros foram decompostos no fônon F_{2g} , uma banda D_δ relacionada com defeitos perto de 600 cm^{-1} , uma cauda assimétrica de baixa frequência associada à tensão e à desordem induzida por vacâncias, e um *background* polinomial suave. A concordância entre o experimento e o modelo é excelente ($R^2 > 0,996$), e os resíduos sem características confirmam que as principais contribuições espectrais foram capturadas adequadamente. Os parâmetros

ajustados relevantes são fornecidos na Tabela 3.

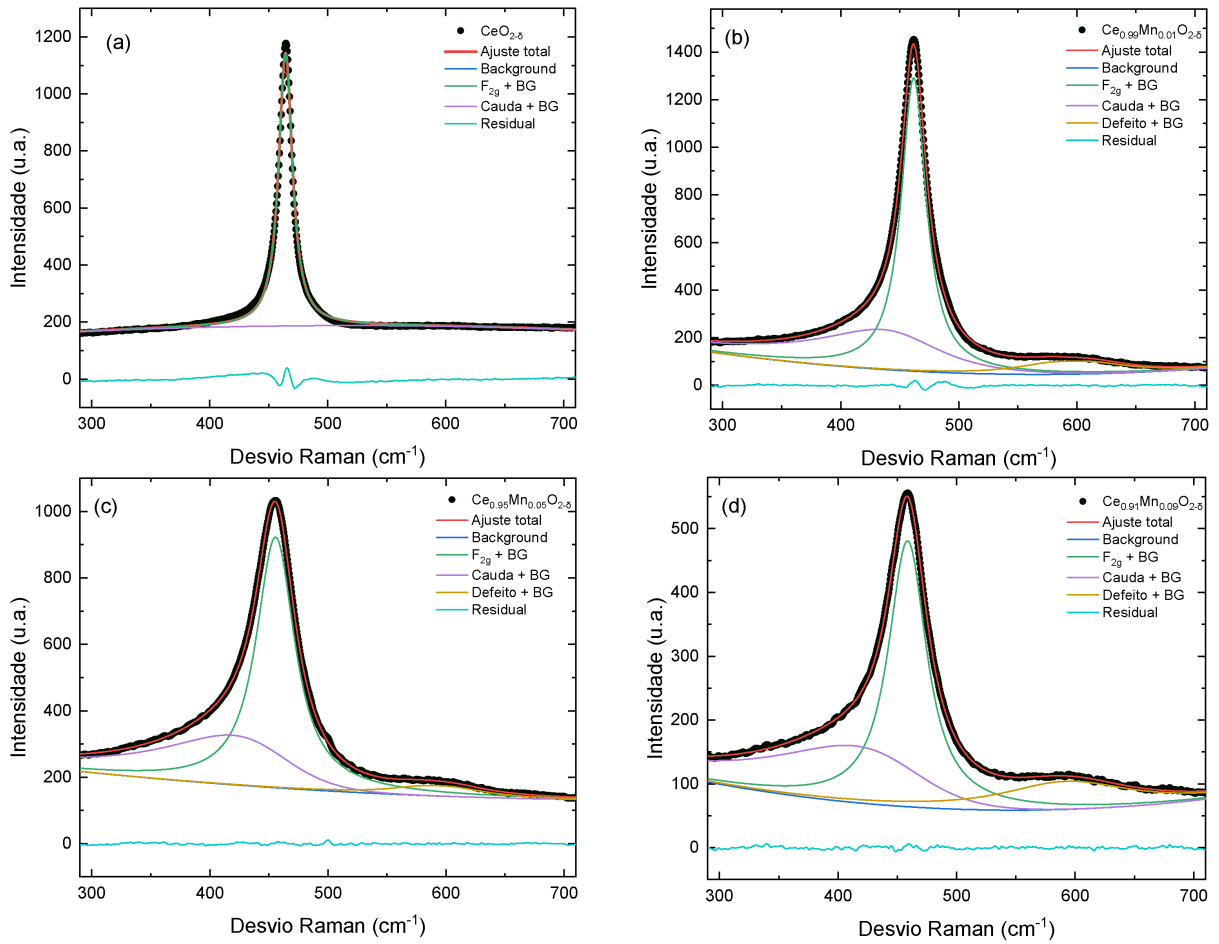


Figura 17 – Ajuste do Raman dos nanocristais de $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ utilizando CW-PCM na faixa de 300 a 700 cm^{-1} . Os dados experimentais são representados por círculos pretos, os ajustes CW-PCM totais são mostrados como linhas vermelhas, as contribuições individuais dos fônons são indicadas como linhas verdes, o *background* é representado como linhas azuis escuras, a cauda é delineada como linhas roxas, os defeitos são representados como linhas amarelas e os resíduos de ajuste como linhas azuis claras.

A análise CW-PCM revela modificações sistemáticas do comportamento do fônon F_{2g} em função da concentração de Mn. Para $\text{CeO}_{2-\delta}$, o modelo converge para um modo F_{2g} acentuado em $\omega = 464,39 \pm 0,15 \text{ cm}^{-1}$ com largura de linha $\Gamma_{\text{F}_{2g}} = 6,68 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$ (Fig.18 a,b), consistente com relatórios canônicos para ceria nanocristalina [67]. A amplitude insignificante do componente D_δ relacionado com defeitos confirma que as contribuições de vacâncias são estatisticamente insignificantes no caso do material não dopado, sublinhando a elevada qualidade cristalina da amostra.

Tabela 3 – Resumo dos parâmetros Raman ajustados e incertezas *bootstrap* para nanocristais $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,09$) ($\pm 1\sigma$).

Parâmetros	Nanocristais de $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$			
	$x = 0.00$	$x = 0.01$	$x = 0.05$	$x = 0.09$
$\omega_{F_{2g}}$ (cm^{-1})	464.39 ± 0.15	464.80 ± 0.04	459.39 ± 0.14	461.99 ± 0.39
$\Gamma_{F_{2g}}$ (cm^{-1})	6.68 ± 0.02	9.10 ± 0.25	18.29 ± 0.23	18.57 ± 0.28
$A_V/\sum A$ (%)	~ 0	1.5 ± 0.1	4.3 ± 0.9	2.1 ± 0.3
$\Gamma_{\text{Def.}}$ (cm^{-1})	—	55.1 ± 1.1	87.5 ± 7.8	133.9 ± 13.1
Γ_{Cauda} (cm^{-1})	—	65.0 ± 0.0	130.4 ± 0.0	155.0 ± 0.0
q_{max} ($\text{\AA}^{-1}$)	0.5616 ± 0.0009	0.5707 ± 0.0007	0.5746 ± 0.0005	0.5768 ± 0.0010
α	0.0053 ± 0.0031	0.0707 ± 0.0008	0.0800 ± 0.0029	0.0696 ± 0.0076
K_{global}	1.22 ± 0.08	0.71 ± 0.16	2.18 ± 0.21	2.64 ± 0.19

Com a substituição de Mn, no entanto, essa análise revela um desvio progressivo para o vermelho, o alargamento da largura de linha e o surgimento de caudas assimétricas de baixa frequência, ligando diretamente a evolução espectral à formação de vacâncias e à mistura de fônons induzida por desordem na zona de Brillouin. Isso demonstra que o modelo não apenas reproduz as formas gerais das linhas, mas também separa quantitativamente o confinamento de fônons, a dispersão relacionada a defeitos e a assimetria da desordem dentro de uma estrutura física unificada.

Após a incorporação de Mn, os espectros sofrem mudanças marcantes. Em $x = 0,01$, a posição do pico F_{2g} permanece essencialmente inalterada ($\omega = 464,80 \pm 0,04 \text{ cm}^{-1}$), mas a largura da linha se amplia para $\Gamma_{F_{2g}} = 9,10 \pm 0,25 \text{ cm}^{-1}$ (Fig.18 a,b). Concomitantemente, surge uma banda D_δ fraca, mas distinta ($A_{D_\delta}/\sum A \approx 1,5 \pm 0,1\%$; Fig.18 (a)) juntamente com uma cauda assimétrica pronunciada ($\Gamma_{\text{Cauda}} \approx 65 \text{ cm}^{-1}$; Fig.19 a,b). Esta última é responsável pela maior parte do peso espectral adicional, consistente com o surgimento de vacâncias de oxigênio induzidas por Mn e campos de tensão locais. Estas características são consistentes com um ambiente de valência mista $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ que promove distorções locais na rede cristalina.

Em $x = 0,05$, os efeitos da desordem tornam-se dominantes. O fônon F_{2g} amolece significativamente para $\omega = 459,51 \pm 0,13 \text{ cm}^{-1}$ e alarga-se para $\Gamma = 18,38 \pm 0,26 \text{ cm}^{-1}$ (Fig.18 a,b). A contribuição D_δ atinge agora o seu máximo ($A_{D_\delta}/\sum A \approx 4,3 \pm 0,8\%$), acompanhada por uma largura de linha muito ampla ($\Gamma_{D_\delta} \approx 81 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$; Fig.18 a,b). A cauda assimétrica também se torna a maior contribuição individual ($\Gamma_{\text{Cauda}} \approx 131 \text{ cm}^{-1}$; Fig.19 a,b), destacando a saturação da desordem local e a prevalência de interações prolongadas entre vacâncias e dopantes.

Estas observações estão em consonância com estudos de difração de nêutrons e difração de raios X que relatam ordenação de curto alcance e amolecimento da rede em CeO_2 dopado [82]. Curiosamente, em $x = 0,09$, o sistema mostra uma recuperação parcial: o F_{2g} volta para $\omega = 461,51 \pm 0,21 \text{ cm}^{-1}$ com largura de linha reduzida $\Gamma_{F_{2g}} = 10,36 \pm 0,73 \text{ cm}^{-1}$ (Fig.18 a,b), a contribuição D_δ diminui para $A_{D_\delta}/\sum A \approx 2,1 \pm 0,3\%$, e a cauda assimétrica contrai-se para $\Gamma_{\text{Cauda}} \approx 56 \text{ cm}^{-1}$ (Fig.19 a,b).

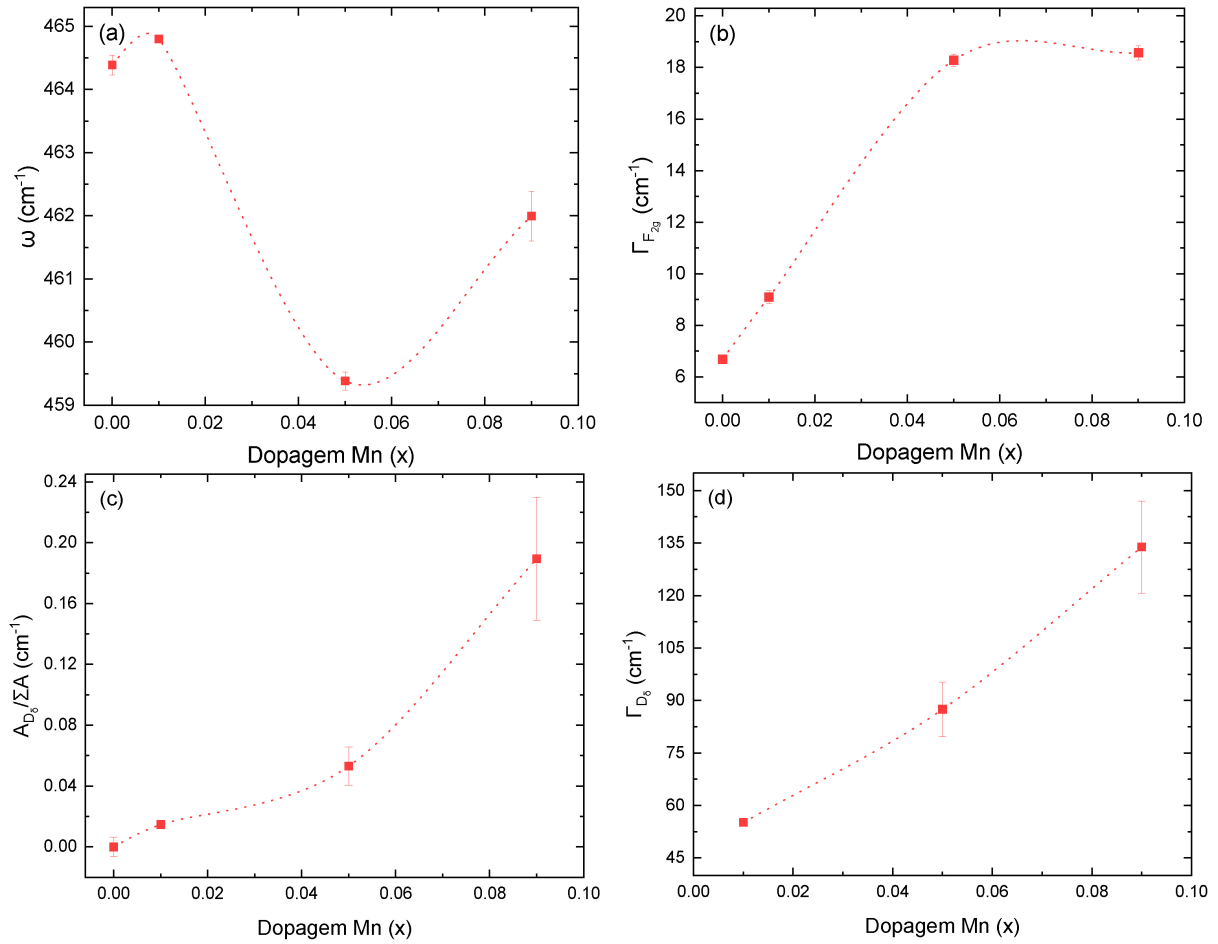


Figura 18 – Variação de (a) frequência de fônon ($\omega_{F_{2g}}$), (b) largura de linha ($\Gamma_{F_{2g}}$), (c) área relativa da banda de defeito ($A_{D_{\delta}}/\Sigma A$) e (d) largura de linha do modo de defeito ($\Gamma_{D_{\delta}}$) extraídas dos espectros Raman de nanocristais de $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ em função da concentração de Mn x . A linha vermelha é apenas uma referência visual.

Esta evolução não linear aponta para uma transição de vacâncias distribuídas aleatoriamente em baixa dopagem, para percolação de vacâncias e desordem máxima em dopagem intermediária e, finalmente, para ordenação parcial de complexos Mn-vacância em alta dopagem. Estas transições na topologia de defeitos influenciam criticamente a condutividade iônica e o transporte eletrônico. Em dopagem intermediária, a ocorrência de aglomeração de vacâncias introduz centros de dispersão adicionais que podem suprimir a coerência de longo alcance. Simulações de dinâmica molecular e análises espectroscópicas mostraram ainda que as interações dopante-vacância modulam a energia de ativação para a migração de oxigênio e que o agrupamento de vacâncias pode facilitar ou dificultar o transporte iônico [78, 83, 84]. Estudos de transporte em ceria dopada relatam de forma semelhante a saturação da concentração de defeitos e a ordenação correlacionada de vacâncias [83].

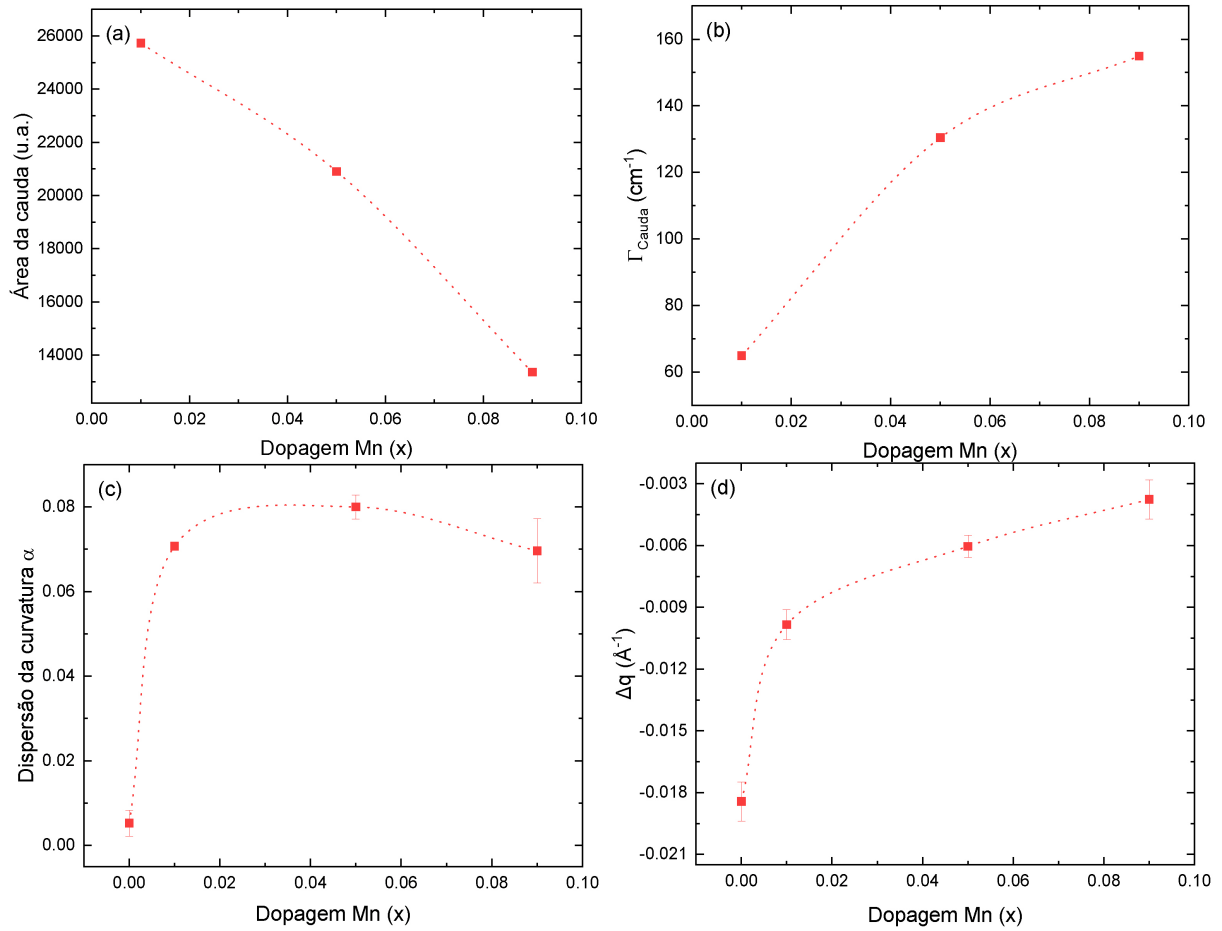


Figura 19 – Contribuição assimétrica da cauda nos espectros Raman dos nanocristais $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ em função da concentração de Mn: (a) área integrada da cauda e (b) largura da linha do componente da cauda (Γ_{CAUDA}). Variação dos parâmetros de (c) curvatura de dispersão (α) do confinamento de fônons e (d) desvio no vetor de onda de fônons (Δq) de nanocristais com concentração de Mn. Ambos os parâmetros refletem a evolução da dispersão e relaxamento de fônons causados por defeitos na zona de Brillouin.

Um ponto forte central da presente análise é a extração de parâmetros relacionados ao confinamento. O corte efetivo da zona de Brillouin q_{max} permanece entre 0,561 e 0,577 $\text{\AA}^{-1}$ em todas as composições, próximo do valor teórico $\pi/a \approx 0,581 \text{ \AA}^{-1}$ derivado das constantes da rede (Fig.19 (a)). Esta estabilidade sugere que q_{max} é controlado principalmente pelo tamanho dos cristais ($D \approx 11\text{--}23 \text{ nm}$). A diferença $\Delta q = q_{\text{max}} - \pi/a$ permanece negativa para todas as amostras, consistente com comprimentos de coerência de fônons menores que o limite imposto pela rede. Após a dopagem com Mn, no entanto, Δq aumenta progressivamente em direção a zero ($-0,018 \text{ \AA}^{-1}$ em nanocristais de $\text{CeO}_{2-\delta}$, $-0,0098 \text{ \AA}^{-1}$ em $x = 0,01$, $-0,0060 \text{ \AA}^{-1}$ em $x = 0,05$, $-0,0038 \text{ \AA}^{-1}$ em $x = 0,09$), indicando relaxamento sistemático do confinamento. Esta tendência é consistente com o papel das vacâncias de oxigênio como centros de dispersão, que perturbam a coerência dos fônons e relaxam as regras de seleção, aumentando assim a

contribuição dos fônons de vetores de onda maiores perto do limite da zona de Brillouin [85,86]. A convergência de Δq para zero com a dopagem confirma, assim, a consistência física do modelo de confinamento, isolando o papel intrínseco da química de defeitos induzida por Mn dos efeitos triviais dos parâmetros da rede.

O parâmetro de curvatura de dispersão α surge como o descritor mais sensível da desordem em nanoescala (Fig.19 (b)). Em nanocristais de $\text{CeO}_{2-\delta}$, $\alpha = 0,0053 \pm 0,0031$, consistente com o enfraquecimento mínimo do fônnon. Após a dopagem com Mn, α aumenta abruptamente para $\sim 0,0707 \pm 0,0008$ ($x = 0,01$), $0,0800 \pm 0,0029$ ($x = 0,05$), fixado no limite superior) e $0,0696 \pm 0,0076$ ($x = 0,09$). Assim, α exibe um aumento de ordem de magnitude em relação à ceria pura. Embora o valor $x = 0,05$ seja limitado pelo limite de ajuste, a tendência indica de forma robusta um enfraquecimento dos fônons e uma maior anarmonicidade após a substituição do Mn, em concordância com as previsões *ab initio* de enfraquecimento da ligação sob dopagem aliovalente [78].

O coeficiente de alargamento relacionado com defeitos K_{glob} (Tabela 3), que modifica a escala da largura de linha $\Gamma(D) \propto KD^{-0,9}$, apresenta valores de 1,22 ($x = 0$), 0,71 ($x = 0,01$), 2,18 ($x = 0,05$) e 0,50 ($x = 0,09$). Nos nanocristais de $\text{CeO}_{2-\delta}$, fortes correlações entre ω , Γ e termos de *background* refletem a simplicidade do espectro, no qual um único fônnon domina. Com a dopagem com Mn, o surgimento de componentes da cauda e D_δ distintos quebra essas degenerações e aumenta a separabilidade física dos descritores de confinamento. A cauda assimétrica evidencia o alargamento induzido pelo campo de tensão, enquanto a banda D_δ é responsável pela dispersão induzida por defeitos perto de 600 cm^{-1} . A inclusão desses componentes permite que o modelo separe o confinamento de fônons, a dispersão de vacâncias e as contribuições de *background*. No entanto, quando a amplitude D_δ é fraca, os seus parâmetros permanecem correlacionados com os termos de *background*, alertando contra a interpretação excessiva de sinais marginais. Em $x = 0,05$, q_{max} e α convergem para os seus limites superiores, refletindo a saturação da desordem de vacâncias.

Estes resultados destacam que a variação não linear destes parâmetros, sugere uma transição da dispersão aleatória de vacâncias para a dispersão correlacionada de aglomerados. No entanto, são necessárias sondas complementares, tais como medições de transporte ou dispersão difusa, para resolver completamente o acoplamento defeito-fônnon em nanocristais de $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopados com Mn.

Como alternativa mais precisa, fundimos XANES e Raman numa única estrutura bayesiana, transformando impressões digitais espectroscópicas em mapas conjuntos e sensíveis à incerteza do panorama *redox*-vacâncias. Tanto quanto sabemos, esta é a primeira estrutura probabilística que unifica estas duas modalidades, permitindo uma inferência sem precedentes do acoplamento defeito-fônnon em CeO_2 . Com base nesta imagem de fônons, o balanceamento dos defeitos inferido a partir da neutralidade de carga em $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ transforma o cruzamento Raman numa narrativa microscópica de como as vacâncias estão organizadas em torno dos

dopantes [87–89]. O XANES resolve as partições *redox* de Ce e Mn (todos os valores δ e incertezas são calculados pelo procedimento bayesiano XANES $\oplus$ Raman; ver apêndice A) sendo determinados por

$$\delta = \delta_{\text{Mn}^{3+}} + \delta_{\text{Ce}^{3+}} + \delta_{\text{Mn}^{2+}}$$

$$\delta_{\text{Mn}^{3+}} = \frac{x}{2}, \quad \delta_{\text{Ce}^{3+}} = \frac{(1-x)f_{\text{Ce}^{3+}}}{2}, \quad \delta_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{xf_{\text{Mn}^{2+}}}{2},$$

(desde que $\delta \geq 0$ seja satisfeito). Essa expressão converte a deficiência de oxigênio em três canais de compensação com topologia distinta: em que $\delta_{\text{Mn}^{3+}}$ representa o canal de compensação Mn^{3+} ($2\text{MnCe}'$ por $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$); $\delta_{\text{Ce}^{3+}}$ reflete a ligação de vacâncias a pares Ce^{3+} $\{2\text{CeCe}' + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}\}^{\times}$; e $\delta_{\text{Mn}^{2+}}$ dos pares $\text{Mn}^{2+}-\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ $\{\text{MnCe}'' + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}\}^{\times}$. Para completar, o canal $\text{Mn}^{2+}-\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ é incluído quantitativamente através de $\delta_{\text{Mn}^{2+}}$, mas nos dados atuais é menor do que a linha de base Mn^{3+} e o termo Ce^{3+} ; por exemplo, 0,0008 em $x = 0,01$, 0,0042 em $x = 0,05$ e 0,0056 em $x = 0,09$. Esses motivos de associação dopante-vacância e sua dependência da valência e do raio do dopante estão bem estabelecidos para ceria dopada [87–90].

As espécies posteriores extraídas da nossa análise conjunta mostram que δ permanece estreitamente distribuído entre $x = 0,01$ e $0,09$ ($\delta \approx 0$ para CeO_2 ; $\delta \approx 0,07$ a $0,09$ para $x = 0,01$ a $0,09$, com um ombro raso perto de $x \approx 0,05$). Reformulando a discussão em termos da não estequiometria do oxigênio, torna-se evidente que a tendência saliente não é apenas impulsionada pela magnitude, mas também pela partição. Ao longo da estreita faixa dopada $\delta \approx 0,07$ a $0,09$, a evolução de $\Gamma_{F_{2g}}$, D_{δ} , a cauda assimétrica, q_{max} e α acompanha como δ é distribuído entre os três canais de compensação (Tabela 3): (i) quando o $\delta_{\text{Ce}^{3+}}$ domina, $\Gamma_{F_{2g}}$ permanece modesto e D_{δ} é fraco, consistente com dipolos de vacâncias dispersas; (ii) quando as três partições se tornam comparáveis (cauda superior do posterior δ), $\Gamma_{F_{2g}}$ e $A_{D_{\delta}}/\Sigma A$ atingem o pico, marcando o início de agregados correlacionados de vacâncias-dopantes; (iii) quando a linha de base $\delta_{\text{Mn}^{3+}}$ prevalece em δ semelhante, D_{δ} relaxa como esperado quando a compensação muda de pares Ce^{3+} para associações $\text{Mn}-\text{V}_{\text{O}}$, enquanto a cauda assimétrica persiste. Isso aponta para um agrupamento $\text{Mn}-\text{V}_{\text{O}}$ de curto alcance que ordena parcialmente a tensão local, mas preserva uma ampla distribuição de ambientes locais da rede cristalina.

Esta evolução é a marca registrada de um gás de dipolo elástico interativo: à medida que a densidade do dopante aumenta, a energia livre de ligação efetiva ΔG_b para a associação de vacâncias com Mn excede a penalidade entrópica para o emparelhamento, e o sistema passa de campos de vacâncias aleatórios para complexos de defeitos correlacionados; um comportamento consistente com a teoria e a experiência sobre a associação de dopantes e vacâncias e a ordenação ou agregação de vacâncias na ceria [71, 87]. Análises Raman são extremamente sensíveis a essa transição: a largura de linha não monotônica e o surgimento de componentes da cauda e D_{δ} separáveis são consequências naturais, respectivamente, do alargamento do campo de tensão a partir de dipolos agrupados e da dispersão ativada por defeitos perto de 600 cm^{-1} [75, 91].

As tabelas de espécies fecham o ciclo, impondo o equilíbrio massa-carga e quantificando, por unidade de fórmula, quanto de δ é mantido em cada motivo de associação. Duas implicações

imediatas para os materiais se seguem. Primeiro, o transporte de íons de oxigênio deve mudar progressivamente da migração de vacâncias livres para a difusão limitada por armadilhas de carga à medida que o inventário de Mn- V_O cresce, porque a fração de vacâncias livres (não ligadas) diminui em relação às vacâncias ligadas; este quadro é consistente com análises modernas de bloqueio e armadilhagem em ceria dopada [88, 92].

4.2 Análises magnéticas

Para uma distribuição de tamanhos fixa, a redução da fração de Ce^{3+} , que constitui o reservatório de pequenos polarons, tende a reduzir a taxa de salto eletrônico e, conseqüentemente, aumentar o módulo do coeficiente Seebeck, em concordância com o modelo de condução por pequenos polarons proposto para a céria reduzida [93]. Em segundo lugar, o magnetismo deve refletir a mesma topologia: δ elevado associado ao Mn^{3+} em alta x aumenta a anisotropia local $K(T)$ e amplia a distribuição da T_B , enquanto o canal impulsionado por Ce^{3+} em baixo x favorece cenário de anisotropia mais suaves, juntamente com as contribuições usuais do tamanho das partículas e das interações dipolares [94, 95].

Portanto, testamos nossa hipótese derivada da análise de Raman na qual o ramo rico em Mn^{3+} e alto δ endurece $K(T)$ e amplia T_B , enquanto o ramo assistido por Ce^{3+} e baixo δ produz a tendência oposta. Conforme mostrado na Fig. 20, as curvas FC e ZFC exibem a irreversibilidade superparamagnética canônica (SPM) esperada para uma ampla distribuição de temperaturas de bloqueio [96–99]. A magnetização FC decai com T e aproxima-se da cauda paramagnética em alta temperatura, enquanto a curva ZFC exibe um máximo amplo na janela ~ 40 – 50 K e se funde com o ramo FC acima de ~ 100 K, consistente com uma ampla dispersão de barreiras de anisotropia e um cruzamento de bloqueio limitado pelo tempo de medição (Fig. 20) [98–100]. Um modelo baseado em uma única população de nanopartículas magneticamente bloqueadas, descrita por uma distribuição lognormal T_B , fornece o melhor equilíbrio entre fidelidade e parcimônia para os nossos dados, em linha com análises estabelecidas de curvas ZFC/FC em conjuntos de nanopartículas [98, 101].

Dentro da estrutura de bloqueio superparamagnético [96, 97, 102], a resposta do conjunto é regida por uma distribuição lognormal de T_B , uma magnetização de saturação do tipo Bloch $M_S(T)$ e uma anisotropia suavemente amolecida $K(T)$ (ver Apêndice B para a derivação completa). Para colocar os dados ZFC e FC de forma equivalente (Fig. 20), definimos um núcleo dependente do protocolo

$$K_{\text{prot}}(T; s) = (1 - s) K(0) + s K(T), \quad s \in \{0, 1\}, \quad (4.1)$$

de modo que a magnetização sob um pequeno campo de sondagem seja lida

$$M(T; s) = \frac{H M_S^2(T)}{3} \left[\frac{1}{K_{\text{prot}}(T; s) T} \int_0^T T_B f(T_B) dT_B + \frac{1}{K_{\text{prot}}(T; s)} \int_T^\infty f(T_B) dT_B \right]. \quad (4.2)$$

Os dois protocolos aparecem como casos limitantes: $s = 0$ recupera ZFC com uma anisotropia congelada $K(0)$, enquanto $s = 1$ produz FC com o $K(T)$ suavizado. Esta formulação compacta torna explícito que a diferença entre as curvas ZFC e FC está inteiramente codificada na anisotropia, enquanto todos os outros parâmetros permanecem idênticos. Ela também permite que ambos os conjuntos de dados sejam analisados dentro de uma única estrutura, evitando parametrizações redundantes e expondo o papel essencial de $K(T)$ na formação do ramo FC em temperaturas elevadas. A posição e a nitidez do máximo ZFC, juntamente com a bifurcação FC-ZFC, fornecem, assim, marcadores experimentais diretos da distribuição de bloqueio ($f(T_B)$) e do amolecimento progressivo de $K(T)$. Nesse sentido, a Eq. (4.2) não apenas unifica a análise de ambos os protocolos, mas também identifica o núcleo de anisotropia como o parâmetro de controle central que rege a dinâmica coletiva do conjunto de nanopartículas.

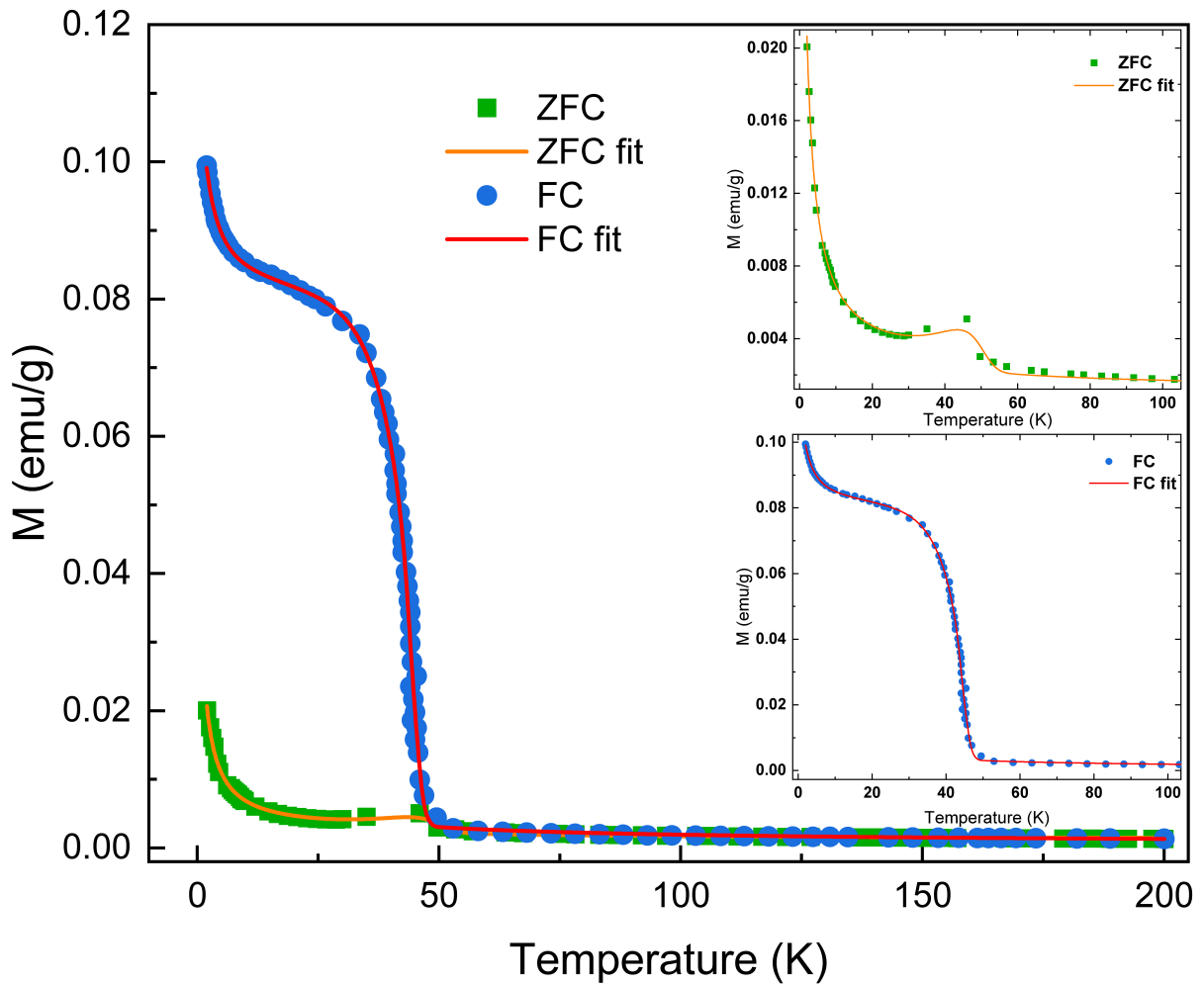


Figura 20 – Curva de magnetização resfriada com campo zero (ZFC) (quadrados verdes) e resfriada com campo (FC) (bolinhas azuis) em função da temperatura do $\text{Ce}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_{2-\delta}$, juntamente com os seus respectivos ajustes. Os *inserts* destacam as regiões de baixa temperatura para os dados ZFC (parte superior) e FC (parte inferior), mostrando a concordância entre os pontos experimentais e as curvas de ajuste.

A escala de bloqueio mediana extraída (*hot-band*), $T_{B,\text{eff}} = 38,15 \pm 2,14$ K, juntamente com uma largura logarítmica substancial $s_{\text{hot}} = 0,587 \pm 0,119$, explica tanto a amplitude do máximo ZFC quanto a separação FC–ZFC bem abaixo de 60 K. Neste regime, a temperatura de pico ZFC medida não precisa coincidir com a mediana T_B , porque a largura lognormal e a redução finita de temperatura (T) da anisotropia deslocam o extremo ZFC para cima em relação à mediana de $f(T_B)$; o amplo máximo ZFC dos dados é, portanto, consistente com $T_{B,\text{eff}} \approx 38$ K, uma vez que s_{hot} é considerado [99, 100].

A dependência de T da anisotropia uniaxial efetiva é essencial: $K(T)$ segue um amolecimento sigmoidal suave caracterizado por $K_0 = 10,70 \pm 0,16$ (escala do modelo), $T_K = 33,66 \pm 1,44$ K, $p_K = 1,35 \pm 0,12$ e um fator de redução $K_F = 0,060 \pm 0,006$ em altas temperaturas. Fisicamente, isto capta o colapso progressivo das alturas das barreiras à medida que a desordem térmica compete com a paisagem de anisotropia rica em Mn–V_O, o que impulsiona (i) o suave declínio do ramo FC em vez de um patamar acentuado e (ii) o deslocamento e alargamento do máximo ZFC (compare os painéis na Fig. 20) [4, 6, 103, 104].

A incorporação desse efeito no modelo, juntamente com o mapeamento entre volume e temperatura de bloqueio, permite reproduzir simultaneamente as principais características observadas nos dois ramos. Metodologicamente, dois parâmetros são fundamentais para reproduzir tanto o ombro FC quanto o máximo ZFC sem subpopulações espúrias: (i) o mapeamento $V \leftrightarrow T_B$ que introduz o fator familiar $c \simeq \ln(\tau_m/\tau_0) \approx 25$ no termo SPM (isso define o peso relativo correto do $f(T_B)$) e (ii) um amolecimento $K(T)$ motivado fisicamente, que desloca o peso da resposta do termo "bloqueado reversível" (cauda ZFC alta- T) para o termo SPM à medida que T aumenta (ver o equilíbrio em evolução na Fig. 20 [97, 99, 103]). A estreita concordância entre os dados e o modelo entre 2 e 200 K para ambos os ramos em $H = 0,1$ T é evidente na Fig. 20 [98–100].

A localização mediada por vacâncias de elétrons doadores em locais Ce vizinhos (peso associado ao pequeno polaron $4f$) e os acoplamentos magnéticos dependentes da faceta em CeO_{2- δ} estão bem estabelecidos: a superfície isolada V_O em {110} suporta a troca ferromagnética, enquanto o volume e algumas configurações {100} favorecem o antiferromagnetismo, permitindo que os canais AFM/FM coexistam em uma matriz rica em vacâncias [18]. A escala intrínseca do momento central $M_0 = 0,0838 \pm 0,0012$ emu g⁻¹ e a distribuição moderada das “escalas intrínsecas de Curie” (difusão gaussiana $\sigma_{T_c} = 2$ K no modelo; ajustado $\sigma_{\text{smooth}} = 0,80 \pm 0,11$ K) indicam que um único conjunto dominante de partículas bloqueadas controla a resposta, sem a exigência de múltiplas subpopulações de bloqueio resolvidas nesta janela de campo/temperatura [105].

A contribuição de Curie–Weiss de íons diluídos é quantitativamente consistente com o mapeamento *redox* derivado do XANES. O ajuste dá $C = 0,240 \pm 0,045$ emu K (Oe mol)⁻¹ e $\theta = -3,71 \pm 0,65$ K, ou seja, uma pequena temperatura de Weiss negativa que sinaliza correlações antiferromagnéticas fracas entre os centros paramagnéticos Mn²⁺/Mn³⁺ e Ce³⁺ na

cauda de alta temperatura; o momento efetivo inferido a partir de C , $\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}} = 1,38 \pm 0,13 \mu_B$ por u.f., concorda bem com o valor esperado a partir das frações XANES, $\mu_{\text{eff}}^{\text{th}} = 1,57 \mu_B$ por u.f., confirmando que o *background* paramagnético é totalmente explicado e não se mascara como magnetização bloqueada “extra” [106, 107].

Em termos físicos, o comportamento observado é um conjunto SPM modulado por defeitos, no qual os complexos Mn- V_O fornecem as barreiras de anisotropia que bloqueiam em torno de 40 K, com uma ampla dispersão em ambientes locais refletida em s_{hot} [4, 6, 104]. O θ fraco e negativo coloca um limite superior no acoplamento de troca entre entidades, argumentando contra o congelamento coletivo ou o comportamento *spin glass* a 0,1 T [105]. A suscetibilidade AC dependente da frequência, os protocolos de remanescência isotérmica/termoremanescência e a dependência da amplitude do campo seriam os próximos testes naturais para refinar o expoente dinâmico c e investigar a extensão das interações entre *clusters* [108, 109].

Tabela 4 – Parâmetros de ajuste FC/ZFC selecionados para nanocristais $\text{Ce}_{0,91}\text{Mn}_{0,09}\text{O}_{2-\delta}$. As incertezas correspondem a um desvio padrão (*bootstrap*).

Parâmetro	Valores $\pm 1\sigma$	Unidades
$T_c^{(\text{eff})}$	46.18 ± 0.08	K
T_B	38.15 ± 2.14	K
K_0	10.70 ± 0.16	(Adimensional)
T_K	33.66 ± 1.44	K
$\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}$	1.38 ± 0.13	$\mu_B/\text{f.u.}$
$\mu_{\text{eff}}^{\text{th}}$	1.57	$\mu_B/\text{f.u.}$
θ	-3.71 ± 0.65	K
C	0.240 ± 0.045	$\text{emu K (Oe mol)}^{-1}$
χ_0	$(8.27 \pm 2.70) \times 10^{-4}$	$\text{emu mol}^{-1} \text{Oe}^{-1}$
H_{eff}	100.00 (fixo)	Oe

Além disso, investigamos as escalas de troca microscópicas dos nanocristais de $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopados com Mn, considerando duas contribuições fisicamente distintas: uma rede de spin Mn–O–Mn coletiva governada predominantemente pela troca de Heisenberg com uma perturbação DM decorrente da quebra de inversão local e uma contribuição Curie diluída dos momentos Ce^{3+} (Ce^{4+} é essencialmente diamagnético e é absorvido em um *background* χ_0 independente de T). Em uma composição que hospeda valências mistas de Mn (aqui nos concentramos em $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$; substituir $S_2 \rightarrow S_{3/2}$ cobre uma fração de Mn^{4+}) e uma fração finita de Ce^{3+} , uma representação compacta, mas fisicamente transparente, para $\chi(T)$ é

$$\chi(T) = \frac{C'(f)}{T - \theta'(f)} \frac{T - T_0(f)}{T - T'_N(f)} + \chi_{bg}(T), \quad (4.3)$$

em que f denota o conjunto de frações iônicas e todos os pesos de composição estão incorporados na escala de Curie efetiva ($C'(f)$), na temperatura de Weiss ($\theta'(f)$), nas escalas de troca ($T_0(f)$) e ($T'_N(f)$) da sub-rede Mn, e $\chi_{bg}(T) = \chi_0 + \chi_1 T$ é um *background* não Curie motivado fisicamente,

com $|\chi_1| \ll C'/T^2$ na faixa de 45–200 K, que captura efetivamente contribuições que variam lentamente (por exemplo, caudas Van Vleck/polarônicas ou sinal do suporte da amostra). Os parâmetros Curie efetivos são

$$C'(f) = C_{\text{Mn}}(f) + C_{\text{Ce}^{3+}}(f), \quad \theta'(f) = \frac{C_{\text{Mn}}(f) \theta_{\text{Mn}} + C_{\text{Ce}^{3+}}(f) \theta_{\text{Ce}}}{C_{\text{Mn}}(f) + C_{\text{Ce}^{3+}}(f)}, \quad (4.4)$$

que representa a interceptação efetiva de Weiss em alta temperatura, ou seja, o termo principal de uma expansão de Curie-Weiss de contribuições mistas.

$$C_{\text{Mn}}(f) = \frac{N_A \mu_B^2}{3k_B} g_{\text{Mn}}^2 [f_{\text{Mn}^{2+}} S_{5/2}(S_{5/2}+1) + f_{\text{Mn}^{3+}} S_2(S_2+1)], \quad (4.5)$$

$$C_{\text{Ce}^{3+}}(f) = \frac{N_A \mu_B^2}{3k_B} g_J^2(\text{Ce}^{3+}) f_{\text{Ce}^{3+}} J_{\text{Ce}}(J_{\text{Ce}}+1), \quad (4.6)$$

em que $g_{\text{Mn}} \simeq 2$, $S_{5/2} = 5/2$, $S_2 = 2$, e para Ce^{3+} , $J_{\text{Ce}} = 5/2$ e $g_J = 6/7$. A escala coletiva para a sub-rede Mn é fixada pelo spin efetivo ponderado pela troca.

$$S_{\text{Mn}}^{(\text{eff})} [S_{\text{Mn}}^{(\text{eff})} + 1] = \frac{f_{\text{Mn}^{2+}} S_{5/2}(S_{5/2}+1) + f_{\text{Mn}^{3+}} S_2(S_2+1)}{f_{\text{Mn}^{2+}} + f_{\text{Mn}^{3+}}}, \quad (4.7)$$

que determina a temperatura de troca do campo médio

$$T_0(f) = \frac{2J_e Z}{3k_B} S_{\text{Mn}}^{(\text{eff})} [S_{\text{Mn}}^{(\text{eff})} + 1], \quad T'_N(f) = T_0(f) [1 + (D_e/2J_e)^2]. \quad (4.8)$$

Na Eq. (4.8), J_e é a troca simétrica (Heisenberg), D_e é a magnitude do vetor DM (tratado aqui ao nível de um parâmetro de inclinação efetivo) e Z é a coordenação magnética. A elevação $T'_N > T_0$ codifica o *canting* ferromagnético fraco induzido pelo DM; microscopicamente, em $\text{CeO}_2\text{:Mn}$, as vacâncias de oxigênio e as distorções locais quebram a inversão nas ligações Mn–O–Mn, permitindo $D_e \neq 0$ a estrutura padrão DM para a supertroca antissimétrica e ferromagnetismo fraco [21, 22, 110].

A representação na Eq. (4.3) tem dois limites importantes. Primeiro, para $D_e \rightarrow 0$, $T'_N \rightarrow T_0$ e recupera-se uma forma de Curie–Weiss apenas de Heisenberg (com θ' renormalizado). Segundo, para $f_{\text{Ce}^{3+}} \rightarrow 0$, $C' \rightarrow C_{\text{Mn}}$ e $\theta' \rightarrow \theta_{\text{Mn}}$, ou seja, a resposta é dominada pelo Mn. No regime de alta T , $T \gg \max\{T'_N, |\theta'|\}$, a Eq. (4.3) reduz-se a $\chi \simeq C'/(T - \theta') + \chi_0$, conforme necessário. Essas expectativas são consistentes com a análise de simetria oculta de antiferromagnetos inclinados por DM, que esclarece quando as renormalizações de suscetibilidade podem ser mapeadas por uma rotação de spin e quando um momento FM fraco único emerge [23].

Uma expansão controlada no limite DM fraco esclarece as assinaturas observáveis. Definindo $r \equiv D_e/(2J_e) \ll 1$, a Eq. (4.8) dá

$$T'_N(f) = T_0(f)(1 + r^2), \quad \Delta T_N \equiv T'_N - T_0 \simeq r^2 T_0, \quad (4.9)$$

e expandindo o fator Moriya, obtém-se

$$\frac{T - T_0}{T - T'_N} = \frac{T - T_0}{T - T_0(1 + r^2)} \approx 1 + \frac{T_0}{T - T_0} r^2 + O(r^4), \quad (4.10)$$

para que

$$\chi(T) \approx \frac{C'(f)}{T - \theta'(f)} \left[1 + \frac{T_0(f)}{T - T_0(f)} r^2 \right] + \chi_0, \quad (4.11)$$

e, de forma equivalente,

$$\chi^{-1}(T) \approx \frac{T - \theta'(f)}{C'(f)} \left[1 - \frac{T_0(f)}{T - T_0(f)} r^2 \right] + \chi_0. \quad (4.12)$$

A correção negativa em χ^{-1} é a marca registrada da suscetibilidade aumentada pela DM acima de T_0 : o *canting* fraco ($\phi \simeq r$) produz um componente FM fraco abaixo de T'_N e uma curvatura descendente de $\chi^{-1}(T)$ aproximando-se de T_0^+ , em linha com o quadro de simetria oculta [23]. Microscopicamente, na fluorita CeO_2 , as pontes Mn–O–Mn nominalmente centrosimétricas são distorcidas localmente por vacâncias de oxigênio V_O e pela formação concomitante de polarons Ce^{3+} . Estudos com sondas locais de ceria revelam distorções induzidas por defeitos e associações de curto alcance que não são facilmente detectadas pela difração de pó convencional; tais ambientes de quebra de inversão permitem naturalmente um vetor DM permitido pela simetria nas ligações Mn–O–Mn, racionalizando uma estrutura Mn-AFM com um componente FM fraco em $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopado com Mn [71].

A parametrização na Eq. (4.3) suporta uma extração transparente de escalas microscópicas. Dadas as restrições independentes nas frações iônicas (por exemplo, da análise XANES/valência ou ocupações refinadas por Rietveld), as Eqs. (4.6) e (4.7) fixam $C_{\text{Mn}}(f)$, $C_{\text{Ce}^{3+}}(f)$ e $S_{\text{Mn}}^{(\text{eff})}$. O ajuste de $\chi(T)$ à Eq. (4.3) produz então T_0 e T'_N , a partir dos quais

$$J_e = \frac{3k_B T_0}{2Z S_{\text{Mn}}^{(\text{eff})} [S_{\text{Mn}}^{(\text{eff})} + 1]}, \quad \left(\frac{D_e}{2J_e} \right)^2 = \frac{T'_N}{T_0} - 1 \quad (4.13)$$

seguem diretamente. As correlações típicas entre os parâmetros C' e χ_0 , entre T_0 e θ' , e entre r e T_0 próximo a T_0 , são reduzidas fixando Z a partir da estrutura, restringindo g (Mn) ao seu valor apenas de spin e ancorando f_i a partir da espectroscopia XANES.

Independentemente, o ajuste Curie-Weiss de alta T fornece $C'(f)$ e $\theta'(f)$; comparar as constantes de Curie ajustadas com as expectativas médias da composição fornece uma verificação de consistência rigorosa em ambas as frações e χ_0 . Para considerar a incompatibilidade residual da amplitude absoluta, introduzimos um único fator de escala não negativo η multiplicando

a amplitude de Curie $C'(f)$ (não os parâmetros de forma). Fisicamente, η atua como uma renormalização efetiva de $\sum_i f_i g_i^2 S_i [S_i + 1]$. Como um refinamento contábil, permitimos um pequeno desvio opcional $\delta\theta'$ na interceptação de Curie-Weiss, $\theta' \rightarrow \theta' + \delta\theta'$ com $|\delta\theta'| \ll |\theta'|$, para levar em conta a renormalização residual de alta T (por exemplo, acoplamento fraco entre sub-redes ou linhas de base sistemáticas mínimas).

Então, ajustando $\chi^{-1}(T)$ entre 45 e 200 K (Fig. 21) obtém-se a escala de interação $T_0 = 39,8165 \pm 0,4200$ K e, usando a coordenação do cátion fluorita $Z = 12$, os acoplamentos microscópicos $J_e/k_B = 0,7528 \pm 0,0079$ K e $D_e/k_B = 0,5321 \pm 0,0167$ K. A razão de inclinação adimensional

$$r \equiv \frac{D_e}{2J_e} = 0,3534 \pm 0,0148$$

é grande o suficiente para produzir a curvatura visível de $\chi^{-1}(T)$ perto de T_0 , permanecendo no regime $r < 1$ (inclinação moderada). O perfil de probabilidade inserido na Fig. 21 confirma que r é estatisticamente bem restrito, com um mínimo claro de $\Delta\chi^2$; os intervalos de confiabilidade são tomados em $\Delta\chi^2 = 1$ e 3,84 (68%/95%). Então, dentro do presente modelo de AFM inclinado de campo médio, a relação $T'_N/T_0 = 1 + r^2$ dá $T'_N/T_0 = 1,1246$, enquanto $1 + r^2 = 1,1249$ (concordância em 3×10^{-4}); portanto, $T'_N = (1 + r^2)T_0 = 44,7884 \pm 0,0756$ K.

Na escala absoluta, a normalização de Curie é fixa e aplicada globalmente; uma única constante de Curie C define a escala de suscetibilidade em todas as seções, evitando a contagem dupla do *background* paramagnético. Os *backgrounds* são pequenos: $\chi_0 = (5,00 \pm 0,07) \times 10^{-6}$ emu g⁻¹ Oe⁻¹ e $\chi_1 = (3,65 \pm 0,46) \times 10^{-9}$ emu g⁻¹ Oe⁻¹ K⁻¹, o último contribuindo com $< 1\%$ entre 45 e 200 K. Crucialmente, T_0 e χ_1 foram *perfilados* em cada r , de modo que a extração de r com base na curvatura é intrínseca e não um efeito espúrio de *background*. Com r fixo, $D/J = 2r \simeq 0,71$, colocando o sistema diretamente em um regime antiferromagnético inclinado para a DM compatível com a quebra de inversão local por vacâncias de oxigênio e desordem do estado de oxidação.

Uma sutileza restante é o refinamento da interceptação Curie-Weiss central $\delta\theta'$. Usando uma resolução de interceptação conservadora $\epsilon = 0,1$ K (prior gaussiano com peso $\lambda_{\text{prior}} = N_{\text{eff}}/\epsilon^2$), o MAP colapsa para $\delta\theta' \approx 3,5 \times 10^{-6}$ K; uma verificação frequentista produz um intervalo de 95% incluindo zero $[-13, 27, +1, 03]$ K. Interpretando A como a estrutura principal do Mn e B como Ce³⁺ diluído, isso limita qualquer troca simétrica extra entre sub-redes:

$$\frac{|J_{AB}|}{k_B} \lesssim \frac{3\epsilon}{z S(S+1)} \approx 3,8 \text{ mK}$$

(para $z = 12$ e $S(S+1) \approx 6,61$), ou seja, bem abaixo de 1% de J_e . Uma variante de duas sub-redes Mn é, portanto, subdeterminada pelo $\chi(T)$ em massa. Na imagem padrão de duas sub-redes, $\tan(2\phi) = D/J$ produz um ângulo de inclinação local

$$\phi = \frac{1}{2} \arctan(D/J) \approx 18^\circ$$

para $D/J \approx 0,71$ (ou $\phi \approx 13^\circ\text{--}15^\circ$ para $D/J \approx 0,50\text{--}0,59$ a partir de estimadores alternativos), consistente com um *canting* moderado. Finalmente, a escala central de Curie-Weiss $\theta' = -60,89 \pm 0,07$ K é grande e negativa, sinalizando correlações AFM bem acima de T'_N . Nesta estrutura, a curvatura de $\chi^{-1}(T)$ é governada principalmente por $r = D/(2J)$, enquanto T'_N acompanha a troca geral definida por J com uma renormalização DM da ordem de D^2/J , apropriada para o regime moderado $r < 1$ considerado aqui.

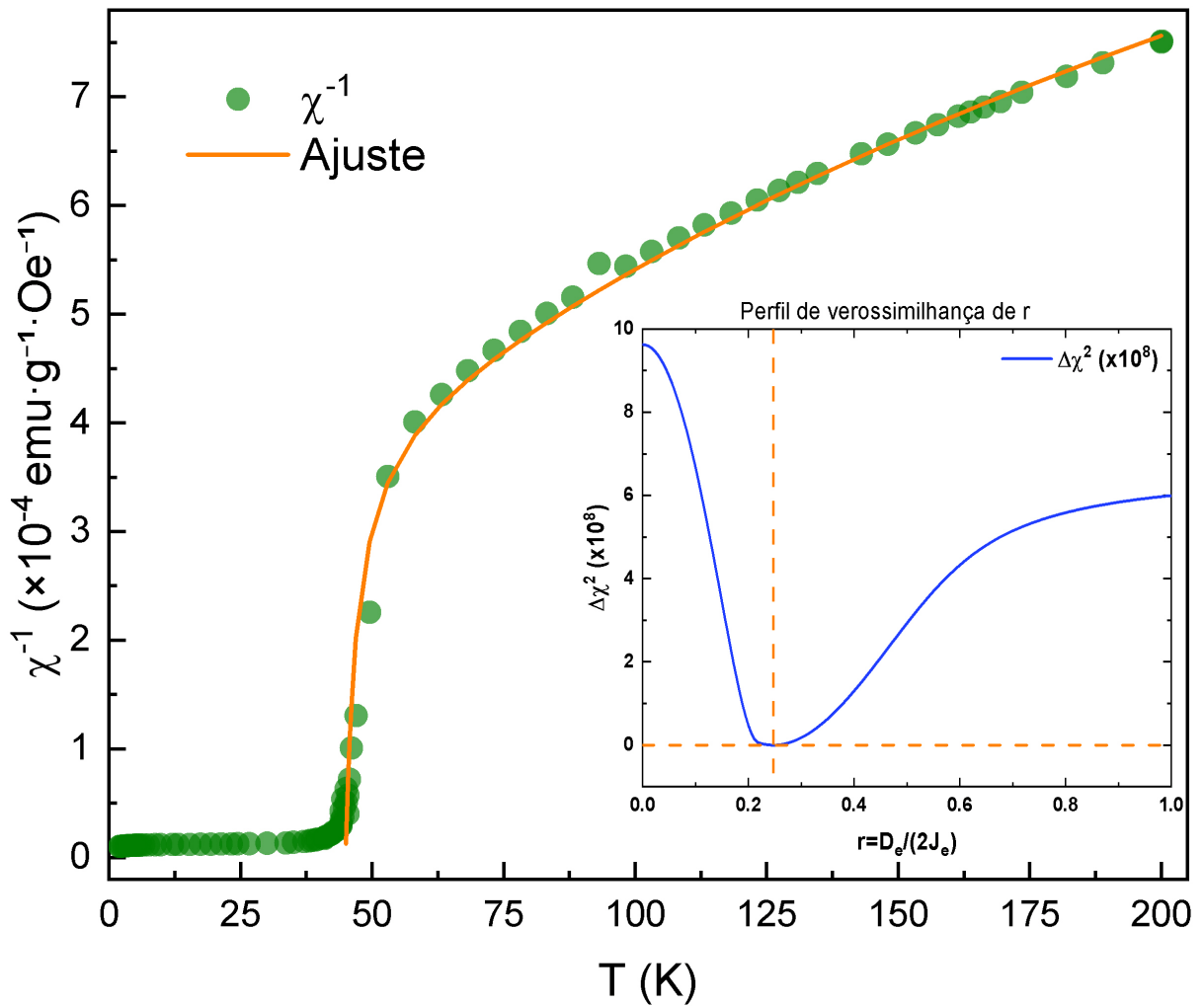


Figura 21 – Dependência da temperatura da susceptibilidade magnética inversa (χ^{-1}) ajustada com o modelo de Curie-Weiss. O *insert* mostra o perfil de verossimilhança do parâmetro $r = D_e/2J_e$, e o mínimo de $\Delta\chi^2$ indica o valor de melhor ajuste.

Esta imagem moderadamente inclinada motiva uma sondagem ortogonal da resposta do campo. Em $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopado com Mn, as vacâncias de oxigênio doam elétrons que se localizam como pequenos polarons em locais Ce próximos ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) [111, 112], e os elétrons defeituosos nos centros de vacâncias podem mediar a troca com dopantes de metais de transição em CeO_2 dentro da estrutura de PMLs/troca de centro (F); sabe-se que o Mn na ceria forma complexos de defeitos Mn-V_O consistentes com este quadro [11, 19]. Portanto, medimos *loops* isotérmicos $M(H)$ para $\text{Ce}_{0,91}\text{Mn}_{0,09}\text{O}_{2-\delta}$ de 2 a 200 K (Fig. 22). Para parametrizar a resposta

reversível, ajustamos os ramos de alto campo (e, quando disponível, a curva virgem) à forma PML-Langevin na Eq. (4.14).

$$M(H, T) = M_0 \left[\coth \left(\frac{H m_{\text{eff}}}{k_B T} \right) - \left(\frac{H m_{\text{eff}}}{k_B T} \right)^{-1} \right] + \chi_m H. \quad (4.14)$$

Os parâmetros resultantes $M_0 = N m_{\text{eff}} \mu_B$, m_{eff} , χ_m e N em temperaturas representativas estão compilados na Tabela 5. Esta abordagem é padrão para conjuntos PML diluídos [113]; no entanto, na presença de histerese finita, o par (N, m_{eff}) pode ser parcialmente degenerado em janelas de campo finitas. Assim, relatamos $M_0(T)$ como uma amplitude robusta e tratamos $N(T)$ como um *proxy* efetivo, seguindo a Ref. [113].

A magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) mostra um forte componente ferromagnético a baixas temperaturas, que diminui com o aumento da temperatura. Entre 2 e 10 K, os *loops* estão abertos e moderadamente quadrados, com métricas típicas $M_r \approx 0,17 \text{ emu g}^{-1}$, $H_c = 0,056\text{--}0,251 \text{ T}$, e SQR aumentando de $\sim 0,12$ para $\sim 0,35$. Na mesma faixa, a amplitude do PML diminui ligeiramente ($M_0 : 2,99 \rightarrow 2,38 \text{ emu g}^{-1}$), enquanto a densidade ajustada permanece baixa ($N \sim 0,20\text{--}0,26 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) com uma ligeira queda em m_{eff} . Essas tendências são consistentes com uma rede interativa de aglomerados PML bloqueados que exibe reversão coletiva abaixo de T_B , mas permanece subpercolativa para ferromagnetismo colinear de longo alcance. A ausência de ferromagnetismo em massa é compatível com o *background* do AFM ($\theta' < 0$) extraído de $\chi^{-1}(T)$, enquanto a coercividade é determinada por uma escala de anisotropia intrínseca comparável ao campo DM, $H_{\text{DM}} \sim D_e/(g\mu_B) \approx 0,3\text{--}0,4 \text{ T}$ (para $g \approx 2$), que é da mesma ordem que o H_c observado. A 20 K, a coercividade atinge um máximo de $H_c = 0,461 \text{ T}$ e o *loop* torna-se mais retangular (SQR $\approx 0,59$), enquanto que M_s cai para $0,28 \text{ emu g}^{-1}$.

Concomitantemente, M_0 cai para $0,98 \text{ emu g}^{-1}$, enquanto a densidade ajustada aumenta para $N = 6,37 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. A anticorrelação $M_0 \downarrow$ com $N \uparrow$ é uma característica marcante de uma rede próxima do limiar: a eliminação de ligações fracas fragmenta os volumes de reversão (reduzindo M_0), mas ativa muitos PMLs pequenos e fracamente correlacionados que dominam a curvatura reversível (aumentando o N aparente). O máximo de coercividade surge quando as ligações fracas são descartadas, enquanto a escala de anisotropia intrínseca (ainda ligada a D_e e ao $K(T)$ efetivo) permanece grande. É importante ressaltar que essa janela fica abaixo da escala de interação $T'_N \approx 45 \text{ K}$ obtida a partir de $\chi^{-1}(T)$. Assim, enquanto T'_N e a curvatura de χ^{-1} fixam a razão microscópica $r = D/(2J)$, o pico em H_c é uma assinatura geométrica de conectividade e anisotropia. Para reforçar essa ligação, comparamos $H_c(T)$ com o campo de anisotropia $H_A(T) = 2K(T)/M_s(T)$ usando o $K(T)$ extraído da análise ZFC–FC (Fig. 20); as escalas comparáveis apoiam $H_A \sim H_{\text{DM}}$ como determinante da largura do *loop*.

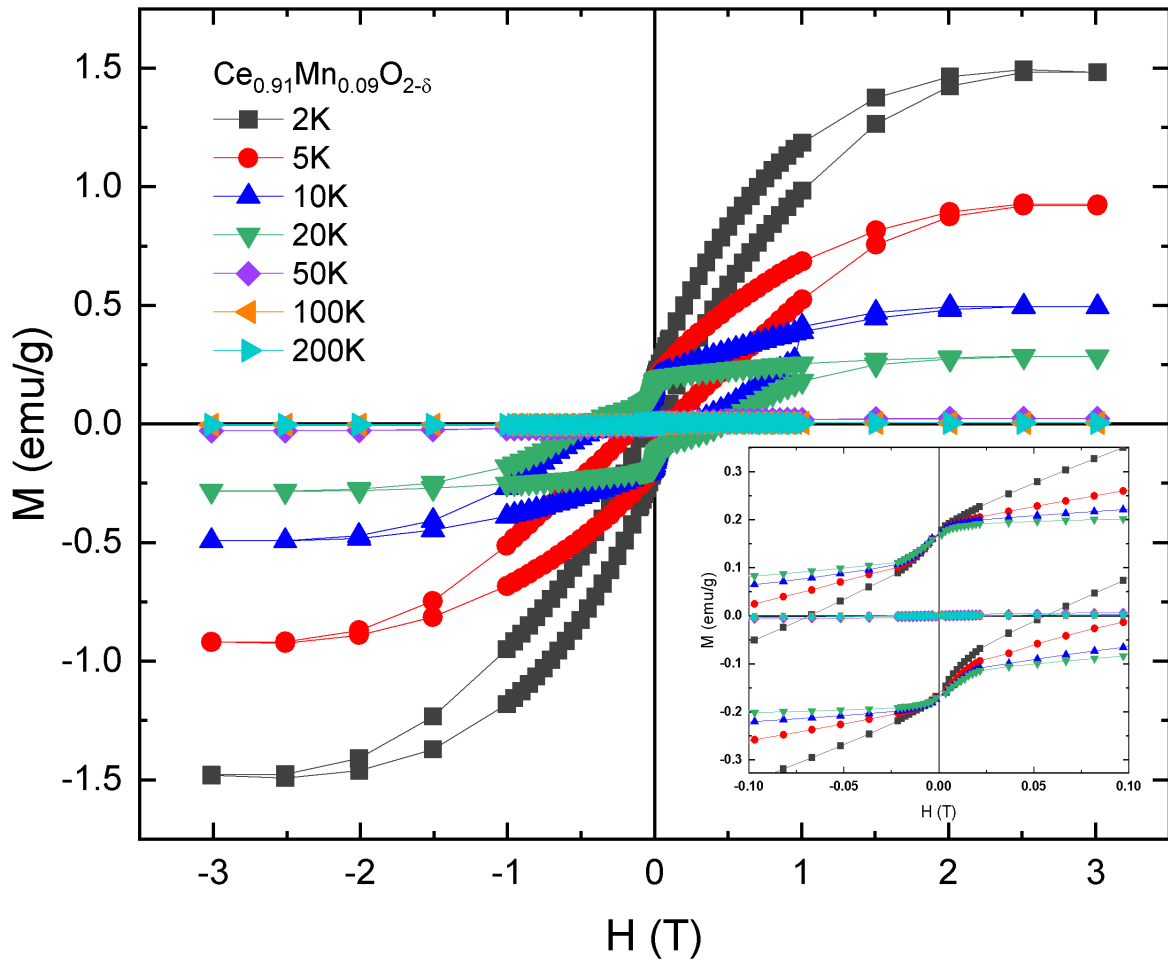


Figura 22 – *Loops* de M-H de nanocristais de $\text{Ce}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_{2-\delta}$, medidos a diferentes temperaturas (2 – 200K). A inserção destaca a região de baixo campo, evidenciando o comportamento de histerese e as mudanças de coercividade.

Acima de 50 K, os *loops* estreitam-se rapidamente ($H_c \approx 0,027$ T a 50 K e $\lesssim 0,01$ T a 100–200 K), SQR cai para $\sim 0,08$ – $0,12$ e $M_s \ll 0,1$ emu g^{-1} . Os parâmetros PML mostram um colapso de M_0 ($0,226 \rightarrow 0,036 \rightarrow 0,077$) emu g^{-1} com um forte aumento monotônico na densidade aparente ($6,23 \rightarrow 19,8 \rightarrow 48,9$) $\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Tabela 5 – Magnetização remanescente (M_R), coercividade (H_C), magnetização de saturação (M_S), a razão M/M_S (SQR) e os parâmetros de ajuste PML momento magnético efetivo (m_{eff}), magnetização polaron (M_0), susceptibilidade magnética (χ) e densidade numérica PML (N) a partir das curvas $M-H$ dos nanocristais $\text{Ce}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_{2-\delta}$ medidos a $T = 2$ – 200 K, para $-3 \leq H \leq 3$ T.

T (K)	M_R (emu g^{-1})	H_C (T)	M_S (emu g^{-1})	M/M_S (SQR)	M_0 (emu g^{-1})	m_{eff} ($\times 10^{-20}$ emu)	χ (emu $\text{g}^{-1} \text{ T}^{-1}$)	N ($\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)
2	0.1731	0.0562	1.4826	0.1168	2.9886	1.4220	0.3035	0.2102
5	0.1696	0.1121	0.9271	0.3480	3.0914	0.3071	0.3328	0.0101
10	0.1684	0.2511	0.4873	0.3456	2.3847	0.0915	0.1855	0.2605
20	0.1662	0.4606	0.2825	0.5883	0.9823	1.5412	0.3503	6.3734
50	0.0021	0.0271	0.0223	0.0941	0.2261	0.3626	0.1978	6.2349
100	0.0005	0.0088	0.0043	0.1163	0.0361	1.8187	0.1039	19.822
200	0.0003	0.0064	0.0036	0.0833	0.0774	1.5820	0.0592	48.894

O sistema passa então para um estado fragmentado, em grande parte reversível, composto por muitos polarons pequenos e fracamente correlacionados, cuja resposta é dominada por $\chi_m H$ com uma curvatura de campo elevado semelhante à de Langevin. Consistente com a expansão de alta T para PMLs, a divisão média de troca tende a uma constante finita definida pelo equilíbrio entre a entropia de spin e a energia de troca, de modo que os PMLs locais sobrevivem como entidades flutuantes, mesmo sem conectividade de longo alcance [113, 114]. Reduções análogas impulsionadas por PML na energia de ligação e fragmentação foram relatadas em semicondutores magnéticos diluídos [115]. Essa fragmentação com magnetização líquida reduzida é consistente com a teoria que mostra que o aumento da concentração de V_O favorece pares/aglomerados que enfraquecem as correlações magnéticas e reduzem a magnetização à temperatura ambiente; em última análise, a resposta torna-se paramagnética à medida que o aglomerado cresce [18].

Em conjunto, o comportamento magnético dos nanocristais de $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopados com Mn reflete a configuração eletrônica e os complexos de defeitos que estabilizam a neutralidade de carga. O Mn^{2+} (d^5 , HS $t_{2g}^3 e_g^2$, $S = 5/2$) é inativo em JT, contribuindo com momentos isotrópicos quando ligado como $\{\text{Mn}_{\text{Ce}}'' + V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}\}^\times$. O Mn^{3+} (d^4 , HS $t_{2g}^3 e_g^1$, $S = 2$) é ativo em JT; seu canal $\{2\text{Mn}_{\text{Ce}}' + V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}\}^\times$ introduz fortes distorções locais que se acoplam ao modo F_{2g} e permitem o *canting* DM nas ligações Mn–O–Mn. Os polarons Ce^{3+} ($4f^1$, $J = 5/2$) formam dipolos $\{2\text{Ce}_{\text{Ce}}' + V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}\}^\times$, mediando uma resposta de Curie diluída e PMLs. O equilíbrio entre esses três motivos explica a evolução não monotônica: anisotropia e desordem máximas quando os complexos JT de Mn^{3+} –vacância dominam perto de $x \simeq 0,05$, e a recuperação parcial quando as associações Mn– V_O se ordenam em dopagem mais alta. Nesta imagem unificada, o estado de spin, a degeneração orbital e a topologia de vacâncias conectam as impressões digitais Raman da desordem à estrutura *canted*-AFM e ao amplo espectro de bloqueio.

5 Conclusão

A dopagem de $\text{CeO}_{2-\delta}$ com Mn causa modificações estruturais e eletrônicas diretamente associadas à formação e organização de vacâncias de oxigênio que influenciam as propriedades magnéticas dessa estrutura. A difração de raios X confirmou a fase única da estrutura cúbica do tipo fluorita, enquanto análises espectroscópicas mostraram que os defeitos causados pela dopagem promovem uma mudança nos estados de oxidação em decorrência da formação de vacâncias de oxigênio, que atuam como compensadores de carga, criando distorções locais induzidas pelo acoplamento $\text{Mn}-\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$. As medições magnéticas mostraram comportamento magnético isotrópico associado a $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ e o surgimento de polarons magnéticos ligados Ce^{3+} . Com o aumento da dopagem, os mecanismos estruturais e eletrônicos se reorganizam, justificando a não monotonicidade, o surgimento de componentes ferromagnéticos fracos por DM e o comportamento SPM em uma determinada distribuição de temperaturas de bloqueio. Finalmente, os resultados consolidam a interação entre vacâncias e magnetismo emergente em $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$.

Referências

- [1] Trovarelli, A. e P. Fornasiero: *Catalysis by Ceria and Related Materials*. IMPERIAL COLLEGE PRESS, 2nd edição, 2013. <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/p870>. 15, 35
- [2] Mullins, D. R.: *The surface chemistry of cerium oxide*. Surface Science Reports, 70(1):42–85, 2015, ISSN 0167-5729. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016757291400034X>. 15
- [3] Ganduglia-Pirovano, M. V., A. Hofmann e J. Sauer: *Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges*. Surface Science Reports, 62(6):219–270, 2007, ISSN 0167-5729. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572907000295>. 15, 16
- [4] F. Esch, S. Fabris, L. Zhou T. Montini C. Africh P. Fornasiero G. Comelli e R. Rosei: *Electron Localization Determines Defect Formation on Ceria Substrates*. Science, 309(5735):752–755, 2005. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1111568>. 15, 56, 57
- [5] Murgida, G. E. e M. V. Ganduglia-Pirovano: *Evidence for Subsurface Ordering of Oxygen Vacancies on the Reduced CeO₂(111) Surface Using Density-Functional and Statistical Calculations*. Phys. Rev. Lett., 110:246101, Jun 2013. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.246101>. 15
- [6] Han Z., Yang Y., Zhu B. Ganduglia Pirovano M. V. e Gao Y.: *Unraveling the oxygen vacancy structures at the reduced CeO₂(111) surface*. Phys. Rev. Mater., 2:035802, Mar 2018. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.2.035802>. 15, 56, 57
- [7] Assis M. S. M., Gonçalves J. A. V., Matos R. S. e Ferreira N S.: *Linking Defect-Controlled Grain Growth and Band-Edge Optical Response in Chymosin-Assisted Pechini-Derived CeO_{2-δ} Nanoparticles*. Materials, 18, 2025, ISSN 1996-1944. 15, 35
- [8] L. Fan, L. Wu, Y. Wang X. Tang X. Bao S. Zhang X. Ding J. Pan S. Tofil Q. Song J. Yao e H. Wu: *Femtosecond laser induced oxygen vacancies in CeO₂ with filament-type resistive switching memory*. Applied Surface Science, 690:162555, 2025, ISSN 0169-4332. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433225002697>. 15
- [9] W.M.S. Silva, N.S. Ferreira, J.M. Soares R.B. da Silva e M.A. Macêdo: *Investigation of structural and magnetic properties of nanocrystalline Mn-doped SrFe₁₂O₁₉ prepared by proteic sol–gel process*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 395:263–270, 2015,

- ISSN 0304-8853. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885315303991>. 15, 35
- [10] Kaminski, A. e Sarma S. D.: *Polaron Percolation in Diluted Magnetic Semiconductors*. Phys. Rev. Lett., 88:247202, May 2002. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.247202>. 15
- [11] Coey, J.M.D.: *d⁰ ferromagnetism*. Solid State Sciences, 7(6):660–667, 2005, ISSN 1293-2558. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255805000683>, A tribute to Erwin Felix Bertaut. 15, 16, 61
- [12] Sundaresan, A., Bhargavi R. Rangarajan N. Siddesh U. e C. N. R. Rao: *Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides*. Phys. Rev. B, 74:161306, Oct 2006. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.161306>. 15
- [13] Chen, S., Lu Y. Huang T. Yan D. e C. Dong: *Oxygen Vacancy Dependent Magnetism of CeO₂ Nanoparticles Prepared by Thermal Decomposition Method*. The Journal of Physical Chemistry C, 114(46):19576–19581, 2010. <https://doi.org/10.1021/jp1045172>. 15
- [14] Chen, S., Tsai C. Huang M. Yan D. Huang T. Gloter A. Chen C. Lin H. Chen C. e Chung Li Dong: *Concentration Dependence of Oxygen Vacancy on the Magnetism of CeO₂ Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry C, 116(15):8707–8713, 2012. <https://doi.org/10.1021/jp2065634>. 15
- [15] Niu, G., Hildebrandt E. Schubert Markus A. Boscherini F. Zoellner M. H. Alff L. Walczyk D. Zaumseil P. Costina I. Wilkens H. e T. Schroeder: *Oxygen Vacancy Induced Room Temperature Ferromagnetism in Pr-Doped CeO₂ Thin Films on Silicon*. ACS Applied Materials & Interfaces, 6(20):17496–17505, 2014. <https://doi.org/10.1021/am502238w>, PMID: 25255194. 16
- [16] Fernandes, V., Schio P. de Oliveira A. J. A. Ortiz W. A. Fichtner P. Amaral L. Graff I. L. Varalda J. Mattoso N. Schreiner W. H. e D. H. Mosca: *Ferromagnetism induced by oxygen and cerium vacancies above the percolation limit in CeO₂*. Journal of Physics: Condensed Matter, 22(21):216004, may 2010. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/21/216004>. 16
- [17] Coey M., Ackland K., Venkatesan M. e Sen S.: *Collective magnetic response of CeO₂ nanoparticles*. Nature Physics, 12:694–699, 2016, ISSN 1745-2481. <https://doi.org/10.1038/nphys3676>. 16
- [18] Ribeiro, A. N. e N. S. Ferreira: *Systematic study of the physical origin of ferromagnetism in CeO_{2-δ} nanoparticles*. Phys. Rev. B, 95:144430, Apr 2017. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.144430>. 16, 56, 64

- [19] T. El-Achari, F. Goumrhar, L.B. Drissi e R. Ahl Laamara: *Structural, electronic and magnetic properties of Mn doped CeO₂: An ab-initio study*. Physica B: Condensed Matter, 601:412443, 2021, ISSN 0921-4526. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452620304464>. 16, 61
- [20] S. Kumar, F. Ahmed, M.S. Anwar H.K. Choi H. Chung e B.H. Koo: *Signature of room temperature ferromagnetism in Mn doped CeO₂ nanoparticles*. Materials Research Bulletin, 47(10):2980–2983, 2012, ISSN 0025-5408. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540812003406>, Proceedings of the IFFM2011 (2011 International Forum on Functional Materials) and AFM-2 (2nd Special Symposium on Advances in Functional Materials). 16
- [21] Dzyaloshinsky, I.: *A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 4(4):241–255, 1958, ISSN 0022-3697. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369758900763>. 16, 58
- [22] Moriya, T.: *Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism*. Phys. Rev., 120:91–98, Oct 1960. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.120.91>. 16, 58
- [23] Shekhtman, L., Entin Wohlman O. e A. Aharony: *Moriya’s anisotropic superexchange interaction, frustration, and Dzyaloshinsky’s weak ferromagnetism*. Phys. Rev. Lett., 69:836–839, Aug 1992. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.69.836>. 16, 58, 59
- [24] Coey, J. M. D., Venkatesan M. Fitzgerald C. B.: *Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides*. Nature Materials, 4, 2005. 16
- [25] J. W. Weymouth, B. D. Cullity e: *Elements of X-ray diffraction*. Pearson Education Limited, Edinburgh, USA, 1957. 18, 19, 20, 24, 25, 26
- [26] Norton M. G., Suryanarayana C. e: *X-Rays and Diffraction: A Practical Approach*. Springer US, Boston, MA, 1998, ISBN 978-1-4899-0148-4. 18, 19, 21
- [27] R. L. Snyder, R. Jenkins e: *Introduction to X-ray powder diffractometry*. 1996. 19, 20, 22
- [28] Tilley, R.J.D.: *Crystals and Crystal Structures*. Wiley, 2006, ISBN 9780470029534. <https://books.google.com.br/books?id=iIVvOYOFcx8C>. 20, 21
- [29] Kittel: *Introduction to Solid State Physics, 7th Ed.* Wiley India Pvt. Limited, 2007, ISBN 9788126510450. 21, 34
- [30] Caglioti, G., A. Paoletti e F.P. Ricci: *Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction*. Nuclear Instruments, 3(4):223–228, 1958, ISSN 0369-643X. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0369643X5890029X>. 22

- [31] J., Rodríguez Carvajal: *Structural Analysis from Powder Diffraction Data The Rietveld Method Ecole Thématique : Cristallographie et Neutrons*. 1997. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:96570465>. 22
- [32] Liu K., Zhao Q., Li B. e Zhao X.: *Raman Spectroscopy: A Novel Technology for Gastric Cancer Diagnosis*. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 10:856591, março 2022. 22
- [33] Shipp D., Sinjab F. e Notingher I.: *Raman spectroscopy: techniques and applications in the life sciences*. *Advances in Optics and Photonics*, 9:315–428, junho 2017. 22, 24
- [34] Smith, E. e Dent, G.: *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. agosto 2005, ISBN 9780471497943. 23, 24
- [35] G., Keresztury: *Raman Spectroscopy: Theory*, volume 1. agosto 2006, ISBN 9780470027325. 24
- [36] M., Newville: *Fundamentals of XAFS*. Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago (USA)[<http://xafs.org>], 78, janeiro 2004. 24, 25, 26
- [37] Coey, J.M.D.: *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010, ISBN 9781139486927. <https://books.google.com.br/books?id=bqcgAwAAQBAJ>. 27, 28, 29, 30, 31, 33
- [38] A. M. Hallas, S. Mugiraneza e: *Tutorial: a beginner's guide to interpreting magnetic susceptibility data with the Curie-Weiss law*. *Communications Physics*, 5:95, 2022. <https://doi.org/10.1038/s42005-022-00853-y>. 27
- [39] A., Spaldin N.: *Magnetic materials : fundamentals and applications*. Cambridge University Press, Cambridge ;, 2nd ed. edição, 2011, ISBN 0521886694. <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy1009/2010017933-t.html>. 28, 29, 30, 31, 33, 34
- [40] Cullity, B.D. e C.D. Graham: *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley, 2011, ISBN 9781118211496. https://books.google.com.br/books?id=fh_F0G9KuSgC. 29, 30, 31, 84
- [41] Blundell, S.: *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics 4. OUP Oxford, 2001, ISBN 9780198505921. 31
- [42] Devreese J., Alexandrov A. e: *Advances in Polaron Physics*, volume 159. janeiro 2009, ISBN 978-3-642-01895-4. 34, 35
- [43] Furdyna, J. K.: *Diluted magnetic semiconductors*. *Journal of Applied Physics*, 64(4):R29–R64, agosto 1988, ISSN 0021-8979. <https://doi.org/10.1063/1.341700>. 34

- [44] A., Mauger: *Magnetic polaron: Theory e experiment*. Phys. Rev. B, 27:2308–2324, Feb 1983. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.27.2308>. 34
- [45] A., Alexandrov: *Polarons in Advanced Materials*, volume 103. janeiro 2007, ISBN 978-1-4020-6347-3. 34, 35
- [46] N.S. Ferreira, R.S. Angélica, V.B. Marques C.C.O. de Lima e M.S. Silva: *Cassava-starch-assisted sol–gel synthesis of CeO₂ nanoparticles*. Materials Letters, 165:139–142, 2016, ISSN 0167-577X. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X15309290>. 35
- [47] Paidi, V. K., Ferreira N. S. Goltz D. e J van Lierop: *Magnetism mediated by a majority of [Fe³⁺+V₀²⁻] complexes in Fe-doped CeO₂ nanoparticles*. Journal of Physics: Condensed Matter, 27(33):336001, 2015. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/33/336001>. 35
- [48] Cotton, S. e S.A. Cotton: *Lanthanide and Actinide Chemistry*. Inorganic Chemistry - John Wiley & Sons. Wiley, 2006. 35
- [49] Xiangcheng S., Jingjie Y., Xintong W. Fuli T. e Changyan L.: *Oxygen vacancy enhanced biomimetic superoxide dismutase activity of CeO₂-Gd nanozymes*. Journal of Rare Earths, 39(9):1108–1116, 2021, ISSN 1002-0721. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002072120303082>. 35
- [50] Jantachum P., Utara S., Hunpratub S. Chanlek N. Kidkhunthod P. e Phokha S.: *Improved magnetic properties of CeO₂ nanoparticles on Ce³⁺ valence states by Fe³⁺/Co²⁺/Mn²⁺-doped CeO₂ nanoparticles*. Radiation Physics and Chemistry, 208:110920, 2023, ISSN 0969-806X. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X23001652>. 35
- [51] N.S. Leel, M. Kiran, M.K. Kumawat P.A. Alvi V.S. Vats D. Patidar B. Dalela S. Kumar e S. Dalela: *Oxygen vacancy driven luminescence, ferromagnetic and electronic structure properties of Eu doped CeO₂ nanoparticles*. Journal of Luminescence, 263:119981, 2023, ISSN 0022-2313. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231323003149>. 35
- [52] G. Jayakumar, A. A. Irudayaraj, A. Dhayal Raj S. John Sundaram e K. Kaviyarasu: *Electrical and magnetic properties of nanostructured Ni doped CeO₂ for optoelectronic applications*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 160:110369, 2022, ISSN 0022-3697. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369721004352>. 35, 46
- [53] Kumaran, C., Baskaran I. Sathyaseelan B. Senthilnathan K. Manikandan E. Sambasivam S.: *Effect of doping of iron on structural, optical and magnetic properties of CeO₂ nanoparticles*. Chemical Physics Letters, 808:140110, 2022, ISSN 0009-2614. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261422007679>. 35

- [54] Varshney M., Sharma A., Prakash D. e Verma K. D.: *Dielectric magnetic and structural properties of Co doped CeO₂ powders*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 184, 2024, ISSN 0022-3697. 35
- [55] Paulin, M.A., Alejandro G. Lamas G. Quintero M. Fuentes R. O. Gayone J. E. Butera A. Leyva A. G. e Sacanell J.: *Oxygen vacancies and their role on the magnetic character of polycrystalline CeO₂*. Ceramics International, 49(3), 2023, ISSN 0272-8842. 35
- [56] R. Basumatary, S. Sahu, D. Goyari D. Pamu e R. Brahma: *Effect of manganese (Mn) doping on the structural, dielectric, ferroelectric, and ferromagnetic properties of ceria (CeO₂)*. Journal of Alloys and Compounds, 999:174958, 2024, ISSN 0925-8388. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838824015457>. 36
- [57] F. Abbas, T. Jan, J. Iqbal M. Sajjad e I. Ahmad: *Inhibition of Neuroblastoma cancer cells viability by ferromagnetic Mn doped CeO₂ monodisperse nanoparticles mediated through reactive oxygen species*. Materials Chemistry and Physics, 173:146–151, 2016, ISSN 0254-0584. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058416300426>. 36
- [58] H.R. Khakhal, S. Kumar, D. Patidar K. Shalendra V.S. Vats B. Dalela P.A. Alvi N.S. Leel e S. Dalela: *Correlation of oxygen defects, oxide-ion conductivity and dielectric relaxation to electronic structure and room temperature ferromagnetic properties of Yb³⁺ doped CeO₂ nanoparticles*. Materials Science and Engineering: B, 297:116675, 2023, ISSN 0921-5107. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510723004178>. 36
- [59] Roisnel, T. e J. Rodriguez-Carvajal: *WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis*. Em *European Powder Diffraction EPDIC 7*, volume 378 de *Materials Science Forum*, páginas 118–123. Trans Tech Publications Ltd, outubro 2001. 37
- [60] Rodríguez-Carvajal, J.: *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. Physica B: Condensed Matter, 192(1):55–69, 1993, ISSN 0921-4526. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092145269390108I>. 37
- [61] Thompson, P., D. E. Cox e J. B. Hastings: *Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃*. Journal of Applied Crystallography, 20(2):79–83, Apr 1987. <https://doi.org/10.1107/S0021889887087090>. 37
- [62] Popa, N. C.: *The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement*. Journal of Applied Crystallography, 31(2):176–180, Apr 1998. <https://doi.org/10.1107/S0021889897009795>. 38
- [63] Aroyo, M. I. (editor): *International Tables for Crystallography, Volume A: Space-group symmetry*. Wiley, 2nd online edition edição, 2016, ISBN 978-0-470-97423-0. 38

- [64] Santos, C., Attah Baah J. M. Junior R. S. S. Mâcedo M. A. Rezende M. V. S. Matos R. S. Țălu Ș. Trong D. N. da Paz S. P. A. Angélica R. S. e N. S. Ferreira: *Insights into the Fe₃₊ Doping Effects on the Structure and Electron Distribution of Cr₂O₃ Nanoparticles*. *Nanomaterials*, 13(6), 2023, ISSN 2079-4991. <https://www.mdpi.com/2079-4991/13/6/980>. 38
- [65] Ravel, B. e M. Newville: *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(4):537–541, Jul 2005. <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>. 38
- [66] H. Richter, Z.P. Wang e L. Ley: *The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon*. *Solid State Communications*, 39(5):625–629, 1981, ISSN 0038-1098. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109881903379>. 39
- [67] Campbell, I.H. e P.M. Fauchet: *The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors*. *Solid State Communications*, 58(10):739–741, 1986, ISSN 0038-1098. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109886905132>. 39, 48
- [68] G. Qi, R. T. Yang e R. Chang: *MnO_x-CeO₂ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(2):93–106, 2004, ISSN 0926-3373. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337304000888>. 44
- [69] C. Liu, G. Gao, J. Shi C. He G. Li N. Bai e C. Niu: *MnO_x-CeO₂ shell-in-shell microspheres for NH₃-SCR de-NO_x at low temperature*. *Catalysis Communications*, 86:36–40, 2016, ISSN 1566-7367. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736716302618>. 44
- [70] Han, Z., Liu W. e Y. Gao: *Advancing the Understanding of Oxygen Vacancies in Ceria: Insights into Their Formation, Behavior, and Catalytic Roles*. *JACS Au*, 5(4):1549–1569, 2025. <https://doi.org/10.1021/jacsau.5c00095>. 44
- [71] Schmitt, R., Nenning A. Kraynis O. Korobko R. Frenkel A. I. Lubomirsky I. Haile S. M. e J. L. M. Rupp: *A review of defect structure and chemistry in ceria and its solid solutions*. *Chem. Soc. Rev.*, 49:554–592, 2020. <http://dx.doi.org/10.1039/C9CS00588A>. 44, 53, 59
- [72] S. Kurajica, I.K. Munda, F. Brleković K. Mužina G. Dražić J. Šipušić e M. Mihaljević: *Manganese-doped ceria nanoparticles grain growth kinetics*. *Journal of Solid State Chemistry*, 291:121600, 2020, ISSN 0022-4596. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459620304308>. 44
- [73] P. Venkataswamy, K. N. Rao, D. Jampaiah e B. M. Reddy: *Nanostructured manganese doped ceria solid solutions for CO oxidation at lower temperatures*. *Applied Catalysis B:*

- Environmental, 162:122–132, 2015, ISSN 0926-3373. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337314003774>. 44
- [74] Weber, W.: *Lattice Dynamics of Transition-Metal Carbides*. Phys. Rev. B, 8:5082–5092, Dec 1973. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.8.5082>. 45, 46
- [75] Weber, W. H., Hass K. C. e J. R. McBride: *Raman study of CeO₂: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects*. Phys. Rev. B, 48:178–185, Jul 1993. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.178>. 45, 53
- [76] I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky H. U. Anderson e P. Colomban: *Lattice defects in nanocrystalline CeO₂ thin films*. Radiation Effects and Defects in Solids, 156(1-4):109–115, 2001. <https://doi.org/10.1080/10420150108216880>. 46
- [77] Stolz, S., Hoyer H. e C. Hess: *Correlating spatially resolved catalysis and Raman spectroscopy during CO oxidation over Cu/CeO₂ catalysts*. Catal. Sci. Technol., 15:3581–3588, 2025. <http://dx.doi.org/10.1039/D5CY00216H>. 46
- [78] M. Nolan, S. C. Parker e G. W. Watson: *The electronic structure of oxygen vacancy defects at the low index surfaces of ceria*. Surface Science, 595(1):223–232, 2005, ISSN 0039-6028. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003960280500926X>. 46, 50, 52
- [79] D.R Mullins, S.H Overbury e D.R Huntley: *Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces*. Surface Science, 409(2):307–319, 1998, ISSN 0039-6028. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003960289800257X>. 46
- [80] Henderson, M. A.: *The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited*. Surface Science Reports, 46(1):1–308, 2002, ISSN 0167-5729. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572901000206>. 46
- [81] Dutta, P., Pal S. Seehra M. S. Shi Y. Eyring E. M. e R. D. Ernst: *Concentration of Ce³⁺ and Oxygen Vacancies in Cerium Oxide Nanoparticles*. Chemistry of Materials, 18(21):5144–5146, 2006. <https://doi.org/10.1021/cm061580n>. 46
- [82] Yashima, M., Ishimura D. e K. Ohoyama: *Temperature Dependence of Lattice Parameters and Anisotropic Thermal Expansion of Bismuth Oxide*. Journal of the American Ceramic Society, 88(8):2332–2335, 2005. <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1551-2916.2005.00432.x>. 49
- [83] M. Mogensen, N. M. Sammes e G. A. Tompsett: *Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*. Solid State Ionics, 129(1):63–94, 2000, ISSN 0167-2738. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273899003185>. 50

- [84] Kilic, M. E., Lee J. e K. Lee: *Oxygen ion transport in doped ceria: effect of vacancy trapping*. J. Mater. Chem. A, 9:13883–13889, 2021. <http://dx.doi.org/10.1039/D1TA00926E>. 50
- [85] Spanier, J. E., Robinson R. D. Zhang F. Chan S. e I. P. Herman: *Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering*. Phys. Rev. B, 64:245407, 2001. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.245407>. 52
- [86] Schilling, C., Hofmann A. Hess C. e M. V. Ganduglia-Pirovano: *Raman Spectra of Polycrystalline CeO₂: A Density Functional Theory Study*. The Journal of Physical Chemistry C, 121(38):20834–20849, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06643>. 52
- [87] L. Minervini, M. O. Zacate e R. W. Grimes: *Defect cluster formation in Mn₂O₃-doped CeO₂*. Solid State Ionics, 116(3):339–349, 1999, ISSN 0167-2738. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273898003592>. 53
- [88] D. A. Andersson, S. I. Simak, N. V. Skorodumova I. A. Abrikosov e B. Johansson: *Optimization of ionic conductivity in doped ceria*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 103(10):3518–3521, 2006. <https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.0509537103>. 53, 54
- [89] Artini, C., Massardo S. Carnasciali M. M. Joseph B. e M. Pani: *Evaluation of the Defect Cluster Content in Singly and Doubly Doped Ceria through In Situ High-Pressure X-ray Diffraction*. Inorganic Chemistry, 60(10):7306–7314, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00433>, PMID: 33929819. 53
- [90] Zhang, H., Castelli I. E. Santucci S. Sanna S. Pryds N. e V. Esposito: *Atomic-scale insights into electro-steric substitutional chemistry of cerium oxide*. Phys. Chem. Chem. Phys., 22:21900–21908, 2020. <http://dx.doi.org/10.1039/D0CP03298K>. 53
- [91] Xu, Y., Wang F. Liu X. Liu Y. Luo M. Teng B. Fan M. e X. Liu: *Resolving a Decade-Long Question of Oxygen Defects in Raman Spectra of Ceria-Based Catalysts at Atomic Level*. The Journal of Physical Chemistry C, 123(31):18889–18894, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00633>. 53
- [92] Koettgen, J., Grieshammer S. Hein P. Grope B. O. H. Nakayama M. e M. Martin: *Understanding the ionic conductivity maximum in doped ceria: trapping and blocking*. Phys. Chem. Chem. Phys., 20:14291–14321, 2018. <http://dx.doi.org/10.1039/C7CP08535D>. 54
- [93] Tuller, H.L. e A.S. Nowick: *Small polaron electron transport in reduced CeO₂ single crystals*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 38(8):859–867, 1977, ISSN 0022-3697. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002236977790124X>. 54
- [94] Julián Fernández, C. de: *Influence of the temperature dependence of anisotropy on the magnetic behavior of nanoparticles*. Phys. Rev. B, 72:054438, 2005. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.054438>. 54

- [95] Mørup, S., M. F. Hansen e C. Frandsen: *Magnetic interactions between nanoparticles*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 1:182–190, 2010, ISSN 2190-4286. 54
- [96] Bean, C. P. e J. D. Livingston: *Superparamagnetism*. Journal of Applied Physics, 30(4):S120–S129, 1959, ISSN 0021-8979. 54, 84
- [97] Brown, W. F.: *Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle*. Phys. Rev., 130:1677–1686, 1963. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.130.1677>. 54, 56, 84
- [98] Hansen, M.F. e S. Mørup: *Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 203(1):214–216, 1999, ISSN 0304-8853. 54, 56
- [99] Livesey, K. L., S. Ruta, N. R. Anderson, D. Baldomir, R. W. Chantrell e D. Serantes: *Beyond the blocking model to fit nanoparticle ZFC/FC magnetisation curves*. Scientific Reports, 8, 2018. 54, 56
- [100] Bruvera, I. J., Mendoza Z. P. Pilar C. M. Goya G. F. e F. H. Sánchez: *Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly*. Journal of Applied Physics, 118(18):184304, novembro 2015, ISSN 0021-8979. <https://doi.org/10.1063/1.4935484>. 54, 56
- [101] El-Hilo, M. e R.W. Chantrell: *Rationalisation of distribution functions for models of nanoparticle magnetism*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324(16):2593–2595, 2012, ISSN 0304-8853. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885312002132>. 54
- [102] Néel, L.: *Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres cuites*. Annales de géophysique, 5:99–136, 1949. <https://hal.science/hal-03070532>. 54, 84
- [103] Callen, H.B. e E. Callen: *The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy, and the $l(l+1)^2$ power law*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 27(8):1271–1285, 1966, ISSN 0022-3697. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369766900126>. 56, 85
- [104] Yang, M., Shen G. Wang Q. Deng K. Liu M. Chen Y. Gong Y. e Z. Wang: *Roles of Oxygen Vacancies of CeO₂ and Mn-Doped CeO₂ with the Same Morphology in Benzene Catalytic Oxidation*. Molecules, 26(21), 2021, ISSN 1420-3049. <https://www.mdpi.com/1420-3049/26/21/6363>. 56, 57
- [105] Bedanta, S. e W. Kleemann: *Supermagnetism*. Journal of Physics D: Applied Physics, 42(1):013001, dec 2008. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/1/013001>. 56, 57

- [106] Chalmín, E., Farges F. e G. E. Brown: *A pre-edge analysis of Mn K-edge XANES spectra to help determine the speciation of manganese in minerals and glasses*. Contributions to Mineralogy and Petrology, 157:111–126, 2009. <https://doi.org/10.1007/s00410-008-0323-z>, Received 21 February 2008; Accepted 23 June 2008; Published 22 July 2008; Issue date January 2009. 57
- [107] Kvashnina, K. O.: *Electronic-Structure Interpretation: How Much Do We Understand Ce L₃ XANES?* Chemistry – A European Journal, 30(46):e202400755, 2024. <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.202400755>. 57
- [108] Topping, C. V. e S. J. Blundell: *A.C. susceptibility as a probe of low-frequency magnetic dynamics*. Journal of Physics: Condensed Matter, 31(1):013001, nov 2018. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aaed96>. 57
- [109] Modestino, M., Galluzzi A. Sarno M. e M. Polichetti: *The Effect of a DC Magnetic Field on the AC Magnetic Properties of Oleic Acid-Coated Fe₃O₄ nanoparticles*. Materials, 16(12), 2023, ISSN 1996-1944. <https://www.mdpi.com/1996-1944/16/12/4246>. 57
- [110] Moriya, T.: *New Mechanism of Anisotropic Superexchange Interaction*. Phys. Rev. Lett., 4:228–230, Mar 1960. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.4.228>. 58
- [111] Sun, L., Huang X. Wang L. e A. Janotti: *Disentangling the role of small polarons and oxygen vacancies in CeO₂*. Phys. Rev. B, 95:245101, Jun 2017. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.245101>. 61
- [112] Castleton, C. W. M., Kullgren J. e K. Hermansson: *Tuning LDA+U for electron localization and structure at oxygen vacancies in ceria*. The Journal of Chemical Physics, 127(24):244704, dezembro 2007, ISSN 0021-9606. <https://doi.org/10.1063/1.2800015>. 61
- [113] McCabe, G. H., Fries T. Liu M. T. Shapira Y. Ram Mohan L. R. Kershaw R. Wold A. Fau C. Averous M. e E. J. McNiff: *Bound magnetic polarons in p-type Cu₂Mn_{0.9}Zn_{0.1}SnS₄*. Phys. Rev. B, 56:6673–6680, Sep 1997. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.6673>. 62, 64
- [114] Umehara, M.: *Theory for the bound magnetic polaron in diluted magnetic semiconductors by a modified molecular-field approximation*. Phys. Rev. B, 61:12209–12215, May 2000. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.12209>. 64
- [115] Zhu, L. Shao, J. Lin T. Lü X. Zhu J. Tang X. e J. Chu: *Photoionization absorption and zero-field spin splitting of acceptor-bound magnetic polaron in p-type Hg_{1-x}Mn_xTe single crystals*. Journal of Applied Physics, 111(8):083502, abril 2012, ISSN 0021-8979. <https://doi.org/10.1063/1.3702845>. 64

- [116] Dormann, J. L., Fiorani D. e E. Tronc: *Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems*, páginas 283–494. John Wiley Sons, Ltd, 1997, ISBN 9780470141571. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470141571.ch4>. 84
- [117] Bloch, F.: *Zur Theorie des Ferromagnetismus*. Zeitschrift für Physik, 61:206–219, 1930. <https://doi.org/10.1007/BF01339661>. 84
- [118] Chantrell, R., Popplewell J. e S. Charles: *Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids*. IEEE Transactions on Magnetics, 14(5):975–977, 1978. 84
- [119] Gittleman, J. I., Abeles B. e S. Bozowski: *Superparamagnetism and relaxation effects in granular Ni-SiO₂ and Ni-Al₂O₃ films*. Phys. Rev. B, 9:3891–3897, 1974. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.9.3891>. 84

APÊNDICE A – Ajuste Raman e XANES

A.1 Implementação numérica, antecedentes e incerteza

A intensidade Raman de um ramo de fônon confinado é expressa como

$$I_j(\omega) = A_j \frac{1}{q_{\max}} \int_0^{q_{\max}} \frac{dq}{[\omega - \omega_j(q)]^2 + \Gamma_j^2(D)}, \quad (\text{A.1})$$

que não tem solução fechada; a integral é avaliada numericamente por discretização uniforme. Na prática, a intensidade é aproximada pela média sobre N_q pontos igualmente espaçados,

$$I_j(\omega) \approx A_j \frac{1}{N_q} \sum_{i=1}^{N_q} \frac{1}{[\omega - \omega_j(q_i)]^2 + \Gamma_j^2(d_g)}, \quad q_i \in [0, q_{\max}], \quad N_q = 1000, \quad (\text{A.2})$$

para garantir a convergência. Além dos fônons confinados, foram necessários termos adicionais para explicar a desordem e os defeitos. Um ombro de baixa frequência e assimetria foram modelados por um Lorentziano inclinado,

$$T_{\text{sk}}(\omega) = \frac{A_t}{[(\omega - \omega_t)/\gamma_t]^2 + 1} \cdot \frac{1}{2} \left[1 + \text{erf} \left(\frac{\eta}{\sqrt{2}} \frac{\omega - \omega_t}{\gamma_t} \right) \right], \quad (\text{A.3})$$

em que $\eta < 0$ produz a cauda de baixa frequência característica associada a campos de tensão locais e valência mista $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$. Uma banda ampla induzida por defeitos associada a vagas de oxigênio foi incluída como uma Lorentziana generalizada,

$$D_\delta(\omega) = \frac{A_d}{1 + \left| \frac{\omega - x_{0,d}}{w_d} \right|^{2n_d}}, \quad (\text{A.4})$$

com amplitude A_d , frequência central $x_{0,d}$, largura w_d e parâmetro de forma n_d . A linha de base que varia lentamente foi descrita por um polinômio quadrático,

$$B(\omega) = b_0 + b_1 \omega + b_2 \omega^2. \quad (\text{A.5})$$

O espectro Raman total foi então escrito como

$$S(\omega) = \left[\sum_j I_j(\omega) + T_{\text{sk}}(\omega) + D_\delta(\omega) + B(\omega) \right] \otimes G(\omega; \Delta\omega_{\text{instr}}), \quad (\text{A.6})$$

onde $\otimes$ denota convolução com uma função de resposta instrumental gaussiana de largura fixa $\Delta\omega_{\text{instr}} = 2,5 \text{ cm}^{-1}$. Todos os parâmetros foram refinados por ajuste não linear de mínimos

quadrados usando o algoritmo reflexivo de região de confiança com limites correspondentes a valores fisicamente razoáveis. O tamanho do cristalito (D) e a malha de integração (N_q) foram fixados. As incertezas dos parâmetros foram primeiro estimadas a partir da matriz de covariância retornada pelo ajuste e posteriormente avaliadas por um procedimento *bootstrap* não paramétrico. A partir do modelo de melhor ajuste, 200 espectros sintéticos foram gerados pela adição de *background* gaussiano consistente com os resíduos; cada conjunto de dados foi reajustado sob as mesmas restrições, e o desvio padrão das distribuições de parâmetros resultantes foi adotado como o erro final de um sigma. A partir dos espectros convolucionais de melhor ajuste, obtivemos áreas integradas de fônons e defeitos, larguras totais na metade máxima (FWHM), a razão entre a área de defeitos e a área de fônons

$$R_\delta = \frac{A_{D_\delta}}{\sum_j A_{F_{2g},j}}, \quad (\text{A.7})$$

e o coeficiente de determinação

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i [I_i - S(\omega_i)]^2}{\sum_i [I_i - \langle I \rangle]^2}. \quad (\text{A.8})$$

Essas métricas fornecem medidas quantitativas do amolecimento dos fônons, da redução da vida útil e da concentração de defeitos em nanocristais de $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopados com Mn dentro de uma estrutura unificada de confinamento-desordem.

A.2 Metodologia operacional para estimar δ

Estimamos a deficiência de oxigênio (δ) em $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ por uma fusão bayesiana de XANES (prior) e Raman (verossimilhança), enquanto impomos consistência eletrostática por meio da neutralidade de carga na notação de Kröger-Vink. A prévia gaussiana em δ é construída diretamente a partir das frações de valência XANES ($f_{\text{Ce}^{3+}}$, $f_{\text{Mn}^{2+}}$) utilizando

$$\delta = \frac{1}{2} \left[x + (1 - x) f_{\text{Ce}^{3+}} + x f_{\text{Mn}^{2+}} \right],$$

com variância prévia (σ_0^2) obtida pela propagação da incerteza das saídas do LCF. Quando um mapa Raman $\rightarrow \delta$ calibrado está disponível, a probabilidade Raman é modelada com um Processo Gaussiano (PG) com determinação automática de relevância (DAR), produzindo uma média preditiva ($m(\mathbf{r})$) e incerteza (s) para o vetor descritor Raman ($\mathbf{r}$). Na ausência de uma calibração verificada, a fusão é intencionalmente conservadora e dominada pela anterior para evitar o sobreajuste. A amostragem Monte Carlo é usada em todo o processo para respeitar os limites físicos $\delta \in [0, 0.5]$ e propagar a incerteza para as populações iônicas (Ce^{4+} , Ce^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+}) e para vagas de oxigênio $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$, com base em leis normais truncadas, quando apropriado. As práticas XANES/LCF e a quantificação da fração de valência seguem a metodologia padrão.

Mapa de espécies e neutralidade de carga (Kröger–Vink): Na rede cristalina da fluorita, o Mn substitui os sítios Ce como Mn_{Ce}' (Mn^{3+}) ou Mn_{Ce}'' (Mn^{2+}), compensado por vagas de oxigênio $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ e/ou pela redução a Ce_{Ce}' (Ce^{3+}). A expressão acima decompõe δ em três canais aditivos e fisicamente interpretáveis por unidade de fórmula:

$$\delta = \underbrace{\frac{x}{2}}_{\text{Mn}^{3+}\text{-centered, } \{2 \text{ Mn}_{\text{Ce}}' + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}\} \times} + \underbrace{\frac{(1-x) f_{\text{Ce}^{3+}}}{2}}_{\text{Ce}^{3+} \text{ pairs, } \{2 \text{ Ce}_{\text{Ce}}' + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}\} \times} + \underbrace{\frac{x f_{\text{Mn}^{2+}}}{2}}_{\text{Mn}^{2+}\text{-V}_{\text{O}}, \{ \text{Mn}_{\text{Ce}}'' + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} \} \times}.$$

Essa decomposição permite um mapeamento direto entre δ e complexos de defeitos sem invocar entalpias ou entropias de formação explícitas.

Procedimento operacional reproduzível. Inputs. Para cada amostra, forneça a fração molar de Mn $x \in [0, 1]$ e as frações de valência XANES $f_{\text{Ce}^{3+}}$, $f_{\text{Mn}^{2+}}$ (e $f_{\text{Mn}^{3+}}$ quando relatado) como valores em $[0, 1]$ com incertezas padrão LCF. Converta as porcentagens em frações, conforme necessário, limite cada fração a $[0, 1]$ e, se $f_{\text{Mn}^{2+}} + f_{\text{Mn}^{3+}} \neq 1$ devido a pequenos resíduos LCF, renormalize suavemente para a unidade, preservando as incertezas relativas.

Determinístico δ e partições. Calcule

$$\delta = \frac{1}{2} \left[x + (1-x) f_{\text{Ce}^{3+}} + x f_{\text{Mn}^{2+}} \right], \quad \delta_{\text{Mn}^{3+}} = \frac{x}{2}, \quad \delta_{\text{Ce}^{3+}} = \frac{(1-x) f_{\text{Ce}^{3+}}}{2}, \quad \delta_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{x f_{\text{Mn}^{2+}}}{2},$$

em seguida, verifique o fechamento $\delta = \delta_{\text{Mn}^{3+}} + \delta_{\text{Ce}^{3+}} + \delta_{\text{Mn}^{2+}}$ e imponha $\delta \geq 0$.

Propagação da incerteza (Monte Carlo). Trate $f_{\text{Ce}^{3+}}$ e $f_{\text{Mn}^{2+}}$ como normais truncadas em $[0, 1]$ com médias e desvios padrão relatados pela LCF (use sua covariância, se disponível). Extraia $N \sim 10^4$ amostras; para cada extração, calcule δ e o triplo de canais $\{\delta_{\text{Mn}^{3+}}, \delta_{\text{Ce}^{3+}}, \delta_{\text{Mn}^{2+}}\}$; truncar para $\delta \in [0, 0.5]$. Relatar medianas e intervalos de confiança de 16–84%. Para incertezas pequenas e independentes, pode-se usar $\sigma_{\delta}^2 \approx \left(\frac{1-x}{2}\right)^2 \sigma_{f_{\text{Ce}^{3+}}}^2 + \left(\frac{x}{2}\right)^2 \sigma_{f_{\text{Mn}^{2+}}}^2$.

Fusão bayesiana opcional com Raman. Se existir uma calibração validada $\delta \approx m(\mathbf{r})$ com variância preditiva s^2 , combine $P(\delta \mid \text{XANES}) = \mathcal{N}(\mu_0, \sigma_0^2)$ com $P(\text{Raman} \mid \delta) = \mathcal{N}(m(\mathbf{r}), s^2)$. A conjugação Normal-Normal produz

$$\sigma_*^2 = \left(\frac{1}{\sigma_0^2} + \frac{1}{s^2} \right)^{-1}, \quad \mu_* = \sigma_*^2 \left(\frac{\mu_0}{\sigma_0^2} + \frac{m(\mathbf{r})}{s^2} \right).$$

Resultados e rastreabilidade. Para cada amostra, salve: `delta_posterior_summary.csv` (mediana $\pm$ um sigma para δ e partições), `delta_posterior_samples.csv` (sorteios posteriores opcionais) e `delta_report.dat` (espécies por f.u.: O, V_{O} , Ce^{4+} , Ce^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , δ). Registre valores iniciais aleatórios, N e versões de entrada para reprodutibilidade total.

Consistência cruzada com magnetismo. As mesmas frações iônicas alimentam $\mu_{\text{eff,th}}$ e $C_{\text{th}} = \mu_{\text{eff,th}}^2/8$ no bloco Curie–Weiss da análise FC/ZFC, permitindo uma verificação independente do balanço de defeitos sem realimentar δ no ajuste magnético.

A.3 Métodos — Fusão bayesiana conjunta de XANES e Raman

A.3.1 Visão geral

Inferimos um defeito latente comum/estado redox a partir de duas observáveis complementares: espectros Raman (frequências de fônon, larguras e intensidades da banda de defeitos) e XANES (energias de borda, métricas de linha branca/pré-borda). Para cada composição x_i , as variáveis latentes são:

- y_i : fração de Ce^{3+} na sub-rede Ce ($0 \leq y_i \leq 1$).
- $z_{\text{Mn},i}$: valência média de Mn (normalmente em $[2,3]$, mas truncada para $[2,4]$).
- δ_i : deficiência de oxigênio ($\delta_i \geq 0$).
- D_i, ε_i : tamanho do cristalito e microdeformação (a partir de DRX, com incerteza).

Estes estão ligados pela neutralidade de carga e modelos *feed forward* para Raman e XANES. Os parâmetros globais (compartilhados entre amostras) codificam acoplamentos de defeitos-fônons, confinamento e pisos instrumentais, e constantes de calibração espectroscópica.

A.3.2 Restrição física: neutralidade de carga (suave)

Para $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$, a neutralidade dá

$$\delta_i = \frac{1}{2} \left[y_i(1 - x_i) + x_i(4 - z_{\text{Mn},i}) \right].$$

Impomos isso como uma restrição flexível:

$$\delta_i \sim \mathcal{N}\left(\frac{1}{2} [y_i(1 - x_i) + x_i(4 - z_{\text{Mn},i})], \sigma_{\text{neu}}^2\right), \quad \delta_i \geq 0,$$

com σ_{neu} refletindo a tolerância para não idealidades (por exemplo, pequenos defeitos compensatórios, estados superficiais).

A.3.3 Modelo Raman direto

Modelamos três observáveis Raman em cada x_i : F_{2g} centro ω_i , F_{2g} FWHM Γ_i e uma área de banda de defeito ativada por vacância $A_{D\delta,i}$ (ou uma razão de intensidade $R_{\text{def},i} \equiv A_{D\delta,i} / \sum_j \text{rea}_{F_{2g},j}$).

A.3.3.1 Frequência F_{2g} :

$$\omega_i = \omega_{\text{bulk}} + \Delta\omega_{\text{conf}}(D_i) - a_\delta \delta_i - a_y y_i - a_\varepsilon \varepsilon_i,$$

onde $\Delta\omega_{\text{conf}}(D_i)$ é a mudança de confinamento de fônon com $q_{\text{max}} \leq \pi/a$ aplicada.

A.3.3.2 Largura F_{2g} :

$$\Gamma_i = \sqrt{\Gamma_{\text{inst}}^2 + (b_\delta \delta_i + b_y y_i + b_D/D_i + b_\varepsilon |\varepsilon_i|)^2}.$$

A.3.3.3 Faixa de defeito:

$$A_{D\delta,i} = k_\delta \delta_i [1 + k_{\text{clust}} \xi_i] A_{\text{ref}},$$

em que $\xi_i \in [0, 1]$ é um fator opcional de “agrupamento” latente.

A.3.3.4 Probabilidade Raman:

$$\mathbf{s}_i^{\text{obs}} \sim \mathcal{N}(\mathbf{s}_i^{\text{modelo}}(\omega_i, \Gamma_i, A_{D\delta,i}), \Sigma_i^{\text{Ram}}).$$

A.3.4 Modelo direto XANES

Utilizamos características resumidas como *proxies*:

$$\begin{aligned} R_{\text{WL,Ce},i} &= c_0 + c_1 y_i + c_2 y_i^2, \\ \Delta E_{0,\text{Ce},i} &= d_0 + d_1 y_i, \\ A_{\text{pre,Mn},i} &= m_0 + m_1 (3 - z_{\text{Mn},i}) + m_2 (3 - z_{\text{Mn},i})^2, \\ E_{\text{pre,Mn},i} &= e_0 + e_1 (z_{\text{Mn},i} - 2.5). \end{aligned}$$

A.3.4.1 Probabilidade XANES:

$$\mathbf{f}_i^{\text{obs}} \sim \mathcal{N}(\mathbf{f}_i^{\text{modelo}}(y_i, z_{\text{Mn},i}), \Sigma_i^{\text{XANES}}).$$

A.3.5 Priors e restrições

- $y_i \sim \text{Beta}(\alpha_y, \beta_y)$ truncado para $[0, 1]$.
- $z_{\text{Mn},i} \sim \mathcal{N}(\mu_z, \sigma_z^2)$ truncado para $[2, 4]$.
- $\delta_i \geq 0$ por meio de prior neutro suave.
- D_i, ε_i de DRX com priores gaussianos.
- Acoplamentos globais $a_\star, b_\star, k_\delta, k_{\text{clust}}$ com priores semi-normais.
- Piso instrumental Γ_{inst} fortemente restrito.

A.3.6 Calibração e estrutura hierárquica

Ajustamos os coeficientes de calibração em padrões (CeO_2 , Ce_2O_3 ; MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2) com y ou z_{Mn} conhecidos e, em seguida, propagamos as incertezas para amostras desconhecidas em um modelo bayesiano hierárquico.

A.3.7 Inferência

Amostramos o posterior conjunto completo

$$p(\Theta, \{y_i, z_{\text{Mn},i}, \delta_i\} \mid \text{Raman, XANES}) \propto \prod_i \mathcal{L}_{\text{Ram},i} \mathcal{L}_{\text{XANES},i} \times \text{Priors},$$

em que Θ coleta parâmetros globais. A amostragem usa HMC/NUTS (por exemplo, Stan ou PyMC).

A.3.8 Validação

- Verificações preditivas posteriores nas características Raman/XANES.
- Validação cruzada entre composições.
- Ablação: apenas Raman vs apenas XANES vs conjunto.
- Testes de sensibilidade para priores e pisos instrumentais.

A.3.9 Relatórios

Relatamos medianas e intervalos de confiança de 95% para $(y_i, z_{\text{Mn},i}, \delta_i)$, os acoplamentos defeito-fônon e os coeficientes de calibração. O orçamento de defeitos é citado como

$$\hat{\delta}_i = \frac{1}{2} [\hat{y}_i(1 - x_i) + x_i(4 - \hat{z}_{\text{Mn},i})],$$

com incerteza total propagada a partir do posterior.

A.3.10 Notas sobre reprodutibilidade

Os dados brutos, os parâmetros derivados do DRX, os priores e o código do modelo serão disponibilizados. Todas as figuras incluem intervalos de credibilidade e sobreposições preditivas posteriores.

APÊNDICE B – Fundamentos teóricos e modelo de ajuste ZFC/FC

O tempo característico de relaxamento superparamagnético τ_N de uma nanopartícula de domínio único segue a lei de Néel–Arrhenius [97, 102]:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{E_b}{k_B T}\right), \quad E_b = KV,$$

onde E_b é a barreira de energia de anisotropia, K é a densidade de energia de anisotropia, V é o volume da partícula, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e $\tau_0 \sim 10^{-12}$ – 10^{-9} s.

A temperatura de bloqueio T_B (transição do relaxamento lento “bloqueado” para o relaxamento superparamagnético rápido) depende do tempo de observação experimental τ_m [96, 116]:

$$T_B = \frac{KV_0}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)} \simeq \frac{KV_0}{25 k_B},$$

onde a última forma usa $\tau_m \sim 10^2$ s (escala de tempo SQUID) e $\tau_0 \sim 10^{-9}$ – 10^{-12} s, de modo que $\ln(\tau_m/\tau_0) \approx 20$ – 30 .

Nas medições ZFC/FC, a amostra é resfriada a baixa T e a magnetização é registrada durante o aquecimento sob um pequeno campo H . Em ZFC, o resfriamento ocorre em campo (nominalmente) zero e o campo é aplicado apenas na temperatura de medição; em FC, o campo é aplicado em alta T antes do resfriamento. Para um conjunto de partículas uniaxiais, sem interação e de domínio único, as respostas de partícula única (limite de Langevin) são [40]:

$$\chi_{\text{SP}}(T; V) = \frac{M_S^2(T) V}{3k_B T}, \quad (T > T_B),$$

$$\chi_{\text{BL}}(T; V) = \frac{M_S^2(T)}{3K(T)}, \quad (T < T_B),$$

onde $M_S(T)$ é a magnetização de saturação da partícula. Permitimos que $M_S(T)$ siga uma lei do tipo Bloch [117],

$$M_S(T) = M_0 \left[1 - (T/T_C)^{3/2}\right],$$

com M_0 o limite $T \rightarrow 0$ e T_C uma temperatura de Curie efetiva (na prática, usamos uma variante suavizada no ajuste para levar em conta o alargamento experimental próximo a T_C).

Para representar conjuntos reais, modelamos a distribuição das temperaturas de bloqueio por um ou mais componentes lognormais. Escrevendo explicitamente um caso de dois modos (o que usamos quando apoiado pelos dados) [118, 119],

$$f(T_B) = \sum_{i=1}^2 \frac{w_i}{T_B s_i \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln T_B - \ln \langle T_B \rangle_i)^2}{2s_i^2}\right], \quad \sum_i w_i = 1,$$

onde $\langle T_B \rangle_i$ são médias geométricas, s_i os parâmetros de forma e w_i os pesos. (Para amostras adequadamente descritas por uma única população, definimos $w_1 = 1$.)

Com esses elementos, as magnetizações ZFC e FC do conjunto (por massa) sob o campo H são

$$M_{\text{ZFC}}(T) = \frac{H M_S^2(T)}{3} \left[\frac{1}{K(0) T} \int_0^T T_B f(T_B) dT_B + \frac{1}{K(0)} \int_T^\infty f(T_B) dT_B \right],$$

$$M_{\text{FC}}(T) = \frac{H M_S^2(T)}{3} \left[\frac{1}{K(T) T} \int_0^T T_B f(T_B) dT_B + \frac{1}{K(T)} \int_T^\infty f(T_B) dT_B \right].$$

Aqui, $K(0) \equiv K_0$ é a anisotropia em 0 K e $K(T)$ pode diminuir suavemente com T para reduzir a separação artificial das curvas ZFC e FC em altas temperaturas. Nos ajustes, parametrizamos essa redução por uma forma sigmoideal [103],

$$K(T) = K_0 \left[K_F + (1 - K_F) z(T; T_K, p_K) \right],$$

onde $0 < K_F < 1$ é o piso alto- T , T_K uma temperatura de amolecimento característica, p_K um expoente de forma e $z(T; T_K, p_K)$ uma monotônica suave. O campo efetivo H é tratado como um parâmetro de ajuste para absorver fatores de desmagnetização e geométricos. Um fraco *background* Curie-Weiss de centros paramagnéticos diluídos (por exemplo, Ce^{3+} , $\text{Mn}^{2+/3+}$) e um desvio independente do campo χ_0 são adicionados a $M(T)$ no modelo final usado para ajustar nossos dados FC/ZFC.

Para maior concisão, ambos os protocolos também podem ser capturados em uma única expressão, introduzindo um seletor discreto

$$K_{\text{prot}}(T; s) = (1 - s) K(0) + s K(T), \quad s \in \{0, 1\},$$

de modo que

$$M(T; s) = \frac{H M_S^2(T)}{3} \left[\frac{1}{K_{\text{prot}}(T; s) T} \int_0^T T_B f(T_B) dT_B + \frac{1}{K_{\text{prot}}(T; s)} \int_T^\infty f(T_B) dT_B \right],$$

com $s = 0$ recuperando a expressão ZFC e $s = 1$ a expressão FC.

Notas sobre a implementação. Na prática, avaliamos as integrais acima analiticamente usando os momentos primeiro e zero da distribuição lognormal, o que produz as formas compactas usadas em nosso código. O esmaecimento térmico próximo a T_C é tratado por uma média gaussiana estreita de $M_S(T)$, e regularizamos o caso de múltiplas populações impondo uma separação mínima entre os modos lognormais; quando não suportado pelos dados, o ajuste colapsa para um modo único $f(T_B)$.