



UFS

**EVIDÊNCIA DE FERROMAGNETISMO DILUÍDO ASSISTIDO POR VACÂNCIAS
DE OXIGÊNIO EM NANOPARTÍCULAS DE CeO_2 DOPADO COM CROMO
TRIVALENTE**

por

Nilson dos Santos Ferreira

Tese apresentada ao Núcleo de Pós-graduação
em Física, NPGFI, da Universidade Federal de
Sergipe, como parte dos requisitos necessários à
obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

ABRIL DE 2014

EVIDÊNCIA DE FERROMAGNETISMO DILUÍDO ASSISTIDO POR VACÂNCIAS
DE OXIGÊNIO EM NANOPARTÍCULAS DE CeO₂ DOPADO COM CROMO
TRIVALENTE

Nilson dos Santos Ferreira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM FÍSICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
FÍSICA.

Aprovada por:

Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo, DFI-UFS

Prof. Dr. Rogério Machado, DFI-UFS

Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva, DFI-UFS

Prof. Dr. André Neves Ribeiro, CLF-IFS

Prof. Dr. José Marcos Sasaki, DFI-UFC

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

ABRIL DE 2014

À memória de José Roberto dos Santos, meu eterno tido, pai e amigo. Os anos ao seu lado foram um fôlego de vida à minha juvenil imaginação, sustento para sonhar, coragem e a busca permanente do caminho da simplicidade.

AGRADECIMENTOS

Esta tese, antes que seja classificada como tal, em seus rigores científicos à luz do rito acadêmico; classifico-a, primeiramente, como a representação fidedigna da materialização de um objetivo. Também, como resultado de uma longa caminhada que, de fato, não se iniciou na UFS. Portanto, posso dizer que a minha formação profissional não poderia ter sido concretizada sem a ajuda da minha amada mãe Jovelina dos Santos, que não mediu esforços para me proporcionar as condições necessárias de estudo. Em uma segunda fase dessa jornada, mas igualmente importante, não poderia esquecer as ajudas dos meus tios Carol Ferreira e Francisco Félix e do meu padrinho João Batista, que me deram suporte para continuar estudando. Por essa razão, faço saber a vós, minha imensa gratidão. Em especial, agradeço aos professores Renata Simão, Carlos Achete e Leandro Raniero cujos ensinamentos tornaram mais claro o meu entendimento sobre física dos materiais e, sobretudo, a caracterização de materiais. Ademais, agradeço, em particular, ao professor Marcelo Macêdo por ter sido meu companheiro na orientação desta tese e, acima de tudo, pela sua confiança e amizade. Que sejam aqui, vistosos, os agradecimentos à minha parceira Dra. Leida Abraçado por tanta contribuição que deu a este trabalho de tese, assim como aos artigos que juntos publicamos. Igualmente, agradeço ao meu amigo Adriano Borges pelas medidas de espectroscopia óptica e pelo auxílio na interpretação dos resultados.

A partir de agora, os entrelaçares das orações exigem outras subordinações e, para que monótono não seja, trago vibrações, alegria e descontração em forma de agradecimento aos amigos da pós-graduação em Física: Adelino Filho, Charles Massa, Marcelo Silva pela amizade, pela cumplicidade nos momentos mais difíceis e pelos apoios mútuos nas adversidades enfrentadas ao longo do curso, que tornaram os problemas do dia a dia meros momentos de descontração sem limites. Também, aqui se inclui meus amigos de graduação: Igor Fernandes e Jorge Antônio Gonçalves por sempre me estender a mão, nos momentos em que, realmente, essa mão amiga era necessária. Seguindo o mesmo harmônico, expresso aqui milhares de agradecimentos aos meus amigos que integraram a Sala #5 do NPGFI/UFS. Foram grandiosos, os aprendizados, discussões políticas, sociais e científicas que me enriqueceram como profissional. E assim, finalizo as orações descontraídas dizendo que o improvável no meio acadêmico - “a verdadeira amizade”- existe sim!

Expresso, aqui, meus sentimentos de gratidão à Maria Francisca Rezende e Livia Cardoso pelos cuidados que tiveram com minhas filhas nos diversos dias e noites em que me ausentei para estudar e trabalhar. A Fábio Cardoso, por brincar e cuidar das minhas filhas ora como uma criança igual a elas, ora como pai e tio. É com imenso orgulho, que agradeço também as minhas filhas Nívia e Lavínia por ter entendido que o papai não tinha tempo para brincar, muitas vezes, porque estava sempre “labolatório”.

À Fundação de Apoio à Pesquisa e Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe - FAPITEC/SE, agradeço pelo financiamento de parte deste trabalho de tese.

Por fim, finalizo constatando que agradecer a todos que fizeram parte dessa caminhada é uma fácil difícil e, certamente, injusta. Portanto, para que não me incorra a possibilidade de injustiça, agradeço as pessoas que, por hora, o destino de alguma forma os tirou de minha convivência diária ou que me foge a memória nesse momento. E também, aos profissionais das várias instituições de ensino e pesquisa das quais já tive a oportunidade de um dia estar, e que de alguma forma passaram pela minha vida e contribuíram na construção do meu conhecimento científico e cultural. A minha formação profissional não poderia ter sido concretizada sem a ajuda de todos.

RESUMO

Neste trabalho, estudou-se as propriedades estruturais, químicas, ópticas e magnéticas de nanopartículas de óxido de cério (CeO_2) puro e dopado com cromo trivalente (Cr^{3+}). As porcentagens nominais de Cr^{3+} nas amostras dopadas foram 1, 3 e 5% e estiveram em concordância com os resultados obtidos por espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS). As nanopartículas foram sintetizadas através do processo sol-gel e calcinadas à temperatura de 400 °C. Estudos feitos por difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman indicaram a presença da fase de CeO_2 com estrutura do tipo fluorita. Adicionalmente, medidas de microscopia eletrônica de transmissão em modo de alta resolução (METAR) e microscopia eletrônica de transmissão por varredura (MEVT) confirmaram a formação de partículas com diferentes formas e tamanhos na faixa de 5 a 9 nm; livres da presença de precipitados contendo cromo. O parâmetro de rede e a microdeformação das nanopartículas dopadas diminuíram quando a concentração de Cr^{3+} dopante aumentou. O estudo sistemático das nanopartículas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) mostrou que a substituição de Ce^{4+} por íons Cr^{3+} na rede do CeO_2 facilita a redução do íons Ce^{4+} em Ce^{3+} , resultando na formação de defeitos, como vacâncias de oxigênio, devido ao mecanismo de compensação de cargas. As propriedades magnéticas destas nanopartículas foram analisadas usando um magnetômetro equipado com um dispositivo supercondutor de interferência quântica (DESIQ). Os resultados indicam que todas as amostras dopadas apresentaram comportamento ferromagnético à temperatura ambiente. Observou-se, também, que o aumento da concentração de dopante de 1% para 5% resultou no aumento do valor da magnetização remanente de 0,001 emu/g para o valor máximo de 0,01 emu/g. As análises experimentais sugerem que o ferromagnetismo à temperatura ambiente apresentado pelas nanopartículas de CeO_2 dopado com Cr^{3+} resulta da formação dos estados localizados $\text{Cr}^{3+}\text{-V}_\text{O}\text{-Ce}^{3+}$ e $\text{Cr}^{3+}\text{-V}_\text{O}\text{-Cr}^{3+}$.

ABSTRACT

In this thesis, we studied the structural, chemical, optical and magnetic properties of the undoped and chromium doped cerium oxide (CeO_2) nanoparticles. The nanoparticles were synthesized by the sol-gel method and were all calcined at 400°C . The 1, 3, and 5% nominal percentages of chromium in doped cerium oxide were in agreement with the energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) results. Structural characterization of the nanoparticles using X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy confirmed that all samples exhibited a single-phase fluorite structure. In addition, high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and scanning transmission electron microscopy (STEM) images showed the nanoparticles were to be nearly spherical in shape in both undoped and doped samples. The particle sizes in both undoped and Cr-doped samples were found to be about 5-9 nm, which are comparable with the XRD and HRTEM findings. Lattice constant and the strain in Cr-doped CeO_2 nanoparticles were increasing with increase in doping concentration levels. Systematic X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-Vis absorption spectroscopy and electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) studies revealed that the substitution of Ce^{4+} by Cr^{3+} ions led to formation of Ce^{3+} ions and oxygen vacancies into the CeO_2 host lattice, naturally formed to ensure charge neutrality. Magnetic properties of these nanoparticles were measured using a superconducting quantum interface device (SQUID) magnetometer. The results clearly showed that all Cr^{3+} -doped samples presented room-temperature ferromagnetism. We observed that increasing dopant content from 1 to 5% increased the remanent magnetization from 0.001 emu/g to a maximum of 0.01 emu/g. All these experimental analyses suggested that the observed room-temperature ferromagnetism in Cr-doped CeO_2 nanoparticles is closely suggested to result from the concomitant formation of localized $\text{Cr}^{3+}\text{-V}_\text{O}\text{-Ce}^{3+}$ and $\text{Cr}^{3+}\text{-V}_\text{O}\text{-Cr}^{3+}$ complexes.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	8
1.1. MOTIVAÇÃO	8
1.2. OBJETIVOS DO ESTUDO	9
1.3. SUMÁRIO DOS CAPÍTULOS SEGUINTE	10
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1. INTRODUÇÃO	11
2.2. MATERIAIS MAGNÉTICOS	11
2.2.1 Aspectos históricos	11
2.2.2 Tipos de materiais magnéticos	12
2.3. MATERIAIS SEMICONDUTORES	14
2.3.1. Semicondutores magnéticos	15
2.3.2. Semicondutores magnéticos diluídos	16
2.4. ÓXIDO DE CÉRIO	16
2.4.1. Magnetismo em óxido de cério	18
2.4.2. Origem do ferromagnetismo em óxido de cério	20
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
3.1. INTRODUÇÃO	22
3.2. MÉTODOS DE SÍNTESE	22
3.3. MATERIAIS UTILIZADOS NA SÍNTESE	23
3.4. DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO DE SÍNTESE	23
3.5. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	24
3.5.1. Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG-DTA)	24
3.5.2. Difração de Raios X (DRX)	25
3.5.3. Espectroscopia Raman	27
3.5.4. Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis	28
3.5.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	29
3.5.6. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	30
3.5.7. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	31
3.5.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
3.5.9. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	33
3.5.10. Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão (MEVT)	34
3.5.11. Magnetometria por dispositivo supercondutor de interferência quântica	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1. INTRODUÇÃO	37
4.2. RESULTADOS	37
4.2.1 Investigação da formação e composição das NPs de CeO ₂ :Cr	37
4.2.2 Investigação da morfologia e homogeneidade das NPs de CeO ₂ :Cr	41
4.2.3. Investigação do estado de oxidação do Cr na rede do CeO ₂	46
4.2.4. Investigação do ambiente químico do Cr ³⁺ na rede do CeO ₂	51
4.2.5. Investigação da influência do Cr ³⁺ na estrutura cristalina do CeO ₂	57
4.2.6 Investigação da influência do Cr ³⁺ nas propriedades magnéticas das NPs de CeO ₂	67
4.3. DISCUSSÃO	76
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	80
5.1. CONCLUSÕES	80
5.1. PERSPECTIVAS	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

1. INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO

O interesse na compreensão e controle dos mecanismos que regem a organização e as propriedades dos materiais magnéticos tem desempenhado, desde o último século, um papel central na Física Moderna. A Física da Matéria Condensada, em especial, tem abordado este tema de forma sistemática, classificando os materiais magnéticos num campo específico de estudo. Atualmente, todas as transformações e avanços no campo dos materiais magnéticos estão ligados à criação de novos materiais no estado sólido e de dispositivos com estruturas e propriedades físicas melhoradas. Desse modo, torna-se necessário o envolvimento da física e da química com a ciência e engenharia de materiais, resultando num novo campo de estudo totalmente amplo e multidisciplinar. Quando esse campo estende seus estudos para o domínio de partículas e interfaces com dimensões extremamente pequenas, da ordem de 1 a 100 nm, recebe a denominação de nanomateriais magnéticos. Embora apresente resultados não intuitivos e impossíveis do ponto de vista clássico, a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais magnéticos em escala nanométrica têm recebido enorme atenção nas últimas décadas e, sobretudo, têm apresentado aplicações tecnológicas que, por sua vez, apresentam fortes influências nos rumos que a ciência toma. Por isso, o trabalho de doutoramento exposto nesta tese pode ser parcialmente incluído tanto no campo do magnetismo quanto da nanociência. Especificamente, ele pode ser incluído numa nova ramificação da Física da Matéria Condensada denominada de “nanomagnetismo”.

Nas últimas décadas, os avanços tecnológicos da eletrônica de semicondutores baseada em silício foram limitados pela impossibilidade de miniaturização de alguns dos seus dispositivos. Os diversos estudos feitos no campo do nanomagnetismo com o objetivo de superar esta limitação da eletrônica atual resultaram em uma nova área de pesquisa que une materiais magnéticos em escala nanométrica e produtos eletrônicos. A esta área, denominou-se de “eletrônica de spin” ou simplesmente spintrônica. Assim, a spintrônica estuda o controle, manipulação e contribuição da carga e do spin do elétron ao invés do movimento da carga do elétron, como ocorre na eletrônica. Portanto, a spintrônica precisa de materiais que apresentem propriedades semicondutoras e

ferromagnéticas simultâneas. De modo que a carga e o spin do elétron sejam acomodados em uma única matriz, proporcionando desempenho técnico e fenomenológico para os dispositivos. Entretanto, esse mecanismo só funciona para materiais que permanecem ordenados magneticamente pelo menos acima da temperatura ambiente. Assim, para operar à temperatura ambiente, um dispositivo spintrônico deve ser feito com material que possua temperatura de Curie maior que 40°C.

A busca por novos materiais que apresentem magnetização de saturação elevada, ferromagnetismo acima da temperatura ambiente e capacidade de serem usados industrialmente na spintrônica tem sido o objeto de estudo de diversos grupos de pesquisa em diversos países. Atualmente, encontra-se na literatura inúmeros trabalhos teóricos e experimentais dedicados ao estudo do ferromagnetismo à temperatura ambiente em filmes finos e nanopartículas de materiais semicondutores e óxidos metálicos sintetizados por diferentes métodos. Dentre os materiais estudados, o óxido de cério (CeO_2) puro e dopado com os metais de transição Ca, Fe, Co, Ni e Mn tem apresentado propriedades magnéticas interessantes e, por isso, tem chamado a atenção de muitos pesquisadores.

Apesar dos vários trabalhos, as pesquisas em óxidos magnéticos diluídos ainda apresentam resultados controversos sobre a origem do ferromagnetismo nesses materiais. Alguns estudos têm atribuído a presença do ferromagnetismo a artefatos de fabricação, tais como, a formação de fases e compostos intermediários (clusters magnéticos) e segregação dos dopantes ferromagnéticos em nanopartículas e nanoagregados, além de artefatos experimentais resultantes das técnicas de caracterização. Portanto, o entendimento do magnetismo de tais sistemas é de fundamental importância para o desenvolvimento de dispositivos spintrônicos que possam funcionar em condições ambientes.

1.2. OBJETIVOS DO ESTUDO

Pretende-se neste trabalho, estudar sistematicamente a influência do concentração de Cr^{3+} dopante nas propriedades estruturais, ópticas, químicas, morfológica e magnéticas de nanopartículas de CeO_2 sintetizadas pelo método sol-gel. Este trabalho aprofundará o conhecimento em quatro partes distintas: (i) síntese das nanopartículas; (ii) dopagem das nanopartículas; (iii) caracterização e análises rigorosas

dos resultados obtidos; (iv) compreensão do mecanismo de origem do ferromagnetismo nesses sistemas.

1.3. SUMÁRIO DOS CAPÍTULOS SEGUINTE

Esta tese descreve, nos seus capítulos seguintes, a síntese de nanopartículas de CeO_2 dopado com cromo trivalente através do processo sol-gel, bem como as análises qualitativas e quantitativas de suas principais propriedades físicas e químicas necessárias para o entendimento do ferromagnetismo presente nesses materiais. No Capítulo 2 encontra-se uma breve revisão sobre as propriedades magnéticas dos materiais, os aspectos fundamentais dos semicondutores magnéticos e, por fim, uma descrição do estado da arte do uso de CeO_2 como óxido magnético diluído. Os passos seguidos durante o processo de síntese serão detalhadamente descritos no Capítulo 3. Descrever-se-á também, nesse capítulo, as técnicas de caracterização usadas: (i) Difração de raios X; (ii) Microscopia eletrônica de varredura por transmissão; (iii) Microscopia eletrônica de transmissão; (iv) Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução; (v) Microscopia eletrônica de varredura, (vi) Espectroscopia Raman; (vii) Termogravimétrica e análise térmica diferencial; (viii) Espectroscopia de absorção na região do UV-vis; (ix) Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X; (x) Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, (xi) Espectroscopia de energia dispersiva e (xii) Magnetometria por dispositivo supercondutor de interferência quântica. Em seguida, o Capítulo 4 apresenta os resultados experimentais obtidos na pesquisa, discutindo-os detalhadamente em um diálogo com a literatura atual especializada. Finalmente, as conclusões, assim como as perspectivas, estão apresentadas no Capítulo 5.

2.1. INTRODUÇÃO

Nesse capítulo, será feita uma revisão sobre semicondutores e magnetismo através de um breve levantamento dos conceitos fundamentais para o entendimento dos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa, que serão apresentados no Capítulo 4. Iniciar-se-á por uma descrição histórica sucinta do magnetismo seguida pela discussão de cada tipo de magnetismo presente na matéria. Em seguida, descrever-se-á sobre semicondutores e seus principais tipos quanto à sua classificação magnética. Finalmente, serão descritas características do CeO_2 e dos mecanismos invocados para explicar a origem do comportamento ferromagnético à temperatura ambiente desse material.

2.2. MATERIAIS MAGNÉTICOS

2.2.1 Aspectos históricos

As propriedades magnéticas da matéria estão entre os fenômenos mais antigos que têm sido cientificamente estudados. Um antigo manuscrito do escritor chinês Guanzhong datado de 645 a.C. menciona a existência de uma pedra mineral que sempre tende a se orientar na mesma direção (norte magnético). Essa pedra magnética descoberta pelos chineses antigos é o que se conhece hoje como magnetita (Fe_3O_4). No entanto, objetos feitos de materiais magnéticos têm sido encontrados em sítios arqueológicos com datas estimadas bem anteriores à época da escrita de Guanzhong [27]. Mesmo com a observação do comportamento magnético relacionado a épocas tão remotas, o seu entendimento iniciou-se apenas em 1820 quando Oersted descobriu a relação da eletricidade com o magnetismo. Esta descoberta, eventualmente, conduziu à unificação clássica da eletricidade, magnetismo e luz na equação de Maxwell. Após o conceito de campo magnético ter sido desenvolvido e medidas quantitativas da susceptibilidade magnética terem sido feitas, foi Faraday quem classificou os materiais

como diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos [27]. No entanto, só próximo do final do século XIX e início do XX que estudos teóricos bem sucedidos no campo dos materiais magnéticos foram publicados. Assim, Pierre Weiss desenvolveu a descrição clássica do magnetismo em sólidos. Por sua vez, Louis Néel foi premiado com o Nobel de Física em 1970 por sua teoria do antiferromagnetismo e ferrimagnetismo elaboradas em 1936 e 1948, respectivamente. Ao mesmo tempo, os estudos de George Uhlenbeck e Samuel Goudsmit realizados em 1925 sobre o “momento angular intrínseco” do elétron, que foi chamado de spin, deram uma contribuição ao magnetismo. Em uma extensão dos estudos teóricos do elétron, Paul Dirac confirmou a existência do spin em 1927 e, em 1929, Werner Heisenberg mostrou que a forte interação magnética responsável pela ordem magnética era de origem eletrostática e poderia ser interpretada em termos de um acoplamento entre dois spins vizinhos [27].

2.2.2 Tipos de materiais magnéticos

Os materiais magnéticos podem responder de modos distintos à presença de um campo magnético. Esse comportamento depende da forma em que os dipolos magnéticos estão arranjados no determinado sólido. Esses dipolos podem ser pensados, mesmo que de forma imprecisa, como barras compostas de ímãs microscópicos ligadas aos vários átomos presentes.

O diamagnetismo é uma forma de magnetismo que não é permanente e persiste apenas enquanto um campo externo estiver aplicado ao material. A ação do campo magnético externo acelera ou desacelera os elétrons em órbita de tal forma que gera momentos de dipolos magnéticos induzidos com direção oposta à do campo. Assim, a susceptibilidade magnética de um material diamagnético é negativa e ligeiramente menor que 1. Na prática, o diamagnetismo é encontrado em todos os materiais, mas é tão fraco que pode ser observado somente quando outros tipos de magnetismo estão totalmente ausentes [27]. Em alguns materiais, cada átomo, íon ou moléculas que o compõem possuem um momento de dipolo permanente devido a um cancelamento incompleto dos momentos magnéticos do spin do elétron ou orbital, ou ambos simultaneamente. Quando um campo magnético externo está presente nestes materiais, os dipolos magnéticos tendem a se orientar na mesma direção do campo. Na ausência do campo, os dipolos voltam a se orientar de forma aleatória e o sólido não aparenta

momento magnético. Este tipo de materiais são classificados como paramagnéticos e têm como susceptibilidade magnética um valor positivo, ligeiramente maior que 1, além de apresentar uma dependência com a temperatura dada pela lei Curie:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (0.1)$$

onde χ é a susceptibilidade magnética, T é a temperatura absoluta, θ é a temperatura de Curie-Weiss e C é a constante de Curie. A dependência da lei de Curie em um sólido é um indicativo da presença de íons paramagnéticos isolados ou átomos paramagnéticos, ou ambos no material. Já os materiais ferromagnéticos apresentam momento magnético permanente na ausência de um campo externo e manifestam magnetizações permanentes. O momento magnético permanente desses materiais resultam principalmente dos momentos magnéticos atômicos dos spins dos elétrons não cancelados devido a estrutura eletrônica do material e, de forma secundária, de contribuições do momento magnético orbital, visto que é muito pequena em relação ao momento de spin. Adicionalmente, as interações de emparelhamento induzem o alinhamento, entre si, dos momento magnéticos de spin mesmo na ausência de um campo externo. Esse alinhamento mútuo de spin, existe ao longo de regiões volumétricas denominadas de domínios [120]. Outra característica importante desses materiais é que acima de uma temperatura crítica chamada de temperatura de Curie (T_C), todos os materiais ferromagnéticos se tornam paramagnéticos. A transição para um estado paramagnético acontece quando a energia térmica é maior do que as interações magnéticas e causa a desordem dos dipolos magnéticos. A temperaturas cujos valores estão bem acima da temperatura Curie, os materiais ferromagnéticos obedecem a lei Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (0.2)$$

onde a constante de Curie-Weiss, θ , é positiva, tem as dimensões de temperatura e um valor normalmente perto, mas não completamente idêntico à temperatura Curie. A transição é reversível e, por resfriamento, o ferromagnetismo retorna quando os dipolos magnético alinham-se paralelamente quando a temperatura for menor que T_C .

O fenômeno de emparelhamento do momento magnético entre átomos ou íons adjacentes também ocorre em materiais que não são ferromagnéticos. Em alguns grupos de materiais, este emparelhamento resulta em um alinhamento antiparalelo, ou seja, é

energeticamente favorável ao alinhamento dos momentos de spin de átomos vizinhos ou íons vizinhos em direções opostas [120]. Esses materiais são chamados de antiferromagnéticos e, acima da temperatura de Néel (T_N), há o desordenamento dos arranjos de modo que o material volta a apresentar comportamento paramagnético. Muito acima de T_N , tais materiais antiferromagnéticos obedecem à lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - (-\theta)} \quad (0.3)$$

Neste caso, a constante, θ , é negativa e, portanto, quando o material é resfriado até à T_N , o ordenamento antiferromagnético torna a aparecer.

Há ainda outro grupo importante de sólidos em que seus íons têm dipolos magnéticos de intensidade diferente de modo que há um momento magnético resultante. Esses materiais são classificados como ferrimagnéticos e, quando dos dipolos dos íons apresentam alinhamento antiparalelo, surge um comportamento semelhante ao ferromagnético. Quanto comparado aos ferromagnéticos, os materiais ferrimagnéticos apresentam uma maior complexidade na relação de dependência com a temperatura, e isso ocorre porque a distribuição de íons magnéticos no sítios disponíveis é sensível tanto à temperatura quanto às interações dos spins [27; 120].

2.3. MATERIAIS SEMICONDUTORES

Os sólidos são classificados de acordo com os seus mecanismos de transporte elétrico em: isolantes, metais e semicondutores. Os materiais que apresentam altas resistividades elétricas, geralmente maiores que $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, são denominados de isolantes e, como exemplo, podemos enumerar os polímeros, vidros e cerâmicas [148]. Já os metais são definidos como materiais que possuem baixas resistividades elétricas, comumente inferiores a $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, e são amplamente usados como condutores de eletricidade. Por sua vez, os semicondutores são um caso particular dos materiais isolantes e não podem ser definidos somente em termos de suas resistividades. O seu entendimento depende da magnitude da sua região proibida de energia (*gap*). Se for menor ou até da ordem de 3 eV, pode-se classificá-lo como semicondutor enquanto que se for maior que esse valor, os mesmos são classificados como isolantes. De acordo com o seu comportamento magnético, um material semicondutor pode ser classificado como: semicondutor não-magnético, semicondutor magnético e semicondutor magnético diluído. Como o nome já sugere, o semicondutor não-magnético não

apresenta ferromagnetismo e, como exemplo, podemos citar o silício e o GaAs, que são os mais comumente usados em aplicações tecnológicas. Por outro lado, os semicondutores magnéticos e magnéticos diluídos manifestam, simultaneamente, as propriedades de ferromagnetismo e semicondutividade [148]. No entanto, descreveremos com mais detalhes esses dois últimos tipos por ser o enfoque deste trabalho.

2.3.1. Semicondutores magnéticos

Os semicondutores magnéticos têm sido investigados há meio século e tiveram como marco inicial, cientificamente reconhecido, a descoberta do ferromagnetismo em óxido de európio (EuO) por Matthias e seus colaboradores em 1960 [80]. Com essa descoberta, o EuO passou a ser um material amplamente estudado e algumas pesquisas voltadas às aplicações tecnológicas desse material integrado ao silício foram desenvolvidas. No entanto, as dificuldades enfrentadas no crescimento do EuO em forma de filmes finos com estruturas heterogêneas de alta qualidade (devido à incompatibilidade entre a estrutura cristalina desse material e a do silício) e o baixo valor da temperatura de Curie foram fatores determinantes na limitação das aplicações tecnológicas do EuO. Então, estudos realizados por volta de 1970 mostram a presença de ferromagnetismo em calcogenetos de metais como cromo e európio e também em semicondutores do tipo espinélio como, por exemplo, CdCr_2X_4 (X: S, Se) [7]. Apesar dos numerosos estudos realizados neste campo, essa classe de materiais também não foram candidatos ideais para aplicações tecnológicas. A baixa temperatura Curie também foi o principal fator do impedimento [94]. A partir dessas constatações houve grandes avanços em investigações nesse campo e, dez anos mais tarde, foi descoberto que semicondutores dos grupos II e VI apresentavam comportamento ferromagnético quando íons magnéticos de metais de transição eram diluídos na rede desses semicondutores pelo processo de dopagem. Por conseguinte, surgiu uma nova geração desses materiais denominados “semicondutores magnéticos diluídos”.

2.3.2. Semicondutores magnéticos diluídos

Os semicondutores magnéticos diluídos são matrizes semicondutoras em que uma fração controlada dos seus cátions (não magnéticos) são parcialmente substituídos por íons magnéticos de maneira aleatória. Desse modo, forma-se ligas ou soluções sólidas que exibem simultaneamente propriedades magnéticas e semicondutoras. O estudo dos semicondutores magnéticos diluídos começou com semicondutores dos grupos II-IV e III-VI dopados com íons magnéticos de metal de transição tal como Mn, Co e Fe [120]. Ao longo das últimas duas décadas, houve vários candidatos à matriz hospedeira, como o CdTe, GaAs, GaN e GaP. Quando dopados com manganês, essas matrizes resultam em sistemas magnéticos diluídos tais como o GaMnN, GaMnAs e GaMnP [12]. Infelizmente, o baixo valor da temperatura de Curie (por exemplo, a T_c para o GaMnAs é em torno de 185 K) continuou sendo o fator que limitava o uso desses materiais na spintrônica [90]. Então, a busca por novos materiais com T_c além da temperatura ambiente tornou-se constante.

Nos últimos seis anos, diversos grupos de pesquisas estenderam suas linhas de pesquisas em direção aos óxidos semicondutores seguindo as previsões teóricas de Dielt *et al.* [33] que propunham a existência de uma variedade de óxidos semicondutores que poderiam tornar-se ferromagnéticos quando dopados com metais de transição. Recentemente, diversos trabalhos teóricos e experimentais apontam a presença de ferromagnetismo à temperatura ambiente (ou até maiores) tanto em óxidos puros quanto dopados com metais de transição. Entre os óxidos mais estudados estão o ZnO, TiO₂, SnO₂, NiO₂, CeO₂, etc. Entretanto, o óxido de cério tem atraído bastante atenção por apresentar diversas propriedades físicas interessantes devido à sua configuração eletrônica [85].

2.4. ÓXIDO DE CÉRIO

O óxido de cério (CeO₂), também conhecido como céria ou óxido cérico, é um material que tem sido amplamente estudado na ciência dos materiais. Possui estrutura cúbica do tipo fluorita (CaF₂) com parâmetros de rede $a = 0,5411$ nm à temperatura ambiente, onde cada célula unitária contém quatro átomos de cério e oito átomos de oxigênio [132], conforme ilustra a Figura 2.1. As propriedades únicas de redução do óxido de cério têm possibilitado diversas aplicações desse material, incluindo o uso em

ânodos de células a combustível, sensores de oxigênio e catálise [132]. A atividade de catálise pode ser atribuída à capacidade do CeO_2 em incorporar ou liberar oxigênio pelo processo reversível de redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} através da criação de uma vacância de oxigênio na rede do CeO_2 . A fórmula proposta para o CeO_2 com deficiência de oxigênio pode ser escrita como $\text{CeO}_{2-\delta}$. Desse modo, tal óxido com fase cúbica só é estável com deficiência de oxigênio variando entre $0 \leq \delta \leq 0,5$ [132]. Outro comportamento interessante do CeO_2 é a formação de defeitos pontuais tanto na forma massiva (*bulk*) quanto em nanoescala [91]. Há diversos tipos de defeitos pontuais no óxido de cério na forma massiva, os quais dependem da pressão parcial de oxigênio e também da temperatura e incluem vacâncias de oxigênio, cério intersticiais, impurezas na rede, impurezas nos interstícios e antisítios de cério [19].

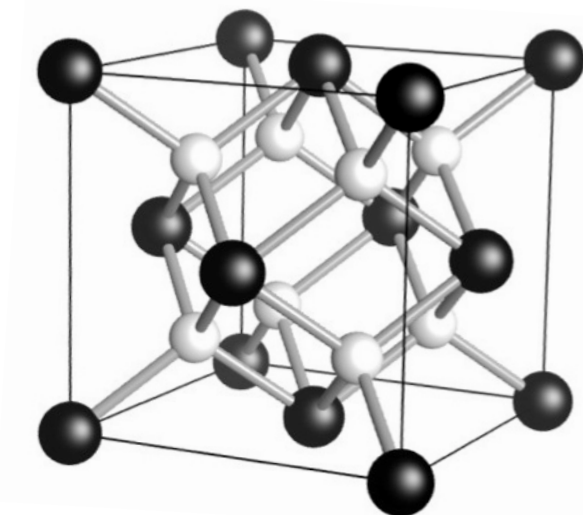


Figura 2. 1. Estrutura cristalina do CeO_2 , onde os átomos de cério estão representado por esferas maiores (pretas) e os de oxigênio por esferas menores (brancas). As ligações Ce-O estão mostradas em cinza.

A estrutura eletrônica de bandas no CeO_2 é derivada dos estados preenchidos $2p$ do oxigênio que formam a banda de valência e os estados vazios $5d$ do cério que formam a banda de condução sendo que a banda $\text{Ce } 4f$ se alterna entre essas duas bandas. Nos materiais livres de defeitos, a banda $\text{Ce } 4f$ está completamente vazia porque todos os cérios estão no estado $4+$ [132]. Por outro lado, a banda $\text{Ce } 4f$ começa a ser preenchida à medida que o CeO_2 inicia o processo de perda (deficiência) de oxigênio. Apesar de ser um aspecto fundamental do CeO_2 , a ocupação e ligação das bandas $4f$ do Ce encontra-se em debate na literatura e, principalmente, tem sido relacionada como uma possível causa do ferromagnetismo induzido nesse material.

2.4.1. Magnetismo em óxido de cério

Os estudos sobre a existência de ordem magnética em CeO_2 começaram em 2006 quando Tiwari *et al.* [131] se basearam nos estudos teóricos de Dietl *et al.* [33]. Esses autores mostraram, pela primeira vez, a presença de ferromagnetismo à temperatura ambiente em filmes de $\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ depositados por laser pulsado em substratos de LaAlO_3 (001). Através de uma cuidadosa análise feita por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e espectroscopia fotoeletrônica de raios X, os autores constataram que não havia nenhuma evidência de clusters de cobalto nos filmes. Logo em seguida, houve grande interesse no estudo do ferromagnetismo à temperatura ambiente em CeO_2 . Diversos grupos de diferentes países começaram a explorar dopantes distintos e suas influências diretas nas propriedades magnéticas do CeO_2 , tanto na forma de filmes finos quanto de nanopartículas.

Um ano mais tarde, Wen *et al.* [142] reportaram a presença de ferromagnetismo diluído à temperatura ambiente em pós de $\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$. Eles tomaram como estudo um monocristal de CeO_2 diamagnético. No entanto, quando esse material foi moído e tornou-se pós finos, apresentou comportamento ferromagnético com magnetização de saturação da ordem de 0,0045 emu/g. No entanto, a mesma amostra tornou-se paramagnética após tratamento térmico em atmosfera de oxigênio. Tal comportamento mostrou-se bastante sugestivo da existência de ordem magnética medida por vacância de oxigênio. Em etapa posterior, o pó de CeO_2 foi dopado com Co. Esse procedimento mostrou que o aumento da concentração de cobalto fez com que o ferromagnetismo aumentasse para 0,47 emu/g. Os autores associaram o aumento do ferromagnetismo observado nos pós dopados com cobalto ao efeito combinado das interações entre as vacâncias de oxigênio e os íons do metal de transição. Nesse mesmo ano, Thurber *et al.* [128] reportaram a descoberta de ferromagnetismo à temperatura ambiente em nanopartículas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ preparadas pelo processo sol-gel. Tais autores mostraram que a magnetização de saturação aumenta em função da concentração de Ni dopante. Além disso, determinaram a temperatura de Curie em torno de 550K para esses materiais.

As propriedades estruturais e magnéticas de óxido de cério dopado com ferro também já foram investigadas. Brito *et al.* [13] reportaram um fraco comportamento ferromagnético na faixa de 0,05 a 0,10 emu/g em nanopartículas de $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopadas

com ferro e sintetizadas pelo processo sol-gel proteico. Em sua discussão, os autores atribuíram o comportamento ferromagnético à presença de momentos magnéticos diluídos localizados dentro da matriz semicondutora. De maneira quase análoga, Xia *et al.* [146] estudaram o CeO₂ dopado com manganês. Suas medidas magnéticas mostram que o material exibiu magnetização remanente e coercitividade da ordem de $1,36 \times 10^{-3}$ emu/g e 22 Oe, respectivamente. Em uma tentativa mais abrangente de estudar o ferromagnetismo em CeO_{2-δ} dopado com metais de transição, Fernandes *et al.* [41] estudaram o efeito da dopagem, em pequenas quantidades (~ 3% at.) dos metais Mn, Fe, Co e Cu em filmes de CeO_{2-δ} eletrodepositados em SiO₂/Si(001). Em contrapartida, seus resultados sugerem que a incorporação desses dopantes em pequenas quantidades provocaram forte perda da magnetização de modo que não se pode correlacionar a presença de ordem magnética ao número de vacâncias de oxigênio.

As propriedades magnéticas do CeO_{2-δ} dopado com cálcio também foram estudadas por Chen *et al.* [23], o qual investigou a criação de ferromagnetismo à temperatura ambiente em uma série de soluções sólidas Ce_{1-x}Ca_xO_{2-δ} (x=0 – 0,25). Os resultados dos seus experimentos mostraram que todas as amostras apresentaram ferromagnetismo à temperatura ambiente com uma aparente componente diamagnética. A magnetização de saturação e coercitividade mostram-se fortemente dependentes da concentração do dopante. Desse modo, suas discussões foram baseadas na criação de vacâncias de oxigênio e defeitos na superfície que atuam como capturadores de elétrons e buracos.

Além do óxido de cério dopado com metais de transição, o estudo do ferromagnetismo em CeO₂ puro tem sido amplamente discutido. Han *et al.* [53] estudaram a estrutura eletrônica do CeO₂ com várias concentrações de vacâncias de oxigênio usando cálculos do primeiro princípio. Eles observaram uma dependência considerável das propriedades magnéticas com a concentração de vacâncias e concluíram que o comportamento magnético do CeO₂ em seus estudos estava associado às diferentes deficiência de oxigênio. Por sua vez, Ge *et al.* [48] também estudaram as propriedades magnéticas de nanopartículas de CeO₂ tanto experimental quanto teoricamente e verificaram que as amostras apresentavam magnetização de saturação da ordem de 5,7 memu/g e coercitividade de 69 Oe.

Recentemente, Liu *et al.* [75] mostraram que o ferromagnetismo presente em nanopartículas de óxidos CeO₂ pode ser fortemente influenciado pelo tamanho das partículas. Em seus estudos, as cuidadosas análises mostraram que os pós não

apresentaram nenhum traço de impurezas magnéticas que pudessem ser responsáveis por sinais magnéticos. Logo, as medidas de fotoluminescência mostraram que as vacâncias de oxigênio não mediavam o ferromagnetismo nas amostras. No entanto, fora observado ferromagnetismo somente em pós com tamanhos menores que 20 nm, e nessa condição o sinal magnético mostrou-se totalmente dependente dos tamanhos das partículas.

2.4.2. Origem do ferromagnetismo em óxido de cério

Como visto na seção anterior, vários mecanismos foram invocados para explicar a origem do comportamento ferromagnético do óxido de cério. A princípio, não existe ainda um entendimento completo da origem do ferromagnetismo em óxidos metálicos puros ou dopados com metais de transição. Não se sabe, de fato, se o comportamento ferromagnético origina-se, particularmente, de um efeito extrínseco devido à interação direta entre os momentos locais em *clusters* de impurezas magnéticas ou se é uma propriedade intrínseca devido aos íons dopantes na matriz semicondutora [16]. Essa situação dúbia tem resultado em diferentes mecanismos para explicar a presença de ferromagnetismo nos óxidos magnéticos diluídos, tais como a presença de *clusters* magnéticos, interação de troca mediada por portadores, segregação de fases ferromagnéticas e artefatos experimentais. Muitas vezes, os resultados experimentais não são reproduzíveis, evidenciando que o ferromagnetismo é dependente das condições de preparação das amostras. No entanto, esse grande número de observações contraditórias tem desafiado os pesquisadores que tentam entender a presença de ferromagnetismo em óxidos semicondutores.

A literatura atual tem proposto várias teorias para explicar o magnetismo inesperado dessa nova classe de materiais ferromagnéticos, em consonância com os diversos experimentos que têm sido realizados [144; 36]. Baseados nesses modelos teóricos, alguns trabalhos têm mostrado que o ferromagnetismo é fortemente dependente da criação e distribuição de vacâncias de oxigênio na rede do CeO_2 [13]. Essa discussão, que leva em conta a quantidade de oxigênio na célula unitária, é fundamentada no modelo da percolação desenvolvida em 2002 por Kaminski e Das Sarma [58] para o $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e especialmente aplicada por Coey *et al.* [28] para os óxidos dopados com íons magnéticos. Entre as várias teorias propostas, o modelo dos polarons magnéticos ligados (PML) tem sido o mais utilizado para prever o

comportamento ferromagnético à temperatura ambiente em óxidos semicondutores dopados com metais de transição. Um pólaron magnético é formado quando um portador de carga com polarização de spin não uniforme está localizado próximo a uma impureza doadora ou aceitadora. Então, interações de Coulomb entre as impurezas e o portador de carga é o principal mecanismo para a localização. Os PML podem resultar numa ordem ferromagnética de longo alcance se o tamanho e a densidade dos pólarons no material forem elevados o suficiente para os pólarons se sobreporem sendo que, muito acima da T_c , não há a formação de pólarons. Neste modelo de PML, a magnetização de um sistema apresenta-se como resultado do efeito de muitas regiões, cada uma caracterizada por um elevado momento magnético, alinhada em um campo magnético a uma temperatura fixa, conforme descreve a equação (0.4) [96]:

$$M = M_0 L(x) + \chi_m H \quad (0.4)$$

onde o primeiro termo fornece a contribuição do PML e o segundo termo surge devido à contribuição paramagnética (χ_m é a susceptibilidade da matriz) observada em altos campos. Assim, um sistema magnético diluído é previsto para ser resultado da interação de vacâncias de oxigênio, que atuam como doadores, e portadores de cargas do metal de transição dopante. Isso ocorre de modo que tal interação resulta no surgimento do PML [82; 10]. O momento espontâneo de um sistema ferromagnético diluído é dado por $M_0 = Nm_s$, sendo N o número de PML envolvidos, m_s é o momento magnético espontâneo por BMP. $L(x)$ é a função de Langevin, dada pela equação:

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (0.5)$$

com $x = \frac{m_{eff} H}{k_B T}$, onde m_{eff} é o momento espontâneo verdadeiro por PML. Em altas temperaturas, a interação entre os PML pode ser ignorada e $m_s = m_{eff}$ pode ser assumida.

3.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo, descrever-se-á as técnicas e os procedimentos utilizados para desenvolver a parte experimental da pesquisa apresentada nesta tese. Nas primeiras seções, serão descritos os materiais utilizados para sintetizar as partículas de CeO_2 e os procedimentos da síntese. Na seção subsequente, serão apresentadas discussões sucintas a respeito das técnicas de caracterizações usadas para analisar as partículas: difração de Raios X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, microscopia eletrônica de varredura por transmissão, espectroscopia por dispersão de energia, espectroscopia paramagnética eletrônica, espectroscopia eletrônica de emissão por fotos de raios X e espectroscopia no UV-vis.

3.2 MÉTODOS DE SÍNTESE

Um dos passos mais importantes na preparação de nanonartículas é a escolha da metodologia de síntese. Na literatura atual, há diversos trabalhos que descrevem comportamentos magnéticos diferentes para o mesmo material preparado por diferentes métodos. Para a síntese específica do óxido de cério, que é o material de estudo adotado neste trabalho, há também uma diversidade de rotas de sínteses tanto na fase gasosa quanto na fase líquida. Entre estas, o processo sol-gel (que é uma rota na fase líquida) apresenta-se como uma alternativa viável para a preparação de óxido de cério.

O processo sol-gel é um método de síntese de óxidos inorgânicos por via úmida que consiste em introduzir um núcleo cristalino em uma matriz orgânica (precursores moleculares) a fim de reduzir a energia de nucleação requerida para formar a fase desejada, ou seja, uma rede de óxidos, nitretos ou fosfatos, obtida via reações de polimerização inorgânica que ocorrem, obrigatoriamente, numa solução [110]. A polimerização (conversão do sol em gel) é promovida por aquecimento em torno de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e resulta numa resina homogênea na qual os íons metálicos são distribuídos uniformemente na matriz orgânica. Consequentemente, a resina é calcinada para

eliminar a parte orgânica e produzir o óxido desejado.

A eficácia do sol-gel está baseada em sua boa estabilidade, controle e homogeneidade do processo em longo prazo, obtenção de estruturas em escala nanométrica com alta pureza e elevado grau de homogeneidade. Além disso, a baixa temperatura de síntese e o curto tempo de processamento oferecem grandes vantagens do sol-gel em relação a outros métodos tradicionais do estado sólido [83]. Portanto, o processo sol-gel satisfaz grande parte dos parâmetros preferenciais para a preparação de óxido de cério e, por isso, foi adotado neste trabalho.

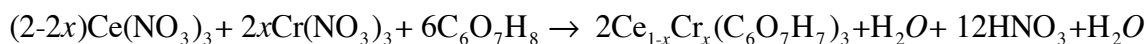
3.3. MATERIAIS UTILIZADOS NA SÍNTESE

Os materiais utilizados no procedimento da síntese das partículas de óxido de cério puro e dopado com cromo, realizada no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais do DFI-UFS, foram: (i) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,999%), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99,99%), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_8$) (99,99%) e água MiliQ[®]; (ii) Um cadinho de platina, uma estufa e um forno resistivo (EDG, modelo 3000) com dimensões internas de 15 x 10 x 20 cm, potência de 1700 W, tensão de 110/220V e corrente elétrica de 15,4/7,7A; cobrindo uma faixa de temperatura de 30 - 1200 °C. O controlador de temperatura do forno é modelo EDG3P-S, com taxa de aquecimento constante, podendo programar até 3 patamares cronometrados.

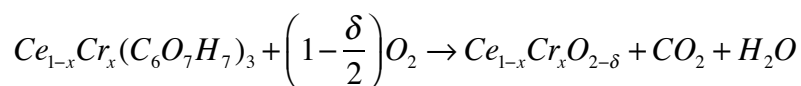
3.4. DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO DE SÍNTESE

Da literatura, sabe-se que a complexação de metais e reações de polimerizações ocorrem durante a síntese pelo processo sol-gel [110]. Para o material estudando neste trabalho, a complexação iniciou-se a partir da dissolução de ácido cítrico em água MiliQ[®] para preparar soluções com concentrações de 2,0 mol.L⁻¹. Em seguida, quantidades específicas de nitrato de cério e nitrato de cromo foram misturadas em cada uma das soluções aquosas de ácido cítrico em proporções molares de $x = [\text{Cr}]/([\text{Cr}] + [\text{Ce}]$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$) à temperatura ambiente (25 °C). Cada solução foi agitada mecanicamente para atingir o maior grau de homogeneidade possível dos cátions

metálicos na solução aquosa. Esse processo de complexação pode ser descrito pela reação química a seguir:



Após esses procedimentos, as soluções foram aquecidas a 100 °C durante 24 horas para eliminação do excesso de água e, conseqüentemente, obtenção de um gel sólido e viscoso (xerogel). Com a evaporação da água, há também a decomposição a 72 °C do ácido nítrico em água, oxigênio gasoso e dióxido de nitrogênio. Por fim, cada xerogel foi calcinado para que o crescimento das partículas em forma de pó ocorresse, conforme pode ser expresso através reação química (não balanceada) a seguir:



A calcinação foi realizada a partir de aproximadamente 2 g de cada xerogel em cadinhos de platina que foram colocados em um forno à temperatura ambiente. Para cada amostra, o forno foi aquecido à temperatura de 400 °C à taxa de 10 °C.min⁻¹, mantendo-se em tal temperatura durante uma hora. Decorrido esse período, o forno foi desligado e as amostras retiradas rapidamente para que a cristalização ocorresse pelo resfriamento instantâneo à temperatura ambiente (*quenching*). Só então, as amostras foram pulverizadas em um almofariz para homogeneização dos grãos e, posteriormente, lavadas com água para remover fases indesejadas.

3.5. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

As amostras sintetizadas foram analisadas exaustivamente segundo algumas das suas propriedades físicas e químicas através de diferentes técnicas de caracterização que serão descritas a seguir.

3.5.1. Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG-DTA)

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. A análise térmica

diferencial (DTA) é um método para o registro da diferença de temperatura entre a substância e o material de referência, em função da temperatura ou do tempo. Quando realizadas em simultâneo, tais técnicas possibilitam mostrar as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, estimando-se, dessa forma, as reações de decomposição e/ou degradação nos diferentes tipos de materiais utilizados.

Utilizou-se, neste trabalho, análises termogravimétricas diferencial (TG-DTA) para determinar a perda de matéria orgânica em função da temperatura. As medidas foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, modelo SDT 2960 Simultaneous TG-DTA. O intervalo de temperatura da medida foi de 20 °C à 1200 °C em uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de argônio com um fluxo de 50 ml.min⁻¹. A massa da amostra foi de aproximadamente 10 mg.

3.5.2. Difração de Raios X (DRX)

Os raios X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. No entanto, o método mais utilizado para produzir raios X é fazer um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colidir com um alvo metálico (ânodo).

O espalhamento dos raios X pela estrutura ordenada de um cristal resulta na interferência entre os raios espalhados (construtiva ou destrutiva) porque as distâncias entre os centros espalhadores são da mesma ordem de grandeza que o comprimento da onda da radiação. Em consequência, ocorre difração e a intensidade dos raios X difratados na rede cristalina é medida em função de 2θ , onde θ é o ângulo entre a superfície da amostra e o feixe incidente. A interferência construtiva das ondas ocorre em ângulos específicos que seguem a lei de Bragg descrita pela Equação (0.6):

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (0.6)$$

Em que λ representa o comprimento da radiação incidente e d a distância entre os planos cristalinos que dependem da orientação (hkl).

Neste trabalho, a técnica de difração de raios X foi utilizada para determinar as fases cristalinas e o tamanho de cristalitos das partículas de óxido de cério. Os difratogramas foram adquiridos num intervalo de 2θ variando-se de 20° a 90° com

passos regulares de $0,02^\circ$ e tempo de integração de 2 segundos por ponto. As medidas foram realizadas em um difratômetro da Rigaku, modelo RINT 200/PC, utilizando radiação da linha K_α do cobre ($K_{\alpha 1}=1,540560 \text{ \AA}$ e $K_{\alpha 2}=1,544390 \text{ \AA}$). As fases cristalinas de todas as amostras sintetizadas foram identificadas comparando os difratogramas obtidos experimentalmente com os padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados no catálogo do Centro Internacional de Dados de Difração (sigla em inglês, ICDD). O método Rietveld foi empregado para determinar quantitativamente os parâmetros estruturais do óxido de cério puro e dopado, a partir dos difratogramas de raios X das amostras. O método de Rietveld baseia-se na simulação do padrão completo de DRX a partir de um modelo de parâmetros que envolve a estrutura cristalina e as espécies atômicas que ocupam os sítios da rede. Assim, o perfil do padrão é ajustado, ponto a ponto, ao obtido experimentalmente, através do refinamento de todo o modelo de parâmetros, usando-se o método de mínimos quadrados [106]. O processo de refinamento do método de Rietveld utiliza critérios quantitativos para a avaliação de um bom ajuste através do acompanhamento dos R's, chamados de fatores de confiança. Os mais comumente usados são: (i) R_p : *fator de perfil*, que indica a qualidade dos parâmetros estruturais refinados. (ii) R_{wp} : *R-perfil ponderado*, que melhor indica a qualidade do refinamento. (iii) R_{esp} , que representa o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} . E, por fim, (iv) χ : *qualidade do ajuste*, compara o valor de R_{wp} obtido no refinamento com o esperado R_{esp} . De fato, pode-se dizer que os fatores representativos do andamento do refinamento são χ^2 e R_{wp} .

No decorrer das últimas três décadas, diversos pacotes de programas computacionais foram desenvolvidos para o método de Rietveld e distribuídos. Cada um reflete a necessidade de aplicações específicas para difratogramas de difração de nêutrons e raios X em diferentes sistemas cristalinos. Entre os diversos pacotes, escolheu-se a interface DBWS-Tools2.3 [9] para analisar os padrões de difração obtidos experimentalmente neste trabalho. Entre as várias funções disponíveis para representar o perfil de difração, foi utilizada a função pseudo-Voigt [127] cujos parâmetros da forma de perfil permitem uma interpretação física do tipo de alargamento. Para corrigir as larguras de linha resultantes dos efeitos instrumentais, utilizou-se uma amostra padrão de LaB_6 , adotando-se o $K\alpha$ médio durante o refinamento. Essa prática é considerada comum, uma vez que a identificação da melhor função perfil de reflexão

depende muito do equipamento e da fonte de radiação. Então, em geral, β é ajustada pela equação de Caglioti [15]:

$$\beta^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (0.7)$$

Os valores dos parâmetros U , V e W (em radianos) foram obtidos a partir do refinamento Rietveld, que para o equipamento Rigaku foram $U = 0,0381$, $V = -0,0513$ e $W = 0,0366$. Além disso, essa variável é utilizada para calcular o tamanho de cristalito numa dada direção $[hkl]$ de difração.

3.5.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica usada em química e física da matéria condensada para estudar os modos vibracionais, rotacionais e outros modos de baixa frequência em materiais. Essa técnica se baseia no espalhamento inelástico ou espalhamento Raman de luz monocromática, geralmente a partir de um laser na faixa do violeta, infravermelho próximo ou ultravioleta próximo. A luz laser interage com fônons ou outras excitações no sistema, resultando em um deslocamento para cima ou para baixo da energia dos fótons do laser. A mudança de energia dá informações sobre os modos de fônons no sistema. De fato, a espectroscopia Raman é uma forma de espectroscopia vibracional bem parecida com espectroscopia de infravermelho. No entanto, enquanto as bandas de infravermelho surgem a partir de uma mudança no momento de dipolo de uma molécula, as bandas Raman surgem de uma mudança na polarizabilidade. Em muitos casos, as transições que são permitidas em Raman são proibidas no infravermelho, portanto, essas técnicas são muitas vezes complementares. Quando um feixe de luz é incidido em uma amostra, os fótons podem ser absorvidos ou espalhados pelo material. A grande maioria dos fótons espalhados tem exatamente o mesmo comprimento de onda dos fótons incidentes e são conhecidos como “espalhamento Rayleigh”, mas uma pequena porção (aproximadamente 1 em 100) da radiação espalhada é deslocada para um outro comprimento de onda diferente. Esses comprimentos de onda dos fótons deslocados são chamados de “dispersão Raman”. A maioria dos fótons Raman espalhados são deslocados para comprimentos de onda maiores (deslocamento Stokes), mas uma pequena parte é deslocada para comprimentos de onda mais curtos (deslocamento anti-Stokes). No espalhamento Rayleigh, o elétron decai de volta ao mesmo nível a partir do qual iniciou. Em ambos os tipos de espalhamento Raman, o elétron decai para um nível diferente do qual ele começou. O

espalhamento Stokes-Raman ocorre quando o nível de energia final é mais elevado que o nível inicial, enquanto anti-Stokes Raman ocorre quando a energia do nível final é inferior ao nível de partida.

O espectro Raman é representado através da intensidade da radiação Raman espalhada em função da sua diferença de frequência da radiação incidente (geralmente em unidades de comprimento de onda, cm^{-1}). Essa diferença é chamada de deslocamento Raman. Por ser um valor de diferença, o deslocamento Raman é independente da frequência da radiação incidente. Tipicamente, somente a região Stokes é usada (o espectro anti-Stokes tem um padrão idêntico, mas é menos intenso).

Neste trabalho, a técnica espectroscopia Raman foi utilizada para identificar modos vibracionais (fase cristalina) das partículas de óxido de cério e seguir seu comportamento em função da concentração da dopagem. Os espectrogramas foram coletados usando um Espectrofotômetro Senterra da Bruker, com resolução de 3 cm^{-1} , usando uma fonte de excitação em 633 nm e potência de 5 mW, focalizada em uma região de $50 \times 1000 \mu\text{m}^2$, no intervalo de 100 a 1500 cm^{-1} .

3.5.4. Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis

Os fótons, com energia na região do visível e ultravioleta, são capazes de provocar excitações eletrônicas dos constituintes intrínsecos e extrínsecos da matéria. Deste modo, as propriedades ópticas dos materiais são fortemente dependentes de agentes modificadores, como dopantes ou como defeitos estruturais na rede cristalina. Assim, o espectro de absorção óptica de um determinado material pode identificar os agentes modificadores da matéria, responsáveis pelas bandas de absorção e pela coloração da matéria. Por isso, a espectroscopia de absorção na região do UV-vis por refletância difusa é uma técnica bastante usada em Física de materiais para analisar o efeito de agentes modificadores em amostras na forma de pequenas partículas sólidas, devido ao seu fácil manuseio, rapidez e baixo custo operacional. Além disso, possui também baixos limites de detecção, o que possibilita determinações em pequenas quantidades de amostra e possibilidade de quantificação a partir de comparações com padrões. Porém, não é uma técnica qualitativa, pois, como é uma absorção molecular, o espectro gerado é de bandas.

A refletância, propriamente dita, é a razão das potências luminosas (fluxos) da radiação refletida e da radiação de referência de uma superfície. Como referência, toma-

se um corpo branco que reflete praticamente toda radiação incidente. No entanto o caminho percorrido pela luz não pode ser controlado e ele varia de acordo com o tamanho da partícula e o índice de refração. Assim, as medidas de reflectância são obtidas a partir da radiação espalhada na superfície de uma amostra. A energia refletida emerge aleatoriamente em todas as direções. Esta energia refletida difusamente é que carrega a informação para a obtenção do espectro, onde são convertidas em absorbância diretamente no software de controle do espectrômetro.

Os Espectros de reflectância difusa foram feitas à temperatura ambiente usando um espectrômetro da Ocean Optics HR2000, com fonte de luz Mikropack DH-2000 UV-VIS-NIR no intervalo de 200 a 1000 nm e um conjunto de fibras óticas R400-7-UV-VIS. Um disco de spectralon (Labsphere WS-1-SL) foi usado como material de referência durante as medidas.

3.5.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X é uma técnica utilizada para analisar a composição atômica da superfície de uma amostra, permitindo a identificação elementar, bem como o estado químico dos átomos localizados na superfície da amostra. O fundamento desta técnica baseia-se na incidência de fótons de raios X na superfície da amostra, transferindo energia para os elétrons do nível de caroço dos átomos que compõem o material analisado. Consequentemente, uma parcela dos elétrons participantes do processo ganhará energia suficiente e mover-se-á em direção adequada de forma que, ao atingirem a superfície da amostra, esses elétrons serão capazes de abandonar a superfície da amostra, desprendendo-se, para o ambiente externo, com uma energia característica. Os elétrons desprendidos da amostra podem ser coletados por um analisador de elétrons capaz de contar o número de elétrons com determinada energia (velocidade) que saem da amostra como função desta velocidade, sendo a energia do fóton de raios X incidente subtraída da energia de ligação do elétron no átomo. Os espectros obtidos através deste processo são, portanto, curvas de Contagem *versus* Energia. Todavia, apresenta-se usualmente esses espectros na forma de gráficos do número de elétrons, $N(E)$, em função da energia de ligação, E_b . Os valores da função trabalho do espectrômetro e a energia dos raios X são utilizados para fazer a conversão da energia cinética em energia de ligação. Além dos fotoelétrons emitidos das camadas eletrônicas mais internas do átomo, cuja energia cinética depende

da energia dos fótons de raios X, é possível observar também a emissão de elétrons Auger num espectro de XPS. Entretanto, a energia cinética dos elétrons Auger não depende da energia do feixe de raios X. Em resumo, é possível determinar os elementos presentes na superfície da amostra através dos valores discretos da distribuição de energia cinética dos elétrons que, por sua vez, estão relacionados às suas energia de ligação nas camadas eletrônicas do átomo fotoionizado.

Neste trabalho, a técnica XPS foi utilizada para determinar quantitativamente as espécies Cr, Ce e O, assim como os seus respectivos estados de oxidação nas partículas de óxido de cério puro e dopado. Os espectrogramas foram coletados usando um espectrofotômetro Kratos Axis Ultra DLD. A pressão de trabalho durante as medidas foi sempre inferior a 10^{-9} Torr, de modo que esta pressão garante a limpeza da superfície pelo tempo necessário para fazer as análises. Para todas as amostras, utilizou-se um canhão de raios-X com fonte de radiação Al K_{α} (1486.6 eV). Cada espectro foi calibrado com relação ao pico do C 1s (284.6 eV) referente aos carbonos adsorvidos na superfícies das nanopartículas. Os espectros de alta resolução foram analisados tomando-se como linha de base o tipo Shirley, de modo que e os picos foram ajustados com uma linha de base tipo Gaussiana-Lorenziana.

3.5.6. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) é uma técnica que apresenta uma gama de aplicações em Física, sendo usada principalmente para identificar íons de metais de transição, defeitos na rede ou ainda distinguir entre diferentes estados de valência desse mesmo íon. Com esta técnica, é possível comprovar a estrutura estática de sistemas sólidos e líquidos, sendo também muito utilizada no estudo de processos dinâmicos. Portanto, torna-se possível identificar o sítio da rede cristalina e as simetrias das espécies paramagnéticas, particularmente, para avaliação de monocristais, através do espectro de EPR. Estas informações podem ser obtidas sobre o núcleo na imediata vizinhança do spin em observação e, algumas vezes, dados de tempo de relaxação detectam efeitos de longo alcance. A depender do tipo de material, pode-se obter ainda constantes de difusão, assim como caracterização de ligações químicas em moléculas e cristais.

O fenômeno de EPR deve ser entendido de acordo com a teoria quântica, levando-se em consideração as propriedades fundamentais de um elétron, que são

massa, carga, momento magnético e momento angular intrínseco, denominado spin. O componente mensurável do spin eletrônico tem a magnitude de $h/2\pi$, produzindo dois estados quânticos de spin: $m_s = \pm 1/2$. Assim, quando na presença de um campo magnético, o spin do elétron assumirá somente dois ângulos relativos ao campo aplicado, sendo esses 0° ou 180° . Caso haja a influência da radiação eletromagnética em uma frequência correspondente à separação entre as energias permitidas, a energia é absorvida do campo magnético.

Portanto, assume-se que a condição de ressonância para o momento magnético do elétron é $\beta(\mu_B)$, o magneton de Bohr, de forma que cada momento deve estar alinhado, paralelo ou antiparalelo ao campo magnético aplicado. Assim, o sinal de ressonância do EPR é observado quando a energia da onda eletromagnética ($h\nu$) passa através da amostra e aparece um salto como uma divisão em duas partes do espectro chamado de “efeito Zeeman”. O ΔE dos níveis eletrônicos com altas ou baixas configurações é dado pela equação (0.8):

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B H \quad (0.8)$$

Onde h é a constante de Planck, $\nu = 9,796188$ GHz é a frequência do campo de micro-ondas, μ_B é o magneton de Bohr, cujo valor é 2,00232 para o elétron livre, H é a magnitude do campo magnético aplicado e g é a constante giromagnética. O valor de g próximo a 2 é uma característica do comportamento de radicais livres. Entretanto, essa não é uma propriedade exclusiva do tipo de molécula.

Neste trabalho, a EPR foi utilizada para identificar o ambiente químico dos íons presentes na rede cristalina das nanopartículas de CeO_2 . As análises foram realizadas em um espectrômetro modelo ESP 200E da Bruker, com frequência na faixa de 9 a 10 GHz e potência de 2,000 mW, com as amostras na forma de pó inseridas em um tubo de quartzo, sob pressão atmosférica e temperatura ambiente.

3.5.7. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS ou EDX) é usada para identificar qualitativa e semiquantitativamente a composição elementar dentro de um volume micrométrico. O sistema de EDS funciona acoplado a um microscópio eletrônico de varredura permitindo que a análise seja realizada numa região específica, selecionando-se uma determinada área da imagem. Esta técnica baseia-se na emissão de raios X quando um feixe de elétrons primários incide em um dado material. Este feixe

pode interagir com os elétrons das camadas mais internas dos átomos do material e causar sua ionização, deixando vacâncias na camada. Neste caso, o átomo fica em um estado excitado e tende a minimizar sua energia através de uma série de transições permitidas dos elétrons das camadas mais externas para preencher o vazio das camadas internas. Tanto a energia dos elétrons nas camadas quanto a diferença de energia nas transições representam um valor característico da espécie atômica. A análise de EDS é capaz de identificar elementos que estão na faixa de números atômicos do boro ao urânio. De modo que, os resultados dessas análises são dispostos na forma de um espectro em que a intensidade de emissão é dada em função do comprimento de onda dos raios X.

Neste trabalho, o EDS foi utilizado para analisar a quantidade de cromo nas amostras de CeO_2 . As análises foram realizadas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Quanta 200 da FEI Company acoplado a um detector de espectroscopia por dispersão de energia (EDS, EDAX).

3.5.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um importante e versátil método de caracterização da morfologia de partículas. O princípio físico de funcionamento do MEV consiste na emissão de um feixe de elétrons (eletrodo negativo) por um filamento capilar de tungstênio mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de tensão permite alterar a aceleração dos elétrons e, também, provoca reaquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção da direção dos feixes, nesse percurso, é realizada por lentes condensadoras que alinham o feixe em direção à abertura da lente objetiva. A objetiva ajusta o foco do feixe antes dos elétrons atingirem a amostra que será analisada.

A imagem é obtida pela varredura do feixe eletrônico incidente sobre a superfície da amostra como em uma trilha de televisão (linha por linha). Depois da amplificação e processamento apropriados, um detector de elétrons é responsável pela geração da imagem, mostrando-a na tela. As imagens têm alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco. O MEV produz imagens de alta resolução, o que garante obter alta ampliação de

detalhes (até 300.000 vezes) sem perda de nitidez [4]. Estas imagens possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons.

Com o MEV, é possível obter imagens tanto pelo padrão de difração de elétrons secundários como de elétrons retroespalhados. Utilizando-se o padrão de elétrons secundários, obtêm-se imagens da topografia da superfície, enquanto que o padrão de elétrons retroespalhados proporciona imagens com diferença de contraste de acordo com o elemento que está sendo analisado. Como exemplo: elementos pesados tal qual o ferro aparecem mais claros e elementos leves como o carbono aparecem escuros.

Neste trabalho, a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para analisar a morfologia das nanopartículas de CeO₂. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Quanta 200 da FEI Company utilizando 20 kV de tensão de aceleração de elétrons.

3.5.9. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica análoga à microscopia óptica de transmissão, no sentido de que a iluminação em um MET é obtida por um canhão de elétrons, que está no topo da coluna do microscópio, enquanto que o sistema de detecção está no fundo (uma tela fluorescente ou um filme fotográfico). A coluna do MET deve estar em vácuo para evitar a contaminação do espécime (amostra) sob o feixe de elétrons, que têm energia suficiente para serem transmitidos através da amostra (tipicamente de 100 – 400 kV). O sinal eletrônico transmitido é magnificado por uma série de lentes eletromagnéticas. O sinal magnificado pode ser observado em duas maneiras: através de difração ou da formação de imagem direta em campo claro ou escuro que são usados para determinar a estrutura cristalográfica e microestrutura, respectivamente.

Para a formação da imagem em campo claro, o feixe direto não-espalhado pela amostra atinge o plano da imagem, enquanto que as regiões escuras correspondem às regiões de maior espalhamento de elétrons (menor número de elétrons chega ao plano de imagem). Na outra modalidade (campo escuro), a formação da imagem ocorre com o feixe direto sendo interceptado antes de atingir o plano da imagem (regiões escuras da imagem) e os elétrons espalhados pela amostra são dirigidos para o sistema de formação

da imagem final (regiões claras da imagem). A modalidade de campo escuro é muito interessante, particularmente para a observação de cristalitos através de suas reflexões de Bragg, pois a imagem é formada apenas pelos elétrons espalhados pelo plano cristalino desejado [4]. Há também um outro modo em que os feixes transmitidos e espalhados são usados ao mesmo tempo para criar uma imagem de interferência. A compreensão da formação dessa imagem deve levar em conta a propagação da onda incidente através do objeto e a transferência da onda espalhada por um sistema óptico do microscópio (a lente objetiva). Esse modo é chamado de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR) e, para isso, o microscópio de transmissão convencional deve ser de alto desempenho. Isto é, deve possuir um alto grau de estabilidade na corrente das lentes, energia do feixe de elétron e na alta tensão.

Neste trabalho, a microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para analisar o tamanho, morfologia e estrutura cristalográfica das partículas de óxido de cério. O principal equipamento utilizado neste trabalho foi um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (METAR) modelo 2010F da JOEL, em campo claro e com tensão de aceleração de 300 kV. O segundo equipamento utilizado foi um microscópio modelo Morgani, da FEI Company, com uma tensão de aceleração de 80 kV, também em campo claro. Para as análises, as amostras foram preparadas por meio de uma suspensão das partículas em acetona diluída. Em seguida, tal suspensão foi dispersada com um dispersor ultrassônico e disposta sobre um filme de carbono suportado por grades de cobre.

3.5.10. Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão (MEVT)

A microscopia eletrônica de varredura por transmissão é uma técnica moderna que tem sido amplamente usada para obter informações químicas e estruturais enquanto capta simultaneamente imagens em alta resolução de materiais. No MEVT, o feixe de elétrons tem energia suficiente para ser transmitido através da amostra da mesma forma que no MET. No entanto, o princípio básico de formação de imagem são fundamentalmente diferentes. Como vimos na seção anterior, o MET utiliza um feixe de elétrons de forma estática enquanto que no MEVT utiliza-se de lentes condensadoras para focalizar o feixe numa região estreita, formando um pequeno ponto na superfície da amostra. Em seguida, o feixe varre sobre a superfície da amostra mapeando ponto a

ponto. O sinal é detectado por um detector de elétrons, amplificado e exibido, de modo sincronizado, em um monitor. O detector, em forma de um pequeno disco, quando é colocado no eixo da coluna que detecta somente o feixe transmitido, obtém-se imagem em modo de “campo claro”. Quando posto no feixe difratado, pode-se adquirir tanto imagem no modo de “campo escuro” quando imagem de difração. A resolução da imagem é limitada apenas pelo tamanho do ponto (qualidade das lentes condensadoras), uma vez que a lente objetiva não é usada. Em geral, as imagens de MEVT tem baixa resolução, mas são melhores em contraste que as imagens de MET.

Neste trabalho, a microscopia eletrônica de varredura por transmissão foi utilizada para verificar a presença de pequenos precipitados de dopantes na matriz hospedeira. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão (MET) modelo 2100F da JOEL, nos modos de “campo claro” e “campo escuro” com tensão de aceleração de 200 kV. Para as análises de MEVT, as amostras foram preparadas por meio de uma suspensão das partículas em acetona diluída. Em seguida, essa suspensão foi dispersada com um dispersor ultrassônico e dispostas sobre um filme de carbono suportado por grades de cobre.

3.5.11. Magnetometria por dispositivo supercondutor de interferência quântica

A magnetometria por dispositivo supercondutor de interferência quântica (DSIQ) é uma técnica de elevada sensibilidade para medir campos magnéticos. Com ela, é possível obter informações sobre as propriedades magnéticas de um material através das curvas de magnetização em função temperatura e também de ciclos de histerese. O DSIQ é essencialmente um conversor de fluxo magnético em diferença de potencial e consiste de um ou mais anéis supercondutores separados ou interrompidos por uma ou mais camadas finas de material isolante da ordem de 1 nm e, a junção Josephson. Desse modo, o princípio físico de operação de um equipamento de magnetometria equipando com DSIQ baseia-se no efeito Josephson e na quantização de fluxo magnético no circuito supercondutor. Nesses equipamentos, as bobinas de detecção (ímã supercondutor) são conectadas ao DSIQ com fios supercondutores de modo que o conjunto formado pelos fios de ligação, bobinas de detecção e DSIQ formam um circuito supercondutor. A este conjunto, denomina-se de sistema de medida das propriedades magnéticas (SMPM, ou na sigla em inglês MPMS). Por si só, um

magnetômetro com um DSIQ acoplado não é capaz de detectar diretamente o campo magnético de uma amostra. A medição é feita no SMPM fazendo-se a amostra passar através dos anéis supercondutores na presença de um campo magnético. Consequentemente, o campo magnético variável na amostra induz uma corrente no anel supercondutor. Essa corrente pode ser analisada e convertida num sinal proporcional à magnetização da amostra. No entanto, é necessário que o ímã supercondutor (que gera o campo magnético aplicado) e o anel sejam resfriados a temperaturas criogênicas, visto que a temperatura para a qual o estado supercondutor é atingido encontra-se em torno de 20 K. O fato do SMPM ser extremamente sensível a campos magnéticos na sua vizinhança permite detectar campos magnéticos muito baixos. Em um sistema totalmente calibrado, as medições da variação de tensão, quando a amostra é movida através dos anéis, podem fornecer uma medida de alta precisão do momento magnético da amostra. Desse modo, essa técnica apresenta ruído de fundo em torno de 10^{-8} emu o que a torna ideal para o estudo de sistemas magnéticos diluídos e, especialmente, para medidas de magnetização de materiais com baixas T_c .

Neste trabalho, as propriedades magnéticas das amostras foram analisadas usando um magnetômetro modelo MPMS-2 da Quantum Design Instruments. As análises de magnetização em função da temperatura, $M(T)$, foram realizadas nos modos *zero field cooling* (ZFC) e *field cooling* (FC) usando campo magnético constante (1,0 kOe). As curvas de histerese foram medidas à temperatura constante (2 e 300 K) com o campo aplicado até ± 70 kOe. Durante as medidas, realizou-se todos os procedimentos experimentais cuidadosamente para evitar contaminações que podem ser responsáveis pelo sinal ferromagnético. As cápsulas e os canudos plásticos utilizados como porta amostras durante as medidas magnéticas também foram verificados com cuidado e não mostrou sinais ferromagnéticos. Adicionalmente, precauções extremas foram tomadas durante os diferentes passos envolvidos no processo experimental para evitar qualquer contaminação magnética.

4.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo, os resultados experimentais obtidos para as nanopartículas de $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopadas com diferentes quantidades de cromo serão apresentados e discutidos detalhadamente. Análises de TG-DTA foram realizadas para estudar a decomposição dos nitratos e materiais orgânicos presentes nos xerogéis e, também, para descobrir a temperatura ideal em que ocorre a formação da fase do óxido de cério. Os estudos feitos por DRX mostraram que as partículas apresentaram tamanho de cristalito em escala nanométrica, boa cristalinidade e fase única. No entanto, essa técnica não apresentou o nível de confiabilidade necessário para este estudo. Por isso, medidas de METAR foram realizadas nas amostras, sendo constatado que os parâmetros cristalográficos extraídos das imagens foram consistentes com aqueles obtidos com DRX. Adicionalmente, estudos feitos por MEVT mostraram a ausência de clusters de cromo metálico ou óxidos de cromo no interior das amostras. Medidas de espectroscopia Raman também foram realizadas, confirmando que as amostras apresentam a fase cúbica do tipo fluorita e também a presença de defeitos na estrutura cristalina do óxido de cério. As análises feitas por EPR, UV-Vis e XPS mostraram que o cromo presente nas amostras possui valência 3+. Por fim, a tentativa de obter nanopartículas que apresentassem ferromagnetismo à temperatura ambiente por dopagem do CeO_2 com cromo foi bem-sucedida, como mostram os resultados de magnetometria DSIQ.

4.2. RESULTADOS

4.2.1 Investigação da formação e composição das NPs de $\text{CeO}_2\text{:Cr}$

As nanopartículas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$) foram sintetizadas usando uma mistura de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e ácido cítrico ($\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_8$) dissolvidos em água à temperatura ambiente, como descrito seção 3.4. Aqui, optou-se por limitar a concentração máxima de cromo nas amostras em 5% para evitar a formação de fases espúrias contendo cromo, uma vez que em baixas concentrações, os íons terão maior probabilidade de serem distribuídos aleatoriamente na rede cristalina do CeO_2 [102]. A

fórmula química com o fator indeterminado “ δ ” foi usada neste trabalho, em vez da forma estequiométrica $Ce_{1-x}Cr_xO_{2-x/2}$, porque a fração de íons de Ce na superfície das partículas deve existir como Ce^{3+} , mesmo em condições não redutoras [62].

A evolução térmica do processo de formação das amostras foi estudado através da decomposição do xerogel precursor na faixa de temperatura em 30 – 1000 °C. Para isso, utilizou-se análises simultâneas de TG-DTA de modo que as curvas obtidas para o xerogel seco estão mostradas na Figura 4. 1. Como pode ser visto, a decomposição do xerogel ocorre em três únicos estágios com o aumento da temperatura. Observa-se a primeira perda de massa entre 140 – 200 °C (4,6%), e a segunda em aproximadamente 306 °C (38,5%), enquanto que a terceira perda de massa ocorre entre 340 e 350 °C (31,8%).

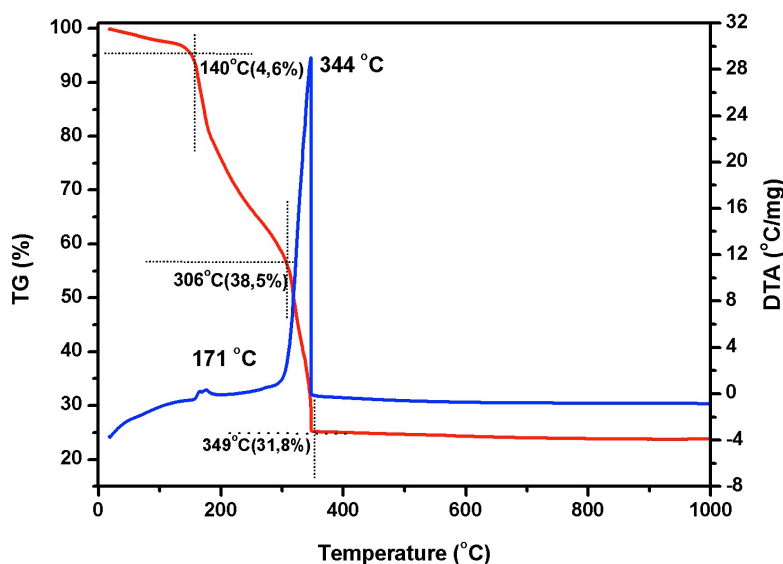


Figura 4. 1 Curvas de TG-DTA do xerogel.

Dois picos exotérmicos são observados na curva de DTA, ambos acompanhados com as perdas de massa mencionadas anteriormente. O menor pico a 171 °C é atribuído à decomposição inicial do xerogel. O maior pico, que está acompanhado com a perda de massa mais significativa, ocorreu em uma faixa compreendida entre 300 e 360 °C, sendo atribuído à decomposição da matéria orgânica (material carbonáceo) e à completa decomposição dos nitratos em CeO_2 [5]. Finalmente, nenhuma outra perda de massa e também nenhum outro pico foram observados na análise de TG-DTA para temperaturas acima de 450 °C.

A superfície das nanopartículas de $Ce_{1-x}Cr_xO_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$) foi investigada

por MEV. A partir das imagens, é significativamente visível que a topografia da amostra de CeO_2 (Figura 4. 2(a)) apresenta-se estruturalmente porosa e pouco organizada, ao passo que as amostras dopadas apresentam uma estrutura densa e compacta. Para ilustrar esse comportamento, selecionou-se a micrografia da amostra de CeO_2 dopada com 5% de cromo (Figura 4. 2(b)). De acordo com Zhang *et al.* [152], a dopagem com metais de transição aumenta a taxa de densificação em comparação com as amostras de CeO_2 não dopadas. Assim, o cromo presente nas amostras deve provocar, antecipadamente, a ocorrência do escoamento viscoso na fase inicial da calcinação do pó de CeO_2 [130]. Análises semiquantitativas também foram realizadas para estudar a composição química pontual das fases no volume das amostras por meio de EDX.

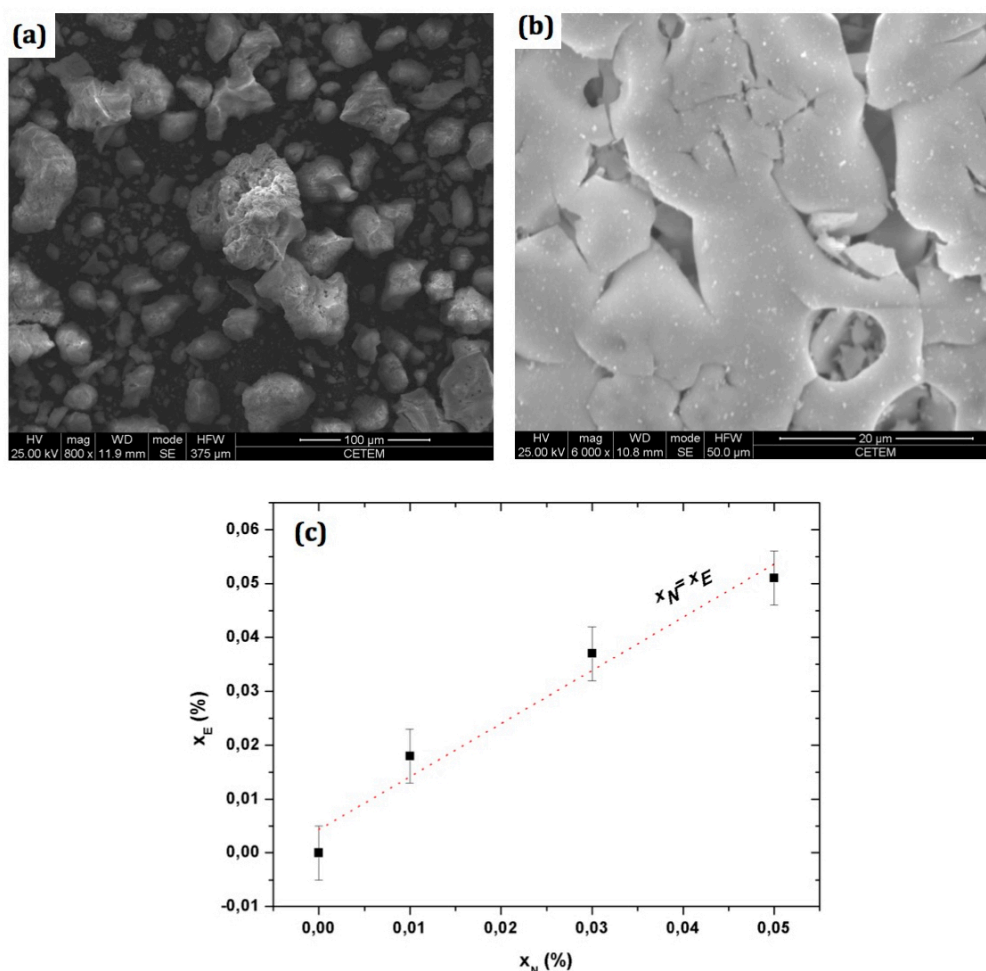


Figura 4. 2 Imagens de MEV das amostras de CeO_2 dopadas com diferentes quantidades de Cr: (a) $x=0,0$ e (b) $x=0,05$. (c) Concentração efetiva de cromo (x_E) em função da concentração nominal (x_N).

As medidas de EDX foram realizadas em três diferentes partes das amostras e apresentaram somente Ce e O, para as puras, e Ce, O e Cr, para as amostras dopadas. A

partir da composição elementar, encontrou-se a concentração efetiva de cromo (x_E), em proporção molar, de aproximadamente $x = 0; 0,018; 0,037$ e $0,051$. Observa-se um bom acordo entre os valores das concentrações nominais (x_N) e as concentrações medidas, conforme mostra a Figura 4. 2(c).

O EDX é uma técnica de caracterização de superfície complementar que detecta elementos até poucos nanômetros depois da superfície. Entretanto, não quantifica elementos no interior (volume) das nanopartículas e também não fornece informações sobre a fase cristalina das amostras. Portanto, a evolução da composição de fases cristalinas, quando o xerogel foi calcinado à $400\text{ }^\circ\text{C}$, e a incorporação do Cr na rede do CeO_2 foram estudadas por DRX. A Figura 4. 3 mostra o padrão de difração de raios X das amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$). As quatro amostras apresentaram somente picos de difração correspondentes aos planos cristalinos (111), (200), (220), (311), (222) e (400) permitidos para a estrutura cúbica do CeO_2 pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (ICDD: 02-8709).

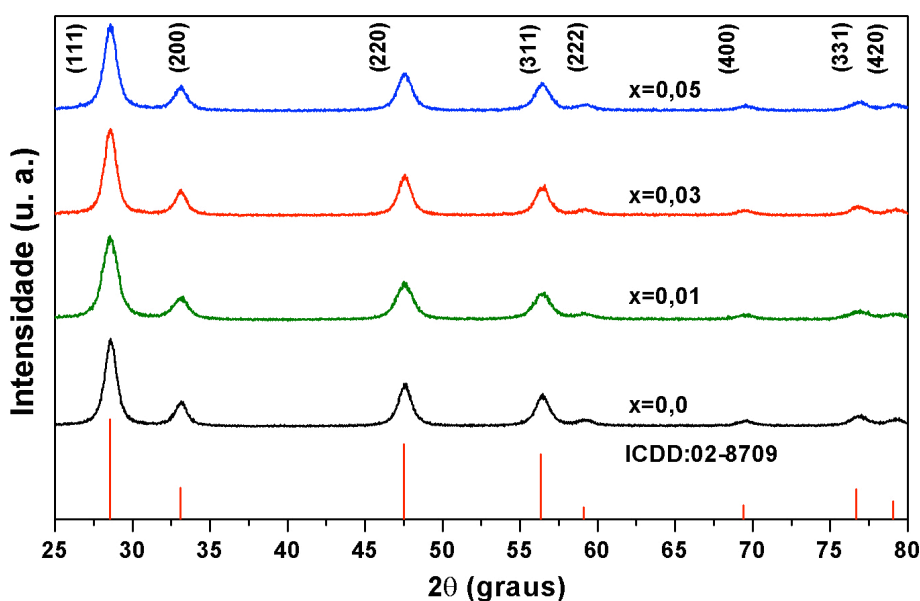


Figura 4. 3 Difratoograma de raio-X das amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$) calcinadas à $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Nenhum pico adicional referente a impurezas ou fases secundárias, tais como Cr_2O_3 , CrO_2 , ou Cr metálico, foi observado considerando a resolução em que as medidas de DRX foram feitas. Isso indica que, em todas as amostras dopadas, a quantidade de dopante esteve abaixo do limite de solubilidade sólida para a estrutura do CeO_2 . Entretanto, estes resultados não constituem uma prova confiável da ausência de

precipitados de cromo ou qualquer outra fase espúria contendo cromo.

Sabe-se que a técnica de DRX não apresenta sensibilidade suficiente para detectar fases espúrias que possuam tamanhos de monodomínios cristalinos menores que o comprimento coerente dos raios X ou que estejam em pequenas quantidades nas amostras. Por isso, outros estudos experimentais foram realizados para que se tivesse um melhor entendimento de como o Cr está incorporado na estrutura cristalina do CeO_2 e qual sua interação com este ambiente. Portanto, apresenta-se-á, a partir de agora, uma série de investigações das nanopartículas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$) por meio de microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura utilizando-se detector anelar de campo escuro de alto ângulo, XPS, espectroscopia Raman, METAR, EPR e espectroscopia no UV-vis.

4.2.2 Investigação da morfologia e homogeneidade das NPs de $\text{CeO}_2\text{:Cr}$

O conhecimento preciso da composição química, morfológica e cristalográfica das nanopartículas de CeO_2 dopado com cromo é fundamental para o entendimento do ferromagnetismo diluído presente neste sistema. Por este motivo, utilizou-se microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (MEVT) e com detector anelar de campo escuro de alto ângulo (ACEAA) para analisar qualitativamente, numa primeira abordagem, a possível presença de clusters e aglomerados de fases secundárias ou elementos metálicos em forma de precipitados no volume das nanopartículas. Além disso, utilizou-se tal técnica para obter uma imagem aproximada da distribuição espacial dos diferentes componentes, isto é, o Ce, O e Cr. A Figura 4. 4 apresenta as imagens de MEVT das nanopartículas de $\text{CeO}_{2-\delta}$ (Figura 4. 4(a) e (b)) e $\text{Ce}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ (Figura 4. 4(c) e (d)) capturadas nos modos de “campo claro” e “campo escuro”. Embora a resolução de imagens obtidas por elétrons secundários seja comparável ao diâmetro do feixe incidente, não se pode extrair informações detalhadas sobre a morfologia da superfície das partículas estudadas. No entanto, analisando de maneira cuidadosa as imagens, percebe-se que, apesar da boa resolução espacial, não se observa o contraste brilhante característico de pequenas partículas ou aglomerados de fases secundárias nas amostras.

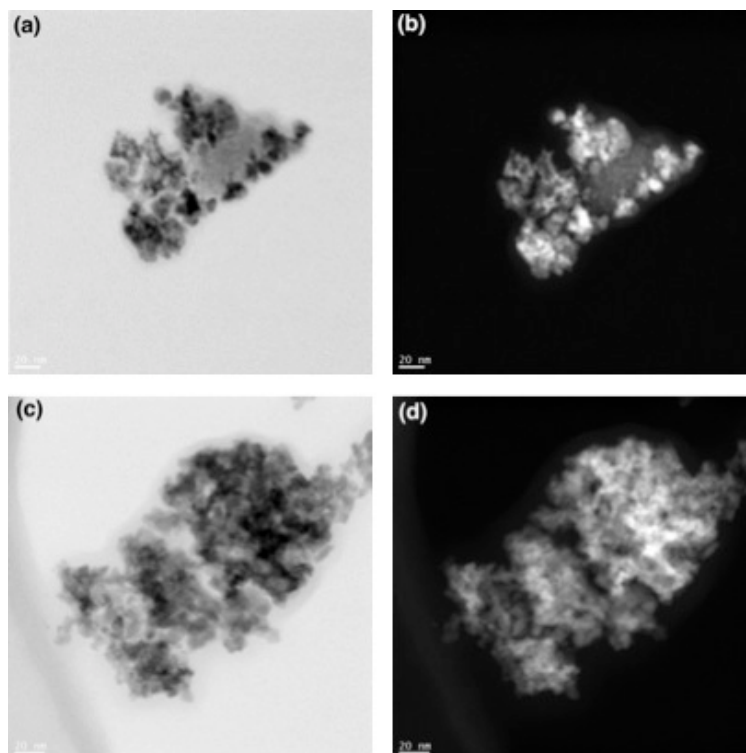


Figura 4. 4 Imagens de MEVT em “campo claro” e “campo escuro” das amostras de $\text{CeO}_{2-\delta}$ (a-b) e $\text{Ce}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ (c-d).

Não há evidências nas imagens de aumento do brilho pontual em regiões específicas em função da quantidade de cromo nas amostras. Esse comportamento é sugestivo da ausência de precipitados e fases secundárias nas amostras dopadas, uma vez que não há um máximo de brilho no centro de cada partícula. A Figura 4. 5 mostra as imagens das $\text{Ce}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{Ce}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ obtidas por meio MEVT com ACEAA. Observa-se apenas partículas com estruturas cristalográficas relacionados ao CeO_2 . Nenhuma outra fase ou clusters secundários foram observados. As imagens também mostraram que as nanopartículas apresentam franjas de rede bastante notáveis e essencialmente dominados pelas orientações (111), (200) e (220). Na menor concentração de Cr ($x=0,01$), cada nanopartícula apresenta-se como um nanocristal facetado de boa cristalinidade e altamente aglomerados. A análise química do interior das amostras dopadas foi realizada por EDX através do MEVT-ACEAA.

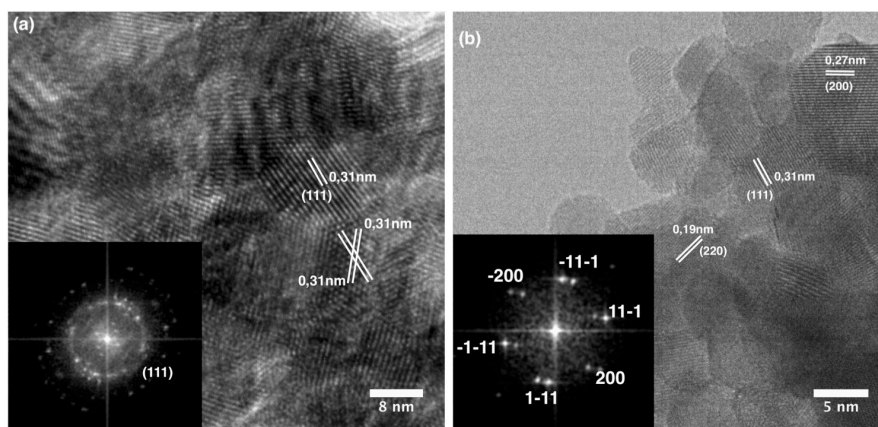


Figura 4. 5 Imagens de MEVT -ACEAA em “campo claro” das amostras: (a) $\text{Ce}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$; (b) $\text{Ce}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$. Os encartes mostram a transformada de Fourier rápida das respectivas amostras indicam.

Os mapeamentos da energia dispersiva de raios X, referentes aos átomos de Ce, O e Cr para as nanopartículas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, estão apresentados nas Figura 4. 6. Levando-se em consideração que o sinal ACEAA é proporcional ao valor de Z^2 , onde Z é o número atômico ou a densidade de fase, também conhecido como contraste- Z , nota-se que a distribuição de Cr foi uniforme nos nanocristais, indicando uma boa homogeneidade química das amostras dopadas.

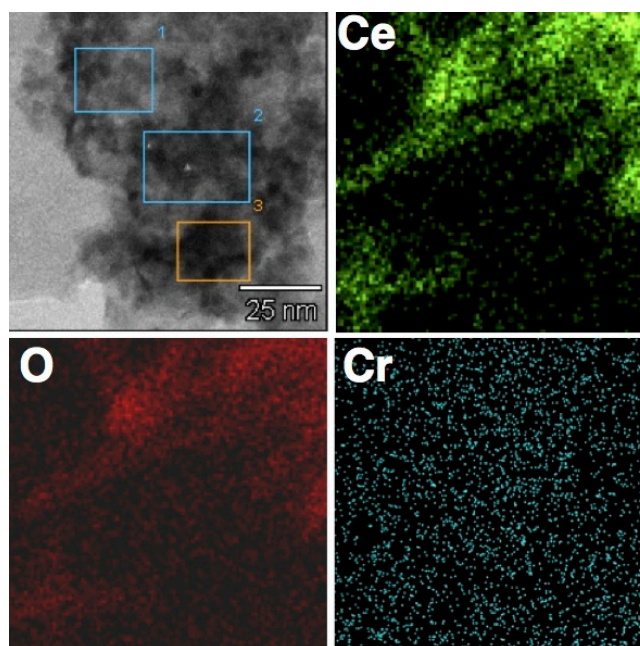


Figura 4. 6 Imagens de MEVT em “campo claro” da amostra $\text{Ce}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ e junto com os mapeamentos elementares feitos por EDS MEVT com ACEAA do Ce, O e Cr referentes às áreas 1, 2 e 3, respectivamente.

O grau de homogeneidade da distribuição dos átomos que constituem a amostra, como mostrou as análises químicas em torno da linha observada por MEVT, apresenta-

se como a informação necessária para se prosseguir com a investigação da estrutura atômica da amostras por MET e METAR. Por isso, o estudo da forma, tamanho e distribuição, além da presença de fases secundárias formadas nas nanopartículas, foi realizado por MET de baixa e alta magnificação. As imagens foram capturadas nos modos de “campo claro” e, posteriormente, tratadas e analisadas cuidadosamente com auxílio do *software* ImageJ. A Figura 4. 7 (a,b) apresenta as micrografias de MET das nanopartículas de $\text{CeO}_{2-\delta}$ e $\text{Ce}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$.

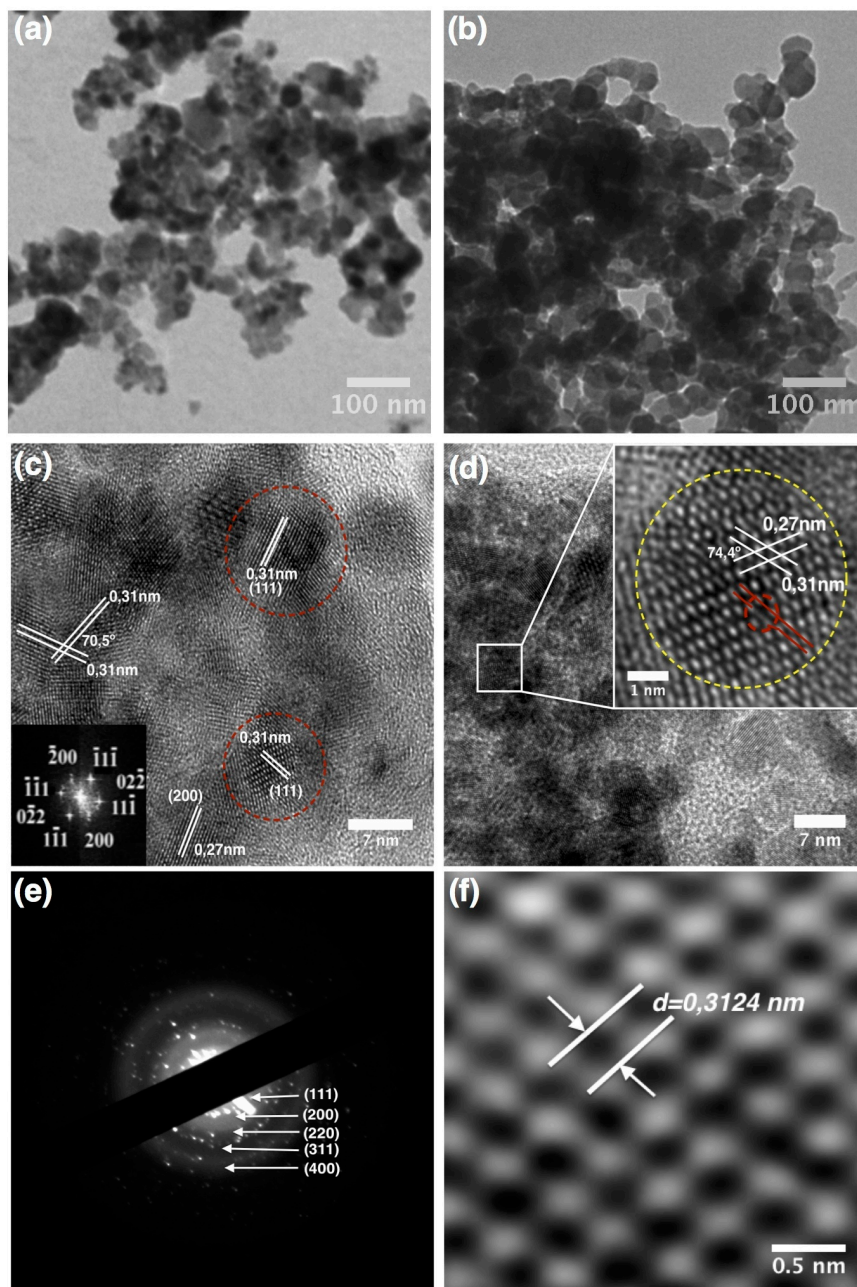


Figura 4. 7 Imagem de MET das nanopartículas de: (a) $\text{CeO}_{2-\delta}$, (b) $\text{Ce}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$. Imagem de METAR das nanopartículas de: (c) $\text{CeO}_{2-\delta}$ (O encarte representa a FFT da área selecionada), (d) $\text{Ce}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ (O encarte representam um área selecionada) (d) padrão de difração de elétrons $\text{Ce}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, (f) imagem de METAR em escala atômica de uma única partícula presente na figura 4.7 (d).

As imagens evidenciam a existência de partículas densamente aglomeradas com diferentes tamanhos. O tamanho médio das partículas (ou agregados) foi estimado na faixa de 5,0 nm a 8,5 nm. A Figura 4. 7 (f) mostra o padrão de difração de elétrons (PDE) obtido focando-se o feixe numa área selecionada (um círculo com diâmetro de 100 nm) de cada amostra contendo várias nanopartículas.

Nota-se a excelente cristalinidade das partículas, além da ausência de fases espúrias. O conjunto de anéis concêntricos, em vez de pontos, evidencia a natureza policristalina da amostra além da orientação aleatória dos nanocristalitos. Os anéis foram indexados para as reflexões nos planos (111), (200), (220), (311) e (400), ambos correspondes à fase cúbica do óxido de cério. Nenhuma outra fase adicional relacionada a algum óxido de cromo foi detectada sugerindo que o Cr presente nas amostras está incorporado na rede do CeO_2 .

Além das análises em baixa magnificação, imagens de MET em modo de alta resolução (METAR) foram feitas em diferentes partes da amostra de $\text{CeO}_{2-\delta}$ e $\text{Ce}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ para investigar a tendência de crescimento das partículas. Porém, antes de apresentar os resultados, é muito válido reforçar o entendimento do processo de formação de imagens de alta resolução. A imagem de alta resolução, obtida em um microscópio eletrônico de transmissão, é um padrão de interferência no espalhamento sofrido pelo feixe de elétrons após esse feixe atravessar uma estrutura cristalina com arranjos atômicos, periodicamente espaçados. Assim, quando o feixe de elétrons atravessa uma amostra cristalina ele sofre processos quânticos de interação, sendo espalhado pelas colunas atômicas.

A Figura 4. 7 (c) mostra a imagen de METAR junto com suas respectivas análises por Transformada de Fourier Rápida (FFT) (apresentadas no encarte de cada imagem) para as nanopartículas de CeO_2 . Observa-se que os contornos das partículas variaram. Entretanto, em sua maioria, apresentaram-se como circular, embora haja alguma tendência para a formação de quadrados com cantos arredondados (partículas maiores). Observou-se que as partículas são rodeadas por planos (111) e (200) com o espaçamento interplanar de 0,31 e 0,27 nm, respectivamente, revelando que as partículas de CeO_2 foram dominadas por uma forma octaédrica ou octaédrica truncada [139]. De acordo com a análise de FFT, três tipos de direções de franjas de rede atribuída aos planos (111), (002) e (220) foram observadas para as nanopartículas, que têm um respectivo espaçamento interplanar de 0,31, 0,27 e 0,19 nm [77; 154]. Isto

sugere que as nanopartículas apresentam crescimento preferencial na direção [110]. Também, é possível observar a presença de partículas que apresentam planos diferentes de (111) e (200) na superfície (centro da partícula) e nas suas terminações. Essa diferença entre os planos das superfícies de partículas de CeO_2 foi estudada por Zhang *et al.* [149] que atribuíram esse fator ao modo de preparo das amostras, que resulta em um crescimento descontrolado das partículas de modo que há sobreposição de partículas menores e, posteriormente, a coalescência dessas partículas para formar outras de tamanhos maiores. A Figura 4. 7 (f) mostra a imagem em escala atômica de uma única partícula (monocristalina) de $\text{Ce}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, em detalhe, onde é possível estimar a distância interplanar que é próxima de 0,3124 nm. Este valor é associado à família de planos (111) da fase cúbica do óxido de cério (segundo a ficha ICDD: 02-8709).

4.2.3. Investigação do estado de oxidação do Cr na rede do CeO_2

A composição química elementar e os estados de oxidação das espécies presentes nas amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ (para $x=0, 1, 3$ e 5%) foram estudadas por XPS. A Figura 4. 8 mostra os espectros de inspeção obtidos no intervalo de 0-1000 eV, para todas as amostras. Nota-se claramente que um pequeno pico de carbono adsorvido está presente em todas as amostras. Entretanto, nenhuma impureza magnética foi detectada dentro do limite de sensibilidade experimental do equipamento (~ 0.2 at.%). A amostra de CeO_2 apresentou composição elementar consistindo de apenas Ce e O. Por sua vez, todos os espectros de inspeção das amostras dopadas apresentam picos característicos de Ce, Cr e O.

Um estudo mais detalhado dos espectros de XPS foi realizado analisando-se a região de fotoemissão dos Ce 3d, O 1s, C 1s e Cr 2p das amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ para $x=0, 1, 3$ e 5%. O estudo das componentes espectrais foi feito após a subtração dos patamares de emissão de fundo contínuo e subsequente deconvolução gaussiana dos picos. Inicialmente, estudou-se o C 1s para todas as amostras, onde constatou-se que essa região é composta de três picos a 285.0 eV (contaminantes orgânicos), 286,2–286,7 eV (grupos C/O) e 289–290 eV (carbonatos) [52]. Entretanto, estes espectros não estão mostrados aqui, visto que somente as regiões de fotoemissão dos Ce 3d, O 1s e Cr 2p são relevantes para o propósito deste trabalho.

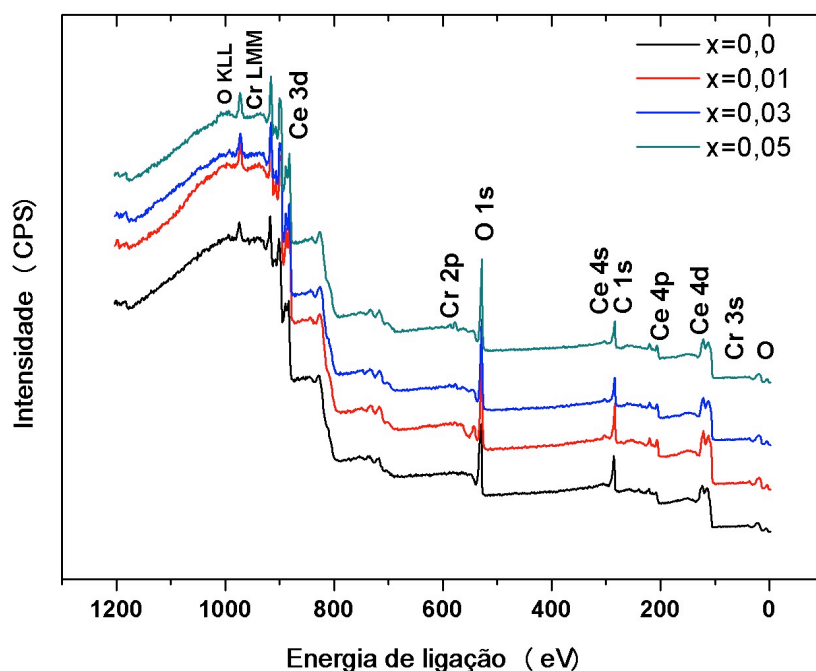


Figura 4. 8 Espectros de inspeção para as amostras de $Ce_{1-x}Cr_xO_{2-\delta}$ (para $x = 0, 1, 3$ e 5%).

Os espectros da região de fotoemissão nas regiões dos níveis de caroço do Ce 3d e Cr 2p para as amostras de $Ce_{1-x}Cr_xO_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$) estão mostrados na Figura 4. 9. Todos os espectros revelaram a presença de uma componente espectral característica composta pela superposição de quatro pares de dubletos, nomeados de u/v, u'/v', u''/v'' e u'''/v''' seguindo o padrão da literatura. Todavia, é importante ressaltar que o espectro do CeO_2 apresenta um grau elevado de complexidade que o torna bastante complicado de ser analisado. Esta complexidade, que foi primeiramente observada por Burroughs *et al.* [14], resulta dos efeitos finais da hibridização entre os níveis dos orbitais Ce 4f e os estados O 2p (orbitais ligantes). Estes efeitos, por sua vez, são responsáveis pela transferência do elétron do orbital O 2p para o Ce 4f durante a fotoemissão e garantem que o espectro do Ce 3d seja composto por um conjunto de seis multipletos, correspondendo às contribuições do desdobramento spin-órbita dos fotoelétrons $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$, e até quatro picos simétricos para cada contribuição [14; 97]. Considera-se ainda, em alguns casos, um dubleto adicional v^0/u^0 , que corresponde ao estado final do Ce^{3+} ($3d^9 4f^1 O 2p^6$) [66]. Entretanto, é bastante difícil para resolver v^0 e u^0 dos picos v e u porque a energia de separação é pequena. A ausência deste dubleto nos espectros do Ce 3d presentes na Figura 4. 9 (a) é um forte indicativo da predominância do CeO_2 em relação ao Ce_2O_3 em todas as amostras sintetizadas [136].

O conjunto de componentes dos espectros da amostra de $\text{CeO}_{2-\delta}$ mostrada na Figura 4. 9 (a) foi utilizado para resolver, por superposição, o espectro do Ce 3d de todas as amostras dopadas com Cr fixando-se a energia de ligação de cada par e o desdobramento spin-órbita em torno de 18,4 eV [86].

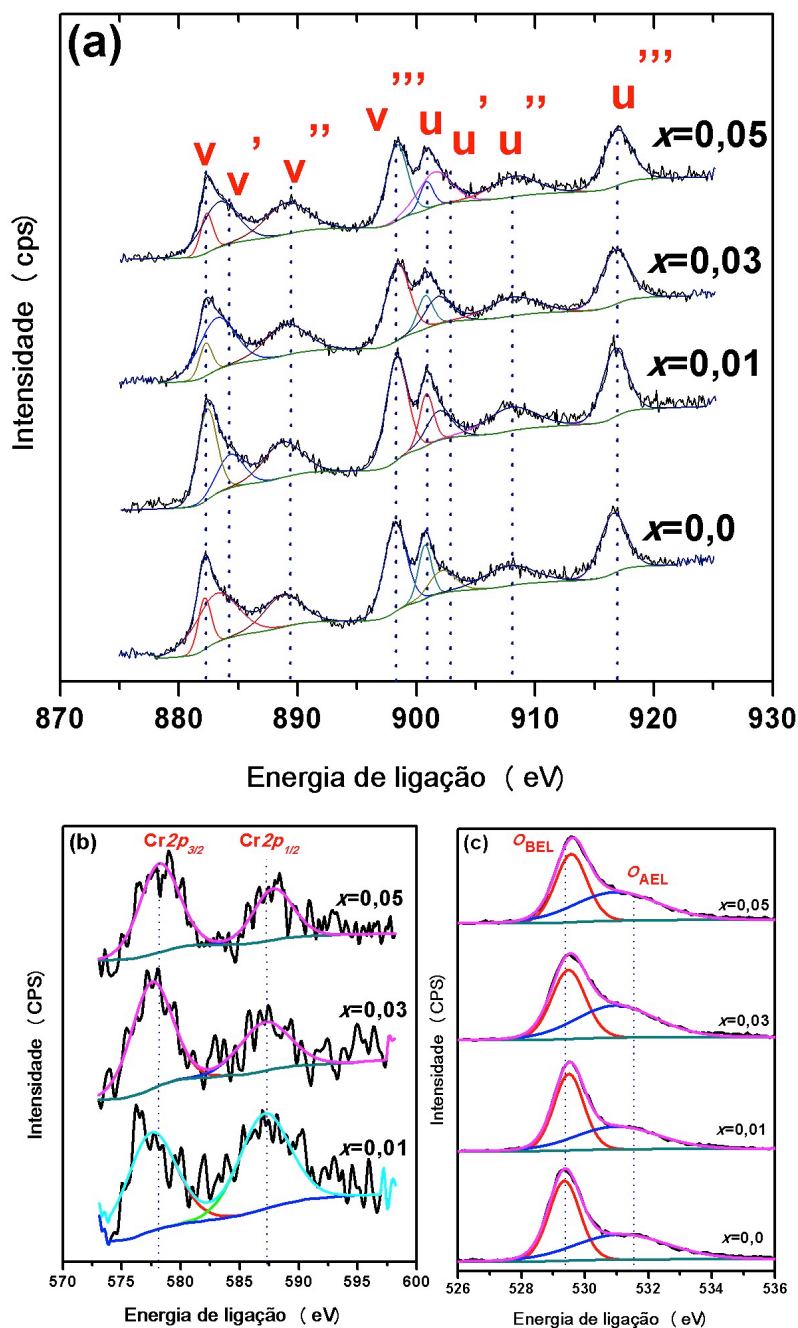


Figura 4. 9 Espectro de XPS para as regiões (a) Ce 3d, (b) Cr 2p e (c) O 1s das amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$).

As assinaturas dos dubletos u/v , u''/v'' e u'''/v''' , presentes nos espectros, são ainda controversas, mas o consenso da literatura tanto teórica quanto experimental é que a alta energia de ligação do dubleto u'''/v''' , posicionado a 916,9 eV e 898,4 eV, são assinaturas do estado final do Ce^{4+} ($3d^9 4f^0 O_2 p^6$) [14; 109; 136]. Já o dubleto u''/v'' , posicionado a 888,4 eV e 907,6 eV, é atribuído ao estado de hibridização do Ce^{4+} ($3d^9 4f^1 O 2p^5$), enquanto o dubleto u/v , posicionado a 882,3 eV e 901,1 eV, corresponde ao estado do Ce^{4+} ($3d^9 4f^2 O_2 p^4$). O dubleto u'/v' com energia de ligação típica em torno de 886 eV e 904,6 eV corresponde a uma mistura dos estados Ce^{3+} ($3d^9 4f^2 O_2 p^4$) e ($Ce^{3+} 3d^9 4f^1 O_2 p^5$) [107]. Para efeitos de comparação, os valores das energias de ligação dos picos presentes nos espectros do Ce 3d de todas as amostras estão resumidos na Tabela 4. 1.

Os espectros da região de fotoemissão do nível de caroço Cr 2p, mostrados na Figura 4. 9 (b), apresentaram dois picos localizados em torno de 586,3 e 577,6 eV, que pertencem às espécies $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ do Cr, respectivamente. As posições do pico Cr $2p_{3/2}$ são obviamente diferentes do Cr metálico (574,2 eV), Cr^{2+} (576,0 eV), Cr^{4+} (576.3 eV) e Cr^{6+} (579,0 eV), mas bastante próximos da posição do Cr^{3+} (577,6 eV) em Cr_2O_3 [147; 31]. Portanto, este é um indício claro de que o Cr presente nas camadas superficiais das nanopartículas encontra-se no estado de oxidação Cr^{3+} .

Tabela 4. 1 Resumo da análise de deconvolução espectral da região de fotoemissão do Ce 3d para as amostras de $Ce_{1-x}Cr_xO_{2-\delta}$ para $x=0,0; 0,01; 0,03$ e $0,05$. O valor da energia de ligação referente a cada pico está expresso em eV.

$Ce_{1-x}Cr_xO_{2-\delta}$	$Ce\ 3d_{3/2}$				$Ce\ 3d_{3/2}$				$Cr\ 2p_{3/2}$	$Cr\ 2p_{1/2}$
	v	v'	v''	v'''	u	u'	u''	u'''		
$x=0,00$	882,4	885,2	889,4	898,5	901,0	903,5	907,6	916,8	-	-
$x=0,01$	882,5	885,5	889,0	898,5	901,3	903,4	907,7	916,9	577,0	586,7
$x=0,03$	882,2	885,2	889,0	898,3	901,8	903,4	907,6	916,6	577,6	587,2
$x=0,05$	882,5	885,4	889,1	898,5	901,7	903,2	907,6	916,9	578,0	587,8

Nota-se ainda que, a medida que aumenta a quantidade de Cr^{3+} substituindo o Ce^{4+} na rede do CeO_2 , os valores das energias de ligação dos picos “ u ” presentes dos espectros do Ce $3d_{3/2}$ (Figura 4. 9(b)) apresentam um leve deslocamento de 0,3 eV para a região de maior energia. Este comportamento indica que o Cr^{3+} presente nas amostras está incorporado na rede do CeO_2 e, deste modo, influencia no estado químico local os íons Ce^{4+} . Consequentemente, para que o balanço de carga local seja atingido na rede do CeO_2 , alguns dos íons de Ce devem adquirir um estado de oxidação maior através da

liberação de elétrons ($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$). Outro comportamento importante, e que merece ser ressaltado, é o aumento das intensidades das componentes espectrais u' e v' à medida que a quantidade de Cr^{3+} nas amostras é aumentada. Tanto a forma quanto a intensidade das componentes espectrais do Ce 3d são indicativos da presença de cério nos estados de oxidação Ce^{4+} e Ce^{3+} . Logo, a análise semiquantitativa das áreas integradas (A_i) de cada pico espectro do Ce 3d permite a determinação as concentrações de Ce^{3+} nas amostras de $Ce_{1-x}Cr_xO_{2-\delta}$ (para $x= 0,0, 0,01, 0,03$ e $0,05$) através da seguinte relação [30]: $[Ce^{3+}]/[Ce^{3+} + Ce^{4+}] = (Au + Av)/(Au + Av + Au' + Av' + Au'' + Av'' + Au''' + Av''')$, e os valores obtidos estão listados na Tabela 4. 2.

A amostra de CeO_2 apresentou uma proporção baixa de Ce^{3+}/Ce^{4+} , que corresponde a 32%. Entretanto, este valor diminuiu para 25% quando a amostra foi dopada com 1% de cromo. Futuros aumentos na concentração de Cr não ocasionou mudanças significativas nesta proporção, que esteve sempre na faixa de 22-25%. Portanto, nota-se claramente que a concentração relativa de íons Ce^{3+} é praticamente constante nas amostras dopadas. Este comportamento indica que a dopagem de Cr na faixa de 1 a 3% não causa mudanças significativas na proporção de Ce^{3+}/Ce^{4+} nas amostras.

Para estimar a quantidade relativa de Cr e Ce nas amostras, as áreas totais dos picos dos espectros de fotoemissão do Cr 3d e Ce 3d foram divididas e corrigidas para o fator de sensibilidade encontrado na literatura [86]. Os valores obtidos estão apresentados também na Tabela 4. 2 e, faz-se necessário enfatizar que estes valores correspondem à camada da superfícies das amostras em torno de 1,0 nm, para qual a técnica de XPS é mais sensível. A composição estimada por XPS para cada amostra apresenta boa concordância com as medidas de EDS para as dopadas com as menores quantidades de Cr. Para a maior quantidade de Cr (5% Cr) a fração atômica de Cr medida é menor que a quantidade nominal. Isto indica que para maiores quantidades de Cr, há uma tendência maior do Cr segregar para as camadas internas dos nanocristais.

Na Figura 4. 9(c) apresenta-se o espectro de fotoemissão para a região O 1s, onde dois picos podem ser claramente resolvidos. O pico com menor energia de ligação, 529,2 eV, foi nomeado como O_{BEL} e o pico com maior energia de ligação, 531,1 eV, foi nomeado como O_{AEL} . Nota-se que o pico O_{AEL} aumenta quando a quantidade de Cr dopante também aumenta. O aumento relativo da proporção O_{AEL}/O_{BEL} está apresentado na Tabela 4. 2. O pico O_{BEL} é reconhecidamente atribuído, na literatura, à presença de íons O^{2-} na rede do CeO_2 [136; 11; 81]. Todavia, o pico O_{AEL} é controverso e tem sido

frequentemente atribuído a oxigênio do grupo OH, CO, CO₂ ou espécies O^{δ-} [87; 11]. Além disso, há vários autores que associam este pico à presença de vacâncias de oxigênio [87; 136; 89; 115]. Recentemente, Shah *et al.* [115] concluíram que o pico O_{BEL} pertence ao oxigênio na ligação O–Ce⁴⁺, onde o O_{AEL} origina da ligação O–Ce³⁺. Portanto, o pico O_{AEL} pode ser correlacionado à transformação induzida do Ce⁴⁺ em um íon maior, Ce³⁺ que, como forma de compensação de cargas, resulta em defeitos na rede do CeO₂, tais como vacâncias de oxigênio [39; 153].

Tabela 4. 2 Frações atômicas dos íons Ce e Cr das amostras de Ce_{1-x}Cr_xO_{2-δ} para x= 0,0; 0,01; 0,03 e 0,05. A última coluna apresenta a proporção de O_{AEL}/O_{BEL} . O erro relativo estimado para a fração atômica é ~10%.

$Ce_{1-x}Cr_xO_{2-\delta}$	Cr	Ce	O	$[Ce^{3+}]/[Ce^{3+} + Ce^{4+}]$	O_{AEL}/O_{BEL}
x=0,00	-	0,21	0,39	0,31	0,51
x=0,01	0,016	0,15	0,42	0,25	0,60
x=0,03	0,025	0,14	0,41	0,24	0,74
x=0,05	0,027	0,14	0,43	0,22	0,82

Os resultados de XPS das amostras estudadas apresentam-se compatíveis com cada uma das explicações. E, tomando-as como base, pode-se afirmar que o pico O_{AEL} origina-se parcialmente do oxigênio nas ligações O–Ce³⁺ e O–Cr³⁺, sendo que o pico O_{BEL} é devido ao oxigênio nas ligações O–Ce⁴⁺. Isso significa que a proporção O_{AEL}/O_{BEL} reflete a proporção $[Ce^{3+} + Cr^{3+}]/[Ce^{4+} + Cr^{3+}]$. O pico O_{AEL} é geralmente menos pronunciado, mostrando-se como um ombro no espectro O 1s [136; 89; 115]. Nota-se que a intensidade de ambos os picos não mudam significativamente à medida que a quantidade de Cr³⁺ aumenta. Assim, conclui-se que a dopagem do CeO₂ com Cr³⁺ não muda significativamente a concentração de íons Ce³⁺ das nanopartículas visto que a contribuição das ligações O–Ce³⁺ e O–Ce⁴⁺ é aproximadamente constante. E, portanto, o aumento pouco pronunciado do pico O_{AEL} em função da quantidade de Cr dopante reflete basicamente o aumento nas concentrações de Cr³⁺ e vacâncias de oxigênio que está em completa concordância com os resultados anteriores das análises de XRD e espectroscopia Raman que serão apresentados posteriormente nesta tese.

4.2.4. Investigação do ambiente químico do Cr³⁺ na rede do CeO₂

O grupo de pontos de simetria dos sítios do Ce no CeO₂ com estrutura cúbica do tipo CaF₂, como já citado anteriormente, é $Fm\bar{3}m$ (O_h), de modo que o átomo de Ce

está coordenado com oito átomos de oxigênio no canto de um cubo, e o átomo de O está coordenado com quatro átomos de Ce^{*}. Portanto, os íons de Cr, quando são introduzido na rede cristalina do CeO₂, se possuem configuração eletrônica d^3 , apresentam maior preferência por sítios octaédricos, resultando, deste modo, no mesmo grupo de pontos de simetria do Ce⁴⁺.

O Cr³⁺ possui configuração eletrônica d^3 e número quântico $S=3/2$ e, quando imerso em um campo cristalino de simetria octaédrica, o seu estado fundamental ⁴F desdobra-se em três estados: ⁴A_{2g} fundamental e independente da intensidade do parâmetro de campo cristalino (Dq) e nos tripleos ⁴T_{1g} e ⁴T_{2g}, que dependem fortemente da intensidade do campo cristalino, aumentando sua energia com o aumento de Dq [61; 117].

Deste modo, nota-se que a introdução de íons de Cr dopantes na rede das nanopartículas de CeO₂ não altera somente a cristalinidade, mas também afeta as propriedades de transferência de carga e as características ópticas das amostras resultantes da dopagem. Portanto, as mudanças na propriedade de absorção da luz nas nanopartículas de CeO₂ quando dopadas com cromo foram estudadas por espectroscopia de absorção no UV-Vis. Apesar das dificuldades em interpretar as grandes larguras de banda assim como as refletância especular frequentemente observadas, a espectroscopia de absorção no UV-Vis é uma técnica interessante que pode ser usada, com acurácia, para determinar desde o tamanho de cristalitos até o ambiente cristalino de íons dopantes em matrizes hospedeiras semicondutoras. Recentemente, demonstrou-se que o comprimento de onda correspondente ao limite de absorção no UV para um semicondutor em forma de pó [8]. Igualmente, a espectroscopia UV-Vis tem sido extensivamente usada para se obter informações sobre a coordenação da superfície e os diferentes estados de oxidação dos íons metálicos pelas medidas das transições $d-d$, $f-d$ e transições de transferência de carga oxigênio-metal [141]. Os espectros no UV-Vis obtidos por refletância difusa para as amostras de Ce_{1-x}Cr_xO_{2-δ} ($0,0 \leq x \leq 0,05$) estão apresentados na Figura 4. 10 e todos os valores referentes aos picos de absorção estão sumarizados na Tabela 4. 3.

* Explicação válida para a céria estequiométrica, em sua forma massiva (*bulk*).

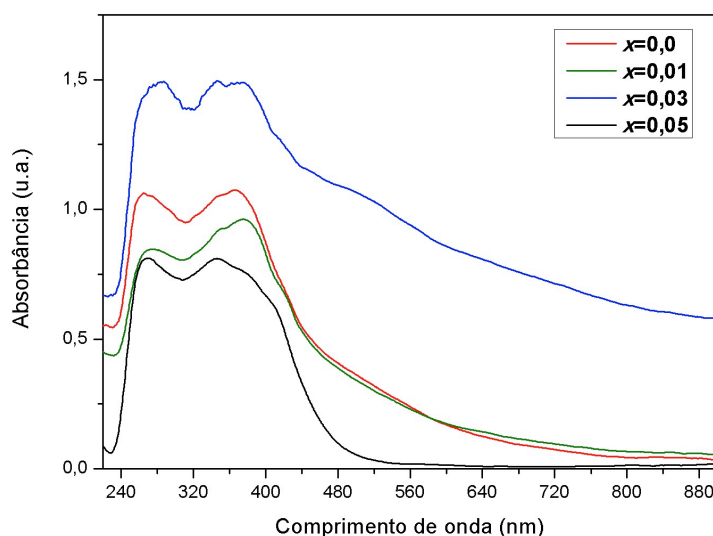


Figura 4. 11 Os espectros no UV-Vis obtidos por refletância difusa para as amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$).

Destes espectros, é possível calcular a absorvância $F(R)$ adotando a equação (0.9) [25]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (0.9)$$

Onde R é a refletância das amostras. Todas as amostras apresentaram pico de absorção, na região do UV, em torno de 270 e 350 nm. Estes picos originam-se da transferência de carga da banda de valência 2p do O^{2-} para a banda 4f do Ce^{4+} ($\text{Ce}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$) [51; 104; 25]. Entretanto, para as amostras dopadas com cromo, um pico adicional entre 370 nm e 380 nm. Este pico observado é resultante das transições eletrônicas d-d do Cr^{3+} . Os diferentes tipos de transições eletrônicas referentes ao Cr^{3+} em um campo cristalino octaédrico são 625 nm (${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$), 437 nm (${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$) e 380 nm (${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$) [99; 103]. A divisão da energia do orbital d dando o estado fundamental ${}^4\text{A}_2$ e os vários estados excitados de energia ${}^4\text{T}_1$, ${}^4\text{T}_2$, ${}^2\text{E}$, etc, deve-se à repulsão entre os elétrons presentes nos íons Cr^{3+} e O^{2-} [99]. Assim, é bastante sugestivo que o pico de absorção em torno de 370 nm, presente nos espectros das amostras dopadas, origina-se da transição ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$. Nota-se, também, que o limite de absorção desloca-se para o vermelho quando a concentração de Cr dopante aumenta. Este comportamento indica que a substituição de Ce^{4+} por íons Cr^{3+} na rede do CeO_2 , de fato, facilita a redução dos íons Ce^{4+} em Ce^{3+} que leva à formação de defeitos, como vacâncias de oxigênio, devido ao mecanismo de compensação de cargas [108; 105].

Tabela 4. 3 Posições dos picos de absorção e valores da energia da banda óptica proibida das amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$).

$\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$	<i>Posição dos picos de absorção (nm)</i>			$E_g(\text{eV})$
	λ_1	λ_2	λ_3	
$x=0,00$	268,7	347,6	-	3,56(5)
$x=0,01$	278,6	348,8	375,7	3,20(5)
$x=0,03$	266,9	351,3	367,9	3,18(5)
$x=0,05$	283,6	347,6	375,7	2,17(5)

A banda de valência do CeO_2 consiste do nível O 2p com largura de 4eV e a banda de condução consiste do nível Ce 5d. O nível Ce 4f está presente entre estes dois estados e justamente abaixo do nível de Fermi [51]. Portanto, pode-se afirmar que o deslocamento do limite de absorção para o vermelho deve ser devido à interação de troca entre os íons de Cr^{3+} . Para o cálculo da banda óptica proibida, plotou-se a curva de $(F(R)h\nu)^{1/2}$ versus a energia e a parte linear desenhada em $(F(R)h\nu)^{1/2} = 0$ dá o valor da banda óptica, como representado na Figura 4. 12. A Tabela 4. 3 apresenta o valor da banda óptica proibida para todas as amostras. A amostra de CeO_2 puro apresentou uma banda óptica proibida de 3,56 eV que é maior que o valor de 3,15 eV para a forma estendida (bulk) [138]. Patsalas [98] reportou que o deslocamento para o vermelho na banda proibida é devido ao aumento no nível da concentração de Ce^{3+} no contorno de grão e que a redução na banda proibida geralmente aumenta quando a concentração de Ce^{3+} aumenta.

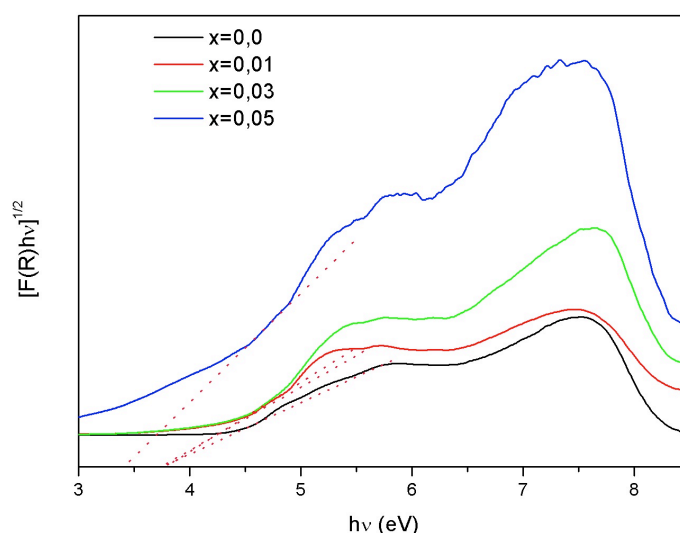


Figura 4. 12 Espectros de absorção $[F(R) h\nu]^{1/2}$ em função da energia para as amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$).

Os defeitos presentes entre os níveis O 2p e Ce 4f capturam os elétrons excitados e diminui a banda óptica proibida do CeO₂ [85]. Este valor da energia da banda é ligeiramente reduzida quando Cr é incorporado na matriz do CeO₂. Como explicado nos espectros de absorção das amostras, a dopagem com Cr cria estados fundamentais e estados de energia f excitados no meio da banda proibida do CeO₂. Esses estados de energia do Cr prendem muito elétrons excitados vindos do nível O 2p, levando à redução efetiva do espaçamento entre as bandas. Assim, faz-se necessário estimar a natureza do spin do Cr inserido na rede cristalina do CeO₂, que pode ser estudada de forma eficiente usando espectroscopia paramagnética eletrônica. Sabe-se que o estado de oxidação do cromo em sólidos varia de Cr²⁺ a Cr⁶⁺. Todavia, somente os íons Cr³⁺ e Cr⁵⁺ são detectáveis no espectro de EPR. O Cr⁵⁺ possui configuração eletrônica *d*¹ e número quântico S=1/2 e, apesar de apresentar separação hiperfina, nenhuma estrutura hiperfina destas linhas é encontrada no espectro de EPR [37].

A Figura 4. 13 mostra os espectros de EPR medidos à temperatura ambiente para as nanopartículas de Ce_{1-x}Cr_xO_{2-δ} (0,0 ≤ x ≤ 0,05). O fator-g foi calculado a partir do gráfico de EPR usando a equação (0.8), apresentada na seção 3.5.6. O espectro do CeO₂, mostrado na Figura 4. 13, é composto por um sinal nomeado de S₁, aparentemente caracterizados em g = 1,96 (ver Tabela 4. 4). Este sinal é atribuído à presença de Ce³⁺ no volume do das nanopartículas de CeO₂, estabilizado por alguns defeitos [1; 114]. Já o sinal S₂, caracterizado por g = 2,01, corresponde tanto a íons Ce³⁺ com ligações facilmente removíveis quanto a espécies de O₂⁻ ligadas íons Ce⁴⁺. Este comportamento indica que um número significativo de elétrons, provavelmente resultantes do Ce³⁺ incorporado na rede, é capaz de ser transferido para moléculas de O₂ [54]. Para as amostras Ce_{0.99}Cr_{0.01}O₂, Ce_{0.97}Cr_{0.03}O₂ e Ce_{0.95}Cr_{0.05}O₂ (Figura 4. 13(b), (c) e (d)), os espectros apresentaram uma linha intensa em ~ 3,5 kOe (sinal S₁) caracterizada por g = 1,96. Esse resultado sugere que os íons de cromo presente nas amostras estão no estado 3+ ocupando uma coordenação octaédrica. Entretanto, observa-se mudanças relativas na largura (tende a aumentar) e intensidade (tende a diminuir) do sinal S₁ de modo que o valor de g variou de 2,12 a 2,68, quando a fração molar de cromo aumenta de 0,01 para 0,05. Este comportamento indica que, em um primeiro estágio, pequenas quantidades de Cr³⁺ substituíram íons Ce⁴⁺ localizados na superfície e, depois, substituíram Ce⁴⁺ no interior do CeO₂ de modo que passa a existir, na rede do CeO₂, íons de Cr³⁺ isolados e

pares de íons Cr^{3+} - Cr^{3+} que possivelmente afetam a ordem local na interação de troca ferromagnética.

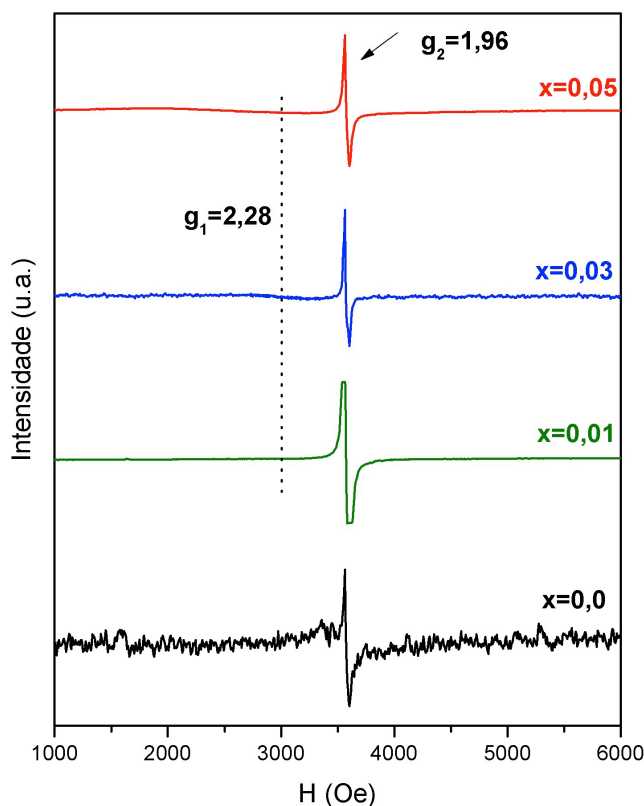


Figura 4. 13 Espectros de Espectroscopia Eletrônica Paramagnética das amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$) medidos a 300K.

O sinal de $g = 1,96$ é atribuído à formação de pares Cr^{3+} - Cr^{3+} [61; 117] e, embora a origem do sinal $g = 2,01 - 2,68$ não seja reportada na literatura para CeO_2 dopado com cromo, estes picos nos espectros de EPR apresentam-se como um indicativo da presença de Cr^{3+} [18]. Esses picos resultam da larga separação entre os dubletos de Kramer, sendo possivelmente associados a íons de Cr^{3+} isolados [18; 61; 117].

Tabela 4. 4 Fator giromagnético (g) e largura a meia altura (ΔH) extraídos dos espectros de EPR das amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$) medidos a 300K.

$\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$	g_1	g_2	ΔH_1	ΔH_2
$x=0,00$	2,01(4)	1,96(1)	485	52
$x=0,01$	2,12(7)	1,96(1)	1139	48
$x=0,03$	2,28(5)	1,96(1)	285	30
$x=0,05$	2,68(8)	1,95(1)	1945	37

Os resultados também mostram que o processo de substituição do Ce^{4+} por Cr^{3+} acontece da superfície para o volume do CeO_2 de forma gradual, de modo que a quantidade de Cr^{3+} isolados diminui e os pares Cr^{3+} - Cr^{3+} aumentam à medida que o nível de dopagem aumenta. Deste modo, é importante justificar este resultado obtido ressaltando-se que a superfície de cristais em forma massiva não apresenta influencia na formação de pares devido ao número de vizinhos mais próximos ser baixo na superfície. Entretanto, quando a concentração de dopante é baixa (neste caso considera-se $0,01 \leq x \leq 0,05$ como tal), a formação de pares também depende do tamanho das partículas [125]. Portanto, pode-se afirmar que o tamanho nanométrico das partículas foi significativo para a formação de pares Cr^{3+} - Cr^{3+} nas amostras estudadas.

4.2.5. Investigação da influência do Cr^{3+} na estrutura cristalina do CeO_2

O efeito da incorporação do Cr^{3+} na rede cristalina do CeO_2 foi estudado por DRX. A Figura 4. 14 mostra o padrão de difração de raios X das amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$). Os gráficos comparativos presentes na mesma figura são do refinamento pelo método Rietveld que apresentam duas curvas, uma é o ajuste de intensidade (linha cheia em vermelho) fornecido pelo *software* DBWS [9] e os quadrados em preto são os pontos experimentais da intensidade da amostra calcinada.

Nota-se claramente dos padrões de difração que todas as linhas de difração tornaram-se alargadas com o aumento da quantidade de Cr^{3+} . Geralmente, este tipo de alargamento é negligenciável para cristalitos acima de certo tamanho (100 - 500 nm). Entretanto, foi Scherrer, em 1918, quem primeiro observou que cristalitos com pequenos tamanhos poderiam dar origem a alargamento de picos em padrão de difração de raios X. Então, ele derivou uma equação bem conhecida para relacionar o tamanho de cristalito com o alargamento do picos, que é chamada de equação de Scherrer [29]:

$$\langle D_{drx} \rangle = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (0.10)$$

onde, D_{drx} é o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda a radiação usada, θ é o ângulo de Bragg, β é a largura à meia altura máxima (FWHM) e k é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (neste trabalho, escolheu-se $k=1$ considerando que os cristalitos tenham morfologia esférica).

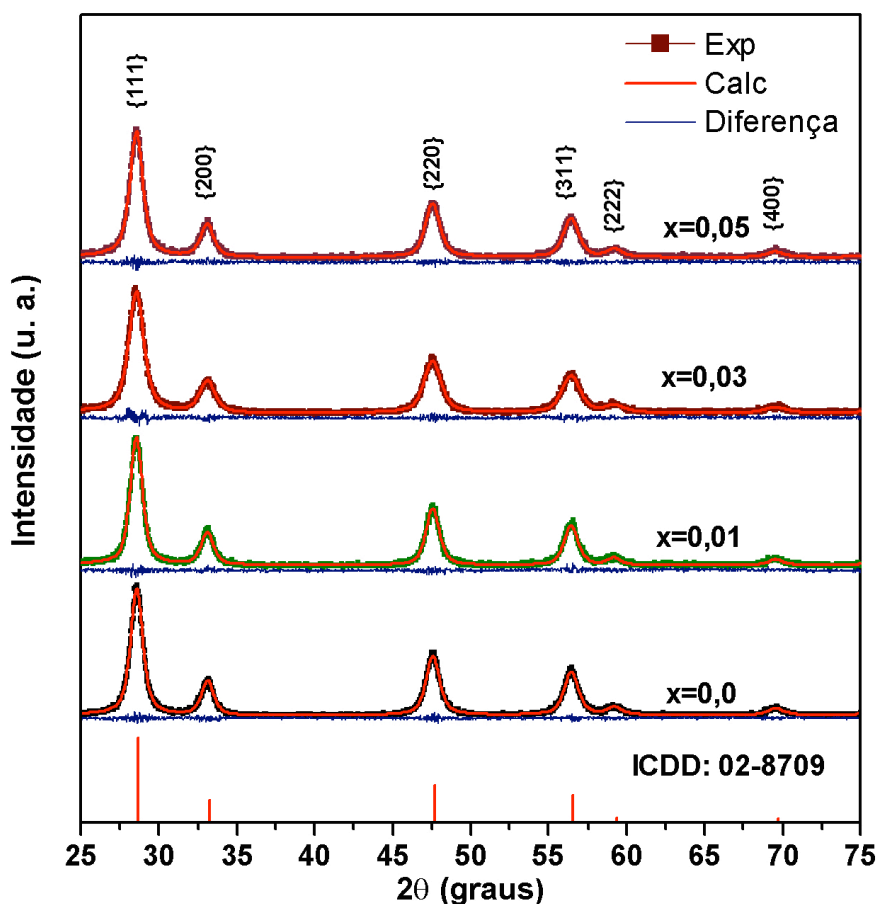


Figura 4. 14 Difração de raio-X das amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$).

O tamanho médio dos cristalitos das amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$) foi calculado com auxílio da equação de Scherrer, como discutido anteriormente, usando a largura a meia altura[†] de todos os picos presentes nos difratogramas da Figura 4. 14. Os detalhes estão apresentados na Tabela 4. 5, para efeitos de comparação. Nota-se claramente que o tamanho médio dos cristalitos apresenta um leve decréscimo quando a quantidade de Cr^{3+} dopante aumenta. A diminuição do tamanho de cristalito, por dopagem, sugere que o crescimento do cristal foi inibido. Todavia, convém adotar-se, sempre que possível, um procedimento mais minucioso na análise da difração de raios X, pois existem outros efeitos tais como: i) Erro instrumental, ii) Tamanho finito dos cristalitos e da sua distribuição, iii) Defeitos estendidos (como por exemplo falhas de empilhamento, etc, pois podem levar a alargamento do pico, iv) Microdeformação (deformação da rede cristalina, ou seja, os átomos deslocados de suas posições ideais de uma maneira não uniforme) que também contribuem para o alargamento dos picos de

[†] Aqui, usou-se o valor corrigido de β , resultante da análise da difração de raios X pelo método Rietveld.

difração e que se tornam relevantes nestes casos. Em CeO_2 , os contornos de grão são compostos por Ce^{3+} e, principalmente, por defeitos devido à não-estequiometria resultante da deficiência de oxigênio ($\delta = 0,01 - 0,05$) [95; 133]. Estes defeitos, como enumerado acima, podem aumentar a quantidade de fase amorfa no CeO_2 , resultando no alargamento dos picos de difração. Portanto, acredita-se que o estado no qual se encontra a rede cristalina do CeO_2 (de expansão ou compressão), seja o fator que proporciona maior contribuição no alargamento dos picos de difração. Contudo, a equação de Scherrer só fornece uma estimativa para o tamanho de cristalito na escala nanométrica, negligenciando o efeito de deformação no cristal como fator responsável pelo alargamento dos picos de difração. Por isso, faz-se necessária uma análise mais precisa dos resultados de difração de raios X das amostras aqui estudadas de tal forma que, leve em consideração efeitos de tensão na rede cristalina, para que os tamanhos de cristalito obtidos representem um valor mais confiável. Para tanto, deve-se contabilizar com precisão a largura instrumental. A maneira de fazer esta correção é diferente a depender das funções gaussianas ou lorentzianas que descrevem os perfis dos picos:

$$\beta_{obs} = \beta_{tam} + \beta_{def} + \beta_{ins} \text{ (Lorentziana)} \quad (0.11)$$

$$\beta_{obs}^2 = \beta_{tam}^2 + \beta_{def}^2 + \beta_{ins}^2 \text{ (Gaussiana)} \quad (0.12)$$

Se os picos de difração apresentam perfis descritos por funções Voigt, Pseudo-Voigt etc., então, é necessário, geralmente, deconvoluir primeiro os picos em funções gaussianas ou lorentzianas antes de subtrair os efeitos instrumentais. Deste modo, o alargamento do perfil de difração devido à deformação não homogênea (microdeformação) da rede cristalina pode ser descrito pela equação proposta por Stokes e Wilson (1944) [118]:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\beta_{def}}{4 \tan \theta} \quad (0.13)$$

onde, ε_s é a microdeformação média. Nota-se que o tamanho e a microdeformação mostram dependências diferentes em θ e, portanto, isto proporciona uma forma eficaz para separar os dois efeitos. Williamson e Hall [143] propuseram um método que permite uma análise qualitativa do alargamento das linhas de difração devido ao tamanho de cristalito e a microdeformação através da seguinte equação:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\langle \varepsilon \rangle \sin \theta \quad (0.14)$$

Para entender qual é a principal causa do alargamento dos picos de difração de raios X das amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$), empregou-se a Equação (0.14) para calcular o tamanho de cristalito e microdeformação para todas as amostras. A Figura 4. 15 apresenta os gráficos $\beta \cos \theta$ versus $\sin \theta$ (gráficos de Williamson-Hall), usando os quatro picos de difração mais intensos, para todas as amostras. As barras verticais apresentadas nos gráficos são os erros calculados para cada família de plano. Observa-se, nos presentes gráficos de Williamson-Hall, comportamento linear para todas as amostras. Este comportamento indica que o tamanho dos cristalitos apresenta uma distribuição homogênea. Pela simples análise do inverso do intercepto no eixo $\beta \cos \theta$ da reta extrapolada que une no mínimo dois pontos correspondentes a ordens de reflexões de uma mesma família de planos (hkl), obtém-se o tamanho de cristalito ($\langle D \rangle$) calculado pela equação de Scherrer (0.10). E, pela análise da inclinação desta mesma reta, determina-se a microdeformação de rede cristalina $\langle \varepsilon \rangle$ para cada uma das amostras. Os valores calculados para a microdeformação e a média do tamanho de cristalito através dos gráficos de Williamson–Hall para as diferentes concentrações de Cr^{3+} dopantes estão apresentados na Tabela 4. 5.

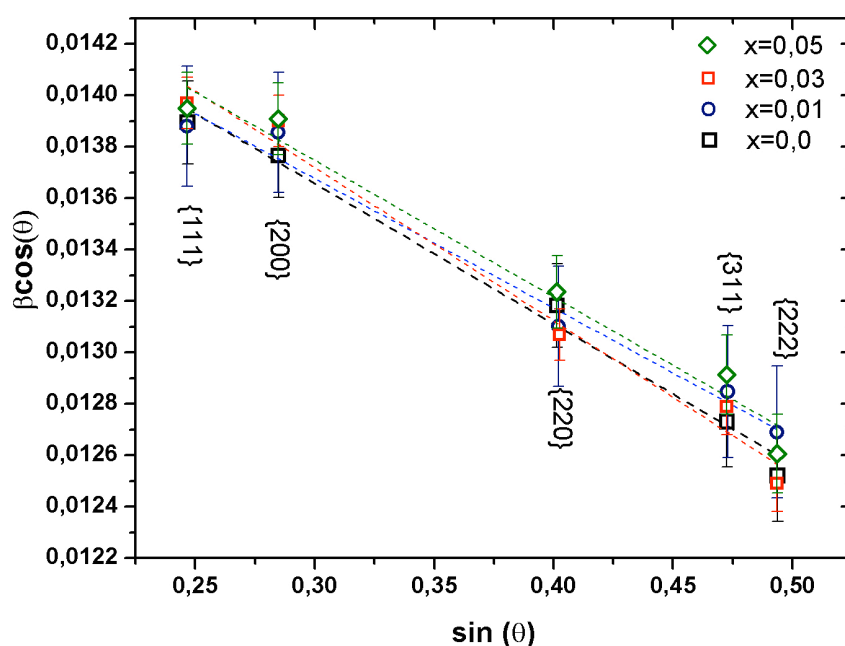


Figura 4. 15 Gráficos da relação entre $(\beta \cos \theta)$ e $(\sin \theta)$ para as amostras $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$). As linhas pontilhadas representam o melhor ajuste linear para as curvas.

Observa-se, da inclinação negativa indicada, que a rede cristalina das amostras encontra-se em estado de compressão. Nota-se também que a microdeformação medida aumentou em módulo quando a quantidade de Cr^{3+} aumentou. Este comportamento pode ser atribuído à diferença do raio Cr^{3+} ao ser acomodado na rede do CeO_2 do substituindo o Ce^{4+} .

O tamanho médio dos cristalitos determinados pelo método de Williamson-Hall variou em torno de 9,0 -10,0 nm, mostrando que o aumento na quantidade de Cr^{3+} (de $x=0,0$ para $x=0,05$) a rede das nanopartículas de CeO_2 não causou impacto aparente no tamanho de cristalito. Este comportamento é completamente diferente daqueles apresentados para nanopartículas de CeO_2 dopado com Fe^{3+} [20; 6; 113]. Geralmente, a dopagem de nanopartículas de CeO_2 (com tamanho menor que 10 nm) com metais de transição trivalente resulta em um decréscimo do tamanho de partículas, seguido por um rápido aumento na fração de íons Ce^{3+} e expansão da rede [145; 57], que tem trazido incertezas na compreensão dos impactos do dopante na estrutura cristalina, na produção de microdeformação, e portanto, nas propriedades físicas do CeO_2 em escala manométrica.

Neste cenário, necessita-se de um estudo mais amplo para saber se o fator preponderante que provoca o alargamento dos picos de difração é o tamanho de partícula ou a microdeformação nos cristais das amostras de CeO_2 dopadas com Cr^{3+} . E por oportuno, vale salientar que a dopagem de Cr^{3+} na rede de CeO_2 também resulta em um deslocamento suave dos picos de difração para altos ângulos, que sugere uma contração da rede (a posição do pico (111) deslocou-se de $28,48(2)^\circ$ para $28,67(1)^\circ$ na faixa de $x = 0,0 - 0,05$). Para confirmar este comportamento, os parâmetros de rede para todos os níveis de dopagem foram calculados pelo método de refinamento de estruturas de Rietveld, usando os padrões de difração apresentados na Figura 4. 14, e sumarizados na Tabela 4. 5.

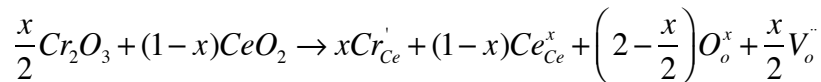
Tabela 4. 5 Parâmetros de rede (a), volume da célula unitária (V), microdeformação (ϵ), média do tamanho de cristalito obtido pelo método de Scherrer $\langle D_{SC} \rangle$ e média do tamanho de cristalito obtido pelo método de Williamson-Hall $\langle D_{WH} \rangle$ obtidos do refinamento do difratogramas das amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$).

$\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$	a (Å)	$V(\text{Å}^3)$	$\langle D_{SC} \rangle$ (nm)	$\langle D_{WH} \rangle$ (nm)	$\epsilon (\times 10^{-4})$
$x=0,00$	5,41502(14)	158,11 1)	9,86(12)	10,16(7)	-5,22
$x=0,01$	5,40997(17)	157,96(2)	9,32(13)	9,28(2)	-8,45
$x=0,03$	5,40430(13)	157,87(1)	8,78(11)	9,14(2)	-9,90
$x=0,05$	5,39560(19)	157,86(5)	7,30(09)	9,07(6)	-12,50

O parâmetro de rede a para $x=0,0$ foi 5,4150 Å, ligeiramente maior que o valor de 5,412 Å para o bulk (ICDD: 02-8709). Expansão similar para o parâmetro de rede tem sido observada em várias outras nanopartículas de óxidos (e.g., NiO, TiO₂ do tipo rutila, ZnO, CaWO₄, ou Fe₂O₃) [74; 76; 73; 124]. Com o aumento na quantidade de Cr³⁺ dopante, o parâmetro de rede diminui seu valor continuamente. Este comportamento pode ser atribuído à presença de Cr³⁺ incorporado na rede do CeO₂, uma vez que raio iônico do Cr³⁺ (0,65 Å) é menor que o Ce⁴⁺ (0,97 Å), ambos coordenados octaédricamente. Nota-se, portanto, que a contração da rede das nanopartículas está em acordo com a lei de Vegard que, prevê uma relação linear, à temperatura constante, entre os parâmetros da rede cristalina de uma liga e as concentrações dos seus elementos constituintes [135]. A relação entre a contração linear do parâmetro de rede obtidos experimentalmente para a estrutura cristalina das nanopartículas de Ce_{1-x}Cr_xO_{2-δ} ($x \leq 0,05$) foi descrita pela relação empírica expressa pela Equação (0.15):

$$a(\text{Å}) = 5,4143(\pm 0,0002) - 0,361(\pm 0,0002)x \quad (0.15)$$

Assim, nota-se que contração da rede cristalina das amostras estudadas pode ser relacionada ao efeito da dopagem. É bem estabelecido que íons de átomos metálicos podem ser facilmente incorporados na rede do CeO₂ e ocupar o sítio do Ce⁴⁺ [88; 137; 151; 150; 56]. No caso da dopagem com íons de baixa valência, como o Cr³⁺, vacâncias de oxigênio devem ser criadas para manter a neutralidade em termos da seguinte notação de Kroger-Vink:



onde Cr_{Ce}' representa um Cr³⁺ que ocupa o sítio do Ce⁴⁺, produzindo um excesso de carga negativa, O_o^x e Ce_{Ce}^x representam um íon O²⁻ e de Ce⁴⁺, respectivamente, que estão localizados nos seus sítios originais e mantendo sua carga inalterada e $V_o^{\cdot\cdot}$ é uma vacância de oxigênio com excesso de duas cargas positivas, conforme representação gráfica apresentada na Figura 4. 16.

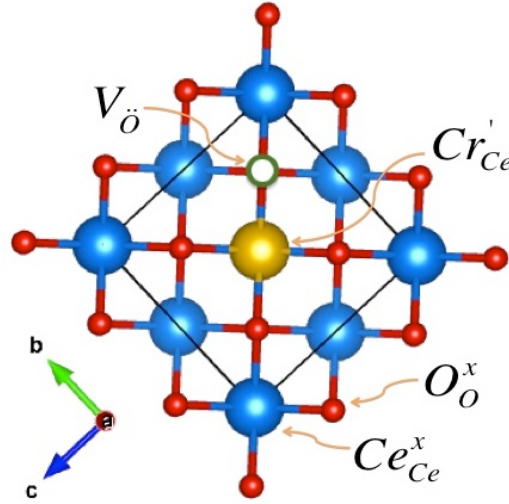


Figura 4. 16 Esquema da estrutura cristalina do CeO₂ dopado com Cr³⁺.

Hong e Virkar [55] estudaram a variação dos parâmetros de rede para o CeO₂ dopado e encontraram que, em escala estendida (bulk), estes parâmetros podem ser descritos pela equação (0.16):

$$a - a_0 = \frac{4x}{\sqrt{3}} \left[r_{M^{3+}} - r_{Ce^{4+}} + 0,25(r_{V_O} - r_{O^{2-}}) \right] \quad (0.16)$$

De acordo com os tamanhos dos raios iônicos (por exemplo, 0,65 Å para o Cr³⁺ em um coordenação octaédrica, 0,97 Å para o Ce⁴⁺ em um coordenação octaédrica, 1,38 Å para O²⁻ em um coordenação tetraédrica, e 1,16 Å para V_O) [116; 55], a variação dos parâmetros de rede para o bulk do CeO₂ dopado com Cr³⁺ pode ser descrita como:

$$a(\text{Å}) = a_0 - 0,5658x \quad (0.17)$$

A ocupação do íons de Cr³⁺ nos sítios do Ce⁴⁺ pode produzir uma “pressão química positiva” pertinente a contração da rede. Entretanto, quando se considera os raios iônicos, a inclinação da reta foi estimada para ser 0,5658, que é mais que o dobro do valor estimada do ajuste linear dos resultados experimentais mostrados (0,361±0,002). Apesar do íon Cr³⁺ ser muito menor que Ce⁴⁺ ou outro íon trivalente de qualquer terras-raras, e existir ampla possibilidade do Cr³⁺ ocupar os sítios intersticiais do CeO₂, como por exemplo (1/2, 1/2, 1/2) [71; 88], verificou-se dos resultados de EPR que esse processo não ocorreu nas Ce_{1-x}Cr_xO_{2-δ} (0,01 ≤ x ≤ 0,05). Então, acredita-se que a ocupação dos sítios do Ce⁴⁺ por Cr³⁺ pode ser a primeira razão para a contração da rede. Por outro lado, como quase em todos os nanomateriais, os íons dopantes podem

facilmente ocupar a posição da rede mais próxima da superfície do cristal por causa do processo de autopurificação [23]. Estes dopantes próximos da superfície podem produzir uma pressão negativa na superfície [70], fazendo com que o CeO₂ dopado apresente uma tendência de diminuir seu parâmetro de rede, uma vez que as nanopartículas estudadas estão em uma faixa dita para haver possibilidade de variações no parâmetro de rede [145]. Apesar destas evidências, torna-se necessário neste momento um estudo mais amplo sobre a ocupação dos sítios do Ce⁴⁺ por Cr³⁺ e seu efeito direto na contração da rede do CeO₂ e, para este propósito, a espectroscopia Raman mostra como uma excelente ferramenta.

Em contraste com os resultados de DRX, os quais produzem informação relacionada, principalmente, aos cátions na sub-rede cristalina, os espectros Raman dos óxidos com estrutura do tipo fluorita são dominadas por vibrações da sub-rede do oxigênio, que são sensíveis à simetria cristalina. Sendo assim, a espectroscopia Raman apresenta-se como uma ferramenta de caracterização adequada para investigar as alterações locais da estrutura cristalina, ou seja, em torno de um íon de um reticulado, devido a incorporação de pequenas quantidades de íons dopante (i.e., menor que a solubilidade sólida) na matriz hospedeira.

De acordo com a teoria de grupo, são esperados seis modos normais no espectro vibracional de um cristal perfeito de CeO₂, que estão distribuídos entre as representações irredutíveis de acordo com a equação (0.18) [140]:

$$\Gamma_{vib} = A_{1g} + E_g + F_{2g} \quad (0.18)$$

Na qual os símbolos A_g e E_g representam modos vibracionais ativos somente no infravermelho, sendo os modos A não-degenerados, enquanto que os modos E e F são dupla e triplamente degenerados, respectivamente. O subscrito “g” indica operações de simetria relacionadas à inversão do centro-simétrico do cristal de CeO₂. Entretanto, os modos A_g e E_g estão relacionados a movimentos de vibração dentro dos cristais de CeO₂. Deste modo, 3 modos ativos são esperados no espectro de espalhamento Raman para cristais de CeO₂ enquanto que os outros 3 são infravermelho ativos [45]. Assim, a presença de centro de inversão previne um momento de dipolo de ser desenvolvido durante a vibração triplamente degenerada de uma rede de Bravais contra outra, de forma que o modo F_{2g} é inativo para o infravermelho e ativo para Raman [60]. Logo, o espectro Raman de primeira ordem para um cristal de CeO₂ deve exibir somente um modo Raman ativo triplamente degenerado (F_{2g}), entre 465-159 cm⁻¹.

Os espectros das amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$), medidas na faixa de 350-800 cm^{-1} , estão apresentados na Figura 4. 17. Observa-se somente uma banda de alta intensidade, que variou de 464,14 a 463,24 cm^{-1} , nos espectros das amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$). Portanto, esta banda é atribuída ao modo Raman ativo F_{2g} que, por sua vez, pode ser relacionado à unidade vibracional Ce-O_8 , que é sensível a qualquer desordem na sub-rede do oxigênio (i.e., distensão e retração dos átomos de oxigênio em torno de Ce^{4+}) [63].

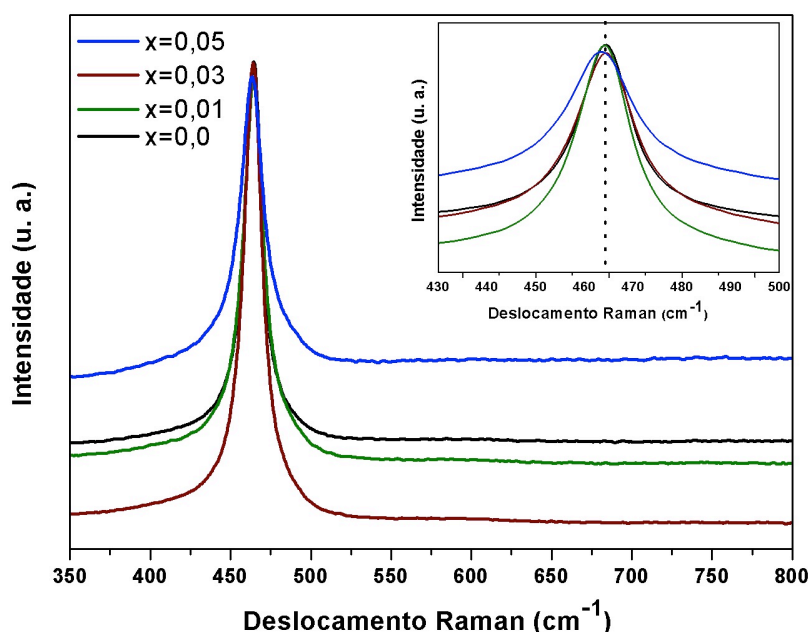


Figura 4. 17 Espectro Raman das amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$). O encarte mostra variação da posição do pico e largura a meia altura do principal modo a 464 cm^{-1} em função da quantidade de Cr^{3+} dopante.

O encarte da Figura 4. 17 apresenta as vistas ampliadas dos respectivos espectros Raman, na faixa de energia 430-500 cm^{-1} , para evidenciar as posições picos F_{2g} . Portanto, observa-se que a posição do modo F_{2g} nos espectros das amostras de CeO_2 dopado com Cr^{3+} deslocou-se para menores frequências quando comparado com as amostras de CeO_2 . Para CeO_2 bulk, o modo F_{2g} aparece em 464 cm^{-1} [65]. Comparado ao valor do bulk, a posição do modo F_{2g} para as nanopartículas de CeO_2 é deslocada em 0,14 cm^{-1} e que nas amostras de CeO_2 dopadas o deslocamento varia entre 0,16 - 0,76 cm^{-1} . Teoricamente, o deslocamento Raman pode ser calculado pela equação (0.19) [69]:

$$\Delta\omega = -3\omega_0\gamma \frac{\Delta a}{a_0} \quad (0.19)$$

Onde γ é a constante de Gruneisen, que é igual a 1,44; ω_0 é a frequência de posição para o CeO_2 na forma bulk; Δa é a diferença do parâmetro de rede levando-se em consideração o CeO_2 na escala manométrica e na forma bulk; e a_0 é a constante de rede do CeO_2 na forma bulk. Ao Substituir estes valores na equação acima, tem-se o parâmetro de deslocamento Raman de $0,36 \text{ cm}^{-1}$ para o CeO_2 , que é um valor maior que aquele obtido experimentalmente para o pico F_{2g} do espectro Raman (ver Tabela 4. 6). As amostras de CeO_2 dopado com Cr^{3+} apresentaram deslocamento teórico na faixa de $0,75 - 6,10 \text{ cm}^{-1}$ que é maior que o valor da faixa de deslocamento ($0,16 - 0,76 \text{ cm}^{-1}$) obtido da posição do modo F_{2g} nos espectros Raman. Este deslocamento tem sido atribuído à mudanças no comprimento da ligação, parâmetro de rede, assim com a geometria atômica do óxido de cério dopado [69].

Tabela 4. 6 Variação da posição ($\omega_{\text{F}_{2g}}$), largura a meia altura (β), deslocamento teórico ($\Delta\omega$) e experimental ($\Delta\omega_{\text{F}_{2g}}$) do modo F_{2g} e tamanho de partícula (D_g) determinados dos espectros Raman das amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$).

$\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$	$\omega_{\text{F}_{2g}} (\text{cm}^{-1})$	$\beta (\text{cm}^{-1})$	$\langle D_g \rangle (\text{nm})$	$\Delta\omega (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\omega_{\text{F}_{2g}} (\text{cm}^{-1})$
$x=0,00$	464,14(2)	13,45(1)	36,1(2)	0,36(2)	0,14(3)
$x=0,01$	463,84(3)	14,38(2)	28,4(1)	0,75(3)	0,16(1)
$x=0,03$	463,68(3)	15,35(1)	23,3(1)	2,85(1)	0,32(1)
$x=0,05$	463,24(3)	18,05(1)	15,5(1)	6,07(2)	0,76(2)

O aumento na magnitude do deslocamento da posição do pico F_{2g} nas amostras de CeO_2 dopado com Cr^{3+} pode ser correlacionada com a reduzida coordenação de oxigênio em torno do íon Ce^{4+} dos nanocristalitos. Quando as nanopartículas de CeO_2 são dopadas com cromo, a ligação Ce-O é alterada para uma nova ligação, Cr-O, que possui comprimento diferente. Também, a substituição de um íon Ce^{4+} por Cr^{3+} na rede do CeO_2 é alcançada pela quebra da ligação Ce-O com a geração de uma vacância de oxigênio (mecanismo de compensação de cargas) [72]. Com o aumento da concentração de Cr, um grande número de ligações Ce-O são quebradas. Assim, o número médio de íons de oxigênio para se ligar com íons de Ce e Cr diminui. Isso vai enfraquecer a força das ligações Ce-O ou Cr-O nas redes do CeO_2 [26]. Assim, para a concentração de Cr dopante igual $x=0,05$, o número de vacâncias de oxigênio é aumentado para um nível que o menor número de íons de oxigênio torna-se disponível para se ligar com os íons de cério ou cromo. Por conseguinte, a indisponibilidade de íons de oxigênio aumenta o

comprimento das ligações Ce-O e Cr-O, resultando na tensão da rede cristalina [13; 42]. O resultado final é a diminuição dos valores efetivos da constante de força e deslocamento na posição do pico F_{2g} para menor energia.

Uma análise detalhada do modo F_{2g} revela também que sua forma é mais assimétrica e alargada nas mostras de CeO_2 dopadas do que as amostras puras. O modo F_{2g} é muito sensível a qualquer desordem na sub-rede do oxigênio, isto é, estiramento simétrico da ligação Ce-O [64; 43]. A assimetria do pico e também os elevados valores da largura a meia altura (β) são indicativos da presença tanto da deformação na rede das nanopartículas [17; 121; 34]. Portanto, o efeito do tamanho de partícula na forma do modo F_{2g} em função da concentração de Cr^{3+} na rede do CeO_2 pode ser descrito pela dependência da largura à meia altura, β , e o inverso do tamanho da partícula, D_g , seguindo a relação linear apresentada na Eq. (0.20) [140; 64]:

$$\beta(cm^{-1}) = 10 + 124,7 D_g^{-1} \quad (0.20)$$

Utilizando-se a equação acima, estimou-se o tamanho de partículas das amostras de $Ce_{1-x}Cr_xO_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$) variou na faixa de 15-30 nm (ver Tabela 4. 6). A discrepância destes resultados, em relação aos obtidos por DRX e METAR, deve ao fato de que a simetria dos modos vibracionais em espectroscopia Raman é fortemente sensível à distribuição de tamanho de partículas. Logo, a distribuição levemente heterogênea de tamanho das nanopartículas (todas acima de 10 nm) sugerem que efeito de compressão da rede cristalina do CeO_2 em função do aumento de Cr^{3+} dopante não pode ser atribuído a efeitos de diminuição de tamanho de partícula, e sim aos efeitos simultâneos de ocupação da rede e processo de autopurificação.

4.2.6 Investigação da influência do Cr^{3+} nas propriedades magnéticas das NPs de CeO_2

A presença de Cr^{3+} na rede das nanopartículas de $Ce_{1-x}Cr_xO_{2-\delta}$ ($0,01 \leq x \leq 0,05$), assim como o surgimento de vacâncias de oxigênio resultantes da dopagem apresentaram-se como um motivo interessante para a realização de um estudo comparativo sobre as propriedades magnéticas destas amostras.

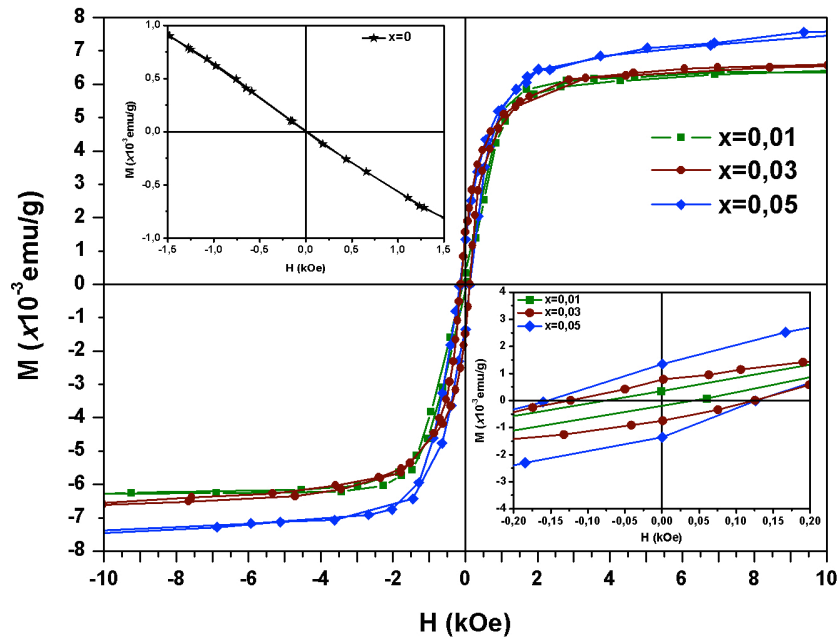
O CeO_2 estequiométrico é diamagnético e a presença de íons paramagnéticos Ce^{3+} ($4f^1$) e Cr^{3+} ($3d^3$) na sua rede cristalina leva a um aumento adicional no fundo paramagnético. Portanto, para quantificar os parâmetros magnéticos da coexistência de

duas fase, usou-se a seguinte função para o magnetização, M , em função do campo magnético H [35] :

$$M(H) = \frac{2M_s}{\pi} \tan^{-1} \left[\frac{H \pm H_c}{H_c} \tan \left(\frac{\pi M_r}{2M_s} \right) \right] + \chi_{PM} H \quad (0.21)$$

Aqui, o primeiro termo corresponde a curva de histerese ferromagnética com a magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r) e o campo coercitivo (H_c). O segundo termo está relacionado com a correspondente susceptibilidade paramagnética (χ_{PM}).

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado realizadas a 300K para as amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$) estão apresentadas na Figura 4. 18, após subtração do sinal paramagnético. A amostra de CeO_2 apresenta comportamento diamagnético (encarte da esquerda). Entretanto, as amostras de CeO_2 dopadas com Cr^{3+} apresentaram uma fraca componente ferromagnética, que se mostrou



sobreposta ao fundo linear paramagnético.

Figura 4. 18 Medidas de Magnetização em função do campo para as amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$). Os encartes representam a: M-H para a amostra de CeO_2 (esquerda) e o zoom de M-H em torno da origem para as amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,01 \leq x \leq 0,05$) (direita).

Os valores de M_r encontrados para as amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0,01$; $0,03$; $0,05$) foram $0,0015$; $0,0058$ e $0,009$ emu/g, respectivamente. Enquanto que os valores de H_c

foram 72,9; 123,6 e 150,7 Oe. Tanto os valores de M_r quanto os de H_c aumentaram quando a concentração de cromo aumentou.

O momento magnético efetivo (μ_{eff}) por íon de Cr foi calculado levando-se em conta a coexistência de fases paramagnéticas e ferromagnéticas. Então, a magnetização total do sistema pode ser expresso como $M_T = M_{PM} + M_{FM}$, onde $M_{MP} = \chi_{PM} H$. Em altas temperaturas, a susceptibilidade paramagnética pode ser escrita como:

$$\chi_{PM} = \frac{N_{PM} \mu^2}{3k_B T}, \quad (0.22)$$

Onde N_{PM} é o número de átomos de Cr na fase paramagnética (spins desacoplados do Cr) e k_B é a constante de Boltzmann. Por outro lado, a magnetização de saturação da componente ferromagnética é $M_s = \mu N_{FM}$, onde N_{FM} é o número de átomos de Cr na fase ferromagnética (spins acoplados do Cr). Então, o número total de átomos de Cr (N_{Cr}) pode ser assumido para ser igual à soma de N_{PM} e N_{FM} . Finalmente, organizando-se as ideias descritas acima, o valor de μ_{eff} pode ser obtido algebricamente encontrando-se as soluções da equação de segundo grau:

$$\mu_{eff}^2 - \frac{1}{N_{Cr}} (\mu_{eff} M_s - 3k_B T \chi_{PM}) = 0 \quad (0.23)$$

Os valores do momento magnético por íon de Cr calculados por meio da Eq. (0.23) para amostras de $Ce_{1-x}Cr_xO_{2-\delta}$ ($x=0,01-0,05$) estão apresentados na Tabela 4. 7. O elevado momento, que variou em torno de $3,89 - 3,98 \mu_B/Cr$, é consistente com o estado de oxidação Cr^{3+} ($3,88 \mu_B$) em uma geometria octaédrica [38; 123]. Esta variação no valor do momento magnético em função do aumento na concentração de Cr na rede do CeO_2 reflete efeitos de interações antiferromagnéticas ou ferromagnéticas insipientes.

Tabela 4. 7 Parâmetros extraídos das medidas de $M(H)$: número de átomos de Cr por grama (N_{Cr}), magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r), campo coercitivo (H_c), susceptibilidade paramagnética (χ_{PM}) e momento magnético estimado por átomo de Cr (μ).

$Ce_{1-x}Cr_xO_{2-\delta}$	Parâmetros de ajustes das curvas de $M(H)$				
	$M_r \times 10^{-3} (emu/g)$	$H_c (Oe)$	$M_s \times 10^{-3} (emu/g)$	$N_{Cr}/g (\times 10^{19})$	$\mu (\mu_B/Cr)$
$x=0,01$	$1,5 \pm 0,1$	$150,7 \pm 0,3$	$6,5 \pm 0,1$	2,40	$3,89 \pm 0,02$
$x=0,03$	$5,8 \pm 0,5$	$123,6 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,1$	1,19	$3,91 \pm 0,03$
$x=0,05$	$9,1 \pm 0,4$	$72,9 \pm 0,2$	$24,0 \pm 0,1$	1,27	$3,98 \pm 0,05$

As curvas de magnetização das amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$) medidas em função da temperatura (variando de 2 a 300K) em campo constante de 1 kOe aplicado (modo de *ZFC-FC*), apresentadas na Figura 4. 19, não confirmam a forma clássica descrita pela lei de Curie.

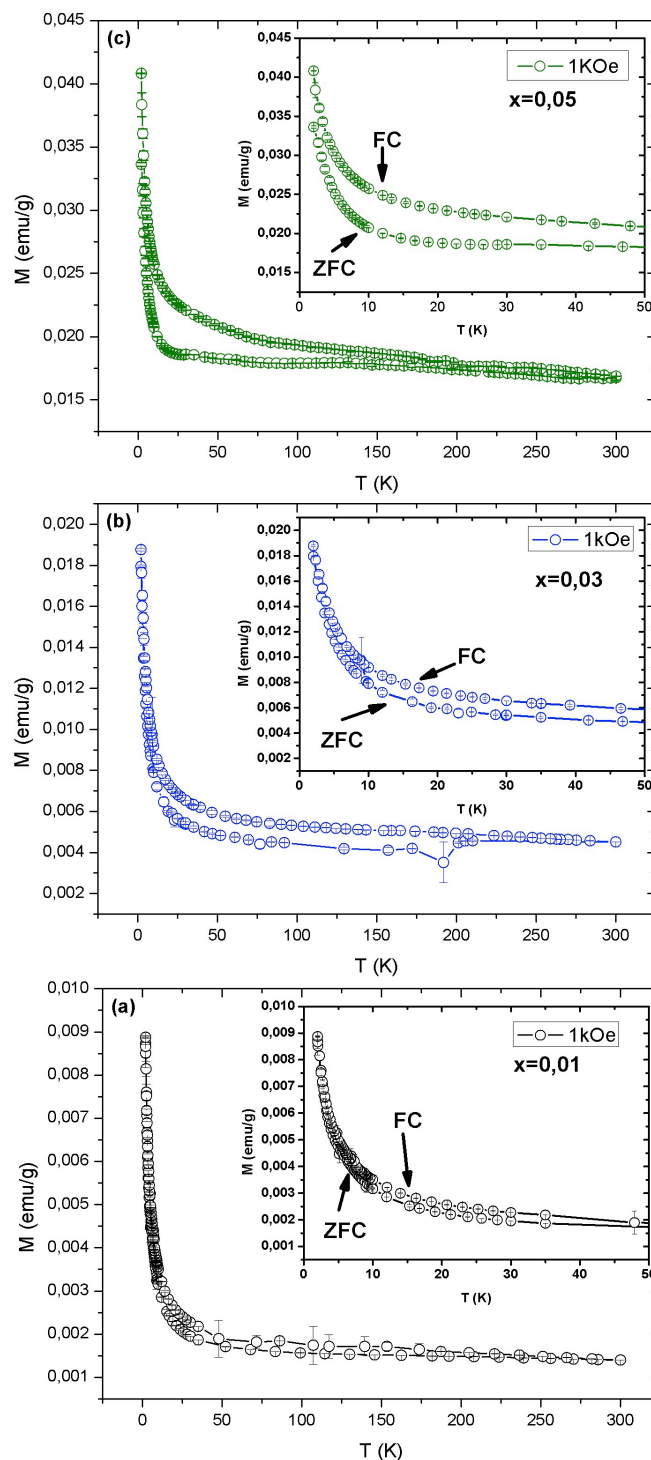


Figura 4. 19 Variação da magnetização em função da temperatura para as amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$) calcinadas a 400°C . Os encartes mostram a ampliação das curvas MT para nos modos *field cooled* (FC) e *zero field cooled* (ZFC) evidenciando a irreversibilidade de ambas.

Estes resultados também indicam a coexistência de duas componentes. Como pode ser visto, as medidas de *ZFC* e *FC* apresentam uma separação distinta das curvas, indicando que há uma temperatura de transição magnética [79]. Em particular, as duas curvas não se coincidem ou se cruzam e, além disso, apresentam uma irreversibilidade que persiste de 12 até 300 K. É interessante notar que em baixa temperatura, o aumento acentuado na magnetização é intrínseco aos semicondutores magnéticos diluídos e indica a presença de uma fase paramagnética. Comportamento similar também foi observado por Norton *et al.* [92] para amostras de óxido de zinco dopado com estanho. No entanto, discussões na literatura atual sugerem que a forma dessas curvas pode ser controlada por desordem na amostra e qualquer outra forma destas curvas (côncava tendendo para linear ou convexa) pode ser possível [126; 92].

Os encartes das Figura 4. 20 (a)-(c) mostram as medidas de magnetização em função do campo realizadas a 2K para as amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$). Nota-se que as curva de histerese apresentaram remanência em torno da origem da (0 – 5 kOe), indicando a presença de uma pequena, mas definitiva, componente ferromagnética seguida por significantes componentes paramagnéticas e superparamagnéticas para campos altos (acima de 20 kOe). A coexistência de ferromagnetismo e superparamagnetismo tem sido observada para sistemas de (In, Mn)As [94] e, recentemente, em ZnO dopado com ferro [3]. Comportamento similar também já foi observado em pontos quânticos de ZnO dopado com níquel [112]. Em particular, esse comportamento tem sido associado aos efeitos das interações de materiais nanocristalinos (abaixo de 10 nm). Quando partículas estão em regime nanométrico, elas podem se comportar de forma superparamagnética. E, por sua vez, as duas contribuições (paramagnética e superparamagnética) podem alterar o comportamento magnético em baixas temperaturas. Entretanto, as curvas de *ZFC-FC* não exibem temperatura de bloqueio, não são superparamagnéticas e tampouco obedece a lei de Curie ($M=CH/T$), mostrando-se semelhante ao comportamento descrito por Lee *et al.* [67].

Para interpretar estes resultados, levou-se em consideração a coexistência de fases paramagnéticas e ferromagnéticas, já discutidas para os resultados de magnetização em função do campo aplicado. Portanto, o estudo da ordem magnética do sistema de CeO_2 dopado com Cr^{3+} através das curvas de *ZFC-FC* foi fundamentada no modelo de ondas de spins em 3D [49; 46; 68]. Assim, propôs-se um modelo heurístico baseado em dois conjuntos de spins. E para isso, assumiu-se que um destes

subconjuntos de spins está completamente livre (i.e., “ n_i ” íons não possuem nenhum “ n_i ” vizinhos mais próximos). Então neste caso, a magnetização segue a lei de Curie-Weiss para descrever a fase paramagnética. Por sua vez, o segundo subconjunto de spins está completamente afetado pelas interações do campo (i.e., “ n_i ” íons com ao menos um “ n_i ” vizinho mais próximo). E, portanto, a magnetização segue uma lei do tipo $T^{3/2}$ para a fase ferromagnética. A relação entre as contribuições paramagnéticas e ferromagnéticas foi denominada de lei de Curie-Weiss modificada, e está expressa pela equação abaixo:

$$M = M_0 \left(1 - T^{3/2}\right) + \frac{C(x) \cdot H}{T - \theta_p(x)} \quad (0.24)$$

onde M_0 representa a magnetização de saturação à $T=0K$, M é a magnetização do material, $\theta_p(x)=\theta_0 x$ é a temperatura de Curie-Weiss e $C(x)=C_0 x$ é a constante de Curie e, x , a concentração do Cr^{3+} . As constantes C_0 e θ são definidas como [24]:

$$C_0 = \frac{N g_{eff}^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \quad (0.25)$$

e

$$\theta_0 = \frac{2zS(S+1)J_{it}}{3k_B}, \quad (0.26)$$

onde N é o número de Cr^{3+} por grama, g_{eff} é o fator giromagnético efetivo dos íons Cr^{3+} , $S=3/2$ é o spin para Cr^{3+} , μ_B é o magnéton de Bohr, z é o número de vizinhos mais próximos ($z=12$ na estrutura do tipo fluorita), J_{it} é a constante de interação de troca efetiva e k_B é a constante de Boltzmann.

Os valores de θ e C , obtidos pelo ajuste da curva FC com a lei de Curie-Weiss modificada, estão apresentados na Tabela 4. 8. Nota-se que a separação dos “ n_i ” íons em dois subconjuntos não interagentes (nomeados de spins isolados e spins organizados em forma de clusters) resulta em um excelente ajuste da curva FC , no intervalo de temperatura estudado, para todas as amostras. O valor obtido para a constante de Curie-Weiss, θ , é negativo para todas as amostras e sua baixa magnitude indica a existência de uma fraca interação de troca antiferromagnética entre os íons Cr^{3+} , ou seja, a presença de acoplamentos antiferromagnéticos ($Cr^{3+}-Cr^{3+}$) que aumentam à medida que a quantidade de Cr^{3+} dopante nas amostras também aumenta.

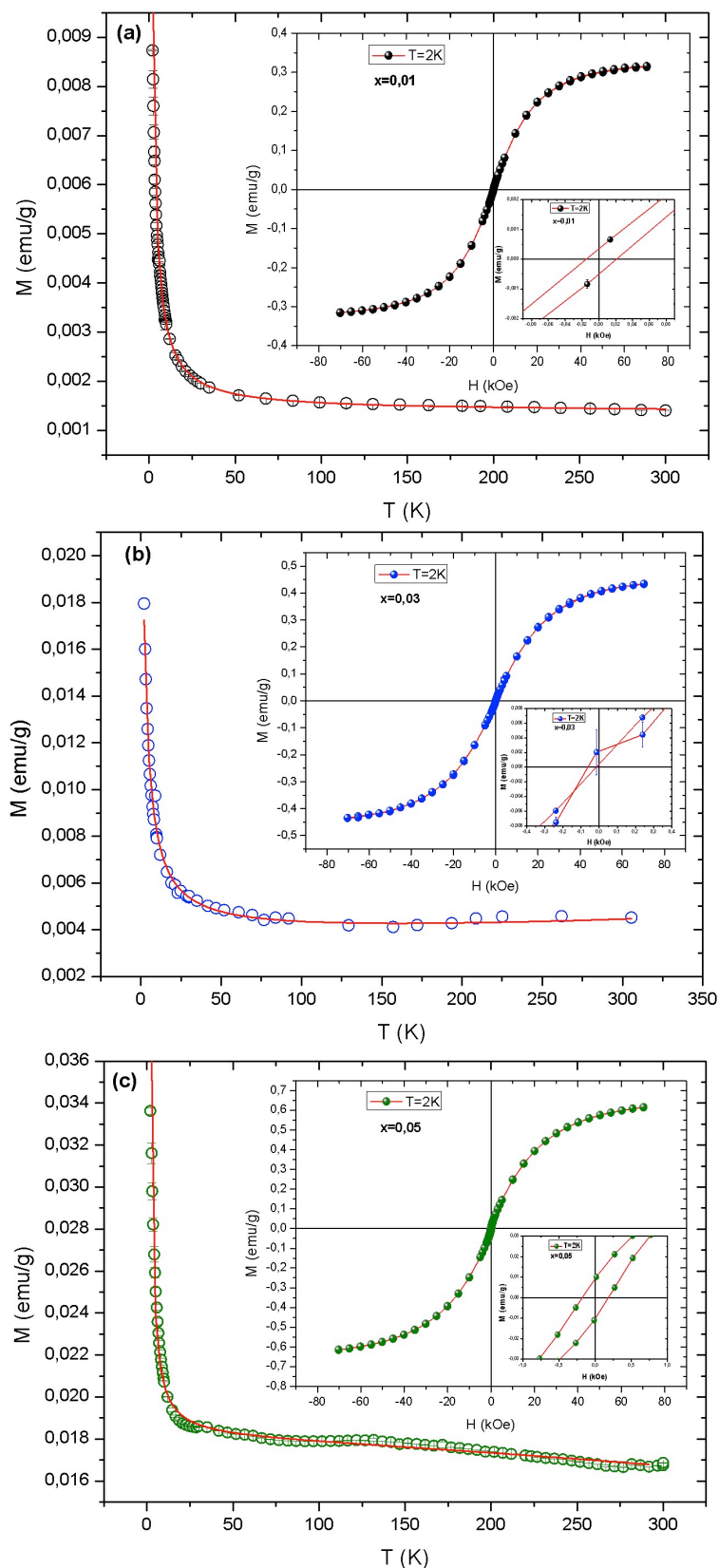


Figura 4. 20 Curva de magnetização em função da temperatura medias com $H=1\text{kOe}$ para as amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.05$) calcinadas a 400°C . Os círculos representam $M(T)$ no modo FC e a linha sólida, o ajuste usando a lei de Curie-Weiss. Os encartes mostram as curvas $M(H)$ medidas a 2K para as mesmas amostras.

Para melhor entender essa tendência, que também já foi constatada dos resultados de EPR, estimou-se os valores efetivos do fator- g de Landé e do momento angular orbital total, J , através das medidas de magnetização em função da temperatura para o íon Cr^{3+} usando os valores de outros parâmetros envolvidos em C_0 e θ_0 nas Eqs. (0.25) e (0.26) (ver Tabela 4. 8). O valor obtido de g_{eff} variou entre 1,66 e 2,19, mostrando-se em boa concordância com os resultados de EPR, assim como aqueles apresentados na literatura para íons de Cr na matriz de outros semicondutores [40]. Já os valores de J apresentam magnitude ligeiramente maior ao valor teórico. Adicionalmente, a constante de interação de troca, J_{it} , também estimada usando os parâmetros envolvidos em C_0 e θ_0 , apresenta-se como um elemento importante para o entendimento da fase magnética presente nas amostras dopadas.

O valor de J_{it} / k_B variou em torno de $\sim -21,4$ a $-30,1\text{K}$. O sinal negativo da constante de interação de troca também dá uma clara evidência para concluir que as propriedades magnéticas das nanopartículas de CeO_2 dopado com Cr^{3+} não pode ser explicadas simplesmente assumindo uma distribuição completamente uniforme de átomos de cromo na rede cristalina do CeO_2 . Portanto, supõe-se que uma fração significativa dos íons Cr^{3+} está mais ou menos aleatoriamente incorporada nos sítios do Ce^{4+} . Por sua vez, estima-se que uma parte dos íons Cr^{3+} incorporados está favorável a se ligarem a defeitos pontuais ao seu redor, neste caso, muito provavelmente devido a vacâncias de oxigênio, assumindo um estado de carga $3+$, i.e, d^3 ($J=3/2$,) e um momento ferromagnético. Por conseguinte, uma fração muito pequena dos íons Cr^{3+} que estão isolados formam complexos $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$, onde a interação antiferromagnética entre esses íons vizinhos favorece o alinhamento antiparalelo dos spins do Cr. Todavia, o momento líquido por complexo ($\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$) não é nulo devido à falta de simetria de translação da estrutura do CeO_2 (i.e, ocupação aleatória do sítio do Ce por Cr), efeitos de frustração ou spins descompensados.

Tabela 4. 8 Lista dos parâmetros obtidos das curvas experimentais de $M(T)$ usando o ajuste com a lei de Curie-Weiss modificada.

$\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$	Parâmetros de ajustes extraídos da lei de Curie-Weiss modificada				
	$\theta_p(K)$	$C \times 10^{-8} (emu.Kg)$	g	J	$J_{it}/k_B (K)$
$x=0,01$	-158,83	1,79	2,19(2)	1,35(3)	-21,44
$x=0,03$	-223,22	1,99	1,89(2)	1,63(5)	-30,13
$x=0,05$	-244,88	2,71	1,66(2)	1,96(5)	-33,06

Em resumo, pode-se supor que o fraco comportamento magnético observado nas medidas de magnetometria para as amostras dopadas sugere que apenas pequenas frações de Cr^{3+} são responsáveis pelo ferromagnetismo observado, uma vez que os resultados de DRX, Raman, MEVT, EPR, XPS, Raman e METAR das amostras estudadas nesta pesquisa mostraram a ausência de fases secundárias e a possível presença de defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio) à medida que a concentração de Cr^{3+} aumentou na rede do CeO_2 .

Apesar do modelo fenomenológico de pólarons magnéticos ligados (PML) proposto por Chiorescu *et al.* [122] apresentar-se adequando para descrever o comportamento das curvas de $M(H)$ à temperatura ambiente para nanopartículas de vários óxidos dopados com metais de transição [96; 111; 122], tentativas de ajustes das curvas de magnetização das amostras estudadas neste trabalho mostraram que este modelo não é adequado para explicar a origem do ferromagnetismo à temperatura ambiente nas amostras CeO_2 dopadas com Cr^{3+} . Resultado obviamente esperado visto que a fraca interação antiferromagnética presente nas amostras dopadas não está prevista neste modelo. Deste modo, para explicar a existência desse ferromagnetismo nestas amostras, torna-se necessário levar em consideração a existência de três tipos de Cr existentes nas amostras CeO_2 dopado com Cr^{3+} , conforme ilustra a Figura 4. 21:

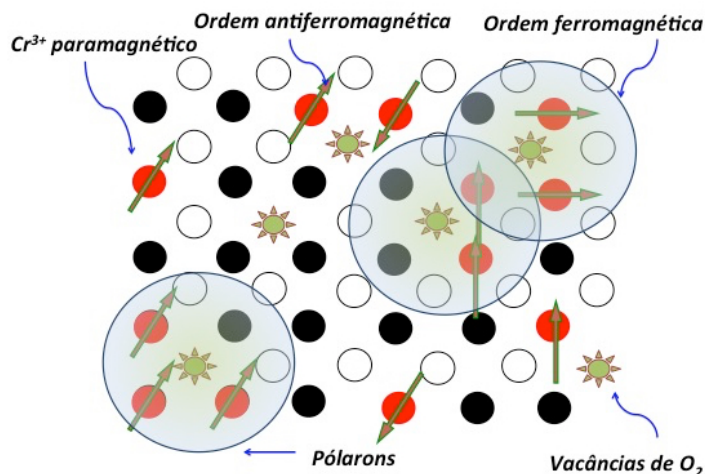


Figura 4. 21 Representação esquemática dos pares antiferromagnéticos de Cr^{3+} , Cr^{3+} paramagnéticos isolados na rede, vacâncias de oxigênio, pólarons e sobreposição de pólarons resultando em uma ordem ferromagnética.

- (i) Acoplamento antiferromagnético de um íon de Cr^{3+} com, ao menos, um íon Cr^{3+} à sua volta (responsável pela ordem antiferromagnética apresentada nas amostras), (ii)

íons de Cr^{3+} isolados, que apresentam comportamento paramagnético e contribuem para a magnetização à baixa temperatura, e (iii) acoplamento de íons de Cr^{3+} com pólarons magnéticos, resultando em uma contribuição parcial para o surgimento de uma ordem ferromagnética.

Diante destas três considerações, torna-se bastante evidente que o comportamento magnético final é resultado de diferentes graus de competição entre as interações (i), (ii) e (iii). Sendo que, se (i)/(ii)=1, implicará na ausência de competição resultando indiretamente no predomínio de ferromagnetismo assistido por vacância de oxigênio- Cr^{3+} -pólaron. Entretanto, para valores de (i)/(ii)>1, os spins dos pólarons seguem o comportamento dos spins dos complexos Cr^{3+} - Cr^{3+} e apresentam alinhamento antiparalelos, favorecendo o surgimento da componente antiferromagnética.

4.3. DISCUSSÃO

A discussão qualitativa atualmente presente na literatura indica que o entendimento geral da presença de ferromagnetismo diluído à temperatura ambiente em óxidos semicondutores dopados com metais de transição encontra-se plenamente em debate, apesar de um grande número de estudos experimentais que têm sido relatados e várias teorias terem sido propostas [84; 32; 101]. No entanto, o que se pode afirmar é que a origem da ordem magnética em nanopartículas de CeO_2 é fortemente dependente da rota de síntese [93]. O controle do protocolo de manuseio das amostras para a caracterização magnética e escolha da pureza dos reagentes utilizados do processo de síntese são de fundamental importância para que se tenha um alto grau de confiança nos resultados obtidos.

Em muitos casos, a composição do nitrato de cério precursor apresenta porcentagens de impurezas, tais como Fe, Co ou Ni, tão baixas que se exclui a possibilidade destas resultarem em sinais magnéticos. Entretanto, a presença de impurezas não magnéticas, tais como alguns dos elementos terras raras, apresentam-se como um fator indesejável que interfere no resultado das medidas magnéticas. Em um estudo recente, Ackland *et al.* [2] mostraram que a presença de terras raras em sal de cério de menor pureza (no caso deles, lantânio presente em nitrato de cério com 99% de pureza) pode favorecer o estabelecimento de ferromagnetismo, em comparação com as amostras sintetizadas usando nitrato de cério com 99,999% de pureza, para a qual eles não encontraram nenhum sinal de ferromagnetismo. Por isso, a síntese das

nanopartículas de CeO_2 puro e dopado com Cr^{3+} foi realizada utilizando-se nitratos com pureza de 99,999%. Esta síntese envolve dois passos de transformação, conforme o esquema ilustrativo da Figura 4. 22.

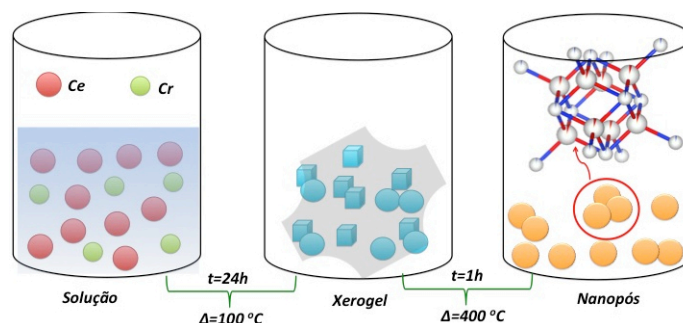


Figura 4. 22 Ilustração esquemática do processo de formação das nanopartículas de CeO_2 dopado com Cr^{3+} .

O primeiro passo envolve a reação à temperatura ambiente, em que as espécies dos nitratos reagem com ácido cítrico dissolvidos na solução de partida e libera grandes quantidades de calor que promove a nucleação das nanopartículas de CeO_2 . Durante o período de desidratação à temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$, o componente de CeO_2 tem baixa cristalinidade e partículas com tamanho em torno de 2-4 nm, que não permite a incorporação de Cr^{3+} na rede das nanopartículas de CeO_2 , uma vez que existe um forte efeito de autopurificação para nanocristalitos muito pequenos de modo que os dopantes expelidos do interior da rede para a superfície da nanoestrutura [23]. Como resultado, as espécies Cr, provavelmente no estado amorfo, podem ser aglutinadas pelos precursores à base de CeO_2 [119]. Então, no segundo passo, o produto obtido exibe partículas com tamanhos uniformes, variando de 8-10 nm. Supõe-se que durante este estágio, as espécies de Cr^{3+} devem ser incorporadas na rede do CeO_2 na presença de um grande excesso de OH^- e CO^- sob condições hidrotérmicas, como em outras sínteses para nanopartículas de óxidos [78]. Devido à incorporação de Cr^{3+} na estrutura de CeO_2 e a natureza cristalográfica da estrutura cúbica do tipo fluorita, as nanopartículas de CeO_2 dopadas com Cr^{3+} apresentam-se termicamente estável para mostrar uma morfologia com terminações dominada por planos (111) e crescimento na direção [110], conforme mostram os resultados de METAR e MEVT.

A partir dos dados de XRD e análise de Rietveld, juntamente com os resultados de EDX, XPS e EPR, mostrou-se claramente que os íons de Cr^{3+} preferencialmente ocupam o local do Ce^{4+} na estrutura do CeO_2 . Pode ser visto que nenhuma das amostras apresenta qualquer impureza que seja. Assim, a análise coletiva e detalhada dos

resultados experimentais apresentados na seção anterior sugere a presença de imperfeições estruturais, precisamente vacâncias de oxigênio, que podem contribuir para o aumento do valor da magnetização de saturação das nanopartículas de CeO_2 dopado com Cr^{3+} . Desta forma, a técnica de EPR foi utilizada para revelar se a origem do ferromagnetismo presente nas amostras pode ser atribuída à presença de Ce^{3+} ou Cr^{3+} . Deste modo, a presença de Ce^{3+} e vacâncias de oxigênio apresentam-se como elementos essenciais para se evocar o modelo de ferromagnetismo diluído mediado por defeitos nas amostras de CeO_2 dopado com Cr^{3+} .

Apesar de não haver ainda um consenso na literatura a respeito da possível causa do comportamento ferromagnético apresentado por óxidos semicondutores, atualmente há um número maior de pesquisadores acreditando que a ordem magnética destes sistemas, em escala manométrica, é puramente intrínseca e resultado da formação de defeitos, tais como a vacância de oxigênio, assim como da ação de impurezas incorporadas na rede cristalina [50; 22]. Diversos trabalhos têm ressaltado que centros-F desempenham papel fundamental no mecanismo de troca e no ferromagnetismo assistido por vacâncias de oxigênio, contribuindo para a ordem magnética apresentada pelas partículas de CeO_2 dopado com metais de transição [28; 47; 100]. Estas suposições são válidas, entretanto, necessita-se de precaução adicional para concluir-se que a propriedade magnética destes materiais é dependente da concentração de vacâncias de oxigênio. É notável que a magnetização de saturação das amostras de CeO_2 dopado Cr^{3+} estudadas neste trabalho é fortemente dependente da concentração de Cr^{3+} , o que naturalmente aponta o mecanismo de troca mediado por centros-F como um candidato adequado para explicar o comportamento magnético dessas amostras. Recentemente, Chen *et al.* [21] também previram que uma quantidade suficiente de ambos, vacâncias de oxigênio e impurezas de íons trivalente, é essencial para o ferromagnetismo observado no sistema de CeO_2 dopado com íon trivalente, só que para o caso deles, o Sm^{3+} . Por outro lado, alguns estudos ressaltam que a presença de ordem magnética em nanopartículas de CeO_2 puro ou dopado com metais de transição é completamente dependente do tamanho de partícula e independente da presença de defeitos estruturais [59; 129]. Entretanto, os nossos estudos recentes da magnetização de saturação em função temperatura de calcinação indicam que o comportamento magnético das amostras de $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopado com Cr^{3+} está associado à presença de defeitos e não sofre influência do tamanho de partícula [44].

Os resultados das caracterizações das nanopartículas estudadas nesta tese evidenciam que a dopagem de Cr^{3+} induz à criação de vacâncias de oxigênio e, por sua vez, a formação de Ce^{3+} , reduzindo a hibridação entre Ce 4f e O orbitais 2p. Deste modo, os trabalhos pioneiros de Dietl *et al.* [33], e posteriormente na descrição de Coey *et al.* [28] dão suporte necessário para sugerir-se que o aumento da magnetização de saturação em função da quantidade de Cr^{3+} nas nanopartículas de CeO_2 pode ser explicado com base no mecanismo de troca mediado por centros-F, em que uma vacância de oxigênio aprisiona um elétron para formar um centro-F, que por sua vez, constitui um pólaron magnético ligado. Quando a quantidade de Cr^{3+} aumenta, os orbitais dos centros-F começam a sobrepor-se e gradualmente a magnetização de saturação também aumenta, de modo que os defeitos induzidos pelo Cr^{3+} são propensos a terem as forma de $\text{Cr}^{3+}\text{-V}_\text{O}\text{-Ce}^{3+}$ e $\text{Cr}^{3+}\text{-V}_\text{O}\text{-Cr}^{3+}$ (coexistem nas nanopartículas de CeO_2 dopado com Cr^{3+}), conforme ilustra a Figura 4. 23.

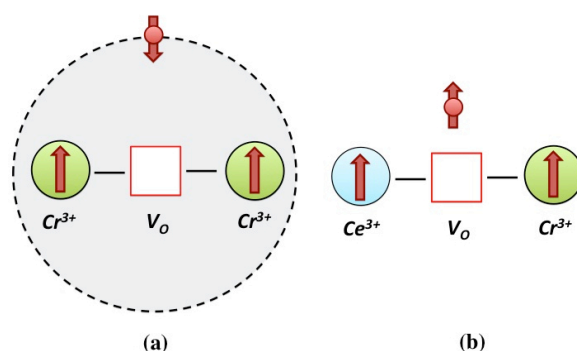


Figura 4. 23 Esquema da configuração das vacâncias de oxigênio na rede do CeO_2 : (a) acoplamento entre íons de Cr^{3+} responsável pela ordem antiferromagnética, (b) acoplamento entre íons de Cr^{3+} - Ce^{3+} responsável pela ordem ferromagnética.

Assim, pode-se afirmar que a formação destes complexos é crucial para o surgimento da ordem ferromagnética nestas nanopartículas e a mudança no valor da magnetização de saturação pode ser descrita como um efeito da competição das interações entre $\text{Cr}^{3+}\text{-V}_\text{O}\text{-Ce}^{3+}$ (que contribui para o ferromagnetismo observado) e $\text{Cr}^{3+}\text{-V}_\text{O}\text{-Cr}^{3+}$ (que contribui para antiferromagnetismo observado). Também, é importante ressaltar que, possíveis futuros aumentos na concentração de Cr^{3+} (i.e., amostras nível de dopagem maior que $x=0,05$) levaria a uma rápida supressão da magnetização de saturação devido ao maior número de vacâncias de oxigênio que resultaria no encurtamento das distâncias entre dois íons Cr^{3+} , resultando no aumento da interação entre pares de íons $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ que favoreceria a sobreposição da ordem antiferromagnética [102; 134].

5.1. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos durante a realização deste trabalho mostraram que o processo de síntese usando nitratos como fontes de íons e ácido cítrico com agente complexante foi eficiente para sintetizar nanopartículas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$) isentas da presença de fases secundárias. Medidas de DRX e espectroscopia Raman indicaram a presença da fase de CeO_2 com estrutura do tipo fluorita. Adicionalmente, medidas de METAR e MEVT confirmaram a formação de partículas com diferentes formas e tamanho além da ausência de fases impuras. Por fim, as medidas de magnetometria indicaram que todas as amostras dopadas apresentaram comportamento ferromagnético à temperatura ambiente. Foi observado que o aumento da concentração de dopante de $x=0,01$ para $x=0,05$ aumentou o valor da magnetização remanente de $0,001 \text{ emu/g}$ para o valor máximo de $0,01 \text{ emu/g}$. Essas mudanças no comportamento ferromagnético das amostras em função da quantidade de dopante foram associadas às interações entre íons de Cr^{3+} e as vacâncias de oxigênio presentes rede cristalina do CeO_2 .

5.1. PERSPECTIVAS

A determinação precisa do comportamento magnético destes materiais estudados nesta pesquisa de tese é uma tarefa difícil devido aos diversos fatores já explicados nas seções anteriores. Portanto, técnicas de caracterização cristalográfica, tais como difração de raios X e a microscopias eletrônicas, são necessárias mas não são suficientes para a identificação do estado magnético. Por outro lado, magnetômetros detectam os sinais magnéticos totais sem fornecerem informação do estado magnético local. Apesar dos estudos de XPS e EPR mostrarem que o Cr^{3+} encontra-se incorporado na rede do CeO_2 , a confirmação da existência de um sistema que apresente ferromagnetismo à temperatura ambiente requer um conjunto de análises cristalográficas, magnéticas, eletrônicas e químicas mais elaboradas. Por isso, este trabalho terá prosseguimento com um estudo mais detalhado usando as técnicas de dicroísmo circular magnético de raios

X e espectroscopia de absorção de raios X. Ao mesmo tempo, serão necessários estudos teóricos para confirmar a relação do comportamento magnético com a concentração de cromo e vacâncias de oxigênio. Estes estudos serão realizados por meio da teoria do funcional de densidade. E, finalmente, pretende-se estudar as propriedades magnéticas do óxido de cério dopado com cromo na forma de filmes finos depositados por pulverização catódica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABI-AAD, E., BECHARA, R., GRIMBLOT, J., ABOUKAIS, A., 1993, "Preparation and characterization of ceria under an oxidizing atmosphere. Thermal analysis, XPS, and EPR study", *Chemistry of Materials*, v. 5, n. 6, pp. 793-797.
- [2] ACKLAND, K., MONZON, L. M. A., VENKATESAN, M., COEY, J. M. D., 2011, "Magnetism of Nanostructured CeO₂", *Ieee Transactions on Magnetism*, v. 47, n. 10, pp. 3509-3512.
- [3] AHN, G. Y., PARK, S. I., SHIM, I. B., KIM, C. S., 2004, "Mössbauer studies of ferromagnetism in Fe-doped ZnO magnetic semiconductor", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 282, pp. 166-169.
- [4] AMELINCKX, S., VAN DYCK, D., VAN LANDUYT, J., VAN TENDELOO, G., 1997, *Electron Microscopy: Principles and Fundamentals*. Weinheim, Wiley VCH
- [5] ARAUJO, V. D., BERNARDI, M. I. B., 2011, "Synthesis and optical and structural characterization of Ce_(1-x)O₂:M_(x)O (M = Cu, Co) pigments", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 103, n. 2, pp. 501-506.
- [6] AZAM, A., AHMED, A. S., HABIB, S. S., NAQVI, A. H., 2012, "Effect of Mn doping on the structural and optical properties of SnO₂ nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 523, pp. 83-87.
- [7] BALTZER, P. K., LEHMANN, H. W., ROBBINS, M., 1965, "Insulating Ferromagnetic Spinels", *Physical Review Letters*, v. 15, n. 11 pp. 493.
- [8] BENSALAM, A., BOZONVERDURAZ, F., DELAMAR, M., BUGLI, G., 1995, "Preparation and Characterization of Highly Dispersed Silica-Supported Ceria", *Applied Catalysis a-General*, v. 121, n. 1, pp. 81-93.
- [9] BLEICHER, L., SASAKI, J. M., PAIVA SANTOS, C. O., 2000, "Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS", *Journal of Applied Crystallography*, v. 33, n. 4 pp. 1189.
- [10] BORA, T., SAMANTARAY, B., MOHANTY, S., RAVI, S., 2011, "Ferromagnetism and Bound Magnetic Polaron Behavior in (In_{1-x}Co_x)₂O₃", *Ieee Transactions on Magnetism*, v. 47, n. 10, pp. 3991-3994.
- [11] BORCHERT, H., FROLOVA, Y. V., KAICHEV, V. V., PROSVIRIN, I. P., ALIKINA, G. M., LUKASHEVICH, A. I., ZAIKOVSKII, V. I., MOROZ, E. M., TRUKHAN, S. N., IVANOV, V. P., PAUKSHTIS, E. A., BUKHTIYAROV, V. I., SADYKOV, V. A., 2005, "Electronic and chemical properties of nanostructured cerium dioxide doped with praseodymium", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 12, pp. 5728-5738.

- [12] BOUZERAR, R., BOUZERAR, G., 2010, "Unified picture for diluted magnetic semiconductors", *Epl*, v. 92, n. 4.
- [13] BRITO, P. C. A., SANTOS, D. A. A., DUQUE, J. G. S., MACEDO, M. A., 2010, "Structural and magnetic study of Fe-doped CeO₂", *Physica B-Condensed Matter*, v. 405, n. 7, pp. 1821-1825.
- [14] BURROUGHS, P., HAMNETT, A., ORCHARD, A. F., THORNTON, G., 1976, "Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n. 17 pp. 1686-1698.
- [15] CAGLIOTI, G., PAOLETTI, A., RICCI, F. P., 1958, "Choice of Collimators for a Crystal Spectrometer for Neutron Diffraction", *Nuclear Instruments & Methods*, v. 3, n. 4 pp. 223-228.
- [16] CALDERON, M. J., SARMA, S. D., 2007, "Theory of carrier mediated ferromagnetism in dilute magnetic oxides", *Annals of Physics*, v. 322, n. 11, pp. 2618-2634.
- [17] CAMPBELL, I. H., FAUCHET, P. M., 1986, "The Effects of Microcrystal Size and Shape on the One Phonon Raman-Spectra of Crystalline Semiconductors", *Solid State Communications*, v. 58, n. 10, pp. 739-741.
- [18] CARMAN, C. J., KROENKE, W. J., 1968, "Electron Spin Resonance of Alpha-Alumina Solid Solutions", *Journal of Physical Chemistry*, v. 72, n. 7 pp. 2562.
- [19] CASTLETON, C. W. M., KULLGREN, J., HERMANSSON, K., 2007, "Tuning LDA+U for electron localization and structure at oxygen vacancies in ceria", *Journal of Chemical Physics*, v. 127, n. 24.
- [20] CHEN, D. Q., YU, Y. L., HUANG, F., HUANG, P., YANG, A. P., WANG, Y. S., 2010, "Modifying the Size and Shape of Monodisperse Bifunctional Alkaline-Earth Fluoride Nanocrystals through Lanthanide Doping", *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 29, pp. 9976-9978.
- [21] CHEN, S. Y., CHEN, R. J., LEE, W., DONG, C. L., GLOTER, A., 2014, "Spectromicroscopic evidence of interstitial and substitutional dopants in association with oxygen vacancies in Sm-doped ceria nanoparticles", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 7 pp. 3274-3281.
- [22] CHEN, S. Y., TSAI, C. H., HUANG, M. Z., YAN, D. C., HUANG, T. W., GLOTER, A., CHEN, C. L., LIN, H. J., CHEN, C. T., DONG, C. L., 2012, "Concentration Dependence of Oxygen Vacancy on the Magnetism of CeO₂ Nanoparticles", *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 15, pp. 8707-8713.
- [23] CHEN, X. B., LI, G. S., SU, Y. G., QIU, X. Q., LI, L. P., ZOU, Z. G., 2009, "Synthesis and room-temperature ferromagnetism of CeO₂ nanocrystals with nonmagnetic Ca²⁺ doping", *Nanotechnology*, v. 20, n. 11.

- [24] CHIKAZUMI, S., GRAHAM, C. D., 1997, *Physics of Ferromagnetism*. Clarendon Press.
- [25] CHOUDHURY, B., CHOUDHURY, A., 2012, "Ce³⁺ and oxygen vacancy mediated tuning of structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics*, v. 131, n. 3, pp. 666-671.
- [26] _____, 2012, "Dopant induced changes in structural and optical properties of Cr³⁺ doped TiO₂ nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics*, v. 132, n. 2-3, pp. 1112-1118.
- [27] COEY, J. M. D., 2010, *Magnetism and Magnetic Materials*. UK, Cambridge University Press.
- [28] COEY, J. M. D., VENKATESAN, M., FITZGERALD, C. B., 2005, "Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides", *Nature Materials*, v. 4, n. 2, pp. 173-179.
- [29] CULLITY, B. D., STOCK, S. R., 2001, *Elements of X-Ray Diffraction*. 3rd. New Jersey, Prentice-Hall.
- [30] DESHPANDE, S., PATIL, S., KUCHIBHATLA, S. V. N. T., SEAL, S., 2005, "Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide", *Applied Physics Letters*, v. 87, n. 13.
- [31] DHOLAM, R., PATEL, N., SANTINI, A., MIOTELLO, A., 2010, "Efficient indium tin oxide/Cr-doped-TiO₂ multilayer thin films for H₂ production by photocatalytic water-splitting", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 18, pp. 9581-9590.
- [32] DIETL, T., 2010, "A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides", *Nature Materials*, v. 9, n. 12, pp. 965-974.
- [33] DIETL, T., OHNO, H., MATSUKURA, F., CIBERT, J., FERRAND, D., 2000, "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors", *Science*, v. 287, n. 5455, pp. 1019-1022.
- [34] DOHCEVIC-MITROVIC, Z. D., SCEPANOVIC, M. J., GRUJIC-BROJCIN, M. U., POPOVIC, Z. V., BOSKOVIC, S. B., MATOVIC, B. M., ZINKEVICH, M. V., ALDINGER, F., 2006, "The size and strain effects on the Raman spectra of Ce_{1-x}Nd_xO_{2-δ} (0 ≤ x ≤ 0.25) nanopowders", *Solid State Communications*, v. 137, n. 7, pp. 387-390.
- [35] DUHALDE, S., VIGNOLO, M. F., GOLMAR, F., CHILLOTTE, C., TORRES, C. E. R., ERRICO, L. A., CABRERA, A. F., RENTERIA, M., SANCHEZ, F. H., WEISSMANN, M., 2005, "Appearance of room-temperature ferromagnetism in Cu-doped TiO_{2-δ} films", *Physical Review B*, v. 72, n. 16.

- [36] DURST, A. C., BHATT, R. N., WOLFF, P. A., 2002, "Bound magnetic polaron interactions in insulating doped diluted magnetic semiconductors", *Physical Review B*, v. 65, n. 23.
- [37] DVORANOVA, D., BREZOVA, V., MAZUR, M., MALATI, M. A., 2002, "Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts", *Applied Catalysis B-Environmental*, v. 37, n. 2, pp. 91-105.
- [38] ELLIOTT, N., 1967, "Magnetic Moments of V^{2+} Cr^{3+} and Mn^{4+} Ions in Octahedral Ligand Fields", *Journal of Chemical Physics*, v. 46, n. 3 pp. 1006.
- [39] ESCH, F., FABRIS, S., ZHOU, L., MONTINI, T., AFRICH, C., FORNASIERO, P., COMELLI, G., ROSEI, R., 2005, "Electron localization determines defect formation on ceria substrates", *Science*, v. 309, n. 5735, pp. 752-755.
- [40] FARVID, S. S., HEGDE, M., RADOVANOVIC, P. V., 2013, "Influence of the Host Lattice Electronic Structure on Dilute Magnetic Interactions in Polymorphic Cr(III)-Doped In_2O_3 Nanocrystals", *Chemistry of Materials*, v. 25, n. 2, pp. 233-244.
- [41] FERNANDES, V., SCHIO, P., OLIVEIRA, A. J. A. D., SCHREINER, W. H., VARALDA, J., MOSCA, D. H., 2011, "Loss of magnetization induced by doping in CeO_2 films", *Journal of Applied Physics*, v. 110, n. 11 pp. 113902.
- [42] FERREIRA, N. S., ABRAÇADO, L. G., MACEDO, M. A., 2012, "The effects of Cr-doping on the room temperature ferromagnetism of chemically synthesized $CeO_{2-\delta}$ nanoparticles", *Physica B-Condensed Matter*, v. 407, n. 16, pp. 3218-3221.
- [43] FERREIRA, N. S., ABRAÇADO, L. G., MACÊDO, M. A., 2013, "Room-Temperature Ferromagnetism in Chemically Synthesized $Ce_{0.97}Cr_{0.03}O_{2-\delta}$ Nanopowders", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 26, n. 7, pp. 2549-2552.
- [44] FERREIRA, N. S., MACÊDO, M. A., 2014, "Cr-Doping-Induced Ferromagnetism in $CeO_{2-\delta}$ Nanopowders", *Advanced Materials Research*, v. 975, pp. 7.
- [45] GANESAN, S., BURSTEIN, E., 1965, "Selection Rules for Second Order Infrared and Raman Processes .2. Fluorite Structure and Interpretation of Second Order Infrared and Raman Spectra of CaF_2 ", *Journal De Physique*, v. 26, n. 11 pp. 645.
- [46] GAO, D. Q., ZHANG, J., YANG, G. J., QI, J., SI, M. S., XUE, D. S., 2011, "Ferromagnetism Induced by Oxygen Vacancies in Zinc Peroxide Nanoparticles", *Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 33, pp. 16405-16410.
- [47] GAO, D. Q., ZHANG, J., YANG, G. J., ZHANG, J. L., SHI, Z. H., QI, J., ZHANG, Z. H., XUE, D. S., 2010, "Ferromagnetism in ZnO Nanoparticles Induced by Doping of a Nonmagnetic Element: Al", *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 32, pp. 13477-13481.

- [48] GE, M. Y., WANG, H., LIU, E. Z., LIU, J. F., JIANG, J. Z., LI, Y. K., XU, Z. A., LI, H. Y., 2008, "On the origin of ferromagnetism in CeO₂ nanocubes", *Applied Physics Letters*, v. 93, n. 6.
- [49] GHOSHAL, S., KUMAR, P. S. A., 2008, "Process-dependent magnetic properties of Co-doped ZnO in bulk and thin film form", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, n. 12, pp. L93-L96.
- [50] GONG, C. H., YAN, C., ZHANG, J. W., CHENG, X. Q., PAN, H. S., ZHANG, C. H., YU, L. G., ZHANG, Z. J., 2011, "Room-temperature ferromagnetism evolution in nanostructured titanium nitride superconductors-the influence of structural defects", *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 39 pp. 15273-15278.
- [51] GOUBIN, F., ROCQUEFELTE, X., WHANGBO, M. H., MONTARDI, Y., BREC, R., JOBIC, S., 2004, "Experimental and theoretical characterization of the optical properties of CeO₂, SrCeO₃, and Sr₂CeO₄ containing Ce⁴⁺ (f⁰) ions", *Chemistry of Materials*, v. 16, n. 4, pp. 662-669.
- [52] GURGUL, J., RINKE, M. T., SCHELLENBERG, I., POTTGEN, R., 2013, "The antimonide oxides REZnSbO and REMnSbO (RE = Ce, Pr) - An XPS study", *Solid State Sciences*, v. 17, pp. 122-127.
- [53] HAN, X. P., LEE, J., YOO, H. I., 2009, "Oxygen-vacancy-induced ferromagnetism in CeO₂ from first principles", *Physical Review B*, v. 79, n. 10.
- [54] HERNANDEZ-ALONSO, M. D., HUNGRIA, A. B., MARTINEZ-ARIAS, A., FERNANDEZ-GARCIA, M., CORONADO, J. M., CONESA, J. C., SORIA, J., 2004, "EPR study of the photoassisted formation of radicals on CeO₂ nanoparticles employed for toluene photooxidation", *Applied Catalysis B-Environmental*, v. 50, n. 3, pp. 167-175.
- [55] HONG, S. J., VIRKAR, A. V., 1995, "Lattice-Parameters and Densities of Rare-Earth-Oxide Doped Ceria Electrolytes", *Journal of the American Ceramic Society*, v. 78, n. 2, pp. 433-439.
- [56] HORLAIT, D., CLAPAREDE, L., CLAVIER, N., SZENKNECT, S., DACHEUX, N., RAVAUX, J., PODOR, R., 2011, "Stability and Structural Evolution of Ce_(1-x)(IV)Ln_(x)(III)O_(2-x/2) Solid Solutions: A Coupled μ -Raman/XRD Approach", *Inorganic Chemistry*, v. 50, n. 15, pp. 7150-7161.
- [57] JAYAKUMAR, O. D., VINU, A., GUDURU, K. V., SAKUNTALA, T., TYAGI, A. K., 2010, "Room Temperature Ferromagnetism in Ce_{1-x}Fe_xO_{2- δ} (x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15 and 0.20) Nanoparticles Synthesised by Combustion Method", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 10, n. 4, pp. 2299-2303.
- [58] KAMINSKI, A., DAS SARMA, S., 2002, "Polaron percolation in diluted magnetic semiconductors", *Physical Review Letters*, v. 88, n. 24.

- [59] KEATING, P. R. L., SCANLON, D. O., WATSON, G. W., 2009, "Intrinsic ferromagnetism in CeO₂: dispelling the myth of vacancy site localization mediated superexchange", *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 21, n. 40.
- [60] KERAMIDAS, V. G., WHITE, W. B., 1973, "Raman spectra of oxides with the fluorite structure", *The Journal of Chemical Physics*, v. 59, n. 3 pp. 1561-1562.
- [61] KESAVULU, C. R., CHAKRADHAR, R. P. S., MURALIDHARA, R. S., RAO, J. L., ANAVEKAR, R. V., 2010, "EPR, optical absorption and photoluminescence properties of Cr³⁺ ions in lithium borophosphate glasses", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 496, n. 1-2, pp. 75-80.
- [62] KIMMEL, G., ZABICKY, J., GONCHAROV, E., MOGILYANSKI, D., VENKERT, A., BRUCKENTAL, Y., YESHURUN, Y., 2006, "Formation and characterization of nanocrystalline binary oxides of yttrium and rare earths metals", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 423, n. 1-2, pp. 102-106.
- [63] KOSACKI, I., PETROVSKY, V., ANDERSON, H. U., COLOMBAN, P., 2002, "Raman spectroscopy of nanocrystalline ceria and zirconia thin films", *Journal of the American Ceramic Society*, v. 85, n. 11, pp. 2646-2650.
- [64] KOSACKI, I., SUZUKI, T., ANDERSON, H. U., COLOMBAN, P., 2002, "Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO₂ thin films", *Solid State Ionics*, v. 149, n. 1-2, pp. 99-105.
- [65] KOSTIC, R., ASKRABIC, S., DOHCEVIC-MITROVIC, Z., POPOVIC, Z. V., 2008, "Low-frequency raman scattering from CeO₂ nanoparticles", *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, v. 90, n. 4, pp. 679-683.
- [66] LARACHI, F., PIERRE, J., ADNOT, A., BERNIS, A., 2002, "Ce 3d XPS study of composite Ce_xMn_{1-x}O_{2-y} wet oxidation catalysts", *Applied Surface Science*, v. 195, n. 1-4, pp. 236-250.
- [67] LEE, Y., LEE, J. C., SU, C. W., 2010, "Effects of N-Doping on Magnetic Properties of ZnCoO Diluted Magnetic Semiconductor Thin Films", *Ieee Transactions on Magnetics*, v. 46, n. 6, pp. 1565-1568.
- [68] LEE, Y. H., LEE, J. C., MIN, J. F., SU, C. W., 2011, "Comparison of ferromagnetism in n- and p-type magnetic semiconductor thin films of ZnCoO", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 323, n. 14, pp. 1846-1850.
- [69] LI, G. R., QU, D. L., ARURAUULT, L., TONG, Y. X., 2009, "Hierarchically Porous Gd³⁺-Doped CeO₂ Nanostructures for the Remarkable Enhancement of Optical and Magnetic Properties", *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 4, pp. 1235-1241.
- [70] LI, G. S., BOERIO-GOATES, J., WOODFIELD, B. F., LI, L. P., 2004, "Evidence of linear lattice expansion and covalency enhancement in rutile TiO₂ nanocrystals", *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 11, pp. 2059-2061.

- [71] LI, G. S., SMITH, R. L., INOMATA, H., 2001, "Synthesis of nanoscale $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ solid solutions via a low-temperature approach", *Journal of the American Chemical Society*, v. 123, n. 44, pp. 11091-11092.
- [72] LI, J. G., IKEGAMI, T., WANG, Y. R., MORI, T., 2002, "Nanocrystalline $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.35$) oxides via carbonate precipitation: Synthesis and characterization", *Journal of Solid State Chemistry*, v. 168, n. 1, pp. 52-59.
- [73] LI, L., CHEN, L. J., QIHE, R. M., LI, G. S., 2006, "Magnetic crossover of NiO nanocrystals at room temperature", *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 13.
- [74] LI, L. P., QIU, X. Q., LI, G. S., 2005, "Correlation between size-induced lattice variations and yellow emission shift in ZnO nanostructures", *Applied Physics Letters*, v. 87, n. 12.
- [75] LIU, Y. L., LOCKMAN, Z., AZIZ, A., MACMANUS-DRISCOLL, J., 2008, "Size dependent ferromagnetism in cerium oxide (CeO_2) nanostructures independent of oxygen vacancies", *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 20, n. 16.
- [76] LU, L., LI, L. P., WANG, X. J., LI, G. S., 2005, "Understanding of the finite size effects on lattice vibrations and electronic transitions of nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 36, pp. 17151-17156.
- [77] MAI, H. X., SUN, L. D., ZHANG, Y. W., SI, R., FENG, W., ZHANG, H. P., LIU, H. C., YAN, C. H., 2005, "Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 51, pp. 24380-24385.
- [78] MAKOVEC, D., PRIMC, D., STURM, S., KODRE, A., HANZEL, D., DROFENIK, M., 2012, "Structural properties of ultrafine Ba-hexaferrite nanoparticles", *Journal of Solid State Chemistry*, v. 196, pp. 63-71.
- [79] MANDAL, S. K., NATH, T. K., DAS, A. K., KARMAKAR, D., 2007, "Microstructural, magnetic, and optical properties of $\text{Zn}_{1-x}(\text{Mn}_{x/2}\text{Co}_{x/2})\text{O}$ ($x=0.1$ and 0.2) semiconducting nanoparticles", *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 6.
- [80] MATTHIAS, B. T., BOZORTH, R. M., 1961, "Ferromagnetic Interaction in EuO ", *Physical Review Letters*, v. 7, n. 5 pp. 160.
- [81] MENG, F. M., WANG, L. N., CUI, J. B., 2013, "Controllable synthesis and optical properties of nano- CeO_2 via a facile hydrothermal route", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 556, pp. 102-108.
- [82] MOHANTY, S., RAVI, S., 2010, "Ferromagnetism and bound magnetic polaron behavior in bulk $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ", *Solid State Communications*, v. 150, n. 15-16, pp. 739-742.
- [83] MONDELAERS, D., VANHOYLAND, G., VAN DEN RUL, H., D'HAEN, J., VAN BAELE, M. K., MULLENS, J., VAN POUCKE, L. C., 2002, "Synthesis of ZnO

nanopowder via an aqueous acetate-citrate gelation method", *Materials Research Bulletin*, v. 37, n. 5, pp. 901-914.

[84] "More than just room temperature", 2010, *Nat Mater*, v. 9, n. 12, pp. 951.

[85] MORSHED, A. H., MOUSSA, M. E., BEDAIR, S. M., LEONARD, R., LIU, S. X., ELMASRY, N., 1997, "Violet/blue emission from epitaxial cerium oxide films on silicon substrates", *Applied Physics Letters*, v. 70, n. 13, pp. 1647-1649.

[86] MOULDER, J. F., CHASTAIN, J., 1992, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division.

[87] MULLINS, D. R., OVERBURY, S. H., HUNTLEY, D. R., 1998, "Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces", *Surface Science*, v. 409, n. 2, pp. 307-319.

[88] MURUGAN, B., RAMASWAMY, A. V., SRINIVAS, D., GOPINATH, C. S., RAMASWAMY, V., 2005, "Nature of manganese species in $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ solid solutions synthesized by the solution combustion route", *Chemistry of Materials*, v. 17, n. 15, pp. 3983-3993.

[89] NAEEM, M., HASANAIN, S. K., KOBAYASHI, M., ISHIDA, Y., FUJIMORI, A., BUZBY, S., SHAH, S. I., 2006, "Effect of reducing atmosphere on the magnetism of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanoparticles", *Nanotechnology*, v. 17, n. 10 (May 28), pp. 2675-2680.

[90] NISHITANI, Y., CHIBA, D., ENDO, M., SAWICKI, M., MATSUKURA, F., DIETL, T., OHNO, H., 2010, "Curie temperature versus hole concentration in field-effect structures of $\text{Ga}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}\text{As}$ ", *Physical Review B*, v. 81, n. 4 (Jan).

[91] NOLAN, M., GRIGOLEIT, S., SAYLE, D. C., PARKER, S. C., WATSON, G. W., 2005, "Density functional theory studies of the structure and electronic structure of pure and defective low index surfaces of ceria", *Surface Science*, v. 576, n. 1-3, pp. 217-229.

[92] NORTON, D. P., PEARTON, S. J., HEBARD, A. F., THEODOROPOULOU, N., BOATNER, L. A., WILSON, R. G., 2003, "Ferromagnetism in Mn-implanted ZnO : Sn single crystals", *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 2, pp. 239-241.

[93] OGALÉ, S. B., 2010, "Dilute Doping, Defects, and Ferromagnetism in Metal Oxide Systems", *Advanced Materials*, v. 22, n. 29, pp. 3125-3155.

[94] OHNO, H., MUNEKATA, H., PENNEY, T., VONMOLNAR, S., CHANG, L. L., 1992, "Magnetotransport Properties of P-Type (in,Mn)as Diluted Magnetic Iii-V Semiconductors", *Physical Review Letters*, v. 68, n. 17, pp. 2664-2667.

[95] PAIER, J., PENSCHKE, C., SAUER, J., 2013, "Oxygen Defects and Surface Chemistry of Ceria: Quantum Chemical Studies Compared to Experiment", *Chemical Reviews*, v. 113, n. 6, pp. 3949-3985.

- [96] PAL, B., GIRI, P. K., 2010, "High temperature ferromagnetism and optical properties of Co doped ZnO nanoparticles", *Journal of Applied Physics*, v. 108, n. 8.
- [97] PARK, P. W., LEDFORD, J. S., 1996, "Effect of crystallinity on the photoreduction of cerium oxide: A study of CeO₂ and Ce/Al₂O₃ catalysts", *Langmuir*, v. 12, n. 7, pp. 1794-1799.
- [98] PATSALAS, P., LOGOTHETIDIS, S., SYGELLOU, L., KENNOU, S., 2003, "Structure-dependent electronic properties of nanocrystalline cerium oxide films", *Physical Review B*, v. 68, n. 3.
- [99] PAYNE, S. A., CHASE, L. L., KRUPKE, W. F., 1987, "Optical-Properties of Cr³⁺ in Fluorite-Structure Hosts and in MgF", *Journal of Chemical Physics*, v. 86, n. 6, pp. 3455-3461.
- [100] PHOKHA, S., PINITSOONTORN, S., MAENSIRI, S., 2012, "Room-temperature ferromagnetism in Co-doped CeO₂ nanospheres prepared by the polyvinylpyrrolidone-assisted hydrothermal method", *Journal of Applied Physics*, v. 112, n. 11.
- [101] PULIZZI, F., CHAMBERS, S., 2010, "Is it really intrinsic ferromagnetism?", *Nature Materials*, v. 9, n. 12, pp. 956-957.
- [102] QUIMBY, R. S., MINISCALCO, W. J., THOMPSON, B., 1994, "Clustering in Erbium-Doped Silica Glass-Fibers Analyzed Using 980 Nm Excited-State Absorption", *Journal of Applied Physics*, v. 76, n. 8, pp. 4472-4478.
- [103] RAM, S., 2003, "Synthesis and structural and optical properties of metastable ZrO₂ nanoparticles with intergranular Cr³⁺/Cr⁴⁺ doping and grain surface modification", *Journal of Materials Science*, v. 38, n. 4, pp. 643-655.
- [104] REDDY, B. M., BHARALI, P., SAIKIA, P., PARK, S. E., VAN DEN BERG, M. W. E., MUHLER, M., GRUNERT, W., 2008, "Structural characterization and catalytic activity of nanosized Ce_xM_{1-x}O₂ (M = Zr and Hf) mixed oxides", *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 31, pp. 11729-11737.
- [105] REDDY, B. M., BHARALI, P., THRIMURTHULU, G., SAIKIA, P., KATTA, L., PARK, S. E., 2008, "Catalytic efficiency of ceria-zirconia and ceria-hafnia nanocomposite oxides for soot oxidation", *Catalysis Letters*, v. 123, n. 3-4, pp. 327-333.
- [106] RIETVELD, H. M., 1969, "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures", *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, pp. 65.
- [107] ROMEO, M., BAK, K., ELFALLAH, J., LENORMAND, F., HILAIRE, L., 1993, "Xps Study of the Reduction of Cerium Dioxide", *Surface and Interface Analysis*, v. 20, n. 6, pp. 508-512.
- [108] RONDA, C. R., AMREIN, T., 1996, "Evidence for exchange-induced luminescence in Zn₂SiO₄:Mn", *Journal of Luminescence*, v. 69, n. 5-6, pp. 245-248.

- [109] RYNKOWSKI, J., FARBOTKO, J., TOUROUDE, R., HILAIRE, L., 2000, "Redox behaviour of ceria-titania mixed oxides", *Applied Catalysis a-General*, v. 203, n. 2, pp. 335-348.
- [110] SAKKA, S., 2004, *Handbook of Sol-gel Science And Technology: Processing, Characterization And Applications*. New York, Kluwer Academic Publishers.
- [111] SANTARA, B., GIRI, P. K., IMAKITA, K., FUJII, M., 2013, "Evidence of oxygen vacancy induced room temperature ferromagnetism in solvothermally synthesized undoped TiO₂ nanoribbons", *Nanoscale*, v. 5, n. 12 pp. 5476-5488.
- [112] SCHWARTZ, D. A., KITTLSTVED, K. R., GAMELIN, D. R., 2004, "Above-room-temperature ferromagnetic Ni²⁺-doped ZnO thin films prepared from colloidal diluted magnetic semiconductor quantum dots", *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 8, pp. 1395-1397.
- [113] SEEHRA, M. S., SURI, S., SINGH, V., 2012, "Effects of Cu doping on the magnetism of CeO₂ nanoparticles", *Journal of Applied Physics*, v. 111, n. 7.
- [114] SERGENT, N., LAMONIER, J. F., ABOUKAIS, A., 2000, "Electron paramagnetic resonance in combination with the thermal analysis, X-ray diffraction, and Raman spectroscopy to follow the structural properties of Zr_xCe_{1-x}O₂ solid systems and precursors", *Chemistry of Materials*, v. 12, n. 12, pp. 3830-3835.
- [115] SHAH, L. R., ALI, B., ZHU, H., WANG, W. G., SONG, Y. Q., ZHANG, H. W., SHAH, S. I., XIAO, J. Q., 2009, "Detailed study on the role of oxygen vacancies in structural, magnetic and transport behavior of magnetic insulator: Co-CeO₂", *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 21, n. 48.
- [116] SHANNON, R. D., 1976, "Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, n. Sep1 pp. 751-767.
- [117] SINGH, V., CHAKRADHAR, R. P. S., RAO, J. L., AL-SHAMERY, K., HAASE, M., JHO, Y. D., 2012, "Electron paramagnetic resonance and photoluminescence properties of alpha-Al₂O₃:Cr³⁺ phosphors", *Applied Physics B-Lasers and Optics*, v. 107, n. 2, pp. 489-495.
- [118] SNYDER, R. L., FIALA, J., BUNGE, H. J., 1999, *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction*. Oxford University Press.
- [119] SON, D. H., HUGHES, S. M., YIN, Y. D., ALIVISATOS, A. P., 2004, "Cation exchange reactions-in ionic nanocrystals", *Science*, v. 306, n. 5698, pp. 1009-1012.
- [120] SPALDIN, N. A., 2011, *Magnetic materials: fundamentals and applications*. 2nd ed. New York, Cambridge University Press.
- [121] SPANIER, J. E., ROBINSON, R. D., ZHENG, F., CHAN, S. W., HERMAN, I. P., 2001, "Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering", *Physical Review B*, v. 64, n. 24.

- [122] SRINET, G., KUMAR, R., SAJAL, V., 2013, "Structural, optical, vibrational, and magnetic properties of sol-gel derived Ni doped ZnO nanoparticles", *Journal of Applied Physics*, v. 114, n. 3.
- [123] STONE, F. S., VICKERMA, J. C., 1971, "Magnetic Properties of Chromium Ions in Oxide Matrices .1. Cr₂O₃-Al₂O₃ Solid Solutions", *Transactions of the Faraday Society*, v. 67, n. 578 pp. 316.
- [124] SU, Y. G., LI, G. S., XUE, Y. F., LI, L. P., 2007, "Tunable physical properties of CaWO₄ nanocrystals via particle size control", *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 18, pp. 6684-6689.
- [125] SUYVER, J. F., MEESTER, R., KELLY, J. J., MEIJERINK, A., 2001, "Probabilities for dopant pair-state formation in a nanocrystal: Simulations and theory", *Physical Review B*, v. 64, n. 23.
- [126] THEODOROPOULOU, N., HEBARD, A. F., OVERBERG, M. E., ABERNATHY, C. R., PEARTON, S. J., CHU, S. N. G., WILSON, R. G., 2002, "Unconventional carrier-mediated ferromagnetism above room temperature in ion-implanted (Ga, Mn)P : C", *Physical Review Letters*, v. 89, n. 10.
- [127] THOMPSON, P., COX, D. E., HASTINGS, J. B., 1987, "Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-Ray Data from Al₂O₃", *Journal of Applied Crystallography*, v. 20, pp. 79-83.
- [128] THURBER, A., REDDY, K. M., SHUTTHANANDAN, V., ENGELHARD, M. H., WANG, C., HAYS, J., PUNNOOSE, A., 2007, "Ferromagnetism in chemically synthesized CeO₂ nanoparticles by Ni doping", *Physical Review B*, v. 76, n. 16.
- [129] THURBER, A. P., BEAUSOLEIL, G. L., ALANKO, G. A., ANGHEL, J. J., JONES, M. S., JOHNSON, L. M., ZHANG, J. H., HANNA, C. B., TENNE, D. A., PUNNOOSE, A., 2011, "Magnetism of ZnO nanoparticles: Dependence on crystallite size and surfactant coating", *Journal of Applied Physics*, v. 109, n. 7.
- [130] TIANSHU, Z., HING, P., HUANG, H., KILNER, J., 2001, "Sintering and densification behavior of Mn-doped CeO₂", *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, v. 83, n. 1-3, pp. 235-241.
- [131] TIWARI, A., BHOSLE, V. M., RAMACHANDRAN, S., SUDHAKAR, N., NARAYAN, J., BUDAK, S., GUPTA, A., 2006, "Ferromagnetism in Co doped CeO₂: Observation of a giant magnetic moment with a high Curie temperature", *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 14.
- [132] TROVARELLI, A., 2002, *Catalysis by Ceria and Related Material*. UK, Imperial College Press.
- [133] TROVARELLI, A., FORNASIERO, P., 2013, *Catalysis by Ceria and Related Materials: 2nd Edition*. Imperial College Press.

- [134] VAN KOMEN, C., THURBER, A., REDDY, K. M., HAYS, J., PUNNOOSE, A., 2008, "Structure-magnetic property relationship in transition metal (M=V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni) doped SnO₂ nanoparticles", *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 7.
- [135] VEGARD, L., 1921, "Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome", *Zeitschrift für Physik*, v. 5, n. 1, pp. 17-26.
- [136] WANG, A. Q., PUNCHAIPETCH, P., WALLACE, R. M., GOLDEN, T. D., 2003, "X-ray photoelectron spectroscopy study of electrodeposited nanostructured CeO₂ films", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, v. 21, n. 3, pp. 1169-1175.
- [137] WANG, X. Q., RODRIGUEZ, J. A., HANSON, J. C., GAMARRA, D., MARTINEZ-ARIAS, A., FERNANDEZ-GARCIA, M., 2005, "Unusual physical and chemical properties of Cu in Ce_{1-x}Cu_xO₂ oxides", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 42, pp. 19595-19603.
- [138] WANG, Z., QUAN, Z., LIN, J., 2007, "Remarkable changes in the optical properties of CeO₂ nanocrystals induced by lanthanide ions doping", *Inorganic Chemistry*, v. 46, n. 13, pp. 5237-5242.
- [139] WANG, Z. L., FENG, X. D., 2003, "Polyhedral shapes of CeO₂ nanoparticles", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 49, pp. 13563-13566.
- [140] WEBER, W. H., HASS, K. C., MCBRIDE, J. R., 1993, "Raman-Study of CeO₂ - 2nd-Order Scattering, Lattice-Dynamics, and Particle-Size Effects", *Physical Review B*, v. 48, n. 1, pp. 178-185.
- [141] WECKHUYSEN, B. M., SCHOONHEYDT, R. A., 1999, "Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts", *Catalysis Today*, v. 49, n. 4, pp. 441-451.
- [142] WEN, Q. Y., ZHANG, H. W., SONG, Y. Q., YANG, Q. H., ZHU, H., XIAO, J. Q., 2007, "Room-temperature ferromagnetism in pure and Co doped CeO₂ powders", *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 19, n. 24.
- [143] WILLIAMSON, G. K., HALL, W. H., 1953, "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram", *Acta Metallurgica*, v. 1, n. 1 pp. 22-31.
- [144] WOLFF, P. A., BHATT, R. N., DURST, A. C., 1996, "Polaron-polaron interactions in diluted magnetic semiconductors", *Journal of Applied Physics*, v. 79, n. 8, pp. 5196-5198.
- [145] WU, L. J., WIESMANN, H. J., MOODENBAUGH, A. R., KLIE, R. F., ZHU, Y. M., WELCH, D. O., SUENAGA, M., 2004, "Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size", *Physical Review B*, v. 69, n. 12 (Mar).

- [146] XIA, C. H., HU, C. G., CHEN, P., WAN, B. Y., HE, X. S., TIAN, Y. S., 2010, "Magnetic properties and photoabsorption of the Mn-doped CeO₂ nanorods", *Materials Research Bulletin*, v. 45, n. 7, pp. 794-798.
- [147] XING, G. Z., YI, J. B., WANG, D. D., LIAO, L., YU, T., SHEN, Z. X., HUAN, C. H. A., SUM, T. C., DING, J., WU, T., 2009, "Strong correlation between ferromagnetism and oxygen deficiency in Cr-doped In₂O_{3-δ} nanostructures", *Physical Review B*, v. 79, n. 17.
- [148] YU, P. Y., CARDONA, M., 2010, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. 4th ed. New York, Springer-Verlag.
- [149] ZHANG, F., CHAN, S. W., SPANIER, J. E., APAK, E., JIN, Q., ROBINSON, R. D., HERMAN, I. P., 2002, "Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis", *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 1, pp. 127-129.
- [150] ZHANG, G. F., LI, L. P., LI, G. S., QIU, X. Q., 2010, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of Ce_{1-x}Mn_xO_{2-δ} Solid Solutions", *Chinese Journal of Structural Chemistry*, v. 29, n. 2 pp. 307-313.
- [151] ZHANG, G. F., LI, L. P., LI, G. S., QIU, X. Q., YAN, G. F., 2009, "Hydrothermal processing and characterization of Ce_{1-x}Pb_xO_{2-δ} solid solutions", *Solid State Sciences*, v. 11, n. 3, pp. 671-675.
- [152] ZHANG, T. S., HING, P., HUANG, H. T., KILNER, J., 2002, "Sintering study on commercial CeO₂ powder with small amount of MnO₂ doping", *Materials Letters*, v. 57, n. 2, pp. 507-512.
- [153] ZHONG, S. L., ZHANG, L. F., WANG, L., HUANG, W. X., FAN, C. M., XU, A. W., 2012, "Uniform and Porous Ce_{1-x}Zn_xO_{2-δ} Solid Solution Nanodisks: Preparation and Their CO Oxidation Activity", *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 24, pp. 13127-13132.
- [154] ZHOU, K. B., WANG, X., SUN, X. M., PENG, Q., LI, Y. D., 2005, "Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes", *Journal of Catalysis*, v. 229, n. 1, pp. 206-212.