

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Efeito dos dopantes nas propriedades estruturais e
magnéticas do sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}_y$ (MT = Fe, Ni, Co, Mn e
Cr)**

THIAGO RODRIGUES DA CUNHA

São Cristóvão–SE

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Efeito dos dopantes nas propriedades estruturais e
magnéticas do sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}_y$ (MT = Fe, Ni, Co, Mn e
Cr)**

THIAGO RODRIGUES DA CUNHA

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Núcleo de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Sergipe como
requisito parcial à obtenção do título de
Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Teles de
Meneses

São Cristóvão–SE

2015

*Dedico este trabalho ao meu Deus,
único digno de toda honra e glória! Que
me amou e me escolheu desde o ventre
da minha mãe!*

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar a Deus e logo em seguida aos meus pais (Marconi e Ana Márcia), irmãos (Thiers e Thamyres), avós e todos os familiares. Numa família tão humilde pode ser visto o valor impagável e a presença insubstituível da educação. Vocês são a prova, que percebi ao encarar o mundo, de que educação se aprende em casa e que grau de escolaridade e nível de conhecimento atestado em documentos não são necessários e ou, nem sempre certificam, a educação, honestidade, amor e respeito ao próximo.

Ao professor e orientador, Cristiano Teles de Meneses, por acreditar em meu potencial, pela oportunidade, empenho e confiança a mim conferidos.

Aos professores do DFI do campus em Itabaiana e demais docentes do NPGFI, obrigado por contribuírem com minha formação. Em particular ao professor José Gerivaldo dos Santos Duque pela parceria e contribuição nas pesquisas.

Aos amigos do NPGFI, pessoas amigas e acolhedoras e em particular aos colegas das salas 6B e Mezanino especialmente a Fernando, Marcos Vinícius, Ylla e Yvens, por estarem juntos com toda força, garra, dedicação e lealdade nas disciplinas cursadas e momentos mais difíceis e inesquecíveis deste curso de mestrado.

Aos amigos do GPMAT, pela tolerância nestes corridos seis anos, Ana Carla, Cristiane, Edielma, Erilaine, Fernanda, Grayce Kelly, Jorge (rapaz alegre), Jônathas (meu fã), Leonardo, Maria Helena, Marluce, Mayara, Pablo Eduardo (irmão), Pablo Pedra, Ricardo, Samuel e Wellisson, pela presença em momentos importantes e inesquecíveis, em especial a Camilo pelas medidas de RPE, Karoline pelas medidas de magnetização e Rodrigo pelas imagens de microscopia eletrônica.

Em especial a Ivani, além de noiva a minha colega de grupo e testemunha de todo meu empenho, sempre participou de forma ativa nos momentos decisivos e mesmo de frustração como promotora da calma com seu carinho e palavras de incentivo.

Por fim agradeço a cada amigo de longa ou curta data que de forma gratuita, direta ou indireta, contribuíram e torceram por mim. A todos meu mais sincero Obrigado!

Ora, a fé é o firme fundamento das coisas que se esperam e a prova das coisas que não se veem. Porque por ela os antigos alcançaram bom testemunho. Pela fé entendemos que os mundos foram criados pela palavra de Deus, de modo que o visível não foi feito daquilo que se vê. HEBREUS 11:1-3, Bíblia Sagrada.

RESUMO

Neste trabalho foi estudado a síntese de sistemas cristalinos do SnO e SnO₂, na forma massiva e nanoestruturada, puro e dopado com diferentes metais de transição (MT = Fe, Co, Cr, Mn e Ni), usando os métodos da decomposição térmica de compostos organometálicos (DT) e co-precipitação (CP). Através da técnica de difração de raios X (DRX) aliada ao método de refinamento Rietveld de estruturas cristalinas pelo uso do software livre *DBWS tools 9807a*, comprovamos que o método DT proporcionou a formação do SnO com simetria tetragonal, grupo espacial *P4/nmm* e tamanho médio do cristalito variando de 4 a 16 nm, enquanto o método da co-precipitação deu origem a amostras de SnO₂ com simetria tetragonal, grupo espacial *P42/mnm* e cristalitos de tamanhos dispostos entre 10 e 60 nm. Para determinação do *gap* óptico de algumas amostras foram realizadas medidas de absorvância em função do comprimento de onda nas regiões que vão do ultravioleta ao visível (UV-Vis), os quais foram determinados próximos de 4 eV para o SnO₂. Do ponto de vista magnético, as amostras dopadas com MT foram caracterizadas através de medidas de magnetização em função da temperatura (*MxT*), das quais podemos comprovar a devida diluição dos íons de MT e extrair o número destes íons que contribuem de forma paramagnética com valores entre 0,009 e 0,142% do valor nominal nos sistemas de SnO₂ e valores entre 1,54 e 2,51% nos sistemas do SnO, em adição a medidas de magnetização em função do campo magnético (*MxH*) que revelam para quase todos os sistemas analisados um ordenamento ferromagnético em temperatura ambiente em ambos os compostos, com uma redução nos valores de campo coercivo com o aumento da concentração de MT, de 300 a aproximados 0 Oe nos sistemas do SnO₂ enquanto no SnO esta grandeza reduz de 40 a aproximados 5 Oe, tal ordenamento pode ser atribuído a interação entre os íons de MT diluídos, proporcionada por possíveis defeitos na estrutura cristalina.

ABSTRACT

In this work were investigated the synthesis of crystal systems of SnO and SnO₂ in bulk and nanostructured form, pure and doped with different transition metals (TM = Fe, Co, Cr, Mn and Ni), using the thermal decomposition of compounds organometallic (DT) and co-precipitation (CP) methods. Through the technique of X-ray diffraction (XRD) combined with Rietveld refinement method of crystal structures by the use of free software tools DBWS 9807th, proved that the DT method revealed the formation of SnO with tetragonal symmetry, space group *P4/nmm* and mean crystallite size ranging from 4 to 16 nm, while the Co-precipitation method provided SnO₂ samples with tetragonal symmetry, space group *P42/mnm* and crystallite sizes between 10 and 60 nm. To determine the optical band gap of some samples, absorbance measurements were performed as a function of wavelength in regions ranging ultraviolet to visible (UV-Vis), which were determined near of 4 eV for SnO₂. From the magnetic point of view, the TM-doped samples were characterized by magnetization as a function of the temperature (*MxT*), which we can prove appropriate dilution of TM ions and extract the number of these ions that contribute paramagnetic form with values between 0.009 and 0.142% of the nominal value in SnO₂ systems and values between 1.54 and 2.51% in the SnO systems, in addition to magnetization as a function of magnetic field measurements (*MxH*) reveal that for almost all systems examined at room temperature a ferromagnetic ordering in both compounds, with a reduction in the coercive field values with increasing in the MT concentration of approximate 300 to 0 Oe in the systems of SnO₂ while in the SnO this magnitude reduces of approximate 40 to 5 Oe, such ordering can be attributed to interaction between diluted MT ions, provided by possible defects in the crystal structure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Semicondutor não Magnético (a), um Semicondutor Magnético (b) e um Semicondutor Magnético Diluído (c).....	3
Figura 1.2: Protótipo de um Spintransistor, desenvolvido para controle de correntes polarizadas em Spin	3
Figura 1.3: Relato da evolução na temperatura de Curie e de energia de <i>gap</i> em diferentes materiais semicondutores como potenciais candidatos a inserção de metais de transição em suas matrizes	4
Figura 1.4: Estrutura cristalina do SnO com grupo espacial P4/nmm em (a) e seu respectivo padrão de DRX em (b).....	5
Figura 1.5: Estrutura cristalina do SnO ₂ com grupo espacial P42/mnm (a) e seu respectivo padrão de DRX em (b).....	6
Figura 1.6: Processo da Interação de Dupla Troca entre íons de Mn^{3+} e Mn^{4+} , mediada pelo Oxigênio	8
Figura 1.7: Arranjo cristalino do ZnO dopado com Co em (a) e a representação de pólarons magnéticos ligados	9
Figura 2.1: Os sete tipos de arranjos e suas quatorze Redes de Bravais	12
Figura 2.2: Difração entre famílias de planos em (a) e em (b) o pico de difração permitido e sua devida caracterização	14
Figura 2.3: Arranjo instrumental de um difratômetro apresentando uma geometria Bragg-Brentano e alguns de seus principais componentes	15
Figura 2.4: Transição do elétron da banda de valência (BV) a banda de condução (BC) em Semicondutores. (a) Transição do elétron direta, pelo mesmo número de onda \mathbf{k} . (b) Transição indireta levada a um novo vetor de onda \mathbf{k}_c	22
Figura 2.5: Configuração das bandas de energia em semicondutores com níveis de energia oriundos da dopagem do material com ϵ_d e ϵ_a níveis de energia doador e aceitador respectivamente.....	23
Figura 2.6: Em (a) elétron movendo-se numa órbita com velocidade v e em (b) Visualização do Spin do elétron.....	24
Figura 2.7: Gráfico do inverso da susceptibilidade em função da temperatura em um material diamagnético	26
Figura 2.8: Material Supercondutor como exemplo de material Diamagnético perfeito, nas situações (a) e (b) temos o mesmo supercondutor acima e abaixo de temperatura crítica de supercondutividade, respectivamente.....	26
Figura 2.9: Representação da resposta do material Paramagnético a um campo aplicado, do ponto de vista clássico.....	28
Figura 2.10: Gráfico da Função de Langevin de um material Paramagnético clássico	30
Figura 2.11: Susceptibilidade em materiais com propriedades magnéticas diferentes, o valor θ mostra a temperatura em que se dá a transição de um material com ordenamento para o comportamento paramagnético	32
Figura 2.12: Inverso da Susceptibilidade para dois paramagnéticos de θ diferentes e um diamagnético	32
Figura 2.13: Direção dos momentos de dipolo no sistema clássico (a) e no <i>Espaço de Quantização</i> (b) e (c).....	33
Figura 2.14: Gráfico da função de Brillouin para $J = 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \dots, \infty$	35
Figura 2.15: Comportamento do inverso da susceptibilidade e da magnetização em materiais ferromagnéticos, em função da temperatura	36
Figura 2.16: Em (a) curva da magnetização em função do campo para o ferro, cobalto e níquel e em (b) processo de magnetização de tal substância	37

Figura 2.17: Representação da temperatura influenciando na magnetização espontânea de uma substância ferromagnética, onde acima T_3 , o material já se encontra paramagnético.....	37
Figura 2.18: Em (a) a representação da susceptibilidade magnética e em (b) arranjo cristalino de sub-redes no material antiferromagnético.....	38
Figura 2.19: Representação do comportamento da magnetização e inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura em (a) e em (b) arranjo cristalino de materiais ferrimagnéticos	39
Figura 3.1: Fluxograma com esquema da síntese da obtenção de amostras pelo método da Coprecipitação.....	41
Figura 3.2: Aparato para a síntese de decomposição térmica de compostos organometálicos dispondo dos seguintes acessórios: (1) balão, (2) manta térmica, (3) agitador magnético, (4) controlador de temperatura, (5) rolhas de silicone, (6) condensadora com serpentina, (7) seringas para injeção, (8) e (9) mangueiras para controle da entrada e saída de gás respectivamente, (10) e (11) entrada e saída de água na condensadora.....	43
Figura 3.3: Fluxograma com passos e etapas na utilização do Refinamento Rietveld através do DBWS.....	45
Figura 3.4: Arranjo mostrando o princípio e dispositivos básicos no interior de um Espectrofotômetro.....	47
Figura 3.5: Representação do interior do magnetômetro próximo ao sensor <i>SQUID</i> (a) e região da interação da amostra com o <i>SQUID</i> (b).....	50
Figura 4.1: Amostras de SnO_2 puro, calcinadas em 300 e 1000°C na estrutura isomorfa a <i>Cassiterite</i>	52
Figura 4.2: Gráficos de WH nas famílias de planos para as amostras SnO_2 puro calcinadas em 1000 e 300°C, respectivamente.....	53
Figura 4.3: Padrões de DRX e seus respectivos refinamentos no sistema SnO_2 dopado com 6% de diferentes metais de transição, calcinadas em 300°C por três horas.....	54
Figura 4.4: Susceptibilidade em função da temperatura e sua inversa, para o SnO_2 dopado com 6% dos dopantes Fe e Mn, calcinados em 300°C.....	56
Figura 4.5: Curva de MxH em 2K para SnO_2 dopado com 6% dos dopantes Fe e Mn, calcinados em 300°C.....	56
Figura 4.6: Medidas de DRX e seus respectivos refinamentos para o sistema de amostras de SnO_2 dopado com 10% dos metais de transição, calcinadas em 300°C.....	57
Figura 4.7: Sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, calcinado em 300°C, com $x = (0; 0,04; 0,06; 0,1; 0,12; 0,15; 0,2; 0,3; 0,4)$	59
Figura 4.8: Espectros de absorvância na região do UV-Vis no sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ calcinado em 300°C para $0 \leq x \leq 0,2$	61
Figura 4.9: Medidas de DRX e respectivos refinamentos para o SnO_2 puro e dopado com 6% dos Metais de Transição, calcinados a 1000°C em atmosfera ambiente.	62
Figura 4.10: Imagens de MEV feitas nas amostras do SnO_2 Puro e dopado com 6% de (a) Cr, (b) Ni, (c) Fe, (d) Mn e (e) o puro, todas calcinadas a 1000°C em atmosfera ambiente.	64
Figura 4.11: Espectros de absorção na região do UV-Vis para as amostras de SnO_2 dopadas com 6% Cr, Ni, Fe e Mn, calcinadas a 1000°C em atmosfera ambiente.....	65
Figura 4.12: Medidas de MxT dos sistemas SnO_2 tratado em 1000°C sob atmosfera ambiente, dopado com 6% de Cr (esferas vazadas), Ni (esferas preenchidas), Fe (quadrado preenchido) e Mn (triângulos deitados), com seus respectivos ajustes com a Lei de Curie–Weiss (linha contínua).	66
Figura 4.13: Medidas de MxH nas amostras de SnO_2 dopadas com 6% Cr, Ni, Fe e Mn, calcinadas a 1000°C em atmosfera ambiente.	67

Figura 4.14: Medidas de DRX e respectivos refinamentos nas amostras de SnO ₂ dopadas com 6% de Cr, Ni, Fe e Mn, calcinadas a 1000°C em atmosfera de Ar e O ₂ .	68
Figura 4.15: Medidas de <i>MxT</i> dos sistemas SnO ₂ dopado com 6% de Fe ³⁺ , tratado em 1000°C sob atmosfera de O ₂ e Ar, com seus respectivos ajustes com a lei de Curie – Weiss (linha contínua) e suas inversas da susceptibilidade.	71
Figura 4.16: Medidas de <i>MxH</i> nas amostras de SnO ₂ dopado com 6% de Fe ³⁺ , calcinadas em 1000°C sob pressão de Ar e O ₂ .	72
Figura 4.17: Medidas de DRX e respectivos refinamentos para o SnO ₂ puro e dopado com 10% dos metais de transição, calcinados a 1000°C em atmosfera ambiente.	73
Figura 4.18: Imagens de MEV feitas nas amostras do SnO ₂ dopado com 10% de Cr (a), Ni (b), Fe (c), Mn (d) e Co (e), calcinadas em 1000°C sob atmosfera ambiente.	75
Figura 4.19: Medidas de <i>MxT</i> dos sistemas SnO ₂ dopado com 10% de Fe ³⁺ , tratado em 1000°C sob atmosfera ambiente, com seus respectivos ajustes com a lei de Curie – Weiss (linha contínua) e suas inversas da susceptibilidade.	76
Figura 4.20: Padrões de DRX do sistema Sn _{1-x} Fe _x O ₂ , calcinado em 1000°C, para x = (0; 0,04; 0,06; 0,1; 0,12; 0,15; 0,2; 0,3; 0,4).	77
Figura 4.21: Espectros de absorvância e valores de <i>gap</i> das medidas de UV-Vis no sistema Sn _{1-x} Fe _x O ₂ calcinado em 1000°C para 0 ≤ x ≤ 0,2.	79
Figura 4.22: Medidas de <i>MxT</i> do sistema Sn _{1-x} Fe _x O ₂ (x = 0,2 e 0,4), tratado em 1000°C sob atmosfera ambiente, com seus respectivos ajustes com a lei de Curie – Weiss (linha contínua) e suas inversas da susceptibilidade.	80
Figura 4.23: Medidas de <i>MxH</i> nas amostras de Sn _{1-x} Fe _x O ₂ (x = 0,2 e 0,4) dopado com 6% de Fe ³⁺ , calcinadas em 1000°C em atmosfera ambiente.	81
Figura 4.24: Medidas de DRX e seus respectivos refinamentos para as amostras de SnO puro tratadas em diferentes atmosferas.	82
Figura 4.25: Padrões de DRX aliados ao refinamento Rietveld, no sistema Sn _{1-x} Fe _x O com x = 0, 0,01, 0,05 e 0,1.	84
Figura 4.26: Imagem de MET do composto Sn _{0,9} Fe _{0,1} O (a), a FFT para um determinado cristalito (b) e o plano cristalino referente ao pico [101] de maior intensidade já observado por DRX (c).	85
Figura 4.27: Gráfico de WH nos planos cristalinos da amostra Sn _{0,9} Fe _{0,1} O, indicando uma expansão na rede e crescimento isotrópico.	86
Figura 4.28: Comportamento da susceptibilidade magnética no composto Sn _{1-x} Fe _x O (x = 0,01, 0,05 e 0,1) e sua inversa, deixando claro a diluição dos íons Fe ³⁺ .	87
Figura 4.29: Curvas de <i>MxH</i> em temperatura ambiente nas amostras do sistema Sn _{1-x} Fe _x O (x = 0,01, 0,05 e 0,1) com as devidas remoções da contribuição paramagnética, além de detalhes da região em baixo campo e da medida original em uma delas.	88
Figura 4.30: Medidas de RPE em temperatura ambiente para as amostras do Sistema Sn _{1-x} Fe _x O indicando a presença de ordenamento ferromagnético.	89
Figura 4.31: Medidas de DRX aliadas ao refinamento Rietveld, no sistema Sn _{1-x} Mn _x O com x = 0, 0,01, 0,05 e 0,1.	90
Figura 4.32: Comportamento da susceptibilidade magnética no composto Sn _{0,9} Mn _{0,1} O e sua inversa, deixando claro a diluição dos íons Mn ²⁺ , além de uma <i>MxH</i> em 300K mostrando um comportamento paramagnético.	92
Figura 4.33: Medidas de DRX aliadas ao refinamento Rietveld, no sistema Sn _{1-x} Co _x O com x = 0, 0,01, 0,05 e 0,1.	93

Figura 4.34: Comportamento da susceptibilidade magnética no composto $\text{Sn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$ e sua inversa, deixando claro a diluição dos íons Co^{3+} , além de uma MxH em 300K mostrando um comportamento paramagnético. 94

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Sistemas Cristalinos, parâmetros de rede, redes de Bravais e símbolos de cada rede [48].	13
Tabela 3.1: Reagentes usados nas sínteses com suas respectivas fórmulas químicas e peso molecular.	42
Tabela 4.1: Parâmetros de rede, volume da célula unitária e tamanho por <i>Scherrer</i> e <i>WH</i>	52
Tabela 4.2: Dados estruturais do refinamento referentes ao sistema de amostras de SnO_2 dopado com 6% de metais de transição, calcinados em 300°C	55
Tabela 4.3: Dados estruturais referentes aos refinamentos nas amostras do SnO_2 dopado com 10% dos metais de transição em estudo, calcinadas em 300°C	57
Tabela 4.4: Resultados dos parâmetros de rede, volume da célula unitária e tamanho obtidos e estimados a partir do refinamento dos padrões de DRX das amostras do sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, calcinadas em 300°C por 3 horas.	59
Tabela 4.5: Dados estruturais referentes aos refinamentos nas amostras do SnO_2 dopado com 6% dos metais de transição em estudo, calcinadas em 1000°C e os respectivos valores de raio iônico para os dopantes em um sistema de coordenação seis.	63
Tabela 4.6: Valores extraídos do ajuste com a Lei de Curie–Weiss para o sistema do SnO_2 dopado com 6% de Cr, Ni, Fe e Mn, calcinado em 1000°C	66
Tabela 4.7: Dados estruturais referentes aos refinamentos nas amostras do SnO_2 pura e dopadas com 6% dos metais de transição em estudo, calcinadas em 1000°C sob atmosferas de Ar e O_2	69
Tabela 4.8: Valores extraídos do ajuste com a lei de Curie–Weiss e M_S para o sistema do SnO_2 dopado com 6% de Fe, calcinado em 1000°C sob as atmosferas de Ar e O_2	71
Tabela 4.9: Dados estruturais referentes aos refinamentos nas amostras do SnO_2 puro e dopado com 10% dos metais de transição, calcinadas em 1000°C sob atmosfera ambiente.	74
Tabela 4.10: Dados estruturais referentes aos refinamentos nas amostras do $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, calcinado em 1000°C sob atmosfera ambiente.	78
Tabela 4.11: Valores extraídos do ajuste com a Lei de Curie – Weiss e a M_S em μ_B/Fe^{3+} para o sistema do $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0,2$ e $0,4$), calcinado em 1000°C em atmosfera ambiente.	80
Tabela 4.12: Dados referentes ao refinamento nas amostras de SnO puro tratadas em diferentes atmosferas.	83
Tabela 4.13: Parâmetros de rede e tamanho médio do cristalito nas amostras do sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ com $x = 0,01, 0,05$ e $0,1$, extraídos do refinamento.	85
Tabela 4.14: Valores extraídos do ajuste de Weiss para as $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 0,01, 0,05$ e $0,1$) e os respectivos valores de M_S observados nas MxH	87
Tabela 4.15: Parâmetros de rede e tamanho médio do cristalito no sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, provenientes do refinamento e da equação de Scherrer.	91
Tabela 4.16: Dados extraídos do refinamento feito no sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ com $x = 0, 0,01, 0,05$ e $0,1$	93

SUMÁRIO

RESUMO	v
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Introdução e Justificativa ao Trabalho	1
1.2 SMD e OSMD	2
1.3 SnO e SnO ₂	4
1.4 Origens da Interação Magnética em OSMD	6
1.5 Objetivos	10
CAPÍTULO 2	11
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1 Materiais Cristalinos	11
2.2 Difração de raios X	14
2.3 Refinamento Rietveld	16
2.3.1 Função de Perfil	17
2.3.2 Radiação de fundo (<i>background</i>)	17
2.3.3 Fator de Escala	18
2.3.4 Fator de Estrutura	18
2.3.5 Indicadores de Qualidade do Refinamento	18
2.4 Cálculo do Tamanho do Cristalito	19
2.5 Semicondutores	21
2.6 Propriedades magnéticas dos materiais	23
2.6.1 Diamagnetismo	25
2.6.2 Paramagnetismo	26
2.6.2.1 Paramagnetismo clássico	27
2.6.2.2 Paramagnetismo quântico	33
2.6.3 Ferromagnetismo	35
2.6.4 Antiferromagnetismo	38
2.6.5 Ferrimagnéticos	39

CAPÍTULO 3	40
TÉCNICAS DE SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO	40
3.1 Métodos de Síntese	40
3.1.1 Co-Precipitação	40
3.1.2 Decomposição Térmica	42
3.2 Caracterização por Difração de Raios X.....	44
3.2.1 Medidas no Difratorômetro.....	44
3.2.2 Condução do Refinamento Rietveld.....	44
3.3 Espectros no UV-Visível	46
3.4 A microscopia Eletrônica.....	47
3.5 Magnetômetros	49
CAPÍTULO 4	51
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
4.1 SnO ₂	51
4.1.1 Sistemas do SnO ₂ dopado calcinados em 300°C.....	54
4.1.2 Sistemas do SnO ₂ dopado calcinados em 1000°C.....	62
4.2 SnO via Decomposição Térmica de Organometálicos	82
4.2.1 Sistema do SnO dopado com Fe.....	84
4.2.2 Sistema do SnO dopado com Mn	90
4.2.3 Sistema do SnO dopado com Co	92
CAPÍTULO 5	95
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Introdução e Justificativa ao Trabalho

Nos últimos anos a pesquisa em torno dos materiais conhecidos como Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD) tem crescido bastante [1,2], tal crescimento se dá principalmente devido ao seu forte potencial de aplicação em dispositivos optoeletrônicos e da nova e crescente área Spintrônica. Os materiais da Spintrônica surgiram como novo desafio aos cientistas voltados a esta área, uma vez que estes dispositivos propõem a utilização uma importante entidade do elétron até então desprezada pela eletrônica que é o Spin [3].

Em meio aos SMD, uma nova classe tem surgido e já se mostra bastante promissora, que são os óxidos de semicondutores magnéticos diluídos (OSMD) [3–5], o sucesso destes materiais se deve ao largo valor da sua banda de energia proibida ou *gap*, além de elevada temperatura de Curie (T_C) proporcionando a evidência de um ordenamento ferromagnético em temperatura próximo a ambiente, características essas até então não encontrada nos SMD convencionais [5]. Dentre os OSMD podemos citar entre outros o SnO_2 , ZnO , TiO_2 , BaTiO_3 , CuO_2 , SrTiO_3 , CeO_2 e SnO , com atenção para o SnO_2 considerado semicondutor do tipo-n e para o SnO apontado como do tipo-p.

Trabalhos realizados com o SnO_2 e SnO , vem mostrando êxito na inserção de dopantes metais de transição em suas respectivas matrizes, sem que haja a rejeição dos íons dopantes dando margem a criação de fases espúrias devidas a não dissolução do dopante na matriz [6,7]. Características como esta são de extremo interesse por parte dos pesquisadores, uma vez que os mesmos consideram que a formação de fase espúria seria um fator negativo para o sucesso nas aplicações [8].

Outro fator de elevada preocupação entre os pesquisadores a respeito desses materiais está relacionado à origem do ferromagnetismo nestes materiais, no tocante dos mecanismos físicos que possam estar proporcionando a interação entre os íons de MT dando origem a tal ordenamento. De maneira geral os mesmos primam pela obtenção de modelos voltados a

sistemas diluídos na presença de portadores de carga e ou defeitos estruturais tais como vacâncias de oxigênio [2,5,9–12].

Neste sentido nosso trabalho mostra a influencia do método e das condições de síntese nas propriedades estruturais e magnéticas em ambos os compostos SnO e SnO₂, obtidos pelos métodos da síntese da decomposição térmica de organometálicos e co-precipitação, respectivamente, com um certo diferencial para o SnO₂ do qual podemos extrair algumas informações relacionadas ao seu gap, mediante medidas de absorbância em função do comprimento de onda na região que vai do ultravioleta ao visível (UV-Vis). Em relação à caracterização estrutural por difração de raios X (DRX) evidenciamos a formação de fase única em ambos os sistemas, e no que se refere as análises magnéticas podemos através de medidas da magnetização em função da temperatura ($M \times T$) determinar o comportamento paramagnético em ambos os sistemas. Ainda, por meio de medidas da magnetização em função do campo aplicado ($M \times H$) pode-se verificar em que condições de preparação foi possível um ordenamento ferromagnético em temperatura ambiente.

1.2 SMD e OSMD

De forma sucinta a inserção e controle do uso do spin pode proporcionar para o ramo da spintrônica a elaboração de dispositivos tais como o *spintransistor*, que além de proporcionar o processamento de dados que um transistor convencional realiza, o mesmo proporcionaria também o uso de correntes polarizadas de spin, devido a inserção de íons magnéticos na matriz, onde estas correntes carregariam agora informações de dados armazenados, ou seja, um mesmo dispositivo serviria como processador de dados e unidade de armazenamento destes simultaneamente, economizando tempo e espaço físico proporcionando uma miniaturização mais acentuada no tamanho físico dos dispositivos [13,14].

Vários grupos de pesquisa se dispuseram a encontrar a melhor maneira de inserir estes íons magnéticos na estrutura cristalina do semicondutor de maneira a não mudar bruscamente esta suas propriedades. A Figura 1.1 mostra um dos mais conhecidos modelos para esta inserção, mostrando a representação de um semicondutor não magnético (a), um semicondutor magnético (b) e um semicondutor magnético diluído (c), tal como proposto por *Ohno*.

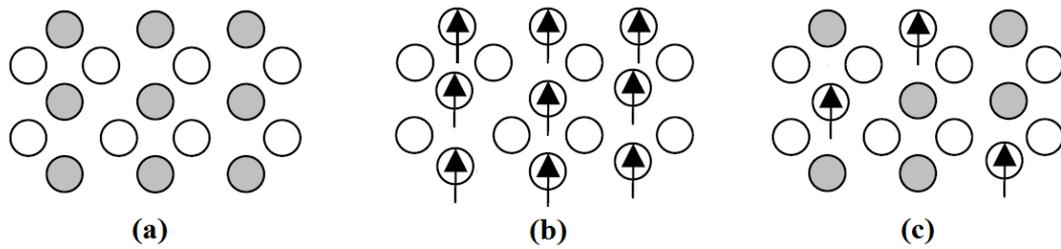


Figura 1.1: Semicondutor não Magnético (a), um Semicondutor Magnético (b) e um Semicondutor Magnético Diluído (c) [1].

Para análise do sucesso na utilização de correntes polarizadas em spin vários tipos de protótipos foram desenvolvidos para experimentar o controle das propriedades elétricas e magnéticas inerentes a estes materiais, no entanto, existe um fenômeno que condiciona a passagem da corrente elétrica a elétrons com uma direção de spin polarizada, este fenômeno é conhecido como magnetorresistência gigante (*MRG*) e diversos grupos de pesquisa vêm se aplicando no entendimento e controle do mesmo [15,16]. A Figura 1.2 traz um dos mais conhecidos protótipos.

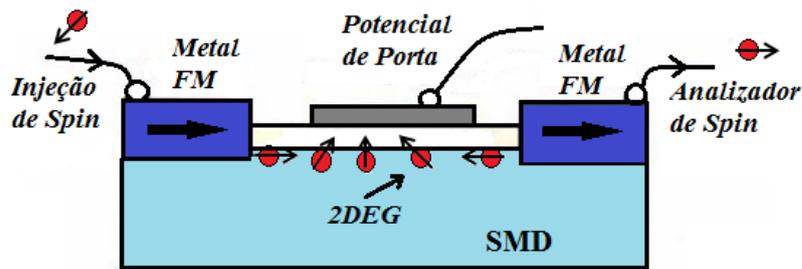


Figura 1.2: Protótipo de um Spintransistor, desenvolvido para controle de correntes polarizadas em Spin [17].

No entanto, materiais ditos SMD, tais como os da família III-VA, GaAs e InAs dopados com metais de transição, a exemplo Mn, são apontados como os pioneiros na busca destas aplicações, no entanto, em meio a muitos esforços e diversas produções experimentais não foi possível a obtenção de um ordenamento ferromagnético em temperatura ambiente, ou seja, sua temperatura de Curie sempre se mostrou muito baixa em relação a uma temperatura de uso favorável para aplicações [1–4,18].

Em contra partida aos SMD desenvolvidos com elementos da família III-VA já discutidos até aqui, os semicondutores dispostos na forma de óxidos têm apresentado um maior potencial de aplicação e este sucesso se deve principalmente a altas temperaturas de Curie (T_C) apresentadas pelos mesmos quando dopados com metais de transição e pela evidência de *gap* com valores mais altos [2,3,5]. A Figura 1.3 é proveniente de um estudo introdutório a esta nova linha que mostra vários semicondutores com suas respectivas T_C e

energia de *gap*, indicando o ZnO como um de maior potencial a aplicações devido ao fato de sua T_C estar mais próximo da temperatura ambiente [Diet et. Al]. A complexidade em se obter esses materiais com as características citadas anteriormente envolve entre outras coisas, principalmente, os estudos voltados às condições de síntese para que se possa observar variações significativas no ordenamento em temperatura ambiente e entender a origem desse ordenamento [19].

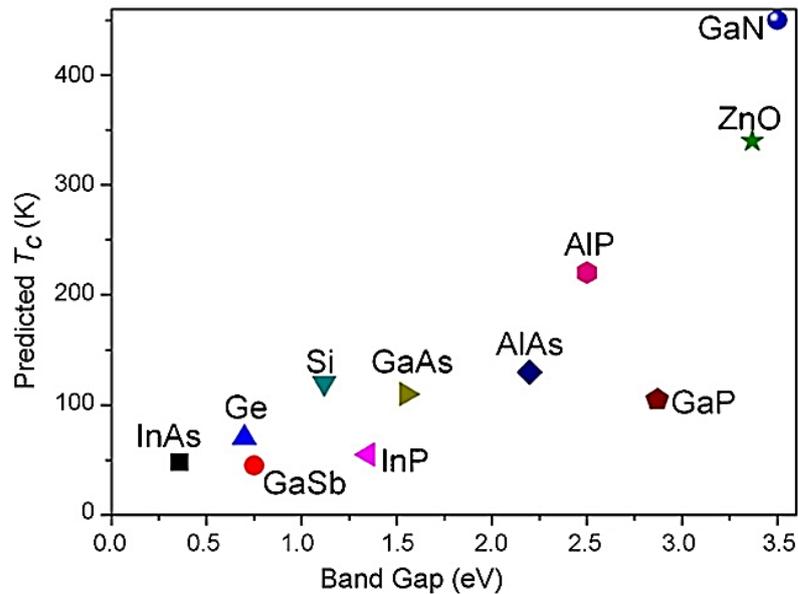


Figura 1.3: Relato da evolução na temperatura de Curie e de energia de *gap* em diferentes materiais semicondutores como potenciais candidatos a inserção de metais de transição em suas matrizes [19].

1.3 SnO e SnO₂

Estas duas composições de Estanho na forma de óxido tem chamado a atenção dos pesquisadores voltados à área dos OSMD, pois além de possuírem um largo *gap*, estes materiais podem apresentar o ordenamento ferromagnético em temperatura ambiente quando passam pelo processo de dopagem com metais de transição MT [6,20–22], embora pesquisas a cerca do SnO₂ sejam muito mais abundantes do que as envolvendo o SnO para este segmento. Existem também alguns poucos trabalhos que tratam da transição de fase que pode ocorrer do SnO para o SnO₂, por meio de oxidação do primeiro, como trataram [Dai et. Al.] e colaboradores [23], submetendo amostras de SnO a altas temperaturas, acima de 1000°C, sob atmosfera de O₂, ou como tratam [Nose et. Al.] que conseguem tal transição mantendo filmes finos de SnO em água em ebulição [24].

A estrutura Cristalina do SnO em geral pode ser obtida em condições de síntese especiais uma vez que tal estrutura é considerada instável [23]. O SnO é observado numa

estrutura cristalina Tetragonal, com grupo de espacial de simetria $P4/nmm$ e número de grupo 129 , com parâmetros de rede $a = 3,7986 \text{ \AA} = b < c = 4,8408 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e coordenação 4 , tal como mostrada na Figura 1.4, com seu respectivo padrão de DRX [25]. Os métodos de síntese em geral são conduzidos em atmosfera inerte, ou com quantidade de oxigênio reduzida, destacando-se o método da síntese hidrotérmica. Ainda sobre o SnO, além dele ser apontado como excelente catalizador de hidrogênio H_2 , ele é considerado um semicondutor do tipo-p devido aos altos indicativos de vacância de Sn com energia de *gap* que pode estar entre 2,7 e 3,4 eV [26,27], características que o torna, segundo [Dielt et. Al.], potencialmente aplicável [2].

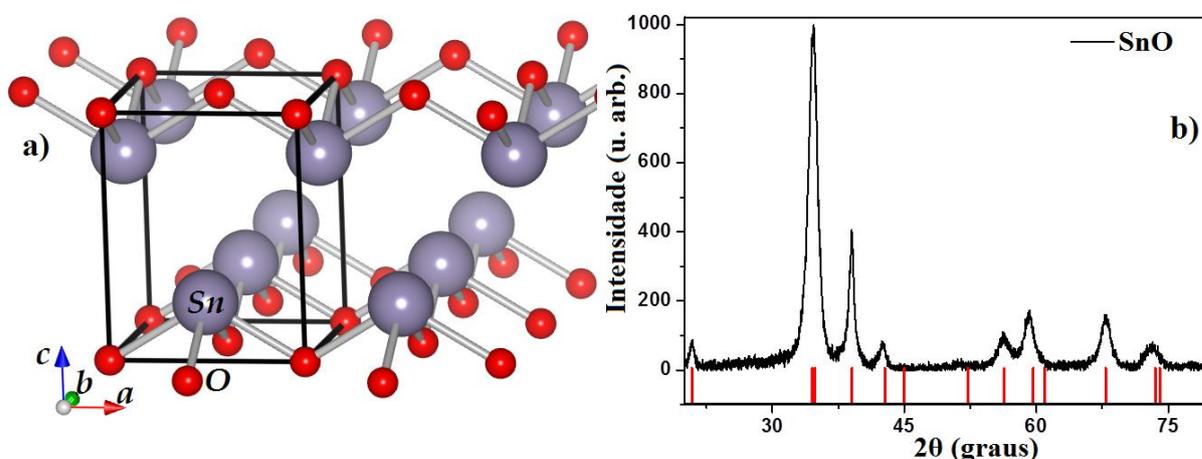


Figura 1.4: Estrutura cristalina do SnO com grupo espacial $P4/nmm$ em (a) e seu respectivo padrão de DRX em (b).

A outra principal variação do estanho na forma de óxido é a do SnO_2 , encontrada em abundância nos trabalhos científicos. Esta formação cristalina é considerada estável e de muito fácil produção envolvendo sínteses de baixo custo tais como co-precipitação, síntese hidrotérmica, sol-gel e reação do estado sólido [20,28,29], onde desta vez a quantidade de oxigênio se dá de forma a estabilizar a fase e conferir ao mesmo uma geometria tetragonal, com grupo espacial de simetria $P42/mnm$ de número 136 , parâmetros de rede $a = 4,7358 \text{ \AA} = b > c = 3,1851 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e coordenação 6 num arranjo octaédrico [30]. Este composto pode ser encontrado na natureza em minerais como *Cassiterite* e *Rutile*, e seu arranjo estrutural e respectivo padrão de DRX são conforme a Figura 1.5.

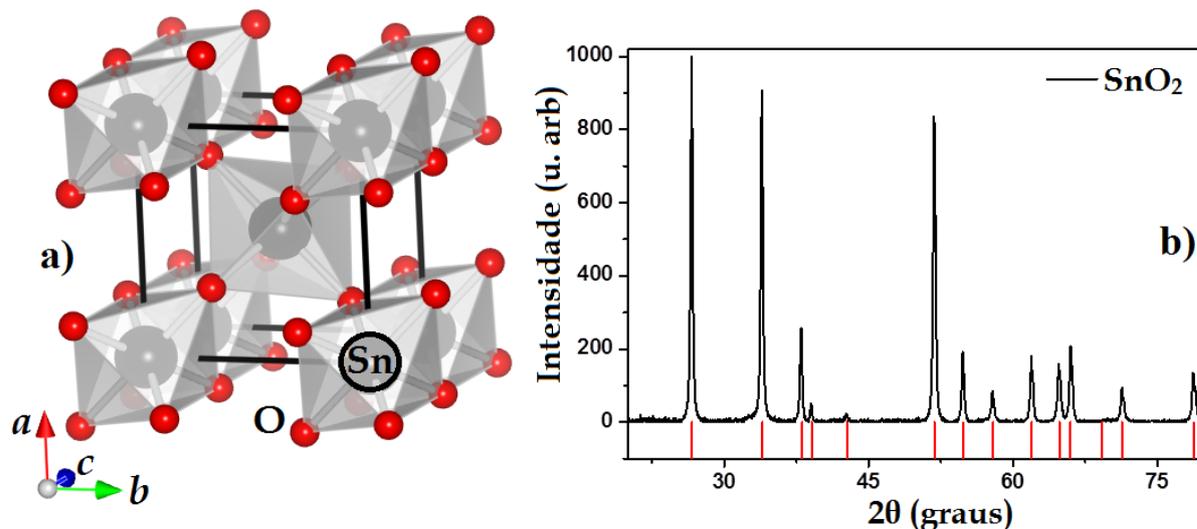


Figura 1.5: Estrutura cristalina do SnO₂ com grupo espacial P42/mmm (a) e seu respectivo padrão de DRX em (b) [30].

Do ponto de vista optoeletrônico, ele é apontado como sendo um semicondutor do tipo-n principalmente devido a indícios de vacância de oxigênio, com valores experimentais de *gap* que variam de 3,6 a 4,8 eV [20,22,31] a ele são aferidas diversas aplicações como sensores de gases CO, CO₂, H₂, C₂H₅OH, H₂S entre outros [28,32–34]. Além disso, o mesmo apresenta inúmeros trabalhos tanto na forma de filmes finos quanto em policristais dopados com metais de transição conferindo ao SnO₂, inicialmente diamagnético, um ordenamento ferromagnético em temperatura ambiente devido a esta inserção dos dopantes [29,35,36]. Alguns casos desse composto, em particular, despertam a atenção dos pesquisadores, pela facilidade na produção e pelo objetivo de fornecer mecanismos para uma possível variação no ordenamento, proporcionando um leque de investigações como é o caso de trabalhos que tratam o SnO₂ em atmosfera de argônio ou oxigênio para mexer com os mecanismos que intermediam a interação entre os íons dos dopantes e consequentemente o controle das propriedades magnéticas exibidas [37].

1.4 Origens da Interação Magnética em OSMD

Em geral o ordenamento magnético é observado e permitido no caso de materiais óxidos semicondutores quando passam pelo processo de dopagem por átomos ou íons que possuem camadas eletrônicas semipreenchidas, que ocorrem mais especificamente em elementos da família dos metais de transição (MT) tais como Cr, Mn, Fe, Co e Ni, de maneira que estes íons disponham de mecanismos indispensáveis que proporcionem a interação entre eles configurando assim o caráter de estado ordenado [1,5,7]. Desta forma, a estrutura

cristalina e o comportamento destes íons na rede tornam-se crucial para análise e identificação do mecanismo responsável pela interação entre estes íons. Dentre os exemplos mais gerais de mecanismos observados em materiais propriamente magnéticos podemos citar os casos em que a troca ou compartilhamento de elétrons dos MT envolvidos se dá por uma troca direta, ou seja, pela sobreposição de seus orbitais com elétrons desemparelhados, pela supertroca caracterizada pela sobreposição do orbital dos íons MT com orbitais de átomos com distribuição de carga elétrica comumente não magnética, ou num terceiro caso por troca indireta mediada pelos elétrons de condução no caso de não haver sobreposição de nuvens eletrônicas ou orbitais eletrônicos dos íons de MT [38,39].

No tocante dos MT nos óxidos semicondutores, os mecanismos mais explorados e citados por pesquisadores são baseados nas trocas indiretas, atualmente não se sabe ao certo qual deles é o principal responsável pelo ordenamento ferromagnético que muitos desses materiais apresentam em temperatura ambiente. Os principais são a interação de dupla troca, o modelo RKKY e o modelo de pólarons magnéticos ligados, além da consideração da formação de *clusters* magnéticos de origem secundária, sendo estes garantidos principalmente pelo dopante na formação de aglomerados destes íons ao qual é atribuído o ferromagnetismo, que se encontram espalhados na matriz semicondutora, mas com alta interação [5,40–42].

A interação de dupla troca, ou o conhecido mecanismo Zener é a interação indireta que ocorre entre os íons dopantes mediadas pelos elétrons de condução uma vez que as nuvens eletrônicas destes íons não se sobrepõem, como é o caso da interação que ocorre nas manganitas, LaMnO_3 , onde os íons de Mn podem ter valências mistas como Mn^{3+} e Mn^{4+} por exemplo e encontram-se na rede unidos por um átomo de oxigênio [43]. Neste caso consideramos o oxigênio como o sujeito mediador da troca, uma vez que ele apresenta configuração estável de seu último orbital $2p$ totalmente preenchido, o elétron extra $3d$ do Mn^{3+} salta pra o oxigênio que neste momento se tornou instável e para voltar a ser estável irá trocar o elétron extra que recebeu com o próximo átomo, o inicialmente Mn^{4+} , este processo se mantém e esta troca de elétrons se dá de forma a conservar o spin obedecendo as regras de Hund e o princípio de exclusão de Pauli. Pelo fato de estar sendo compartilhado este processo torna o elétron como sendo de condução e dá o caráter de troca proposto por Zener, a Figura 1.6 ilustra como se daria tal processo. Esta troca é responsável pelo ordenamento do tipo ferromagnético em casos desta natureza [2,44].

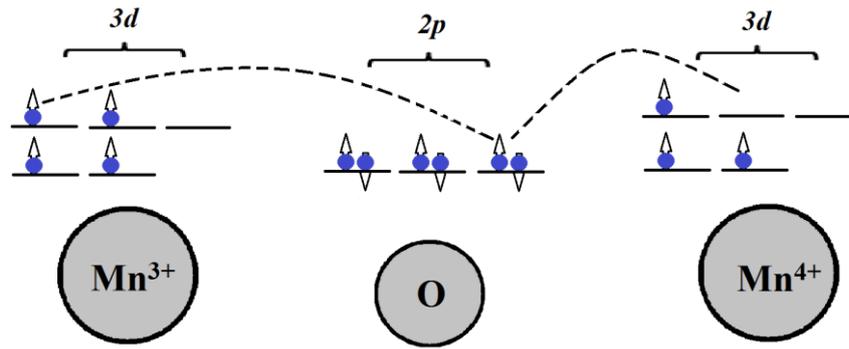


Figura 1.6: Processo da Interação de Dupla Troca entre íons de Mn^{3+} e Mn^{4+} , mediada pelo Oxigênio [14].

Continuando a analisar os casos em que as impurezas magnéticas encontram-se muito distantes umas das outras, de modo que sua sobreposição de nuvens de onda seja proibida, desta vez considerando o caso da evidência de buracos e elétrons como portadores de carga o modelo de *Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida* (RKKY) é bastante citado como sendo o responsável pela explicação do Ferromagnetismo induzido mediado por estes portadores, principalmente em compostos IV-VI [1,12]. Alguns trabalhos apontam ainda que a concentração e a razão entre o número de portadores com o número de impurezas de momento magnético não nulo é extremamente importante para o modelo e conseqüentemente para a evidência do ordenamento Ferromagnético, considerando a baixa concentração do número de portadores e pequena razão entre estes números como sendo as condições menos favoráveis a manutenção do comportamento ferromagnético e em contrapartida o aumento da concentração de portadores e da razão entre eles como sendo as condições mais favoráveis a observação de alta T_C [9,11], tais trabalhos concentram-se ainda em determinar o limite de dopagem para que se obtenha o sucesso nas propriedades magnéticas de interesse.

Em meio a estas teorias e conceitos de interações para os íons dopantes uma teoria recente vem baseando-se no entendimento das anteriores para propor a atribuição da origem do ferromagnetismo em OSMD à sobreposição de pólarons magnéticos. O pólarom tem origem com a interação entre os elétrons de condução do íons de MT com defeitos na rede, em geral vacâncias de oxigênio que assumem o caráter de armadilha para elétrons, assim o momento magnético nessa região aumenta podendo, no caso em que há sobreposição de pólarons, conferir uma ordem de longo alcance. O modelo de pólarons foi detalhado por alguns pesquisadores e a ilustração dele pode ser vista na Figura 1.7 [5,10,45,46].

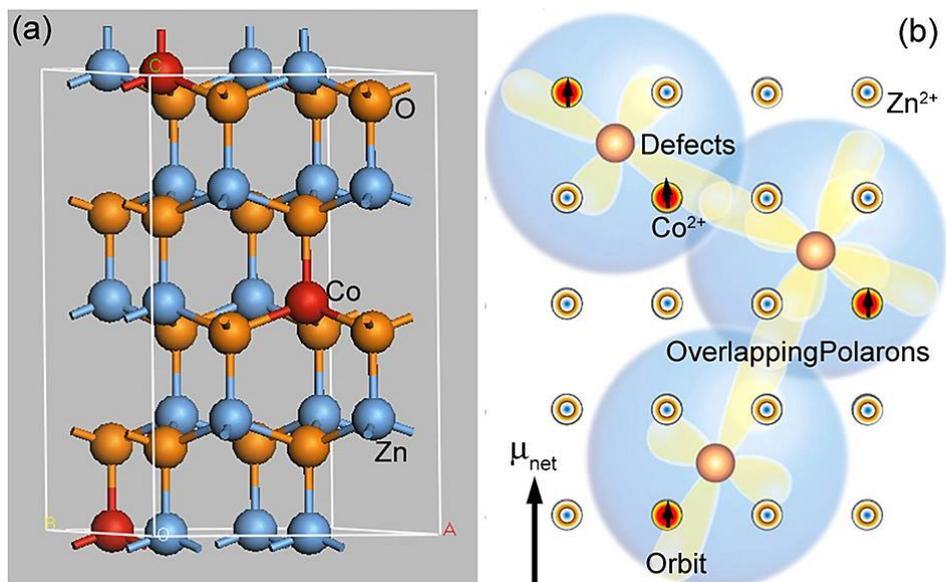


Figura 1.7: Arranjo cristalino do ZnO dopado com Co em (a) e a representação de pólarons magnéticos ligados [19].

1.5 Objetivos

- Obtenção de nanopartículas do SnO e SnO₂ puros e dopados com metais de transição (Cr, Mn, Fe, Co e Ni) para análise da diluição destes íons na matriz por meio da técnica de DRX e medidas de magnetização.
- Verificar se há a dependência da temperatura em que a síntese é conduzida com as propriedades estruturais e magnéticas.
- Estudar a influência das atmosferas (aberta, argônio, oxigênio) utilizadas na síntese das amostras de SnO e SnO₂ nas propriedades estruturais e/ou magnéticas.
- Obtenção de amostras dos sistemas propostos com ordenamento ferromagnético em temperatura ambiente, favorecido pela interação entre os íons de MT diluídos em ambas as matrizes SnO e SnO₂.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Materiais Cristalinos

Do ponto de vista cristalino, os gases e líquidos são apontados como estados que não possuem ordem de arranjo cristalino bem definida, devendo estes ser considerados amorfos. O sólido por sua vez é o único estado que pode apresentar uma ordem de longo, curto ou nenhum alcance em seus arranjos e operações de simetria permitidos, podendo ser analisados e subdivididos como cristalinos ou amorfos. O vidro é um exemplo clássico de sólido cristalino amorfo, ou sem ordem cristalina definida [47].

A Figura 2.1, traz os sete possíveis sistemas cristalinos característicos dos sólidos com ordem de longo alcance juntamente com os quatorze tipos de arranjos que são diferenciados basicamente por seus parâmetros de rede a , b e c (distâncias interatômicas em relação a átomos que compõem uma aresta em um determinado sistema de coordenadas) e os ângulos α , β e γ entre as arestas das respectivas células unitárias. Tais arranjos também são conhecidos como as redes de Bravais [48].

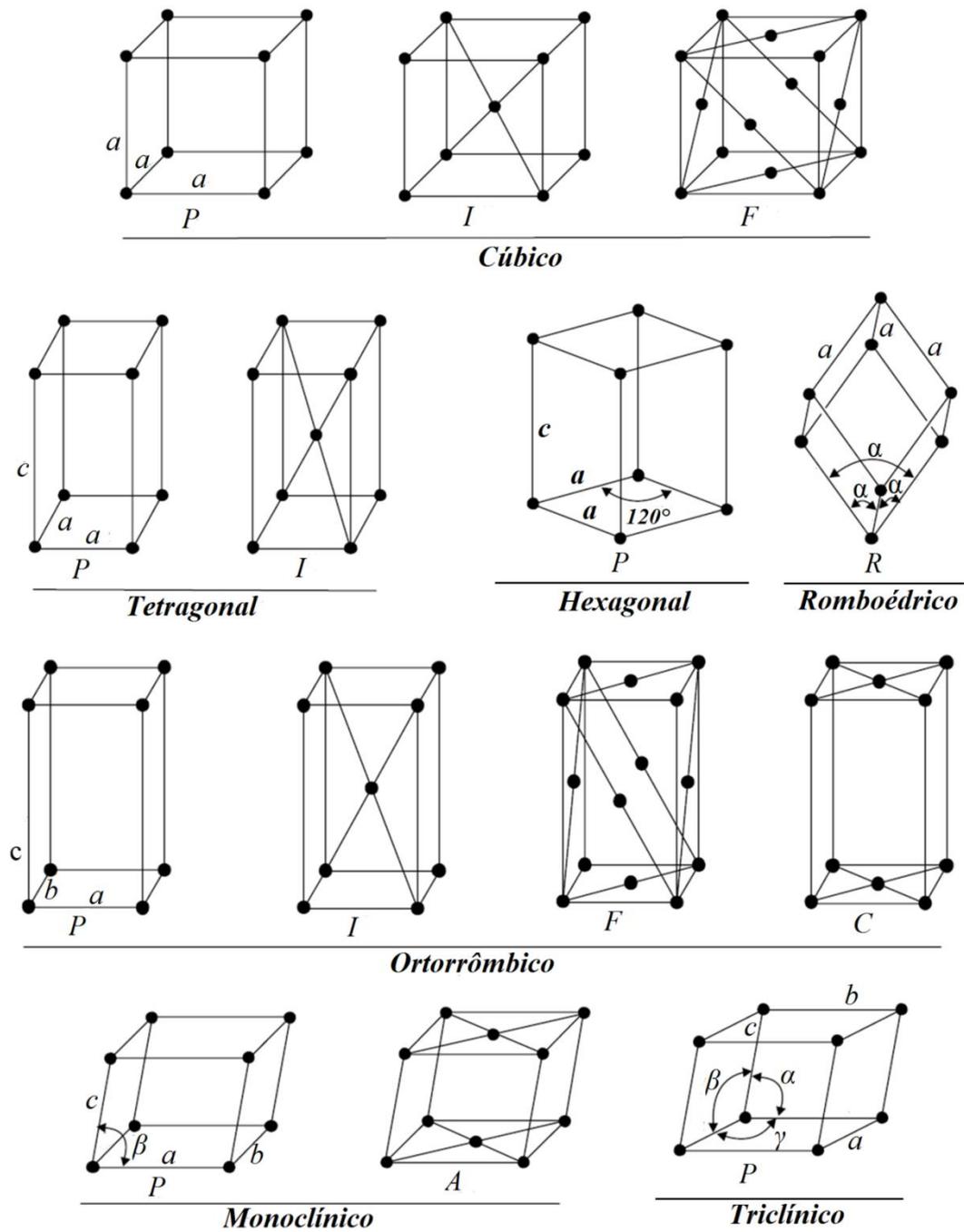


Figura 2.1: Os sete tipos de arranjos e suas quatorze Redes de Bravais [48].

A Tabela 2.1 mostra os detalhes dos sete tipos de arranjo e das quatorze redes de Bravais, em termos dos parâmetros de rede da célula unitária e dos símbolos nas variações das redes.

Tabela 2.1: Sistemas Cristalinos, parâmetros de rede, redes de Bravais e símbolos de cada rede [48].

Sistemas Cristalinos	Parâmetros de Rede	Rede de Bravais	Símbolo da Rede
Cúbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	Simplex	P
		Corpo Centrado	I
		Face Centrada	F
Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	Simplex	P
		Corpo Centrado	I
Hexagonal	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$	Simplex	P
Romboédrica (Trigonal)	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $a = b = c$	Simplex	R
Ortorrômbica	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Simplex	P
		Corpo Centrado	I
		Base Centrada	C
		Face Centrada	F
Monoclínica	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Simplex	P
		Base Centrada	C
Triclínica	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Simplex	P

Além das subdivisões em quatorze redes de Bravais, uma estrutura local também apresenta alguns elementos de simetria permitidos, tais como rotação, reflexão e inversão, que melhor definem a estrutura cristalina de uma determinada amostra, tais elementos também são dispostos em códigos para simplificar a notação do grupo espacial ao qual a simetria de cada estrutura cristalina pertence. Estes elementos são aplicados em bases de simetria arbitrárias e portanto, são dispostos em termos de operações de simetria que transformam a estrutura cristalina nela própria enquanto deixam um ponto fixo de observação [38]. Desta forma, o objeto analisado não precisa apresentar necessariamente a simetria máxima, a rede com uma determinada base pode conter 32 (7 tetragonais) grupos pontuais cristalográficos e 230 (68 tetragonais) grupos espaciais, a exemplo temos o grupo pontual P4/mmm que dá origem aos grupos espaciais P4/nmm (129) e P42/mnm (136) [38,47,48].

2.2 Difração de raios X

A descoberta centenária da radiação X revolucionou muitas áreas de pesquisa científica e da tecnologia moderna, dentre elas podemos citar a física da matéria condensada e ciência dos materiais. Sua descoberta se deu através do físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen em 1895, que rendeu-lhe o primeiro prêmio Nobel de Física em 1901 [48].

Como consequência da descoberta dos raios X, em 1912 Max Von Laüe descobriu o fenômeno da difração destes raios em cristais. Em seguida os físicos William Henry Bragg e William Lawrence Bragg, pai e filho, desenvolveram uma descrição matemática simples, mais tarde conhecida como Lei de Bragg, para a difração de raios X em cristais. Ambas as contribuições rederam o prêmio Nobel de Física por dois anos consecutivos, Laüe em 1914 e dupla Bragg pai e filho dividiram o mesmo em 1915 [48].

A Figura 2.2 (a) mostra o princípio físico que está por traz da lei de Bragg, onde um feixe de onda incidente atinge os planos cristalinos de um determinado material, formando um ângulo θ , em seguida o mesmo feixe sai do material com o mesmo ângulo θ em relação ao plano atingido, garantindo assim uma reflexão do tipo especular, enquanto o ângulo entre os feixes incidente e difratado é de 2θ [48].

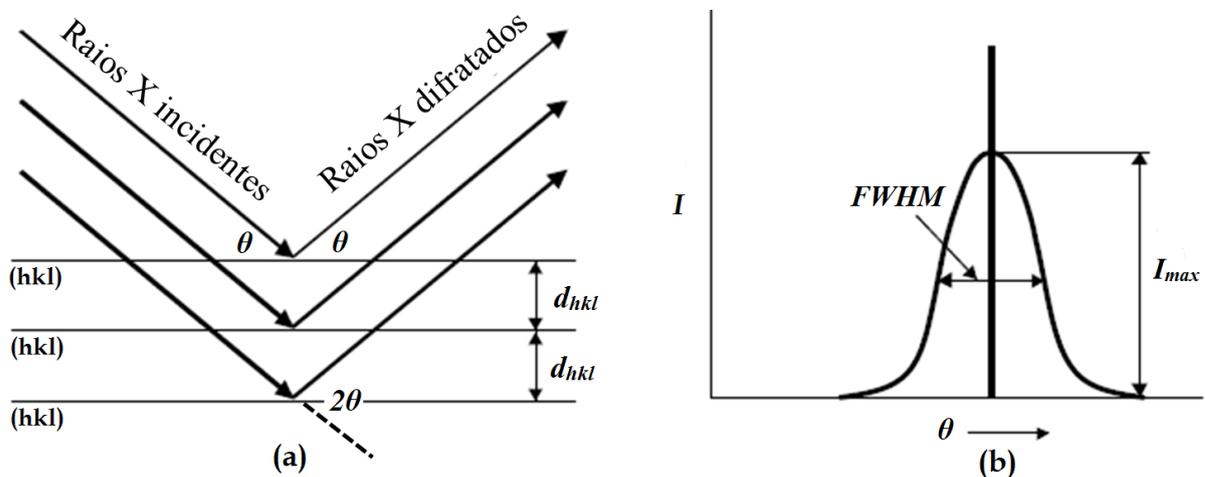


Figura 2.2: Difração entre famílias de planos em (a) e em (b) o pico de difração permitido e sua devida caracterização [48].

A equação 2.1, é a conhecida lei de Bragg para o fenômeno e determina as condições para que haja picos de difração através da interferência construtiva entre os feixes de onda difratados ao atingirem o alvo de detecção, tal interferência caracteriza-se por um pico de posição angular θ , intensidade I e largura a meia altura (FWHM), referente a uma determinada família de planos “ hkl ” assim como mostra a Figura 2.2 (b).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (2.1)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação usada, em geral a radiação usa-se a radiação da camada K_{α} do Cobre 0,154 nm. O n é a ordem da reflexão e deve ser um número inteiro para interferência construtiva, em geral usa-se $n=1$ para todos os casos, uma vez que ordens maiores devem estar sobrepostas com outros planos de mesma família. O d é a distância entre os planos, da ordem de alguns angstroms (\AA), e o θ é o ângulo de Bragg onde a reflexão foi observada [47].

Do ponto de vista instrumental, podemos apontar que a maioria dos grupos de pesquisa faz uso da Geometria Bragg-Brentano por meio de seus Difrátômetros [47,48]. A Figura 2.3 mostra como se dá o arranjo mais comum para tal geometria.

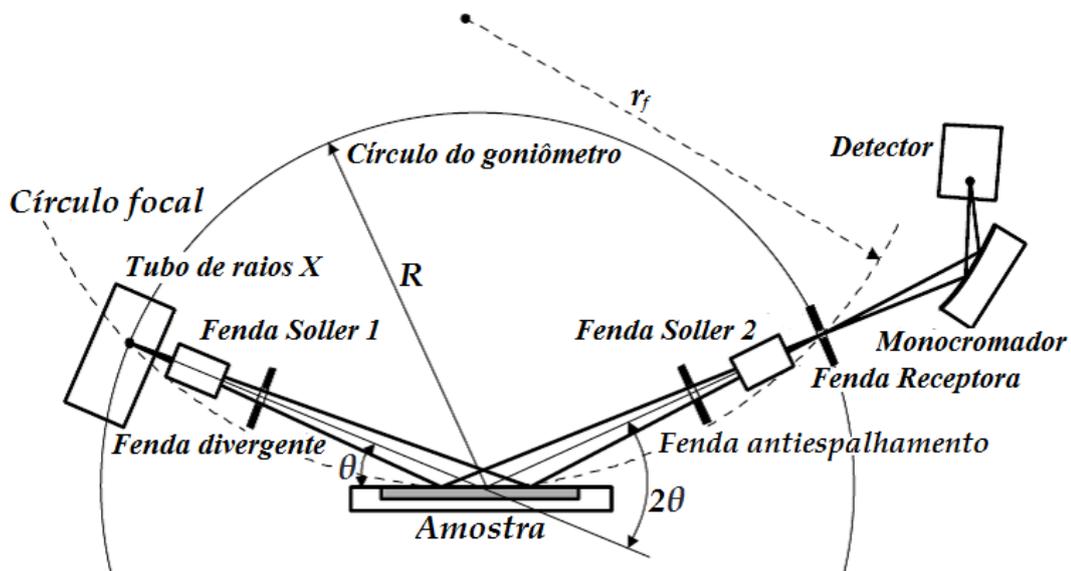


Figura 2.3: Arranjo instrumental de um difratômetro apresentando uma geometria Bragg-Brentano e alguns de seus principais componentes [48].

Para caracterizá-lo de forma sucinta podemos descrever alguns detalhes que se enquadram a esta geometria:

- 1- A distância entre a amostra e a fonte deve ser a mesma que a da amostra para a fenda receptora.
- 2- O movimento dos braços se dão de forma a manter a fonte e a fenda receptora na superfície de um círculo.
- 3- Uso de fendas divergente e soller no feixe incidente, para controlar e reduzir a divergência radial e axial deste feixe respectivamente, afim de uma incidência adequadamente uniforme, sobre a amostra.

- 4- Uso de fendas antiespalhamento e sollar no feixe difratado, para controle da divergência radial e axial, respectivamente para melhor qualidade do feixe que atinge o detector.
- 5- Uso de filtros e cristais que monocromatizam a radiação a fim de selecionar a faixa de energia adequada para a medida de interesse.

2.3 Refinamento Rietveld

Após o uso devido do instrumento de medida em geral segue-se a análise do composto presente na amostra e um dos métodos mais utilizados no cálculo e ajuste de padrões de difração de raios X e de nêutrons é o método de refinamento de Rietveld desenvolvido em 1969 pelo holandês Hugo Rietveld e desde então em uso por grande parte do público acadêmico e científico [49].

O refinamento trata do ajuste feito em um padrão de difração de raios X, através de um modelo teórico que envolve parâmetros que contribuem para o alargamento, forma e intensidade dos picos de difração [50]. A equação (2.2) abaixo traz um modelo teórico baseado nesses parâmetros, que descreve os picos de difração de uma forma geral.

$$y_{ci} = S_t \sum_k L_{pk} |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (2.2)$$

Onde, S_t é o fator de escala, k é o índice de Miller para a reflexão de Bragg, L_{pk} é a função polarização e função de Lorentz, ϕ é função do perfil de reflexão, P_k é a função de orientação preferencial, A é o fator de absorção, F_k é o fator de estrutura para a k -ésima reflexão de Bragg e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo (*background*) na i -ésima interação. Cada parâmetro citado é de extrema importância no refinamento, podendo ser necessários vários outros parâmetros a depender da amostra e do arranjo instrumental usado.

O refinamento em si consiste em minimizar o resíduo, a diferença entre as intensidades observadas e calculadas em cada ponto do padrão de difração, quer sejam esses pontos constituintes de um pico, quer sejam eles característicos da radiação de fundo. A minimização se dá através do método dos mínimos quadrados, como mostra a equação (2.3).

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.3)$$

Sendo y_i a intensidade observada na i -ésima interação, w_i o peso de cada intensidade dado pelo inverso de y_i e y_{ci} a intensidade calculada na i -ésima interação [50].

Dos parâmetros constituintes da equação (2.2), alguns precisam ser descritos com alguns detalhes, pois são de extrema importância para o sucesso do ajuste obtido, são eles: a função de perfil, a radiação de fundo, o fator de escala e o fator de estrutura. Faremos uma subseção com esses parâmetros e outros indicadores de qualidade do refinamento.

2.3.1 Função de Perfil

As funções de perfil por traz das intensidades calculadas, são baseadas nas funções de Gauss e de Lorentz, podendo ser usada alguma dessas duas ou uma combinação das duas, que trata-se de uma forma de Voigt [50]. As equações (2.4), (2.5) e (2.6) abaixo são as funções de perfil mais comumente usadas, de Gauss, de Lorentz e Pseudo-Voigt respectivamente.

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right] \quad (2.4)$$

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{H_k \pi} \left[1 + \frac{C_1(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]^{-1} \quad (2.5)$$

$$PV = nL + (1-n)G \quad (2.6)$$

Onde em todos os casos, a largura a meia altura do pico (H_k ou $FWHM$) é dada pela equação (2.7), onde as variáveis U, V e W, são parâmetros a serem refinados.

$$H_k^2 = FWHM^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (2.7)$$

2.3.2 Radiação de fundo (*background*)

Esta parte do padrão é a consequência da interferência destrutiva, que por sua vez ainda, pode ser influenciada por diversos fatores tais como, arranjo de fendas, fluorescência, espalhamento do porta amostra (não cristalino), espalhamento incoerente, espalhamento por difusão térmica na amostra, entre outros. No entanto, cada região do padrão de difração pode sofrer influência diferente, de forma que é necessário o uso de um ajuste por uma função polinomial de quinta ordem, onde a quantidade de coeficientes a ser ajustado depende das contribuições acima citadas, desde que não excedam a quantidade máxima de cinco coeficientes. A equação (2.8) é uma das mais utilizadas.

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{B_{KPOS}} \right) - 1 \right]^m \quad (2.8)$$

Sendo B_m os coeficientes do polinômio, que são parâmetros ajustáveis no refinamento e B_{KPOS} é a origem do polinômio dentre as citadas acima.

2.3.3 Fator de Escala

Este parâmetro tem como função principal ajustar a intensidade com relação à altura dos picos de difração e através de um apanhado adequado e bom ajuste, quantificar as fases existentes na amostra medida. A equação (2.9) descreve o fator de quantificação das fases (W_t), o qual depende diretamente do fator de escala de cada fase indicada.

$$W_t = \frac{S_t(ZMV)_t}{\sum_j S_j(ZMV)_j} \quad (2.9)$$

Onde S_t é o fator de escala da fase t , V é o volume da fase t , M_t é a massa da fórmula química desta fase e Z_t é o número de fórmulas químicas por célula unitária [50].

2.3.4 Fator de Estrutura

É o fator que está associado a(s) estrutura(s) cristalina(s) presentes nas amostras, que depende principalmente da natureza dos átomos, de suas posições x , y e z e seus respectivos índices de Miller h , k e l [51]. Sua descrição correta está na equação (2.10).

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-M_j] \quad (2.10)$$

Onde N_j é o fator de ocupação e multiplicidade no sítio, f_j é o fator de espalhamento atômico e M_j é o fator relacionado a deslocamentos do j -ésimo átomo paralelo ao vetor de difração, de origem dos efeitos térmicos. Todos esses parâmetros, posições, parâmetros térmicos e ocupação, são parâmetros refináveis [50].

2.3.5 Indicadores de Qualidade do Refinamento

Para poder usar os valores obtidos no refinamento é preciso ter certeza de que o ajuste esta sendo obtido com êxito e confiabilidade, de maneira que tal acompanhamento deve se dar por meio de alguns índices, são eles basicamente o R ponderado (R_{wp}), o R esperado (R_{exp}) que é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} , o S é a razão entres os dois R citados, sendo que todos os três estão associados ao ajuste do perfil e estão evidenciados nas equações (2.11), (2.12) e (2.13) respectivamente.

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_j w_i (y_{oi} - y_j)^2}{\sum_j w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad (2.11)$$

$$R_{\text{exp}} = 100 \left[\frac{(N - P)}{\sum w_j (y_{oi})^2} \right]^{1/2} \quad (2.12)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \quad (2.13)$$

O sucesso do ajuste está em conseguir reduzir estes valores a cada passo, indicando que o ajuste está caminhando para um mínimo global, sendo considerados bons os valores abaixo de 10% para os R e $1 < S < 1,5$, para valores de S maiores que 1,5 indica que faltam parâmetros a serem ajustados e para menores que 1 indica excesso de parâmetros e ou mal ajuste na radiação de fundo.

Do ponto de vista estrutural o bom ajuste está associado a outro índice, R_{BRAGG} que é dado pela equação (2.14), que leva em conta parâmetros da estrutura encontrados na equação (2.15) e que trata da intensidade observada referente a k -ésima reflexão de Bragg.

$$R_{\text{BRAGG}} = 100 \left[\frac{(\sum (I_{k(\text{obs})} - I_{k(\text{calc})}))}{(\sum I_{k(\text{obs})})} \right] \quad (2.14)$$

$$I_{k(\text{obs})} = \sum_j w_j J_k L_{pk} |F_k|^2 \frac{y_{i(\text{obs})}}{y_{i(\text{calc})}} \quad (2.15)$$

2.4 Cálculo do Tamanho do Cristalito

Com o sucesso no refinamento da estrutura cristalina apresentada nas amostras, podemos fazer uso dos dados extraídos, tais como a $FWHM$ e posição angular de cada pico para calcularmos o tamanho médio dos cristalitos. Várias são as vertentes que apontam e ou descrevem métodos para o cálculo do tamanho de um cristal usando dados de difração de raios X. Dentre as quais podemos citar principalmente a equação de Scherrer e o gráfico de Williamson-Hall [52]. O primeiro deles determina o tamanho do cristalito usando a equação (2.16).

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.16)$$

Onde β é a $FWHM$ do pico, θ é o ângulo que ocorre a reflexão de Bragg, λ a radiação do anodo do tubo do difratômetro e K é uma constante cristalográfica que pode depender de alguns fatores tais como forma e natureza da reflexão nos cristalitos, com valores que podem variar de 0,89 a 1,39 onde desconhecendo o formato destas usamos um valor 0,89 assumindo

uma forma esférica que confere um erro de aproximados 10% no tamanho [53]. O valor da largura é o extraído no refinamento Rietveld, no entanto, o mesmo deve ser corrigido por uma largura instrumental, que é obtida através do refinamento em uma amostra padrão, que em geral é referente a uma amostra com tamanhos da ordem de 5-20 μm , com quase inexistência de defeitos. Esta correção remove o alargamento devido ao arranjo instrumental, como o das fendas por exemplo. A equação (2.17) mostra essa correção [54].

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2} \quad (2.17)$$

A determinação de tamanho pela equação de Scherrer não considera a micro deformação, que é uma das causas do alargamento do pico causada por defeitos na estrutura cristalina, esses defeitos são do tipo localizado ou mesmo global, em toda a rede [52].

Para resolver este problema, em 1953, Williamson e Hall sugeriram um método simples, uma vez que em seu trabalho eles consideravam o alargamento do pico de difração como sendo devido não somente ao tamanho do cristalito, assim como Scherrer propôs, mas que neste havia uma contribuição devido a defeitos ocorridos na rede cristalina, que obedeciam a uma distribuição de Lorentz. A equação (2.18), mostra tal consideração,

$$\beta = \beta^T + \beta^D \quad (2.18)$$

Onde, β é a largura a meia altura absoluta do pico, β^T a largura devido a tamanho e β^D devido aos defeitos [52].

De maneira objetiva o gráfico de Williamson-Hall trata-se de uma reta, ajustada através da parametrização da equação (2.19), onde seu coeficiente angular (P_2) está associado a micro deformação (ϵ) e o coeficiente linear (P_1) ao tamanho do cristalito [55].

$$\beta \cos\theta = \frac{K\lambda}{t} + 4\epsilon(\sin\theta) \quad (2.19)$$

A parametrização consiste em assumir a variável dependente $y = \beta \cos\theta$, a variável independente $x = \sin\theta$, o coeficiente angular $P_2 = 4\epsilon$ relacionado aos defeitos e linear $P_1 = K\lambda/t$ associado ao tamanho do cristalito, conseguindo uma reta tal como a do gráfico mostrado em nossos resultados, referente à Figura 4.2 onde estamos considerando o cálculo feito para cada família de planos onde tenhamos no mínimo dois planos referentes a uma mesma família [52], uma vez que o cristalito pode estar apresentado crescimento anisotrópico. Os demais

parâmetros da equação K e β , são considerados da mesma maneira que na equação de Scherrer.

2.5 Semicondutores

São denominados semicondutores, materiais cuja configuração de suas bandas de energia, banda de valência (BV) e banda de condução (BC), oriundas das sobreposições dos níveis energéticos dos átomos que compõem o sólido, possuem uma separação caracterizada por uma banda ou intervalo de energia proibida de magnificência intermediária ao material condutor, que são os que não possuem banda proibida e aos materiais ditos isolantes, cuja energia da banda proibida E_g pode alcançar valores tão grandes a ponto de não ser possível a condução de elétrons nestes. Essa banda é conhecida como *gap* de energia e sua medição é de grande interesse aos cientistas e a indústria, uma vez que o controle deste parâmetro proporciona determinadas aplicações.

Em ambos semicondutores e isolantes podemos evidenciar uma completa ocupação dos níveis disponíveis na BV e a completa desocupação da BC na temperatura fundamental $T = 0$, de forma que em meio a uma agitação térmica $T \neq 0$, o número de portadores de carga na BV e conseqüentemente elétrons na BC pode deixar de ser nulo e assumir a ordem de uma exponencial de $-E_g/k_B T$. Para razões consideradas elevadas, ou seja, em temperatura ambiente e um *gap* de aproximados 4 eV, dificilmente se observará uma condução destes elétrons, enquanto que para materiais de $E_g < 0,25$ eV esta razão é mínima e uma corrente não nula certamente será vista em temperatura ambiente [38]. A diferença entre o isolante e o semicondutor não se acentua embora sejam considerados semicondutores aqueles materiais que o tamanho do *gap* proporciona uma condutividade observável em temperaturas abaixo de seu ponto de fusão [38].

O silício e o germânio são considerados semicondutores intrínsecos e elementares, uma vez que são compostos por um único elemento, estes materiais apresentam, no estado fundamental, um *gap* da ordem de 1,17 e 0,75 eV, respectivamente. Esses valores sofrem uma leve diminuição se observado em temperatura ambiente. Além destes, há a evidência de semicondutores binários, ternários e até mesmo quaternários, sendo que em todos os casos deve haver uma ligação entre compostos trivalentes e pentavalentes (III - V), ou até mesmo entre compostos bivalentes e hexavalentes (II – VI), a fim de se caracterizar uma ligação do tipo covalente, preenchendo assim as camadas eletrônicas dos elementos envolvidos [56].

A medição do gap de energia pode ser feita através do uso das propriedades ópticas dos materiais uma vez que os elétrons na BV podem ser excitados e ganhar energia suficiente para serem promovidos à BC, por meio da exposição a fótons com energia da ordem seu *gap*. No entanto, esta transição deve se dar respeitando a conservação do momento, dado por $\hbar\mathbf{k}$. As Figuras 2.4 (a) e (b) trazem gráficos da energia ε em função do número de onda \mathbf{k} , os quais mostram os processos diretos e indiretos de absorção destes fótons pelos elétrons que compõem a BV.

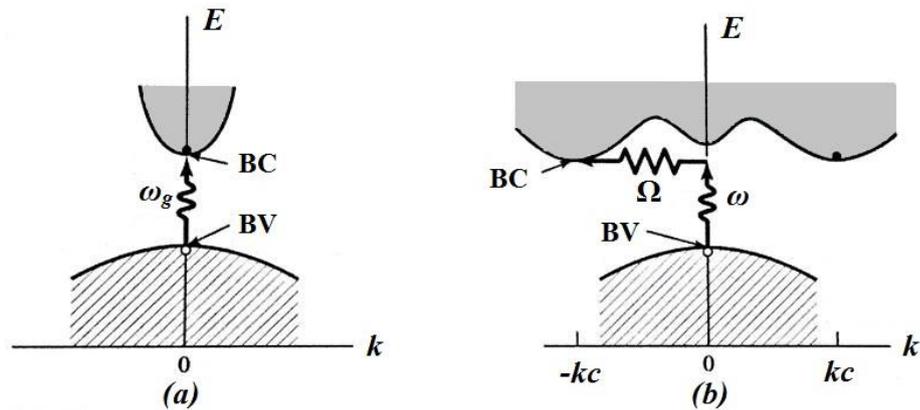


Figura 2.4: Transição do elétron da banda de valência (BV) a banda de condução (BC) em Semicondutores. (a) Transição do elétron direta, pelo mesmo número de onda \mathbf{k} . (b) Transição indireta levada a um novo vetor de onda \mathbf{k}_c [56].

O processo direto se dá por fótons de frequência ω_g com valores acima do limiar da largura da banda proibida. Quando o momento do fóton for insignificante, o processo indireto é observado, levando a transição do elétron a um número de onda \mathbf{k}_c diferente do de origem, para tanto cria-se um fônon de vetor de onda complementar \mathbf{K} e frequência Ω . Exemplos de semicondutores com transição indireta podemos citar entre outros os Si, Ge, AlSb e o diamante, enquanto que para os de transição direta temos os InAs, GaAs, ZnO, SnO₂, TiO₂, CuO₂ e ZnSb [56].

Outra classe de semicondutores são os chamados extrínsecos, tratam-se de semicondutores dopados com elementos de valências diferentes as dos elementos da matriz. Um exemplo desses semicondutores se dá quando dopamos o Si (átomo tetravalente) com frações de átomos de trivalentes como o Ga ou pentavalentes como o As, sem mudar seu arranjo estrutural. No primeiro caso estaremos dando origem a um material com buracos caracterizando em um semicondutor do tipo p já no segundo caso estaremos configurando um semicondutor do tipo n, uma vez que o material terá elétrons em excesso. Além da dopagem o fato da evidência de deficiência estequiométrica na estrutura cristalina para o caso de

semicondutores compostos como, por exemplo, SnO_2 e mesmo o SnO , também confere ao material a condição de extrínseco [56].

Para semicondutores do tipo n , os elétrons em excesso são considerados como doadores e formam um nível de energia logo abaixo da BC , enquanto que para os do tipo p a evidência dos portadores de carga “positiva”, ou seja, os buracos deixados pela falta de elétrons caracterizam a impureza como receptora ou aceitadora e acarretam em um nível de energia logo acima da BV , em ambos os casos, diz-se que o valor de energia a ser vencido pelos elétrons ao serem excitados diminui facilitando assim a ocorrência de corrente elétrica. A Figura 2.5 ilustra de forma simplificada a configuração desses níveis em um gráfico da energia ϵ em função da densidade de estados $g(\epsilon)$.

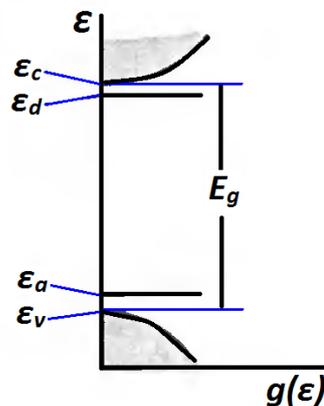


Figura 2.5: Configuração das bandas de energia em semicondutores com níveis de energia oriundos da dopagem do material com ϵ_d e ϵ_a níveis de energia doador e aceitador respectivamente [38].

Como a Figura 2.5 mostra, o material contém ambas as impurezas e deixa claro haverá uma um nível de energia doador ϵ_d logo abaixo da BC , com uma variação de energia muito menor que a gap podendo facilitar a promoção de elétrons à BC caracterizando uma corrente elétrica no material. O mesmo pode ser observado no nível ϵ_a onde desta vez um ganho de energia também menor que a do gap pode levar facilmente os elétrons a migrar da BV a este nível, conferindo assim uma corrente ao material [38].

2.6 Propriedades magnéticas dos materiais

Esta seção será voltada à uma exposição detalhada das propriedades magnéticas presentes na matéria, que são clássicas e muitas delas estão presentes em nossos resultados.

Dentre as principais podemos citar o diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo.

De forma geral, os sólidos possuem momentos de dipolo magnéticos que estão presentes na matéria condensada e podem interagir entre si levando-os a comportamentos bastante diferentes de quando observados de forma isolada na matéria [57]. Diferentes formas de interação acarretam nas diferentes manifestações citadas acima.

Tais propriedades são devidas somente aos elétrons dos átomos, onde o momento magnético de cada átomo é devido ao movimento de seus elétrons, seja esse movimento do tipo translacional, ou seja, dos elétrons numa órbita em torno do núcleo, o conhecido momento magnético orbital, ou ainda sendo ele do tipo intrínseco, que não possui análogo clássico, mas é equiparado por alguns autores com o movimento rotacional terrestre, do elétron em torno de seu próprio eixo, a este se dá o nome de spin [58]. A Figura 2.6 traz os dois tipos de momento magnético.

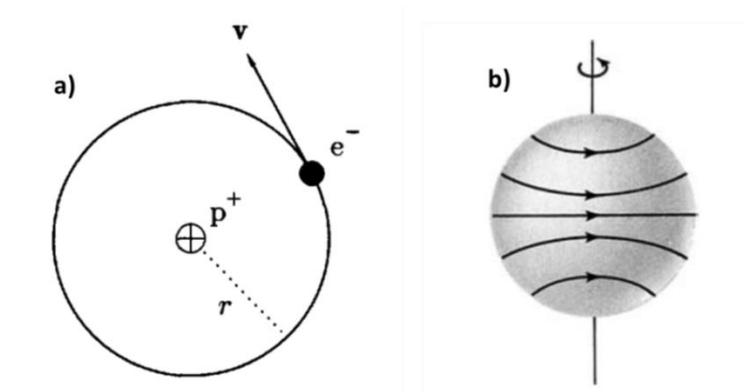


Figura 2.6: Em (a) elétron movendo-se numa órbita com velocidade v e em (b) Visualização do Spin do elétron [57,58].

A unidade natural de momento magnético é o Magneton de Bohr, para defini-la consideremos um átomo de hidrogênio, onde seu único elétron de carga $-e$ e massa m_e , forma uma órbita circular ao redor do núcleo, conforme a Figura 2.6, tal movimento leva a uma corrente de intensidade $I = -e/\tau$, sendo $\tau = 2\pi r/v$ o período orbital e $v = |V|$ e r são a velocidade linear e o raio da orbita do elétron respectivamente [57]. Assim podemos definir na equação (2.20) o Magneton de Bohr como sendo,

$$\mu = \pi r^2 I = \frac{eh}{4\pi m_e} = \frac{e\hbar}{2m_e} = \mu_B \quad (2.20)$$

onde através do postulado de quantização, a grandeza $m_e v r$ é igual a um número inteiro de quantização $n\hbar$, onde $n = 1$ para o primeiro e único elétron sendo considerado e $\hbar = h/2\pi$ para

h equivalente a constante de Planck. Logo por substituição apropriada dos valores das constantes acima citadas, no sistema internacional de unidades (SI) temos $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24}$ J/T e $\mu_B = 0,927 \times 10^{-20}$ erg/Oe ou simplesmente *emu* no sistema (CGS) [58]. Tal valor fundamental também é de propriedade do spin.

A busca na diferenciação da caracterização destes predicados se dá em torno da medição do vetor Magnetização \vec{M} , que de forma objetiva é a soma dos momentos de dipolo magnéticos presentes no sólido independente de sua natureza, orbital ou intrínseca, e que requer na maioria das vezes aplicação de um campo magnético externo \vec{H} , que acarretará além da magnetização o vetor indução magnética \vec{B} , como mostra a equação (2.21),

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.21)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo.

Em casos particulares a magnetização é relacionada linearmente com o campo magnético, através de uma quantidade adimensional, a então conhecida susceptibilidade magnética χ , a equação (2.22) mostra este comportamento. É a susceptibilidade que dá a magnificência do magnetismo apresentado pelas substâncias, mas nem sempre ela responde de forma linear como veremos mais adiante.

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.22)$$

2.6.1 Diamagnetismo

Esta propriedade é apontada como sendo a de menor magnificência entre as demais propriedades magnéticas dos materiais com χ negativa e da ordem de 10^{-6} , além ser constante com a temperatura como mostra a Figura 2.7 [59]. A origem do diamagnetismo está no efeito da blindagem que o movimento dos elétrons em uma camada fechada oferece ao material como um todo. Desde que este seja homogêneo, este efeito é baseado na lei de Lenz, uma vez que o movimento dos elétrons se dá de forma a diminuir dentro do material o fluxo de linhas de campo magnético externo aplicado ao átomo. Em outras palavras surge um movimento eletrônico num determinado sentido e intensidade tal que acarretará em um momento de dipolo com sentido contrário a este campo [58].

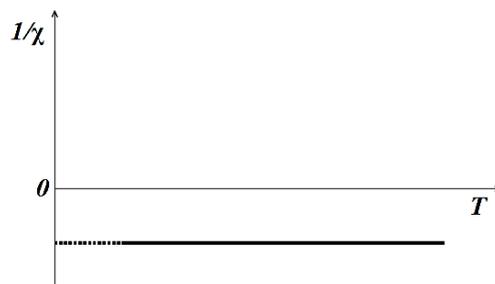


Figura 2.7: Gráfico do inverso da susceptibilidade em função da temperatura em um material diamagnético [59].

Este efeito decorrente da oposição dos dipolos magnéticos acarreta numa completa expulsão das linhas de campo magnético oriundas de um ímã ou conjunto de bobinas, do interior de um material diamagnético. A Figura 2.8, mostra um exemplo que ilustra tal situação, em geral, materiais supercondutores são exemplos de diamagnéticos perfeitos, quando analisados abaixo de sua temperatura crítica T_s .

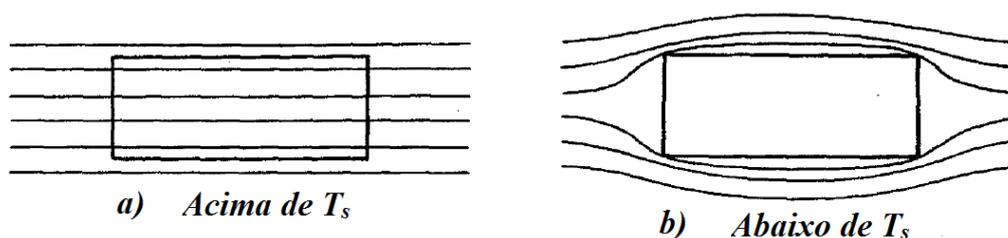


Figura 2.8: Material Supercondutor como exemplo de material Diamagnético perfeito, nas situações (a) e (b) temos o mesmo supercondutor acima e abaixo de temperatura crítica de supercondutividade, respectivamente [58].

Além dos materiais supercondutores podemos apontar como diamagnéticos os gases nobres da tabela periódica, sólidos que apresentam ligações iônicas como Na^+Cl^- uma vez que após a ligação ambos os átomos assumem camadas de elétrons fechadas e alguns sólidos que apresentam ligação covalente, tais como: o diamante, o Ge e o Si também acarreta em camadas eletrônicas fechadas [58].

Resumimos o material diamagnético como sendo aquele que não possui momentos de dipolo magnéticos permanentes, pois embora seja o diamagnetismo uma propriedade inerente a todos os materiais. Entretanto, ele é desprezado na maioria dos casos, devido a sua pequena magnificência em relação às demais propriedades magnéticas.

2.6.2 Paramagnetismo

Em 1895 Pierre Curie publicou uma série de medidas da susceptibilidade de massa em função da temperatura para um vasto número de substâncias, permitindo-o caracterizar e diferenciar as substâncias diamagnéticas, que não possui variância com a temperatura, das

paramagnéticas que possui uma variância de seu inverso de susceptibilidade com a temperatura [58]. A relação que rege o comportamento paramagnético é a chamada Lei de Curie expressa na equação (2.23)

$$\chi_m = C/T \quad (2.23)$$

onde C é a constante de Curie por grama. Tal lei foi posteriormente apresentada como um caso especial da Lei de Curie-Weiss, dada por 2.24, onde θ é uma constante com dimensão de temperatura e no caso especial onde ela se anula, caímos na Lei de Curie.

$$\chi_m = C/(T - \theta) \quad (2.24)$$

De forma que um paramagnético comporta-se como um material que possui susceptibilidade magnética positiva embora de baixa magnificência, da ordem de aproximadamente 10^{-3} . Nestas atribuições sob aplicação de um campo magnético externo, os dipolos magnéticos existentes no material tendem a assumir a direção e o sentido deste campo, sem que a magnetização chegue a uma saturação mesmo para campos consideravelmente fortes [57].

2.6.2.1 Paramagnetismo clássico

Após dez anos do trabalho de Curie, feito sem nenhuma explanação teórica, em 1905 Langevin apresentou seu primeiro trabalho teórico sobre o diamagnetismo. Na questão do paramagnetismo, sua teoria é considerada por alguns autores como sendo simples, uma vez que ela consiste na consideração de um material composto por átomos ou moléculas com momento magnético líquido μ , de forma que os momentos de dipolo orbitais e de spin não se cancelam fora destes componentes, mas estes momentos devem estar apontados em direções aleatórias de forma que a magnetização seja nula fora do material, a campo externo aplicado nulo [58].

Para chegarmos à expressão que representa o tratamento teórico de Langevin, devemos considerar um material como uma metade de esfera da Figura 2.9 composto por n átomos de momento magnético μ , de forma que na aplicação de um campo magnético externo estes momentos tendam a se alinhar na direção do campo, deixando-os, portanto numa direção entre θ e $\theta+d\theta$ em relação campo.

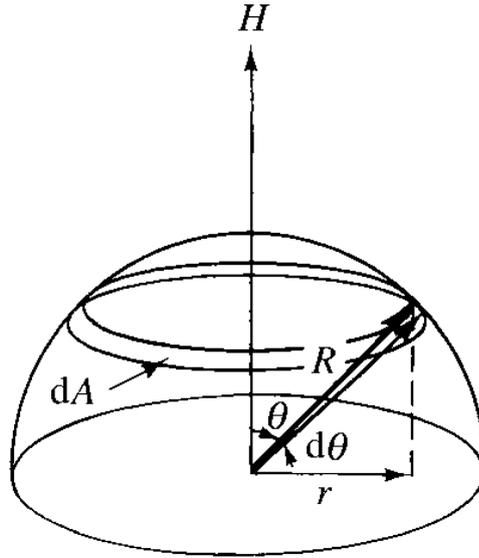


Figura 2.9: Representação da resposta do material Paramagnético a um campo aplicado, do ponto de vista clássico [58].

Esta rotação na direção do campo garante aos momentos magnéticos μ uma energia potencial, tal como mostrada na equação (2.25).

$$E_p = -\mu H \cos\theta \quad (2.25)$$

De forma que em uma temperatura T de equilíbrio térmico, a probabilidade de encontrar os momentos de dipolo com este valor de energia é proporcional ao fator de Boltzmann $e^{-E_p/kT}$, onde k é a constante de Boltzmann, assim podemos chegar a uma relação entre o número de átomos proporcional ao elemento de área $dA = 2\pi r \sin\theta d\theta$ mostrado na equação (2.26),

$$dn = K dA e^{-E_p/kT} = 2\pi K e^{(\mu H \cos\theta)/kT} \sin\theta d\theta \quad (2.26)$$

sendo K uma constante de proporcionalidade, que pode ser determinado juntamente com o n , pela integração de 2.27, mas considerando primeiro que

$$\int_0^n dn = n \quad (2.27)$$

e considerando $a = \mu H/kT$, temos

$$2\pi K \int_0^\pi e^{a \cos\theta} \sin\theta d\theta = n. \quad (2.28)$$

A magnetização por sua vez, que é a soma de todos os momentos magnéticos apontando na direção do campo é dada em termos da multiplicação do número de átomos pela contribuição de cada átomo, $\mu \cos\theta$, integrando por todos os átomos.

$$M = \int_0^n \mu \cos \theta dn. \quad (2.29)$$

Substituindo 2.28 e 2.27 em 2.29, temos:

$$M = 2\pi K\mu \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \text{sen } \theta \cos \theta d\theta \quad (2.30)$$

$$M = \frac{n\mu \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \text{sen } \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{a \cos \theta} \text{sen } \theta d\theta} \quad (2.31)$$

Pelo método da substituição resolvemos a integral 2.31, considerando $x = \cos \theta$ e $dx = -\text{sen } \theta d\theta$, tornando-a:

$$M = \frac{n\mu \int_1^{-1} x e^{ax} dx}{\int_1^{-1} e^{ax} dx} = n\mu \left(\frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} \right) = n\mu \left(\coth a - \frac{1}{a} \right). \quad (2.32)$$

Sendo $n\mu$ o máximo momento possível que o material pode alcançar, este estado corresponde a uma saturação dos momentos, caracterizada pelo alinhamento completo perfeito, dos momentos na direção do campo, e a ele damos a representação M_0 [58], assim nós temos:

$$\frac{M}{M_0} = \coth a - \frac{1}{a}. \quad (2.33)$$

Na direita de 2.33 temos a chamada função de Langevin, ou simplesmente $L(a)$, que pode ser expressada como uma série, mostrada em 2.34

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots \quad (2.34)$$

válida somente para $a \leq 1$. A Figura 2.10, mostra o gráfico para tal função que possui um máximo tendendo a 1 para valores grandes de a e tende a uma reta para valores de a em próximos de 0,5 [58].

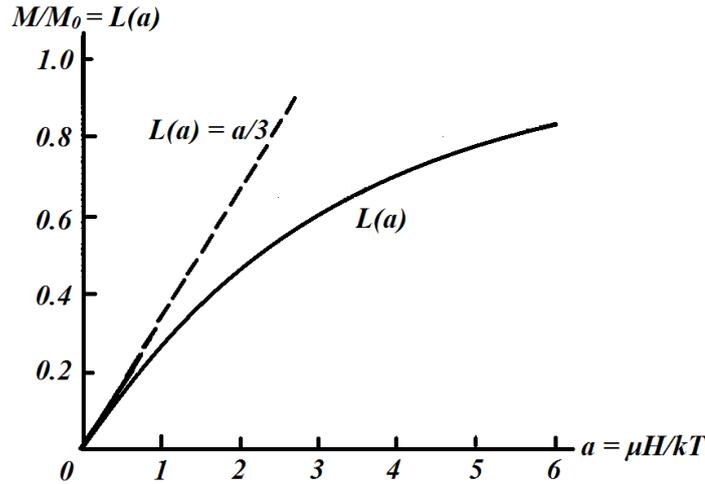


Figura 2.10: Gráfico da Função de Langevin de um material Paramagnético clássico [58].

Com esta Teoria percebemos que se $a = \mu H/kT$, é muito grande, que ocorre para valores altos de campos H , valores pequenos T ou ambos os casos, o material tenderá a uma saturação dos momentos de dipolo permanentes. Por outro lado se a é pequeno a magnetização M irá variar linearmente com o campo H , em geral nos casos de medidas de MxH em condições normais.

Desta forma podemos relacionar a Lei de Curie com a Função de Langevin, para valores pequenos de a , $L(a) = a/3$, a equação (2.32), torna-se

$$M = \frac{n\mu^2 H}{3kT} \quad (2.35)$$

de forma que a susceptibilidade definida em 2.24 passa a ser escrita como,

$$\chi = \chi_v = \frac{M}{H} = \frac{n\mu^2}{3kT}, \quad (2.36)$$

$$\chi_m = \frac{\chi_v}{\rho} = \frac{n\mu^2}{3\rho kT}. \quad (2.37)$$

Onde ρ é a densidade, n é o número de átomos por unidade de volume, que se relaciona ao número de Avogadro N por $n = N\rho/A$, com A o peso atômico [58].

Logo, em termos de unidades de medida podemos estabelecer,

$$\chi_v = \frac{N\mu^2}{3AkT} = \frac{C}{T} \text{ é dado por } \frac{emu}{cm^3 Oe} \text{ no (cgs) ou } \frac{Am^2}{m^3 Am^{-1}} \text{ adimensional no (SI)}$$

e a susceptibilidade de massa dada em

$$\chi_m = \frac{N\mu^2}{\rho 3AkT} = \frac{C}{\rho T} \text{ em } \frac{emu}{gOe} \text{ no (cgs) ou ainda } \frac{Am^2}{kgAm^{-1}} = \frac{m^3}{kg} \text{ no (SI)}$$

A caráter de resumir a susceptibilidade, identificamos a constante de Curie como sendo

$$C = \frac{N\mu^2}{3Ak}. \quad (2.38)$$

Esta consideração será usada em nossos resultados, onde através de ajustes nas curvas de Magnetização em função de Temperatura estaremos determinado a Constante de Curie associada a cada amostra, que será usada para a determinação do n , que representa o número de íons paramagnéticos por molécula presente nessas amostras.

A maioria dos materiais paramagnéticos obedece ao caso mais geral, por meio da Lei de Curie-Weiss. Em 1907 Pierre Weiss postulou em seu artigo que os momentos que Langevin tratava com não interagentes, poderiam em outros casos estar interagindo, para tanto ele considerou que haveria um campo interno, o qual foi chamado se campo molecular H_m , que age em adição ao campo aplicado H [58].

$$H_m = \gamma M \quad (2.39)$$

com γ a constante de campo molecular. Este campo se associa com o campo externo aplicado gerando um campo total, mostrado em 2.40,

$$H_t = H + H_m. \quad (2.40)$$

A lei de Curie pode então ser reescrita como,

$$\chi_m = \frac{M}{\rho H_t} = \frac{C}{T},$$

onde substituindo 2.40 e 2.39, teremos

$$\frac{M}{\rho(H + \gamma M)} = \frac{C}{T} \Rightarrow M = \frac{\rho C H}{T - \rho C \gamma},$$

em seguida ao associarmos $\theta = (\rho C \gamma)$, e considerando as duas últimas equações chegamos a Lei de Curie-Weiss,

$$\chi_m = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{T - \rho C \gamma} \Rightarrow \chi_m = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.41)$$

Muitos materiais paramagnéticos obedecem a lei de Curie-Weiss com valores absolutos de θ menores que 10K [58]. Nossos resultados usando ajustes com esta lei apresentam tal característica. A Figura 2.11 mostra as principais diferenças da susceptibilidade em função da temperatura para estas duas leis e exibe um comparativo com um diamagnético.

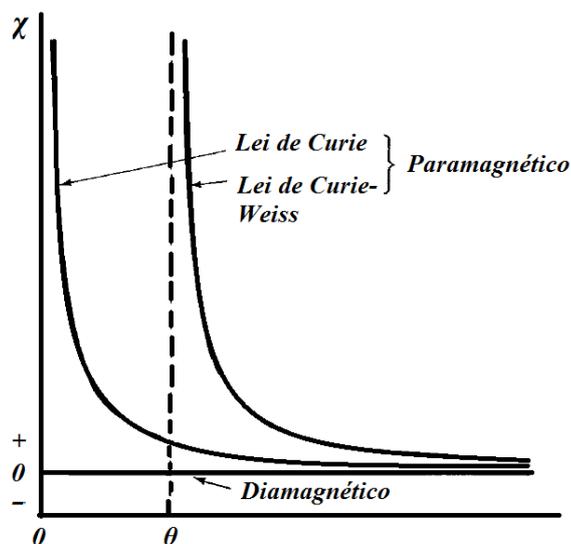


Figura 2.11: Susceptibilidade em materiais com propriedades magnéticas diferentes, o valor θ mostra a temperatura em que se dá a transição de um material com ordenamento para o comportamento paramagnético [58].

O comportamento do valor recíproco de χ em função da temperatura, para materiais paramagnéticos pode ser visto na Figura 2.12 e mostra o caso do FeSO_4 onde θ é negativo e o do MnCl_2 onde o θ é positivo, além do caso do NaCl que é diamagnético.

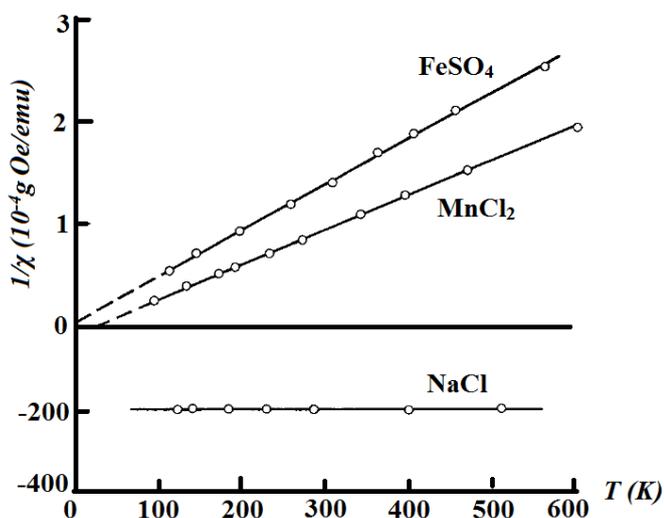


Figura 2.12: Inverso da Susceptibilidade para dois paramagnéticos de θ diferentes e um diamagnético [58].

A teoria de Weiss envolvendo o campo molecular e a interação entre os momentos de dipolo culminou na primeira explicação do chamado Ferromagnetismo. Esta propriedade será abordada mais adiante.

2.6.2.2 Paramagnetismo quântico

Sem alterar de forma radical suas principais conclusões, a função de Brillouin faz o tratamento mais apropriado do ponto de vista quântico para os materiais paramagnéticos. Essa teoria quântica traz melhorias na concordância quantitativa entre a teoria e a experiência, mantendo as características qualitativas da teoria clássica. O principal diferencial está na quantização da direção dos momentos de dipolo magnéticos, pois enquanto na teoria clássica a energia potencial era dada por $-\mu H \cos\theta$ para θ permitido em qualquer direção, na teoria quântica estes momentos obedecem ao *Espaço de Quantização* tal como mostra a Figura 2.13 [57].

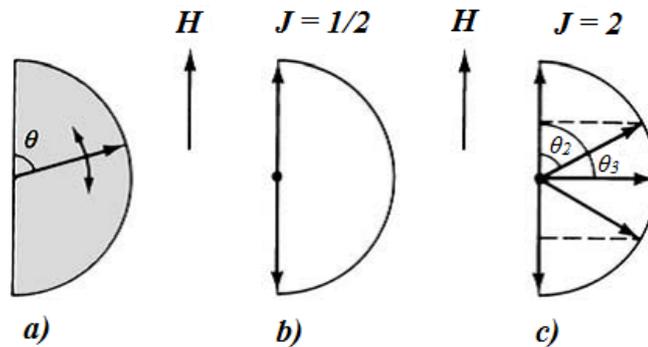


Figura 2.13: Direção dos momentos de dipolo no sistema clássico (a) e no *Espaço de Quantização* (b) e (c) [57].

Os valores do momento magnético total J , obedecem a uma combinação vetorial entre os vetores S do momento magnético de spin com o vetor L do momento magnético orbital, $J = S + L$, de forma que o valor do momento de dipolo magnético líquido do átomo deve ser considerado agora como um *momento Efetivo* (μ_{eff}), tal como mostra a equação (2.42), o mesmo é dado em termos do *magneton* mostrado em 2.21, então seja

$$\mu_{eff} = g \left(\frac{e\hbar}{2m_e c} \right) \sqrt{J(J+1)}, \text{ erg/Oe no (cgs) e } \mu_{eff} = g \left(\frac{e\hbar}{2m_e} \right) \sqrt{J(J+1)}, \text{ J/T ou Am}^2 \text{ no (SI),}$$

logo,

$$\mu_{eff} = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B. \quad (2.42)$$

O fator g é igual a 2 para o Momento de Spin quando $J = S$, 1 para o momento Orbital onde $J = L$ e para um caso mais geral é dado pela equação de Landé, da equação (2.43):

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.43)$$

Os elementos conhecidos como metais de transição e os lantanídeos, são os elementos que são responsáveis por propriedades magnéticas fortes, no entanto se diluídos na matéria, não apresentaram interação entre seus semelhantes, neste caso temos um íon isolado de forma que seus valores de *momento efetivo* seguem as Regras de Hund [57].

Para chegarmos a função de Brillouin, desta vez a energia potencial de cada momento sob aplicação do campo magnético deve obedecer ao *Espaço de Quantização* e é dada por:

$$E_p = -gm_J\mu_B H, \quad (2.44)$$

novamente seguindo a estatística de Boltzmann a probabilidade do átomo possuir energia potencial E_p é proporcional a

$$e^{-E_p/kT} = e^{(-gm_J\mu_B H/kT)}, \quad (2.45)$$

que leva a uma função de partição dada por

$$Z = \sum_{m_J=-J}^J e^{(m_J g \mu_B H / kT)} \quad (2.46)$$

considerando $x = g\mu_B H/kT$, temos ainda que o valor esperado de m_J é

$$\langle m_j \rangle = \frac{\sum_{m_J=-J}^J m_J e^{m_J x}}{\sum_{m_J=-J}^J e^{m_J x}} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x}, \quad (2.47)$$

de maneira que a Magnetização na direção do campo será dada pelo produto do número de átomos n com o valor da equação 2.47, assim

$$M = ng\mu_B \langle m_j \rangle = \frac{ng\mu_B}{Z} \frac{\partial Z}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial x} = nkT \frac{\partial \ln Z}{\partial H}.$$

Se expandirmos a função partição Z em alguns termos veremos que trata-se de uma progressão geométrica com primeiro termo $a = e^{-Jx}$ e razão $r = e^x$. Desta forma podemos através do uso de uma fórmula bem conhecida como

$$a + ar + ar^2 + \dots + ar^{M-1} = \sum_{J=1}^M ar^{J-1} = \frac{a(1-r^M)}{1-r}, \quad (2.48)$$

sendo $M = 2J+1$, o número de termos da série, que nos leva à

$$Z = \frac{\sinh[(2J+1)x/2]}{\sinh[x/2]} \quad (2.49)$$

de forma que usando a substituição $y = xJ = g\mu_B JH/kT$, podemos encontrar

$$M = M_S B_J(y) \quad (2.50)$$

com $M_S = ng\mu_B J$ a Magnetização de saturação e $B_J(y)$ a função de Brillouin dada na equação (2.51)

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{y}{2J}. \quad (2.51)$$

Nos limites de $J = \infty$ a função de Brillouin cai no caso da função de Langevin (2.34) e em $J = 1/2$ ela se reduz a uma função tanh do tipo $B_{1/2}(y) = \tanh(y)$, a Figura 2.14, mostra a transição entre esses casos limites [57].

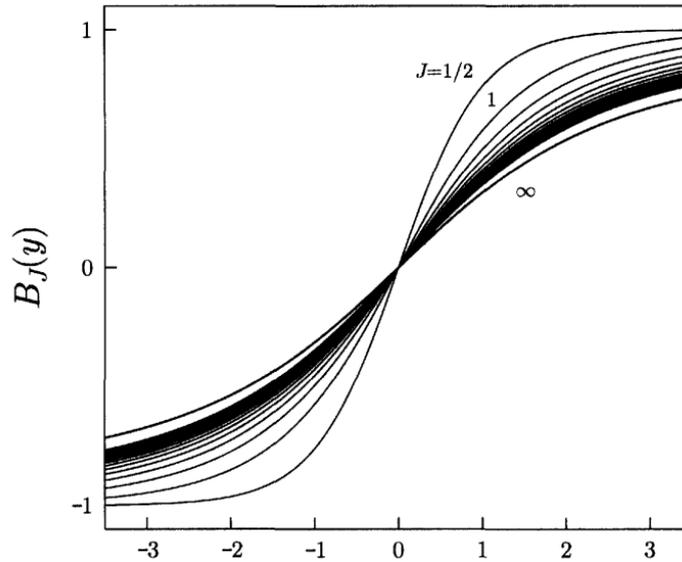


Figura 2.14: Gráfico da função de Brillouin para $J = 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \dots, \infty$ [57].

Em termos da susceptibilidade ela é análoga a mostrada em (2.36), no entanto com a consideração do *momento efetivo* como rege o *Espaço de Quantização* temos:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{n\mu_{\text{eff}}^2}{3kT} \quad (2.52)$$

sendo a constante de Curie também análoga a dada em (2.38).

$$C = \frac{n\mu_{\text{eff}}^2}{3k} \quad (2.53)$$

2.6.3 Ferromagnetismo

Esta propriedade é apontada como um magnetismo forte, pois sua susceptibilidade possui ordem de grandeza de até milhões de vezes maior que a encontrada nos

paramagnéticos. Por isto esta propriedade é apontada como um magnetismo forte. Uma das características mais gerais é o fato destes materiais apresentam magnetização espontânea e não nula além de uma divisão interna em domínios magnéticos.

Como foi introduzido na seção anterior, Pierre Weiss, criou uma teoria que nos leva a entender a existência do ferromagnetismo, a conhecida teoria do campo molecular. Estes materiais obedecerem a Lei de Curie-Weiss (2.41) e possuem valores de θ acima do zero no caso do ferro, por exemplo, seu valor é de aproximadamente 1000 K onde acima desta temperatura o material irá transitar de um ordenamento ferromagnético a um paramagnético, deixando de sofrer a influência do campo molecular. Esta temperatura também é conhecida como temperatura de Curie. A Figura 2.15, mostra o comportamento do inverso da susceptibilidade magnética e da magnetização do material, em função da temperatura para exibir tal transição.

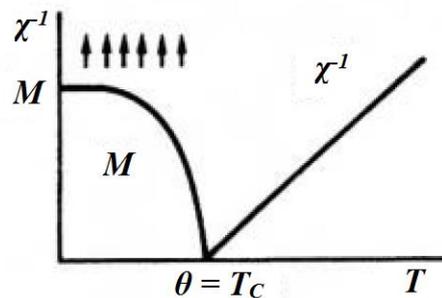


Figura 2.15: Comportamento do inverso da susceptibilidade e da magnetização em materiais ferromagnéticos, em função da temperatura [60].

A presença dos domínios magnéticos e a forte interação entre eles faz com que, na aplicação de um campo magnético externo, os materiais ferromagnéticos alcancem a chamada magnetização de saturação M_s , a qual é permitida quando todos os domínios magnéticos estão apontando na direção do campo externo. A Figura 2.16 (a) mostra medidas da magnetização em função do campo para três ferromagnéticos o ferro, cobalto e o níquel.

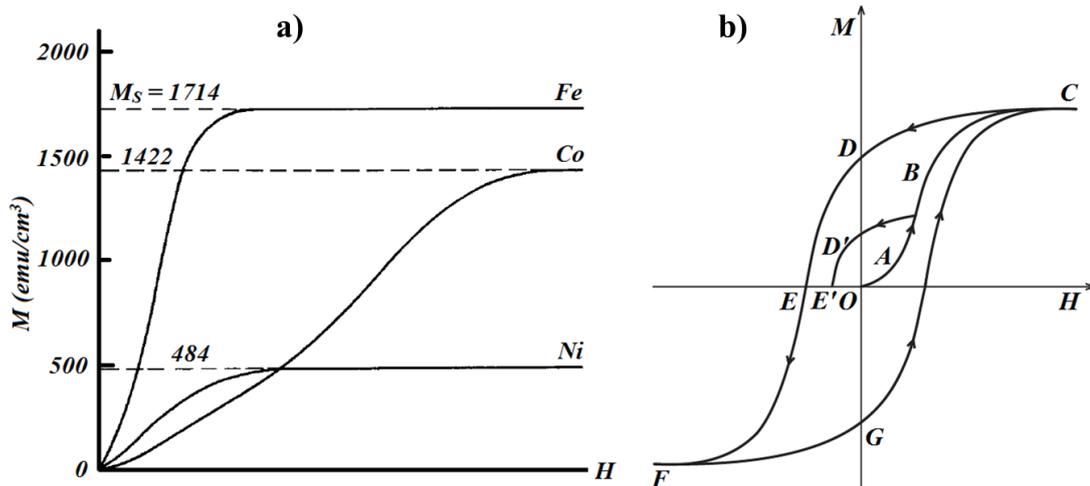


Figura 2.16: Em (a) curva da magnetização em função do campo para o ferro, cobalto e níquel e em (b) processo de magnetização de tal substância [58,59].

O comportamento da magnetização de saturação se dá de forma tal que a partir de um certo valor de campo ela é alcançada e independente de continuarmos a aumentar este campo, a magnetização já não mais poderá variar. O processo de Magnetização pode ser visto na Figura 2.16 (b), no caminho (OABC) temos a curva inicial ou virgem enquanto que em (CDFGC) temos o laço de histerese característico desses materiais. São exemplos de ferromagnéticos ligas metálicas de metais de transição compostas por um ou mais metais deste grupo.

A dependência deste ordenamento com a temperatura pode ser vista em um gráfico da magnetização espontânea M_0 em função do campo para estes materiais em diferentes temperaturas, ver Figura 2.17, onde a dependência da propriedade magnética observada se dá com diferentes temperaturas de medida [58].

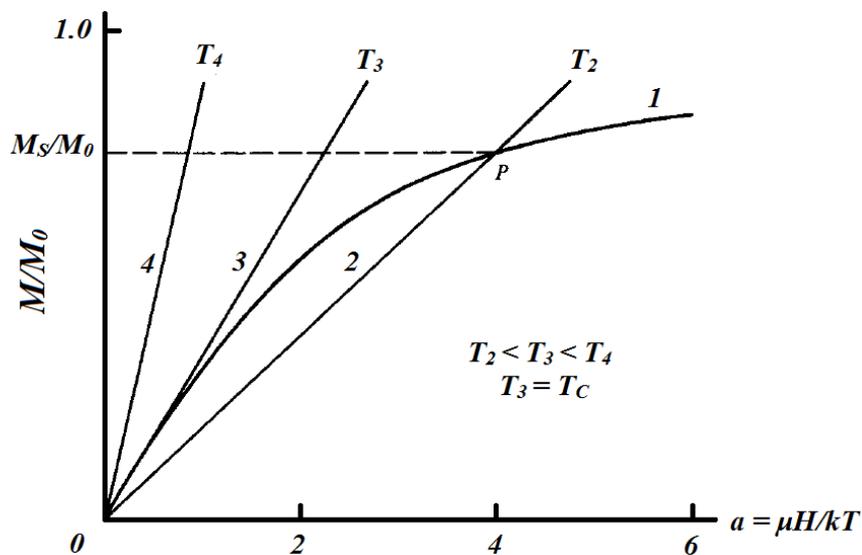


Figura 2.17: Representação da temperatura influenciando na magnetização espontânea de uma substância ferromagnética, onde acima T_3 , o material já se encontra paramagnético [58].

2.6.4 Antiferromagnetismo

Estes compostos também possui susceptibilidade magnética positiva, embora pequena, de maneira a ter sido confundido, pouco antes de sua descoberta, com casos particulares de paramagnéticos, a Figura 2.18 (a) mostra o gráfico do inverso da susceptibilidade destes materiais. Sua principal diferença está no arranjo estrutural, pois estes materiais, apresentam sub redes inter penetrantes, com magnetização espontânea mas dispostas de forma a terem seus momentos de dipolo apontando em mesma direção mas em sentidos opostos, uma em relação a outra. A Figura 2.18 (b) mostra um arranjo cristalino com as posições dos íons na rede [58].

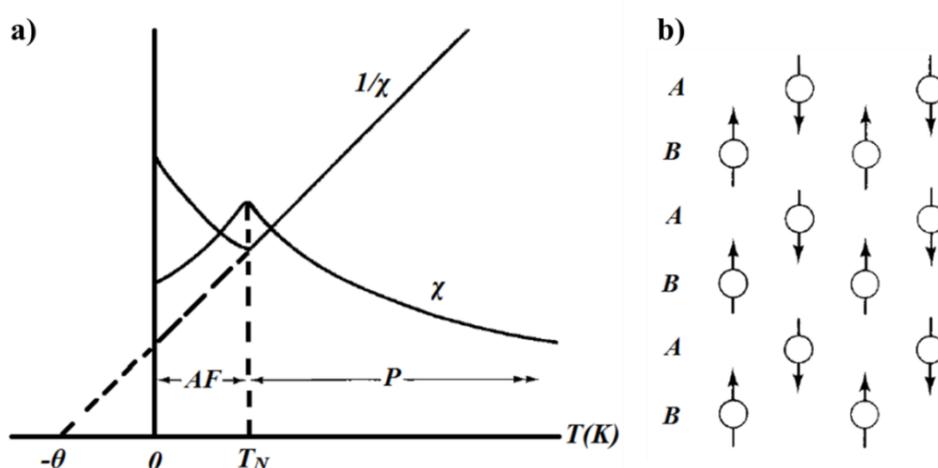


Figura 2.18: Em (a) a representação da susceptibilidade magnética e em (b) arranjo cristalino de sub redes no material antiferromagnético[58].

A Figura 2.18 (a) mostra ainda a temperatura de Néel T_N , onde partindo de uma temperatura próxima ao zero a susceptibilidade aumenta até esta constante, característica do comportamento antiferromagnético AF e após a mesma a susceptibilidade cai tal como um comportamento paramagnético. Portanto, esta é mais uma das temperaturas importantes que caracterizam a transição de fase em matérias magnéticas.

A teoria do Campo molecular de Weiss explica o fato do θ ser negativo para estes compostos. De forma geral todos os antiferromagnéticos são materiais isolantes ou semicondutores, no entanto, são formados por metais de transição na forma de óxidos, sulfetos e cloretos, como por exemplo, o óxido de manganês MnO , uma vez que este íon possui momentos de dipolo magnéticos não nulos na ausência de campo magnético. O fato de estes íons magnéticos estarem intercalados com o oxigênio é responsável pela inversão dos sentidos em que os momentos apontam nas redes subjacentes mostradas na Figura 2.18 (b).

2.6.5 Ferrimagnéticos

Compostos ferrimagnéticos, assim como os ferromagnéticos, também apresentam mono domínios saturados e uma magnetização não nula em temperatura ambiente, mesmo sem campo aplicado. Sua principal diferença em relação aos ferromagnéticos está relacionada à susceptibilidade magnética, embora eles obedeçam à lei de Curie-Weiss e tenham seu formato visto na Figura 2.19 (a) análogo a de um material ferromagnético, seu comportamento do inverso da susceptibilidade leva a um $\theta < 0$, embora exista também uma outra temperatura T_C , em geral maior que a ambiente, acima da qual a ordem magnética do ferrimagnetismo passa ao paramagnetismo [58].

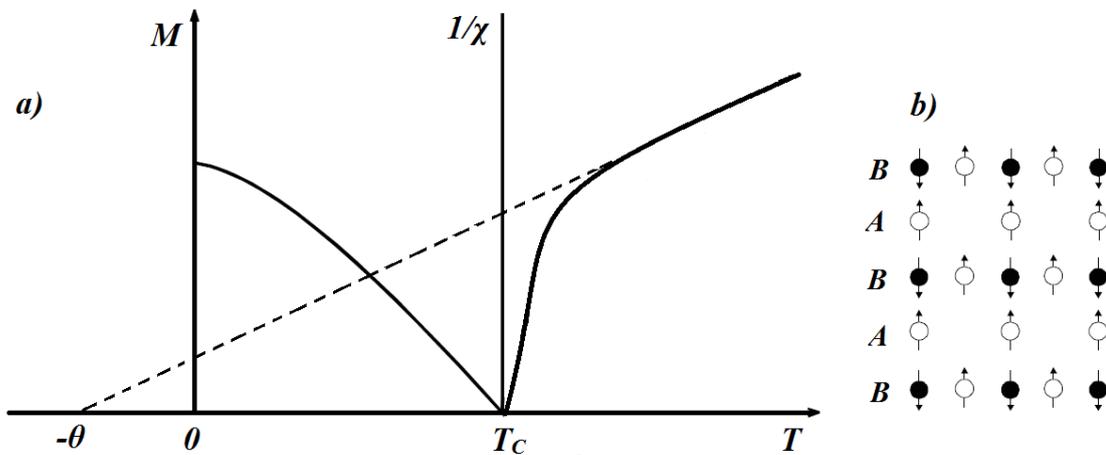


Figura 2.19: Representação do comportamento da magnetização e inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura em (a) e em (b) arranjo cristalino de materiais ferrimagnéticos [59,60].

Tal diferença está na organização estrutural dos íons, em geral os metais de transição, em sua rede cristalina. A Figura 2.19 (b), mostra que sua composição assim como um material antiferromagnético se dá por meio de duas subredes A e B. No entanto, devido ao fato do material ferrimagnético ser composto por dois íons de diferentes momentos magnéticos, a magnetização nestes não será nula tomada a soma vetorial de todos os domínios magnéticos.

Como exemplo de compostos ferrimagnéticos podemos citar as ferritas que podem apresentar estruturas cúbicas ou hexagonais. Nas cúbicas a mais conhecida é a magnetita ou ferrita de ferro, $Fe_3O_4(Fe^{2+}O^{2-}.Fe_2^{3+}O_3^{2-})$. Mas de forma geral são do tipo $(M^{2+}O^{2-}.Fe_2^{3+}O_3^{2-})$ com metais de transição de valência dois no sítio do M . No grupo das hexagonais temos a ferrita de bário, $(Ba^{2+}O^{2-}.6Fe_2^{3+}O_3^{2-})$ como exemplo [58].

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

3.1 Métodos de Síntese

Vários são os métodos químicos utilizados atualmente para a obtenção de compostos cristalinos na forma nanoestruturada, dentre os quais podemos citar o método da co-precipitação, síntese hidrotérmica, reação do estado sólido, sol gel, síntese de decomposição térmica de organometálicos ou simplesmente síntese coloidal e outros. No entanto a escolha do método deve se dar de forma criteriosa, uma vez que este pode ser determinante da obtenção da fase desejada, bem como no controle da distribuição de tamanho e morfologia das nanopartículas [61,62], além do custo monetário e dos resíduos eliminados pelo método escolhido.

3.1.1 Co-Precipitação

O método da co-precipitação (*CP*) é bastante usado e apontado por vários autores como sendo o de mais fácil reprodução, com um baixo custo e resíduos pouco agressivos ao meio ambiente. Neste sentido fizemos uso do mesmo para a produção de nanopartículas de SnO₂ puro e dopado com diferentes metais de transição: ferro, manganês, cromo, níquel e cobalto, em diferentes concentrações de dopante e calcinados em duas diferentes temperaturas, 300°C e 1000°C, fixando o tempo de síntese em três horas.

De forma simples tal método consiste na dissolução em meio aquoso de sais de partida, nitratos e ou cloretos dos metais envolvidos, para através de uma base hidrolisante obter um precipitado [62]. O controle do método se deu através da fixação do ponto de hidrólise (pH) da solução em 4, devido a obtenção de máxima quantidade do precipitado, uma vez que testes realizados com pH acima deste mostraram-se inviáveis devido a grande perda por parte do precipitado. Após atingir o pH desejado, lavamos o precipitado por três vezes e em seguida o deixamos secar em uma estufa a 50°C por aproximados quatro dias, para então calcinarmos estes precursores nas temperaturas desejadas.

Para obtenção das amostras por este método, quantidades estequiométricas de SnCl₂ com ou sem adição percentual de dopantes foram dissolvidas em solução aquosa de 40 ml de

água destilada e mantida sob agitação mecânica constante em temperatura ambiente. Após a dissolução completa do sal de partida foram adicionados cerca de 16 ml de solução de 1 mol/L de NaOH (base hidrolisante). Após a adição da base hidrolisante e o pH da solução atingir 4, aproximados 2 g de precipitado foram obtidos. A reação abaixo representa nosso procedimento para obtenção do SnO₂ puro e a Figura 3.1 mostra um fluxograma com esquema resumindo do procedimento de obtenção do precipitado e consequentemente as amostras.

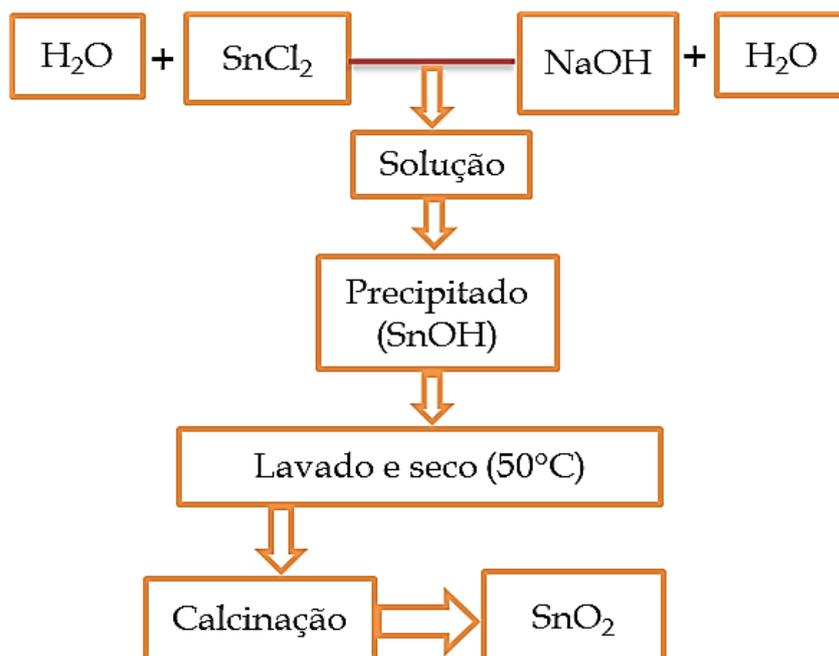
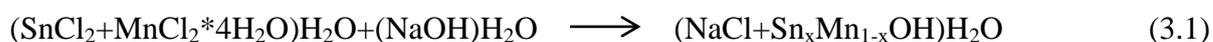


Figura 3.1: Fluxograma com esquema da síntese da obtenção de amostras pelo método da Co-precipitação.

Para o caso de dopagem usamos o exemplo do dopante Mn, que é análogo ao de todas as demais amostras obtidas exibidas na reação da equação (3.1). Onde para o caso da síntese sem dopagem basta considerar a remoção do sal do dopante na equação 3.1.



Uma tabela com todos os reagentes envolvidos no método da co-precipitação é exibida logo abaixo, Tabela 3.1, com a fórmula química e o respectivo peso molecular para cada reagente utilizado. Todos são reagentes da *Sigma-Aldrich*.

Tabela 3.1: Reagentes usados nas sínteses com suas respectivas fórmulas químicas e peso molecular.

Metal de interesse	Fórmula química do sal	Peso molecular (g/mol)
Sn(II)	SnCl ₂	189,62
Mn(II)	MnCl ₂ *4H ₂ O	197,71
Cr(III)	Cr(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	400,15
Fe(III)	Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	404
Ni(II)	Ni(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	290,79
Co(II)	CoCl ₂ *6H ₂ O	237,93
Base Hidrolisante	NaOH	40

3.1.2 Decomposição Térmica

Como rota alternativa na obtenção de outro tipo de óxido de estanho [63], o método da decomposição térmica de compostos orgânicos (DT) para semicondutores magnéticos diluídos foi usada a princípio como o método que forneceria um leque de comparações nas propriedades estruturais e magnéticas dos compostos cristalinos estudados.

Esta síntese trata da decomposição térmica de reagentes organometálicos, em uma solução orgânica apolar, que proporciona alto ponto de ebulição, favorecendo o crescimento controlado das nanopartículas. O uso de surfactantes fornece a solução um agente estabilizante e complexante dos monômeros. Por fim através de uma atmosfera inerte utilizada durante toda a síntese, podemos garantir a exclusão de oxigênio em excesso e de água que seria apontada como agente de coagulação, que impediria a nucleação dos cristalitos [64–66].

De forma específica para obtenção da solução precursora das nanopartículas foram usados 20 ml de difenil éter como solvente orgânico, 1,2922 g de 1,2 hexadecanodiol como agente redutor, o acetilacetonato de estanho II (Sn(acac)₂) com ou sem adição percentual de dopantes também na composição de acetilacetonatos de metais de transição, 1,268 ml de oleilamina e 1,316 ml de ácido oleico como agentes surfactantes. E no final, 40 ml de álcool etílico para iniciar a lavagem com finalidade de remoção de resíduos orgânicos.

O procedimento de síntese via DT consiste em misturar em temperatura ambiente e sob atmosfera com fluxo contínuo de argônio, o solvente, o agente redutor e composto *acac*, dentro de um balão volumétrico especial de três conexões e de capacidade de 500ml, contido

sobre a cavidade de uma manta térmica utilizada como fonte de calor que eleva a solução a dois patamares críticos de temperatura, sempre sob constante agitação. No primeiro patamar, em 110°C, são injetados os surfactantes, tal medida previne a manutenção de água no sistema, o segundo patamar é alcançado logo em seguida ao elevar a temperatura a 240°C, onde será mantido por uma hora para nucleação e crescimento das nanopartículas de SnO. Após esta etapa, a solução é resfriada a temperatura ambiente, ainda sob fluxo e atmosfera de argônio, para então abrir o balão e inserir o álcool etílico dando início a um ciclo de três lavagens para a remoção dos resíduos orgânicos. A Figura 3.2 mostra o aparato semelhante ao usado.

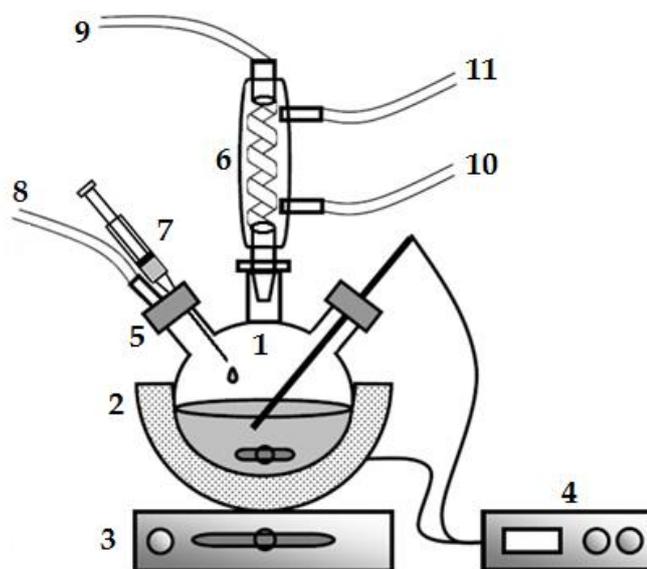


Figura 3.2: Aparato para a síntese de decomposição térmica de compostos organometálicos dispendo dos seguintes acessórios: (1) balão, (2) manta térmica, (3) agitador magnético, (4) controlador de temperatura, (5) rolhas de silicone, (6) condensadora com serpentina, (7) seringas para injeção, (8) e (9) manguerias para controle da entrada e saída de gás respectivamente, (10) e (11) entrada e saída de água na condensadora [65].

Dentre os cuidados com a síntese podemos afirmar que desde o início o balão é vedado com rolhas de silicone em duas das conexões, as das extremidades, enquanto que uma condensadora em formato de serpentina é colocada na conexão central, para além de vedar a síntese evitar que a solução evapore e seja perdida. Em uma das duas rolhas é introduzida uma agulha para fornecimento de fluxo de gás contínuo, enquanto que na segunda é introduzido um termômetro digital em formato de espeto para controle da temperatura. A injeção de surfactantes se dá por meio de seringas também introduzidas nas rolhas. A condensadora tem abertura na extremidade oposta ao balão, mas esta é vedada com uma terceira rolha, que permite a saída do gás por intermédio de uma agulha e mangueira que levam os gases residuais a uma solução catalizadora de Clorofórmio.

3.2 Caracterização por Difração de Raios X

Para análise da estrutura cristalina e identificação das fases todas as amostras, fizemos uso do experimento com um difratômetro de raios X, aliado ao refinamento Rietveld por meio do programa gratuito *DBWS 9807a* fazendo uso da ferramenta *DBWS Tools 2.4*, no entanto, antes de iniciar o refinamento, identificamos as fases através do banco de dados ICSD do programa *X'pert plus* da *PANalytical*, onde através do mesmo banco foi possível identificar as fases das amostras estudadas. Após a identificação das fases informações tais como: posições atômicas, multiplicidades e ocupação dos átomos em seus respectivos sítios e parâmetros de vibração térmica foram extraídas de referências catalogadas necessárias através do download da ficha técnica com informações básicas da estrutura cristalina no link de acesso ao *ICSD "Inorganic Crystal Structure Database"* [67], disponíveis no Portal da Pesquisa da Capes. Abaixo descrevemos de forma simples como se deu a utilização do difratômetro e a condução do refinamento.

3.2.1 Medidas no Difratômetro

A caracterização estrutural se deu principalmente pelo uso de medidas de difração de raios X, onde foram usados dois diferentes equipamentos para realizar as medidas. A maioria delas foram realizadas em um Difratômetro *EMPYREAN SERIES 2* da *PANalytical* com geometria Bragg-Brentano, pertencente ao Departamento de Física do Campus Prof. Alberto Carvalho da Universidade Federal de Sergipe, com tubo de Cu e radiação ($K\alpha_{(Cu)} = 1,54178 \text{ \AA}$) operado a uma tensão de 40KV e uma corrente de 40mA, com um passo angular $2\theta = 0,013^\circ$, usando na maioria das vezes o intervalo de $\delta 2\theta$ de 20 a 90° . O segundo instrumento, também com geometria Bragg-Brentano, trata de um *Rigaku* do modelo *RINT 2000/PC*, pertencente ao NPGFI do Campus Prof. José Aloísio de Campos da Universidade Federal de Sergipe, equipado com monocromadores de feixe secundário para radiação $K\alpha$ de Cu e $K\alpha$ de Co, também operado a 40KV e 40mA, na maioria das vezes com radiação ($K\alpha_{(Co)} = 1,78897 \text{ \AA}$) e nas seguintes condições de medida ainda no modo contínuo: intervalo 20 a 90° com passo $0,02^\circ$.

3.2.2 Condução do Refinamento Rietveld

Na grande maioria das amostras o refinamento se deu através do uso de uma função de perfil com forma de Voigt, tal como a função Pseudo-Voigt mostrada na equação (2.6), uma vez que esta é formada pela combinação das distribuições de Lorentz e Gauss ponderadas

pelos parâmetros η_L e η_G , ou simplesmente NA e NB encontrados no DBWS [68]. Os parâmetros aqui refinados, presentes na equação (2.2), em particular são deslocamento da amostra (D.A.), a radiação de fundo (R.F.), o fator de escala (F.S.), função de perfil (F.P.), assimetria do pico (A.P.), NA e NB das funções de distribuição, além dos parâmetros referente a estrutura cristalina apresentada pelas amostras; fator de estrutura (F.E.), parâmetros de rede (P.R), as coordenadas x , y e z das posições atômicas (P.A.) e os parâmetros de vibração térmica (P.T.) de cada átomo. O fluxograma da Figura 3.3 sintetiza os passos em etapas e mostra os códigos de cada parâmetro (*Codewords*), para os refinamentos aqui realizados.

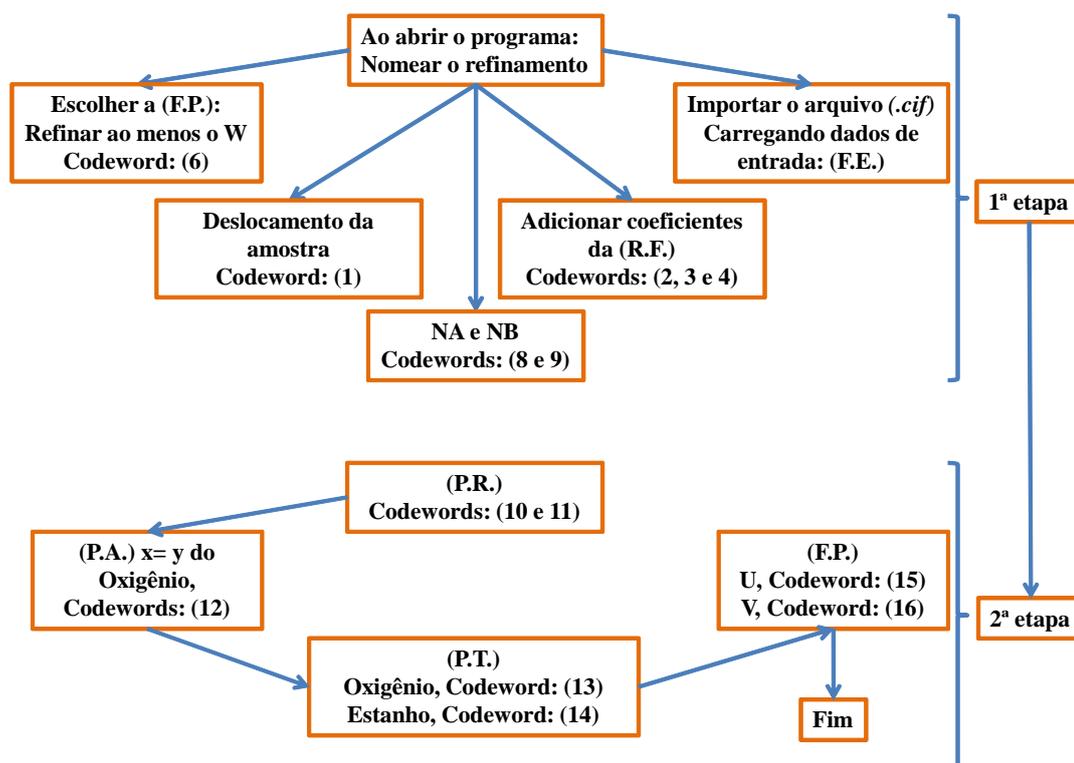


Figura 3.3: Fluxograma com passos e etapas na utilização do Refinamento Rietveld através do DBWS.

As setas mostradas na primeira etapa do fluxograma da Figura 3.3, indicam que todos os parâmetros podem ser inseridos de forma independente e ou até mesmo aleatória, uma vez que os mesmos configuram a primeira interação ocorrida no programa simultaneamente para ajustar estes parâmetros iniciais. Na segunda etapa, por sua vez, as setas dispostas de forma sequenciada indicam uma ordem para o ajuste dos parâmetros que deve ser obedecida afim de acompanhar a evolução dos indicadores de qualidade, equações (2.13 e 2.14), a cada comando de refinamento (parâmetro refinado).

3.3 Espectros no UV-Visível

Para analisar a manutenção das propriedades ópticas associadas ao material semicondutor em questão, foram realizadas medidas de absorbância de luz, nas faixas que vão da região de radiação ultravioleta ao visível (UV-Vis). Para essas análises utilizamos o instrumento espectrofotômetro UV-1800 da SHIMADZU, disponível no Departamento de Química do Campus Prof. Alberto Carvalho da Universidade Federal de Sergipe, sob a colaboração da Professora Dr.^a Valéria Priscila de Barros.

O princípio físico de funcionamento desse instrumento está baseado na propriedade que os têm de absorver a energia quantizada do fóton de luz da ordem de seu *gap* óptico, $E_g = h\nu$, onde ν é a frequência associada ao comprimento de onda λ absorvido pela equação que define a velocidade da luz $c = \nu\lambda$. A absorbância por sua vez é a grandeza medida pelo logaritmo da razão entre as intensidades do feixe detectado após a interação (I), com a amostra e a intensidade fornecida antes da interação I_0 , como mostra a equação 3.2, da Lei de Beer-Lambert [69].

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon \cdot c' \cdot L \quad (3.2)$$

Onde A é a absorbância, ε é a absorvidade molar, c' é a concentração molar e L é o comprimento do caminho atravessado pela luz na amostra. Teremos, portanto um máximo de absorbância no comprimento de onda referente ao material em estudo.

Para preparação da amostra faz-se necessário dispersar uma porção do pó das amostras analisadas em água destilada ou álcool, colocando a solução dentro de uma cubeta, tal como a mostrada na Figura 3.4 onde a mesma ainda traz uma simplificação da origem e do caminho percorrido pela radiação, bem como as interações que a mesma sofre, até chegar ao arranjo de fotodiodos responsável por converter a informação trazida pela radiação em um gráfico da absorbância em função do comprimento de onda absorvido.

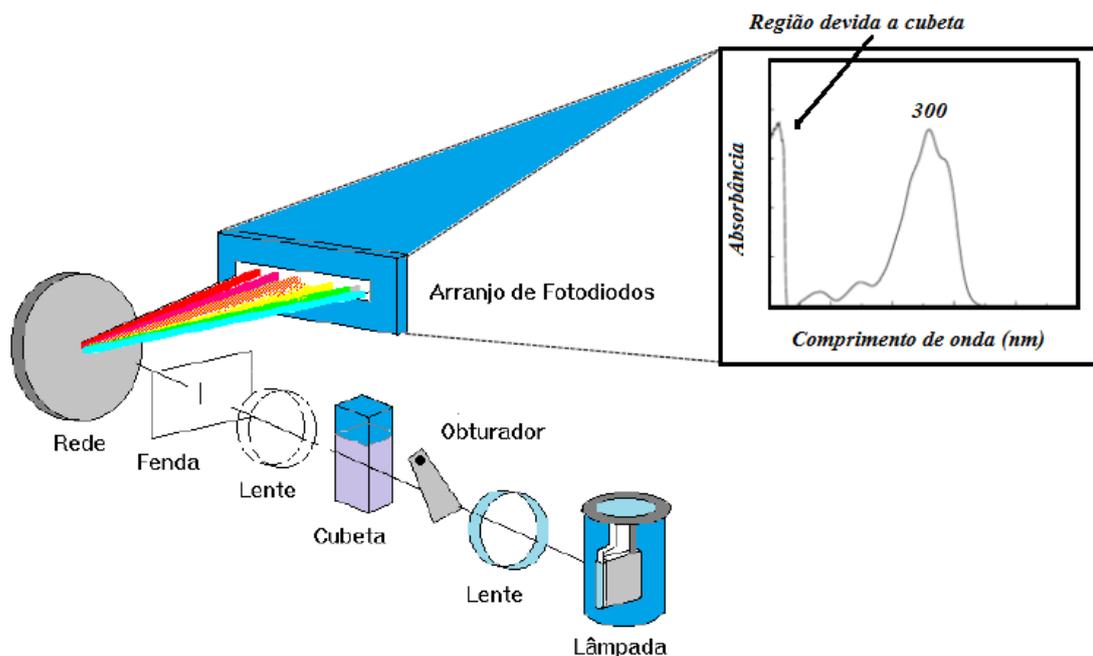


Figura 3.4: Arranjo mostrando o princípio e dispositivos básicos no interior de um Espectrofotômetro.

Antes realizar a medida nas amostras de interesse, fez-se necessário realizar uma medida na solução sem a inserção da amostra, para que possamos remover as contribuições do solvente em nosso resultado experimental.

3.4 A microscopia Eletrônica

As imagens de microscopia eletrônica, foram obtidas por integrantes de Grupo *GPMAT*, em diferentes centros de Pesquisa, sendo assim o Dr. Rodrigo José da Silva Lima realizou as medidas de microscopia eletrônica de Transmissão (MET) usando a infraestrutura do Laboratório Nacional de Nanociência (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) no microscópio *HRTEM (JEOL-3010)* com energia de aceleração de 300kV, enquanto que as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram capturadas pelo Dr. Cristiano Teles de Menezes, estas em microscópios pertencentes ao Centro de Multiusuário de Nanotecnologia da UFS com energia de aceleração de 5kV.

Os microscópios eletrônicos foram desenvolvidos para resolver o problema de limitação da resolução em microscópios ópticos, uma vez que estes apenas alcançam uma ampliação de até 2000 vezes, valor limite relacionado ao comprimento de onda de fótons da luz visível. Os microscópios eletrônicos por sua vez, utilizam feixes de elétrons que possuem comprimento de onda da ordem do espaçamento interatômico e são mais penetrantes,

possibilitando uma maior resolução e uma ampliação de imagens em cerca de milhares de vezes maior que o microscópio óptico [70].

Nos MEV, os elétrons que em geral são produzidos em um filamento de tungstênio aquecido são acelerados em tensão de 1 a 50 KV. Através de lentes eletromagnéticas este feixe é focalizado sobre a superfície das amostras. A interação do feixe com a amostra pode gerar elétrons e fótons de luz que são coletados por detectores adequados e convertidos em imagens. O MEV é um instrumento que pode fornecer de forma breve informações aparentes como morfologia e tamanho de partículas.

Dois são as principais interações responsáveis pela formação das imagens. A primeira está relacionada aos elétrons secundários resultantes da interação do feixe com a amostra, que dá origem a elétrons com baixa energia, menor de 50 eV, que irão formar imagens com resolução de 3 a 5 nm. A segunda classe de elétrons utilizados na formação de imagens são os elétrons retroespalhados, que por sua vez possuem energia muito mais alta que a classe anterior, podendo ter energia variando entre 50 eV e a energia do elétron primário, desta forma ela é proveniente de colisões elásticas do feixe com a amostra e sua alta energia proporciona maior profundidade, que é responsável pelo contraste topográfico, em relação aos relevos da amostra, bem como pelo contraste em função do número atômico, a que possibilita uma análise de composição da amostra [70].

Para a análise de nanopartículas muito pequenas faz-se necessário o uso da técnica de MET, uma vez que investiga de forma mais visual devido sua resolução, sem abrir mão de alguns recursos muito importantes que fornecem análises quantitativas, por exemplo, do tamanho do cristalito e suas distâncias interplanares que podem ser comparadas as informações extraídas pela DRX.

A principal diferença da formação da imagem no MET em relação ao MEV se dá pela energia usada no feixe. No caso dos MET's a tensão de aceleração varia entre 100 e 300 KV e a interação do feixe com a amostra é via transmissão, até que ele chegue ao dispositivo de gravação que pode ser uma tela fluorescente acoplada por fibra óptica a uma câmara (*charge-coupled device*) CCD [71].

O principal fenômeno para a formação das imagens é a difração dos elétrons que atravessam o material em estudo, sendo assim ao atravessar a amostra o feixe transmitido carrega informações da estrutura cristalina da amostra em estudo, informações estas referentes

ao tipo de arranjo cristalino apresentado, distâncias interplanares e tamanho do cristalito. É importante saber que a imagem vista pode ser a sobreposição de vários cristalitos, que podem estar dispostos de maneira aleatória nos proporcionam a evidência de vários planos cristalinos da estrutura analisada. Segundo o operador do MET nossas nanopartículas foram dispersas em isopropanol com a utilização de um ultrassom e depositadas em grades comerciais de cobre para microscopia eletrônica *Holey Carbon Support Film (400 mesh)*, com um filme ultrafino de carbono amorfo com espessura de aproximadamente 3nm.

3.5 Magnetômetros

As medidas magnéticas foram feitas em dois diferentes instrumentos: o magnetômetro de amostra vibrante (VSM) e MPMS (*Magnetic Property Measurement System*) também conhecido por magnetômetro SQUID (*superconducting quantum interference device*) usado na grande maioria. Apesar de possuímos um dos equipamentos no Departamento de Física da UFS (MPMS-XL EverCool da Quantum Design), o mesmo passou por um longo período de manutenção, de forma que algumas medidas foram realizadas em colaboração com pesquisadores na Universidade Estadual de Campinas, mais especificamente com pesquisadores do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT).

O magnetômetro SQUID foi usado para realização de medidas magnetização em função da temperatura ($M \times T$) em meio à aplicação de um campo magnético constante de 1 ou 10kOe num intervalo de temperatura de 2 a 300K. Tais medidas são de importância na determinação de possíveis transições de fases magnéticas as quais as amostras venham a sofrer devido a inserção de íons MT nas matrizes de SnO e SnO₂ caso estes íons não entrem de forma substitucional e venham a formar uma fase secundária. Outro tipo de medida são as da magnetização em função do campo magnético aplicado ($M \times H$) à temperatura constante. Em adição as $M \times T$, essas medidas servem para comprovar a(s) fase(s) magnética a qual a amostra apresenta numa determinada temperatura.

No âmbito técnico do funcionamento do MPMS, pode-se descrever basicamente que o equipamento é composto por bobinas supercondutoras que são conectadas ao sensor SQUID, um dos mais sensíveis por ser capaz de medir o sinal da ordem da susceptibilidade diamagnética, bobinas para a geração de campo magnético, um sistema de resfriamento, que utiliza hélio líquido e um computador que promove o controle e o monitoramento de todas as funções e variáveis de estado envolvidas.

As bobinas supercondutoras devem estar submersas em hélio líquido que encontra-se em temperatura muito baixa, aproximados 4,2 K. O dispositivo SQUID é formado por duas junções Josephson postas em paralelo num conjunto destas bobinas, de forma que por indução devida ao movimento da amostra sobre este conjunto, um fluxo de corrente de pares de elétrons será gerado e este fluxo é convertido pelo sensor em sinal magnético mostrado na interface do computador [72]. A Figura 3.5 mostra o interior do magnetômetro, mais especificamente na região do sensor a da amostra. Na Figura 3.5 (a) temos uma visão mais geral que exhibe um canudo que comporta a amostra e as bobinas supercondutoras, enquanto em 3.5b vemos o princípio de indução que é transformado em informação pelo SQUID, de forma que o sinal medido é proporcional ao fluxo de corrente em sua bobina de entrada [73].

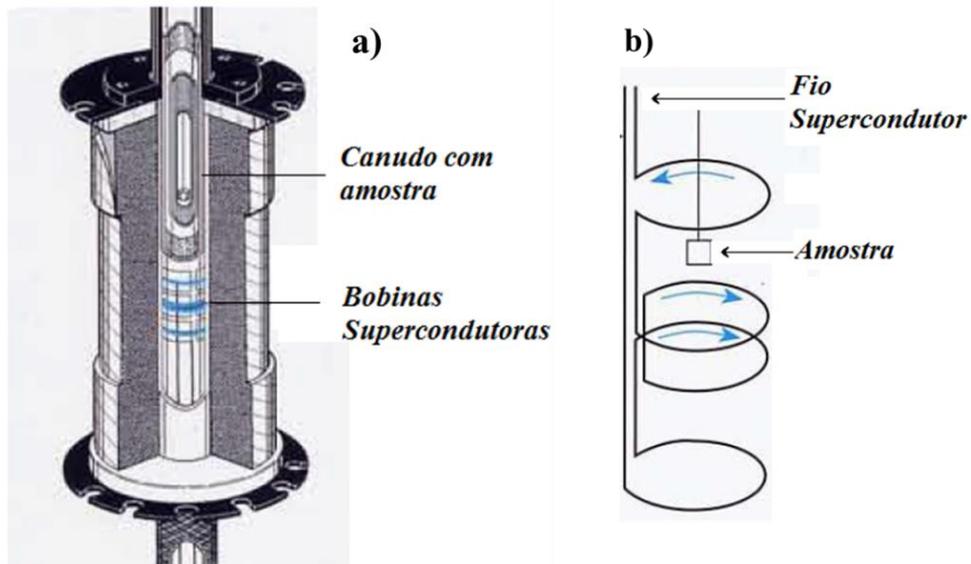


Figura 3.5: Representação do interior do magnetômetro próximo ao sensor *SQUID* (a) e região da interação da amostra com o *SQUID* (b) [73].

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados experimentais serão dispostos em duas partes, a primeira com dados da síntese de amostras de SnO₂ puro e dopado com metais de transição obtidos através do método químico da co-precipitação. Já a segunda será exposto os resultados e análises de amostras de SnO puro e dopado com metais de transição, obtidas via decomposição térmica de organometálicos.

Dentre as técnicas utilizadas para caracterizar todas as amostras obtidas neste trabalho, podemos destacar a DRX aliadas ao refinamento Rietveld e as medidas de magnetização em função do campo (MxH) e da temperatura (MxT). Além dessas técnicas serão expostos resultados de microscopia eletrônica para alguns sistemas, com finalidade para análise morfológica. Do ponto de vista do óptico, serão apresentadas medidas de absorvância em função do comprimento de onda nas regiões que vão do ultravioleta ao visível para determinar o gap óptico de algumas amostras em estudo.

4.1 SnO₂

Para início das discussões do SnO₂, iremos apresentar resultados de amostras do sistema puro, sem adição de dopantes, obtidas através do método da co-precipitação (CP) e calcinado em 300 e 1000°C durante 3 horas sob atmosfera ambiente. Essas condições de tratamento térmico nos fornece amostras com cristalitos de tamanhos distintos dentro da ordem nano.

A Figura 4.1 traz o padrão de DRX das duas amostras do SnO₂ puro obtidas nas duas condições de tratamento citadas anteriormente, os seus respectivos ajustes de refinamento (linha vermelha) e curva que representa as diferenças entre o padrão experimental e o calculado (linha verde), podemos destacar que todos os refinamentos nos sistemas do SnO₂ se deram de forma satisfatória, com valores bons para os indicadores de qualidade tais como S ($1,0 < S < 1,5$) e seus valores de R menores que 10%. Neste resultado, é visível o alargamento do pico para a amostra obtida em 300°C. Esse comportamento é o indício de que a amostra apresentou uma redução no tamanho do cristalito.

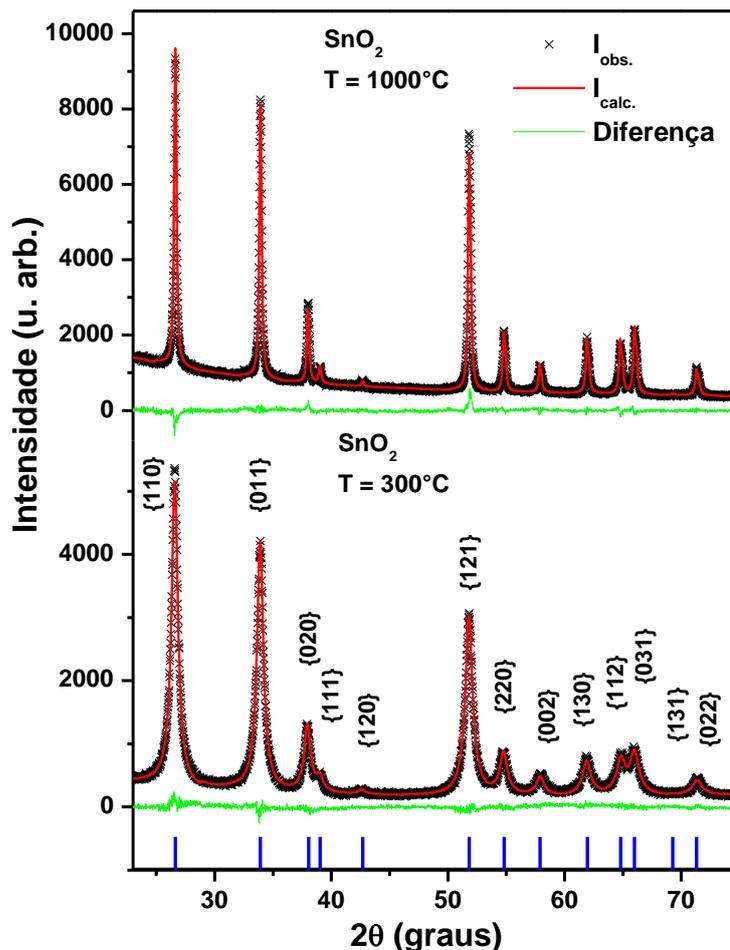


Figura 4.1: Amostras de SnO₂ puro, calcinadas em 300 e 1000°C na estrutura isomorfa a *Cassiterite*.

Deste sistema podemos ressaltar alguns dados provenientes do refinamento, tais como tamanho médio do cristalito estimado pela equação de Scherrer (2.16) e o gráfico de Williamson-Hall (WH) (2.19), além dos parâmetros de rede e volume da célula unitária. A Tabela 4.1 mostra esses dados e a Figura 4.2 os respectivos gráficos de *WH*.

Tabela 4.1: Parâmetros de rede, volume da célula unitária e tamanho por *Scherrer* e *WH*.

SnO ₂	Parâmetros de rede(Å)	Volume da célula unitária (Å ³)	Tamanho scherrer (nm)	Tamanho Williamson- Hall (nm)	ε (%)
300°C	a = b = 4.7391 (3) c = 3.1833 (2)	71.49 (1)	12 (1)	16 (3)	0.14 (7)
1000°C	a = b = 4.7369 (1) c = 3.1858 (5)	71.485 (2)	38 (2)	52 (9)	0.09 (4)

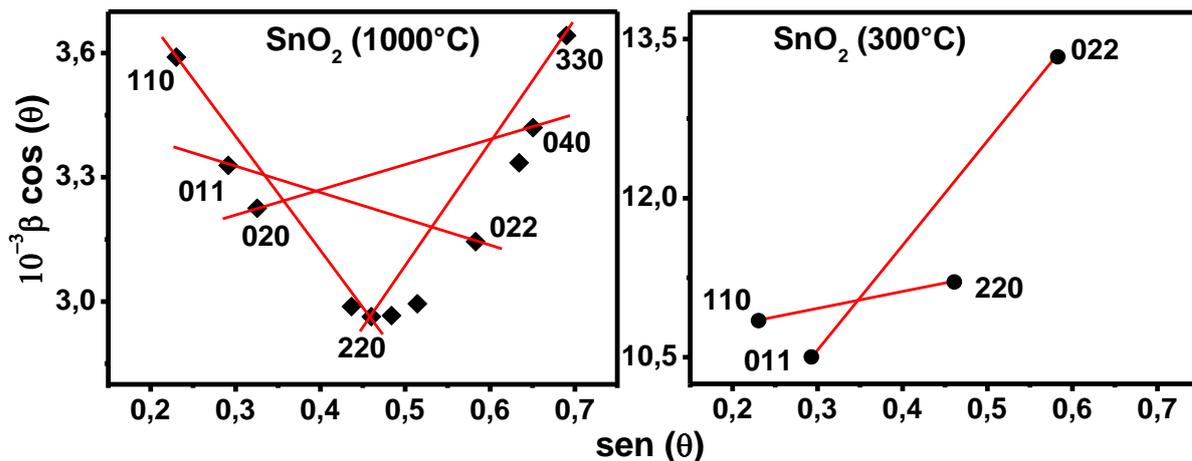


Figura 4.2: Gráficos de WH nas famílias de planos para as amostras SnO₂ puro calcinadas em 1000 e 300°C, respectivamente.

Na Figura 4.2 é possível observar que o gráfico de *WH* para as duas amostras em estudo. Nesses resultados é possível verificar que as amostras não apresentam uniformidade na sua morfologia e tamanho devido a não linearidade do gráfico, indicando além da presença de *microstrain*, um *microstrain* não uniforme. Dos dados apresetandos na Tabela 4.1 podemos perceber claramente que além da redução do tamanho do cristalito com a temperatura de síntese existe ainda uma redução significativa nos valores de tamanho calculados por Sherrer em relação aos mesmos estimados pelo gráfico de Williamson-Hall. Como é conhecido tais diferenças observadas se deve a consideração da existência de *microstrain* presentes nos cristalitos que acabam alargando os picos e que por sua vez, não são considerados na equação de Scherrer. Observando as famílias de planos consideradas nos gráficos, podemos ver claramente uma inclinação positiva, indicando que a amostra calcinada em 300°C exibe uma expansão na rede para as duas famílias de planos $\{hh0\}$ e $\{0ll\}$. Em contraste com a amostra calcinada em 1000°C que por sua vez mostra uma compressão na rede devido a inclinação negativa nas famílias $\{hh0\}$ e $\{0ll\}$. No entanto, em outras famílias de planos cristalográficos, a mesma amostra apresenta uma expansão na rede cristalina. Tais perfis tanto no sistema calcinado em 300 °C quanto no sistema calcinado em 1000 °C dão indícios de que os cristalitos possuem crescimento anisotrópico. No entanto, este crescimento desordenado na amostra calcinada em 1000 °C é mais evidenciado devido a concavidade da curva no gráfico de WH ser mais acentuada. Quanto aos parâmetros de rede não foi observado qualquer variação significativa com a variação da temperatura de calcinação tornando-os inalterados quando consideradas as suas respectivas incertezas.

4.1.1 Sistemas do SnO_2 dopado calcinados em 300°C

Com a obtenção de amostras nanoestruturadas do SnO_2 com fase única. Iniciamos um estudo para obter o mesmo sistema proposto com adição de diferentes metais de transição (Cr, Mn, Fe, Co e Ni), numa concentração inicialmente de 6% fixando a temperatura de calcinação em 300°C por 3 horas. Em seguida estudamos as propriedades estruturais usando difração de raios X, analisando esses resultados com o Refinamento Rietveld com o objetivo de extrair informações estruturais. A Figura 4.3 mostra os padrões de difração de todos os sistemas acima descritos indicando que todas as amostras apresentam uma estrutura isomorfa ao SnO_2 .

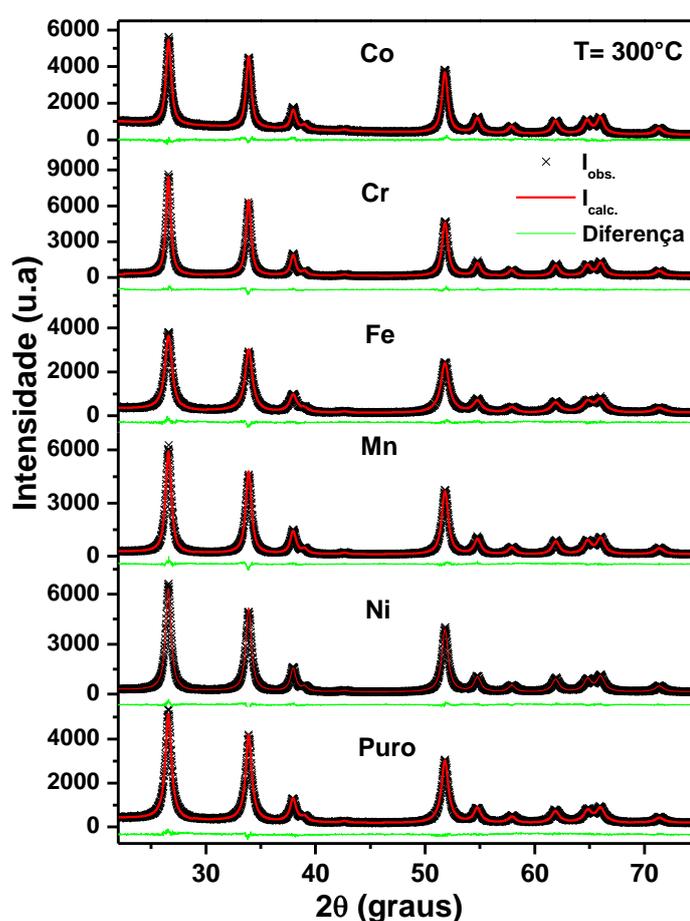


Figura 4.3: Padrões de DRX e seus respectivos refinamentos no sistema SnO_2 dopado com 6% de diferentes metais de transição, calcinadas em 300°C por três horas.

A Tabela 4.2, apresenta os resultados provenientes do refinamento para todas as amostras do sistema mostrado na Figura 4.3, tais como parâmetros de rede, volume da célula unitária e o tamanho calculado pela equação de Scherrer. Comparando os parâmetros de rede e os tamanhos dos cristalitos de todas as amostras dopadas com o SnO_2 puro foi possível observar que os tamanhos dos cristalitos não sofre variações significativas com a inserção do

MT. Enquanto que os parâmetros de rede por sua vez exibem uma sensível e muito pequena variação.

Tabela 4.2: Dados estruturais do refinamento referentes ao sistema de amostras de SnO₂ dopado com 6% de metais de transição, calcinados em 300°C.

Dopante (6%)	Volume (Å ³)	Parâmetros de rede (Å)		Tamanho Scherrer (nm)
		a = b	c	
Co	71.624 (4)	4.7408 (2)	3.1867 (1)	14 (1)
Cr	71.426 (6)	4.7363 (2)	3.1840 (2)	15 (1)
Fe	71.54 (1)	4.7396 (4)	3.1846 (3)	10 (1)
Mn	71.437 (6)	4.7369 (2)	3.1837 (2)	13 (1)
Ni	71.445 (6)	4.7375 (2)	3.1833 (2)	13 (1)
Puro	71.49 (1)	4.7391 (3)	3.1833 (2)	12 (1)

Do ponto de vista magnético, a inserção dos íons de metais de transição foram analisadas para dois dos dopantes o Fe^{3+} e o Mn^{2+} em substituição aos átomos de Sn^{4+} na rede, por meio de medidas de magnetização em função da Temperatura de medida MxT num intervalo de 2 a 300K aliadas a um ajuste com a lei de Curie–Weiss. Nesse resultado foi evidenciado o comportamento paramagnético, satisfazendo o indício de que o dopante realmente entra de forma diluída na matriz sem formar fases secundárias ordenadas, como mostra a Figura 4.4. Em detalhe a mesma figura traz o gráfico com o inverso da susceptibilidade mostrando um comportamento linear em função da temperatura e extrapolando a curva a mesma passa pela origem ou muito próxima a ela, indicando um comportamento paramagnético. Devemos ressaltar ainda a existência do comportamento diamagnético, o qual é mais expressivo nas temperaturas mais elevadas, onde o mesmo é vencido nas temperaturas abaixo dos 5 e 32K nas amostras com Mn e Fe, respectivamente. Ainda com estas duas amostras foram feitas medidas de MxH em 2 e 300K, como mostra a Figura 4.5. Os resultados indicam um possível ordenamento ferromagnético fraco nestes compostos quando medidos em 2 K onde apresenta um campo coercivo próximo de aproximados 20 Oe para os dois sistemas enquanto que em temperatura ambiente não há indicativo de qualquer ordenamento ferromagnético, sobrando apenas a contribuição diamagnética da matriz, tal como mostra seus gráficos em detalhe.

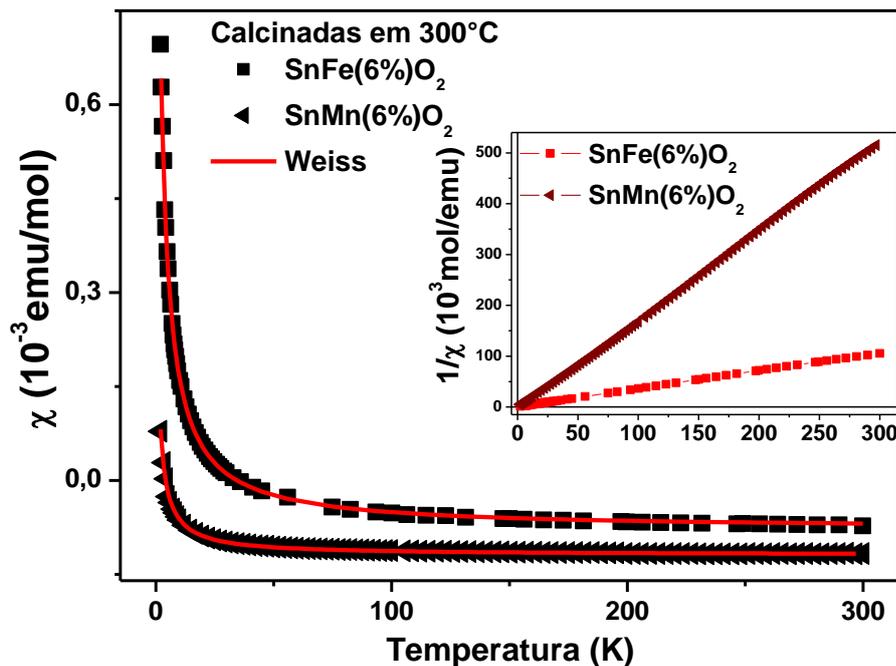


Figura 4.4: Susceptibilidade em função da temperatura e sua inversa, para o SnO_2 dopado com 6% dos dopantes Fe e Mn, calcinados em 300°C .

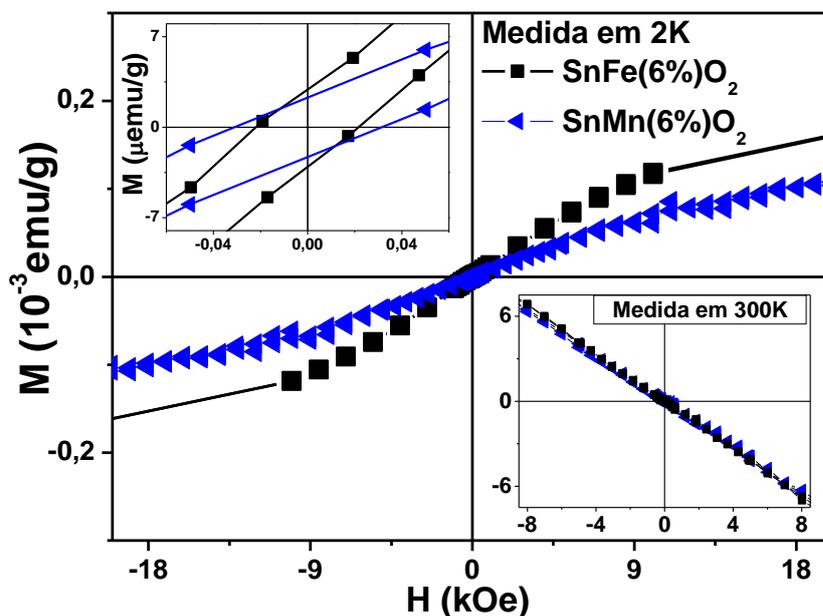


Figura 4.5: Curva de $M \times H$ em 2K para SnO_2 dopado com 6% dos dopantes Fe e Mn, calcinados em 300°C .

Visto o sucesso na dopagem do sistema anterior sem a presença de fases indesejadas realizamos a produção dos mesmos sistemas com concentração de 10% dos dopantes para que pudéssemos investigar a se haveria a aceitação do dopante na matriz de SnO_2 ou qualquer outra modificação nas propriedades estudadas nos sistemas anteriores. Do ponto de vista estrutural, Além da manutenção da estrutura isomorfa do SnO_2 , praticamente nenhuma

mudança significativa foi observada para este sistema dopado conforme mostra os dados apresentados na Figura 4.6 e os extraídos do refinamento Rietveld, exibidos na Tabela 4.3.

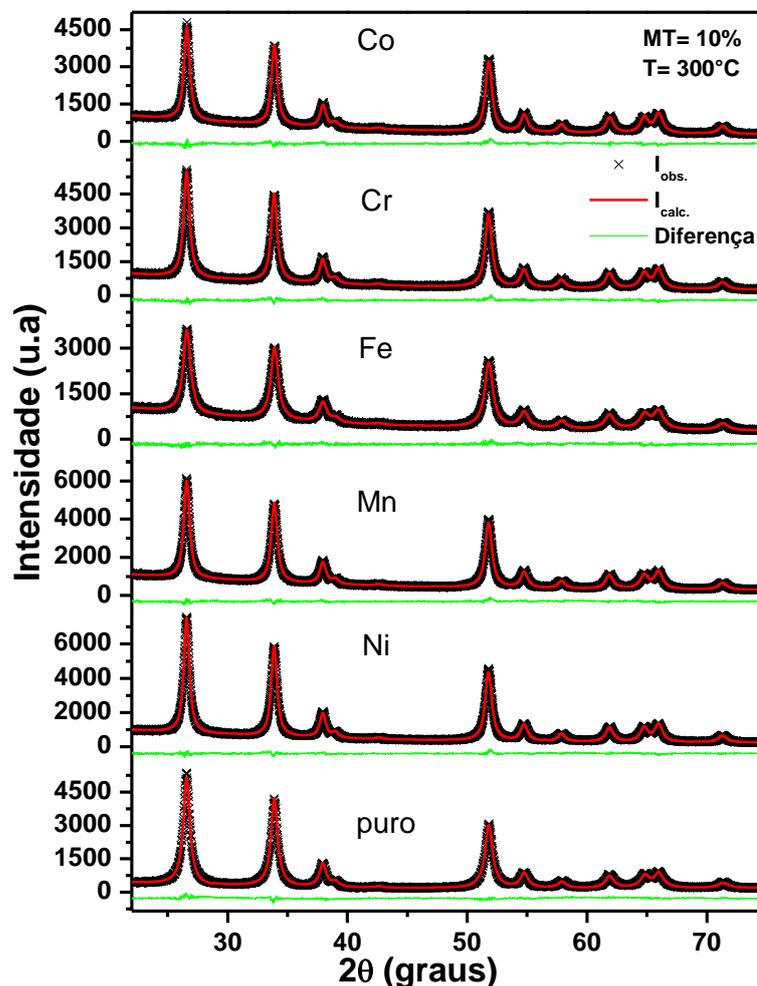


Figura 4.6: Medidas de DRX e seus respectivos refinamentos para o sistema de amostras de SnO₂ dopado com 10% dos metais de transição, calcinadas em 300°C.

Tabela 4.3: Dados estruturais referentes aos refinamentos nas amostras do SnO₂ dopado com 10% dos metais de transição em estudo, calcinadas em 300°C.

MT (10%)	Parâmetros de rede (Å)		Volume (Å ³)	Tamanho (nm)
	a = b	c		
Co	4.7412 (2)	3.1867 (1)	71.637 (4)	14 (1)
Cr	4.7413 (2)	3.1867 (1)	71.640 (4)	13 (1)
Fe	4.7437 (2)	3.1861 (2)	71.69 (1)	10 (1)
Mn	4.7420 (1)	3.1867 (1)	71.658 (4)	13 (1)
Ni	4.7409 (1)	3.1867 (1)	71.626 (4)	14 (1)
Puro	4.7391 (3)	3.1833 (2)	71.49 (1)	12 (1)

Com o objetivo de um limite de inserção de dopante da matriz SnO₂ mantendo as mesmas condições de tratamento térmico, propomos fixar um dos dopantes, Fe, e elevar ao

máximo a concentração deste até um valor nominal de 40%. Os resultados de DRX, Figura 4.7, apontam que mesmo para esta concentração de dopante ($x = 0,4$) nenhuma fase adicional foi detectada nem mesmo transição de fase foi observada. No entanto, os resultados das análises mostram que para concentrações maiores que 20% um alto grau desordem cristalina é evidenciado através do alargamento do pico e da redução da intensidade. Considerando que todas as amostras foram medidas nas mesmas condições.

Os valores de grandezas estruturais devidas ao refinamento estão mostrados na Tabela 4.4 de onde podemos perceber, com o aumento da concentração de Fe, uma significativa redução do tamanho do cristalito calculado por *Scherrer*, além de um leve aumento no volume da célula unitária. No entanto, nos valores de tamanho para as concentrações de 20 a 40% percebemos um acentuado decréscimo, tornando duvidoso este tamanho pela equação de Scherrer, uma vez que esta não considera os possíveis defeitos indicados pelo alargamento expressivo dos picos de difração destas amostras com maior concentração de ferro.

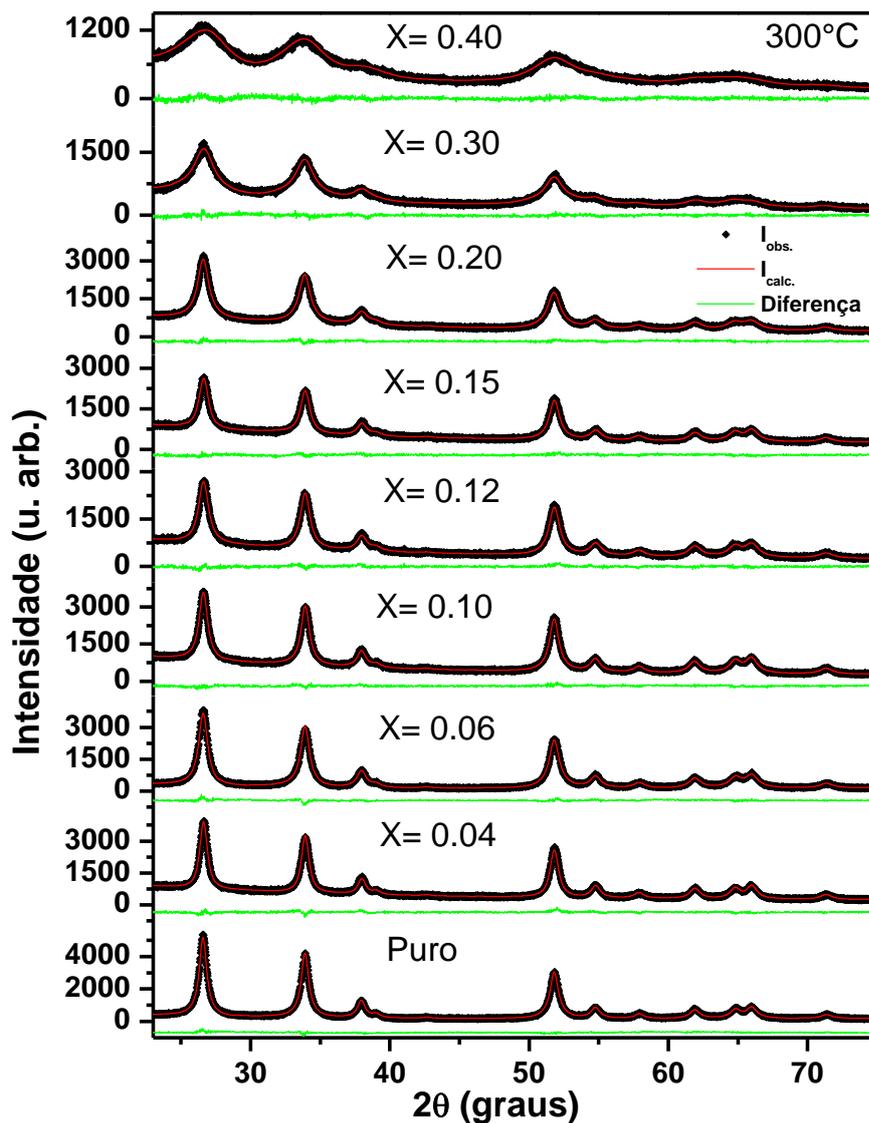


Figura 4.7: Sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, calcinado em 300°C, com $x = (0; 0,04; 0,06; 0,1; 0,12; 0,15; 0,2; 0,3; 0,4)$.

Tabela 4.4: Resultados dos parâmetros de rede, volume da célula unitária e tamanho obtidos e estimados a partir do refinamento dos padrões de DRX das amostras do sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, calcinadas em 300°C por 3 horas.

$\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$	Parâmetros de rede (Å)		Volume da célula unitária (Å ³)	Tamanho (nm)
	a = b	c		
x = 0.4	4.745 (2)	3.221 (1)	72.53 (5)	1,9 (2)
x = 0.3	4.742 (1)	3.196 (1)	71.86 (2)	3.9 (5)
x = 0.2	4.740 (3)	3.189 (3)	71.65 (1)	6 (1)
x = 0.15	4.741 (3)	3.180 (3)	71.68 (1)	8 (1)
x = 0.12	4.741 (3)	3.187 (1)	71.64 (1)	8 (1)
x = 0.10	4.7437 (2)	3.1861 (2)	71.69 (1)	10 (1)
x = 0.06	4.7396 (4)	3.1846 (3)	71.54 (1)	10 (1)
x = 0.04	4.7413 (2)	3.1869 (2)	71.64 (1)	10 (1)
Puro	4.7391 (3)	3.1833 (2)	71.49 (1)	12 (1)

Com intuito de estimar o *gap* optoeletrônico nos sistemas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ calcinados em 300°C para concentrações de $0 \leq x \leq 0,2$, foram realizadas medidas de absorbância (unidade arbitrária) em função do comprimento de onda λ (nm) nas regiões de comprimento que compreende do ultravioleta ao visível (UV–Vis) de 200 a 750 nm, conforme mostra a Figura 4.8, tivemos o cuidado de exibir os Espectros em um intervalo de 260 a 450 nm para que pudéssemos observar se houve de fato um pico de absorção, que pode ser visto com clareza em algumas amostras enquanto que em outras é preciso uma análise mais minuciosa tal como fizemos com o uso de programas para chegar ao valor do λ onde se deu o máximo de absorção e assim determinar o *gap* usando a equação $E_g = hc/\lambda$. Os valores de *gap* extraídos se mostram muito próximos num intervalo de 4,0 a 4,4 eV com variações desprezadas se considerarmos uma incerteza máxima de 0,3 eV e estão de acordo com valores dispostos na literatura [31]. Estes resultados nos permite afirmar que as propriedades semicondutoras foram mantidas mesmo para as amostras com os valores de maior concentração de dopante.

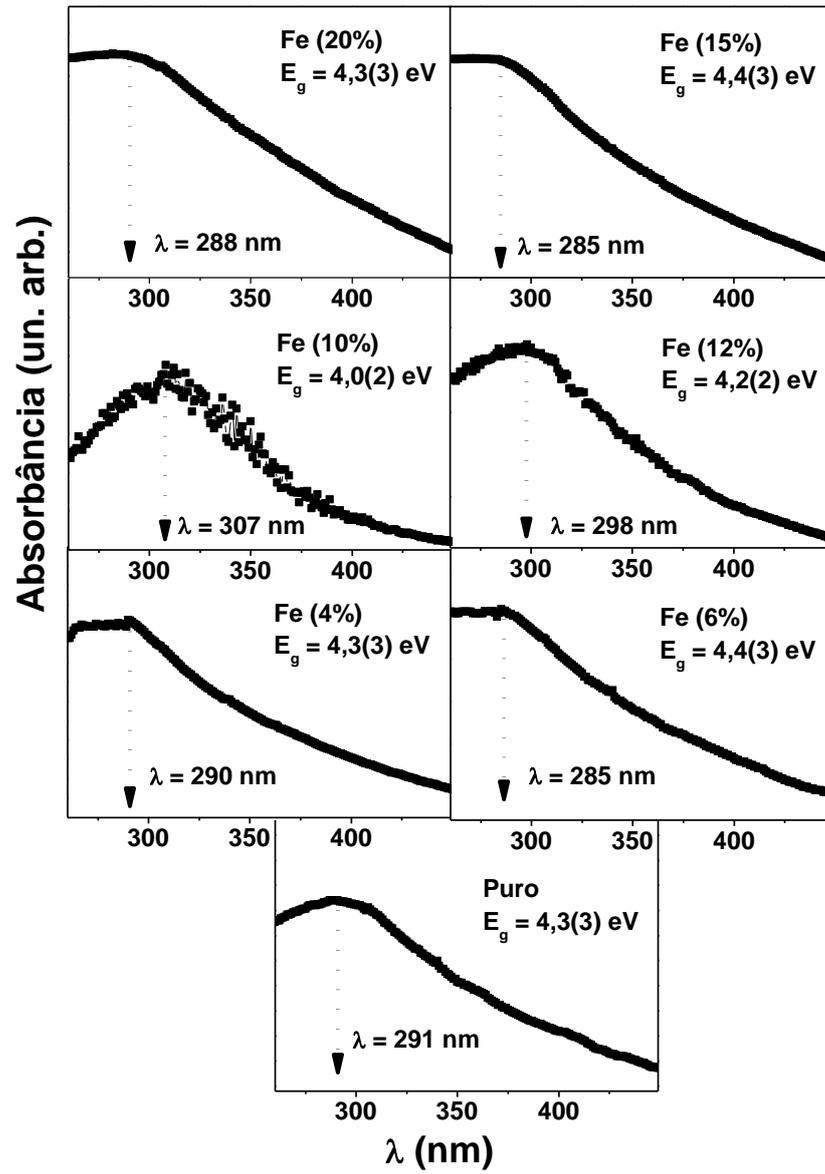


Figura 4.8: Espectros de absorvância na região do UV-Vis no sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ calcinado em 300°C para $0 \leq x \leq 0,2$.

4.1.2 Sistemas do SnO_2 dopado calcinados em 1000°C

Dos mesmos precursores dopados utilizados na seção anterior, foram realizadas calcinações em temperatura mais elevada, 1000°C em atmosfera ambiente, para uma análise com proposta para a dependência das propriedades estruturais, magnéticas e ópticas dos sistemas co-precipitados mediante o aumento do tamanho do cristalito devido a este aumento a temperatura de calcinação. Desta maneira, o primeiro sistema a ser apresentado, seguindo o plano da seção anterior, é o SnO_2 dopado com 6% dos mesmos metais de transição Cr, Mn, Fe, Co e Ni. A Figura 4.9 mostra os resultados de DRX com os seus respectivos refinamentos que deixam claro a aceitação dos dopantes por parte da matriz semicondutora SnO_2 . Os picos ligeiramente mais estreitos, quando comparados com os sistemas obtidos da calcinação em 300°C mostra que os tamanhos dos cristalitos modificaram substancialmente.

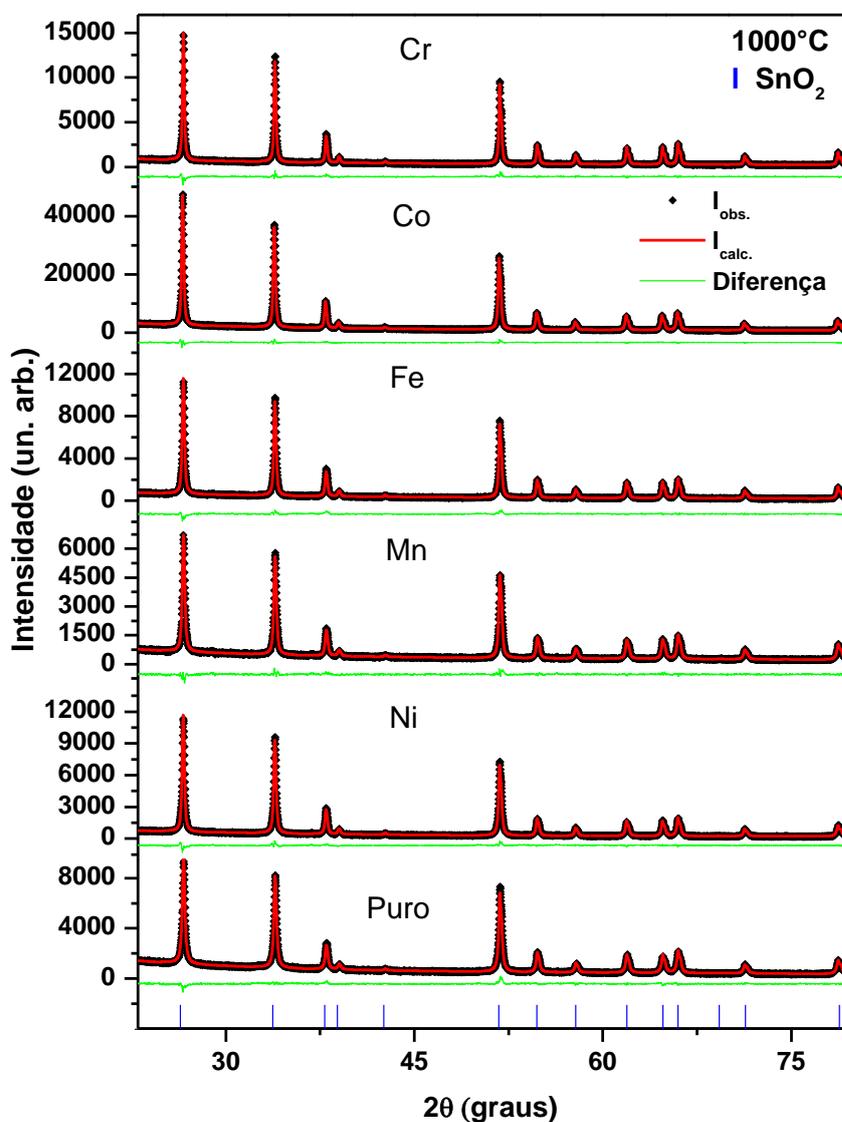


Figura 4.9: Medidas de DRX e respectivos refinamentos para o SnO_2 puro e dopado com 6% dos Metais de Transição, calcinados a 1000°C em atmosfera ambiente.

A Tabela 4.5 traz as informações estruturais fornecidas pelo uso do refinamento Rietveld e valores de raio iônico para os dopantes encontrados na literatura. Com tais dados verificamos que não houve variações significativas tanto nos parâmetros de rede e, conseqüentemente no volume da célula unitária. No entanto, o tamanho médio dos cristalitos determinado por Scherrer, mostraram uma dependência do tamanho que ficaram entre 38 e 59 nm em função do dopante. As diferenças encontradas nos tamanhos podem estar relacionadas a não uniformidade na distribuição de tamanhos, assim como na morfologia já observadas no resultado do gráfico de WH para a amostra de SnO₂ pura (Figura 4.2). Outro tratado para uma possível explicação desta variação de tamanhos seria a diferença de raio iônico que o Sn(IV) com coordenação octaédrica (0.69 Å) exibe diante de alguns dopantes envolvidos, principalmente o Cr, Fe e Co, embora não tenhamos encontrado na literatura trabalhos interessados em mostrar tal variação, o fato de inserirmos na matriz um hospede de diferente tamanho e valência nos leva a acreditar na criação de defeitos que possam inibir ou favorecer a nucleação do cristalito de forma inesperada se comparada a amostra pura [74].

Tabela 4.5: Dados estruturais referentes aos refinamentos nas amostras do SnO₂ dopado com 6% dos metais de transição em estudo, calcinadas em 1000°C e os respectivos valores de raio iônico para os dopantes em um sistema de coordenação seis.

MT (6%)	Parâmetros de rede (Å)		Volume da célula unitária (Å ³)	Tamanho (nm)	Raio iônico (Å)
	a = b	c			
Co	4.7364 (1)	3.1858 (1)	71.473 (1)	48 (3)	0.65
Cr	4.7366 (1)	3.1860 (1)	71.479 (1)	59 (4)	0.62
Fe	4.7364 (1)	3.1858 (1)	71.470 (1)	46 (2)	0.55
Mn	4.7363 (1)	3.1858 (1)	71.464 (2)	37(2)	0.67
Ni	4.7365 (1)	3.1858 (1)	71.472 (2)	43(3)	0.69
Puro	4.7369 (1)	3.1858 (5)	71.485 (2)	38 (2)	—

Ainda com finalidade na investigação estrutural, mas desta vez com um olhar mais específico voltado a morfologia das partículas nós coletamos algumas imagens de MEV dos sistemas de amostras apresentados na Tabela 4.5. Nesses resultados podemos identificar partículas, não necessariamente cristalitos, bem como alguns aglomerados destes dispostos num formato que tende a esferas como pode visto na Figura 4.10. Apesar das dificuldades em obter as imagens procuramos a obtenção destas com mesma barra e resolução embora as imagens (d) e (e) estejam em resolução e barra diferentes, mas sem comprometer a análise.

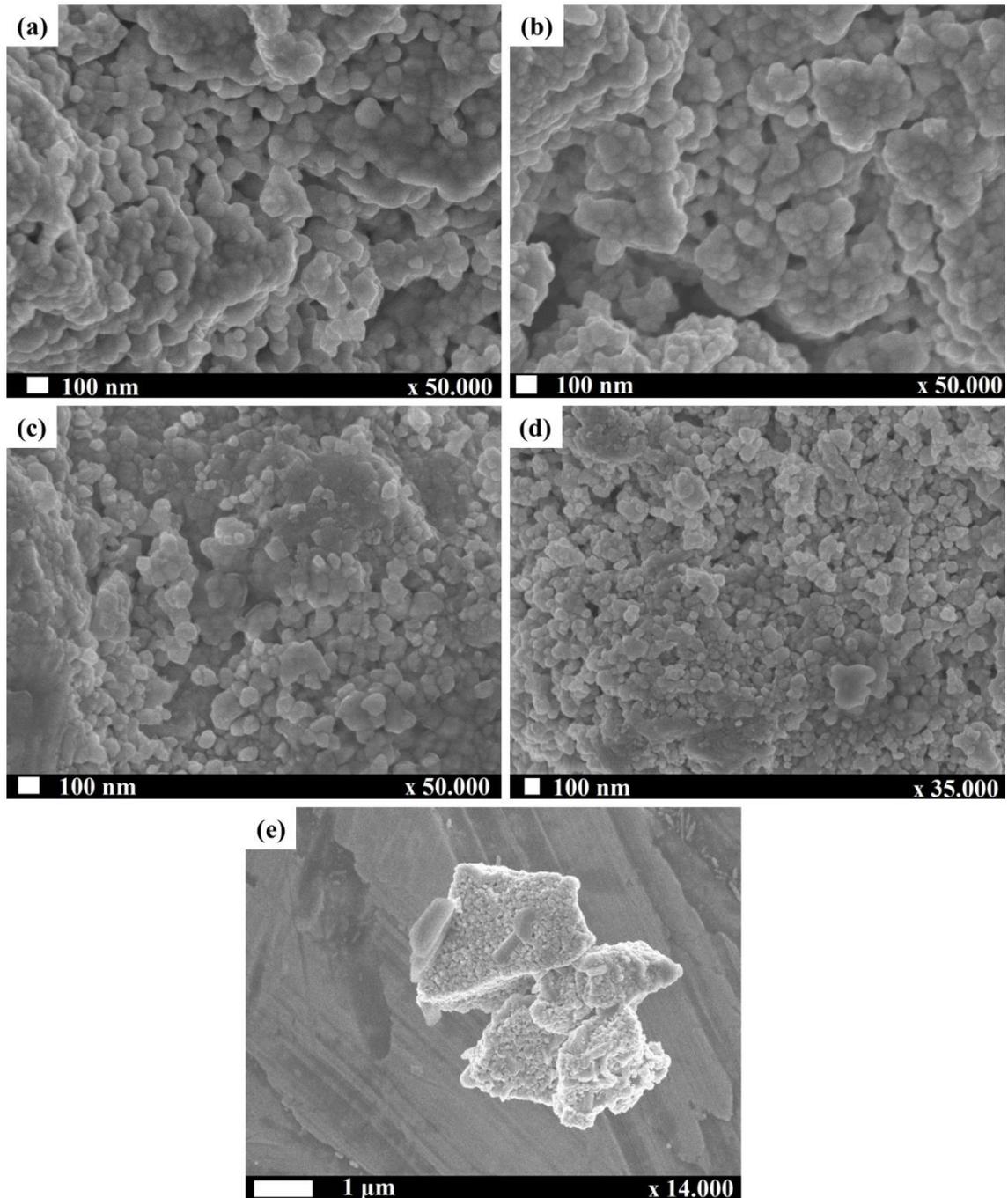


Figura 4.10: Imagens de MEV feitas nas amostras do SnO_2 Puro e dopado com 6% de (a) Cr, (b) Ni, (c) Fe, (d) Mn e (e) o puro, todas calcinadas a 1000°C em atmosfera ambiente.

Continuando a análise deste sistema de amostras foram realizadas também medidas de absorvância em função do comprimento de onda que compreende as faixas do UV ao Visível (UV-Vis), que serão mostradas num intervalo de 225 a 600 nm. Os resultados, apresentados na Figura 4.11, mostram um máximo de absorvância em aproximadamente 310 nm indicando que todas amostras apresentam um *gap* de aproximadamente 4,0 eV. Esses resultados indicam que do ponto vista de aplicação os dopantes não alteram as propriedades semicondutoras do material.

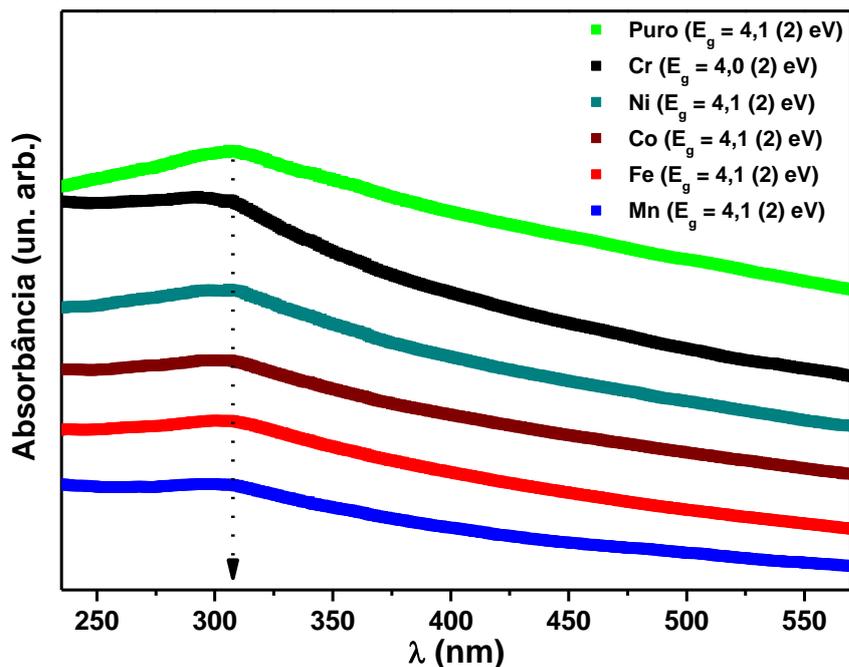


Figura 4.11: Espectros de absorção na região do UV-Vis para as amostras de SnO_2 dopadas com 6% Cr, Ni, Fe e Mn, calcinadas a 1000°C em atmosfera ambiente.

Do ponto de vista magnético podemos apontar uma certa analogia com o sistema obtido em 300°C , uma vez que tal sistema agora em 1000°C comporta-se como sendo pertencente aos materiais que obedecem a lei de Curie – Weiss, uma vez que suas medidas MxT não possuem picos que indiquem ordenamento devido a fases secundárias indesejadas, além de apresentarem suas medidas do inverso da susceptibilidade em função da temperatura como sendo uma reta que tocaria a origem se extrapolarmos a mesma. A Figura 4.12 exhibe nossas afirmações acerca do comportamento paramagnético destes compostos, bem como seus respectivos ajustes com a lei de Curie – Weiss (curvas contínuas) que nos fornecem dados das grandezas discutidas nas equações 2.41 2.53 e que estão dispostas na Tabela 4.6, são elas a Constante de Curie (C), o θ de Curie–Weiss, além do número de íons paramagnéticos por molécula do composto dopado (n). Nesta análise, é preciso levar em consideração que os íons magnéticos devam apresentar spin, $S = 5/2$ e $L = 0$, sendo considerados spin puro, logo, possuem fator $g = 2$. E como determina a equação 2.42 o quadrado do momento efetivo para estes em unidades do magneton de Bohr vale 35, isto simplifica nossos cálculos acerca do (n). Como apenas os íons de Mn^{2+} e Fe^{3+} possuem $J = S = 5/2$, nas amostras dopadas com esses íons foram estimados valor de n . Alguns trabalhos na literatura utilizam de ajustes envolvendo a lei de Curie–Weiss [75].

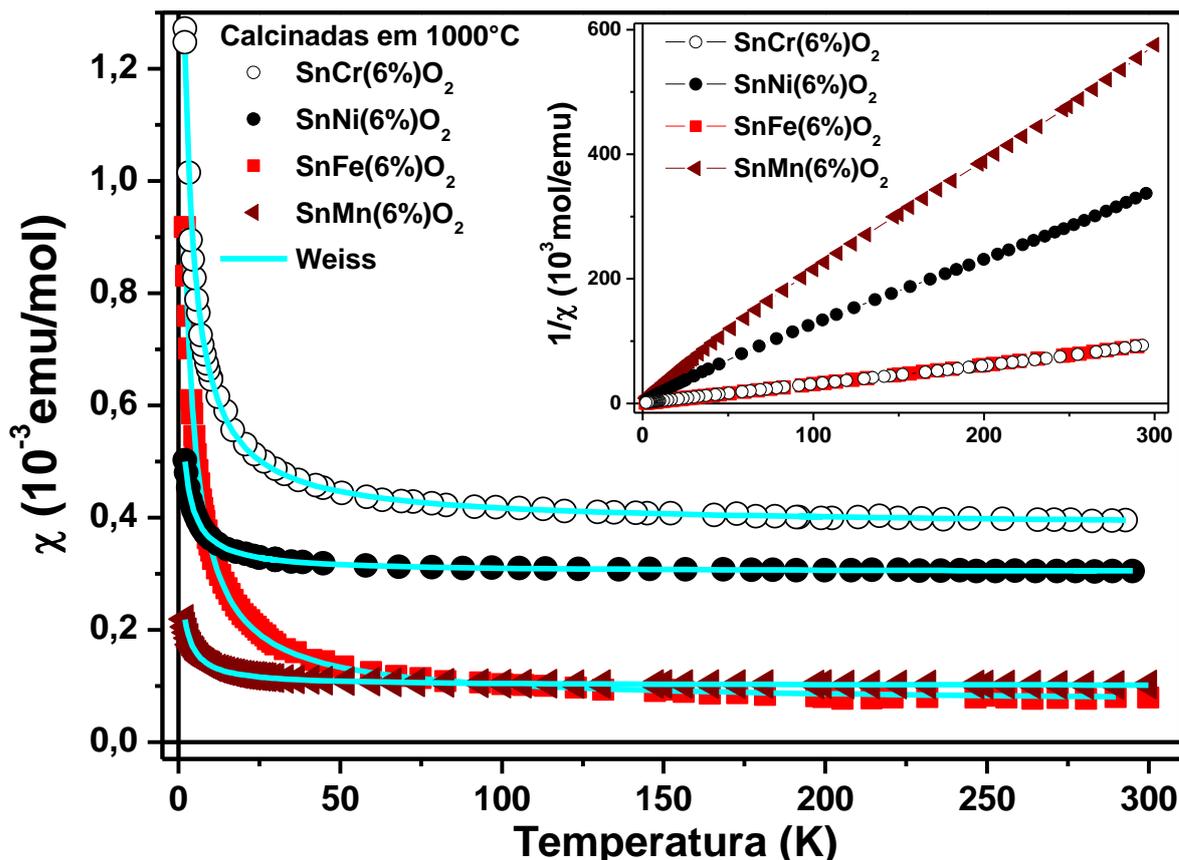


Figura 4.12: Medidas de MxT dos sistemas SnO_2 tratado em 1000°C sob atmosfera ambiente, dopado com 6% de Cr (esferas vazadas), Ni (esferas preenchidas), Fe (quadrado preenchido) e Mn (triângulos deitados), com seus respectivos ajustes com a Lei de Curie–Weiss (linha contínua).

As quantidades de íons paramagnéticos por molécula exibidas na Tabela 4.6 é considerada muito pequena, de forma que o valor complementar necessário para alcançar o total de íons, 6% como previsto teoricamente pelo método da Co-precipitação, é muito grande e deve estar ordenando na matriz. Seria de extrema importância a aplicação de outras técnicas de maior eficácia e de ordem local, para avaliar se o método químico usado na síntese realmente fornece 6% de íons dopantes ao SnO_2 ou se há perdas de massa do material dopante na condução da síntese.

Tabela 4.6: Valores extraídos do ajuste com a Lei de Curie–Weiss para o sistema do SnO_2 dopado com 6% de Cr, Ni, Fe e Mn, calcinado em 1000°C .

Dopante em 6%	C (emu K/mol)	θ (K)	n (%)
Cr	0,0031	-1,7	—
Ni	0,0007	-1,43	—
Fe	0,0033	-1,91	0,075
Mn	0,0004	-1,49	0,009

Para verificar a possibilidade de ordenamento ferromagnético em temperatura ambiente, ainda neste sistema, foram realizadas medidas de $M \times H$ em 300K, tal como mostra a Figura 4.13. As medidas foram feitas para o sistema com os mesmos dopantes: Cr, Ni, Fe e Mn, realizado no magnetômetro *SQUID* com exceção para a amostra dopada com Mn, a qual foi realizada num magnetômetro *VSM*. Todas as amostras em questão apresentaram um ordenamento com forte indício de ferromagnetismo fraco. A Figura 4.13 também destaca, ampliação a esquerda, que a amostra dopada com Mn e Fe apresentam coercividade e remanescência ($H_C < 60$ Oe), embora as demais (com outros dopantes) não se destaquem nessa propriedade. No outro detalhe (direita) é possível observar uma medida feita na amostra dopada com Fe também indicando o ordenamento dos íons na temperatura de 2 K juntamente com um resultado da mesma amostra em temperatura ambiente, como medida, indicando a presença de um comportamento diamagnético também observado nas demais, no entanto, uma histerese magnética foi observada, indicando um ordenamento ferromagnético à temperatura ambiente.

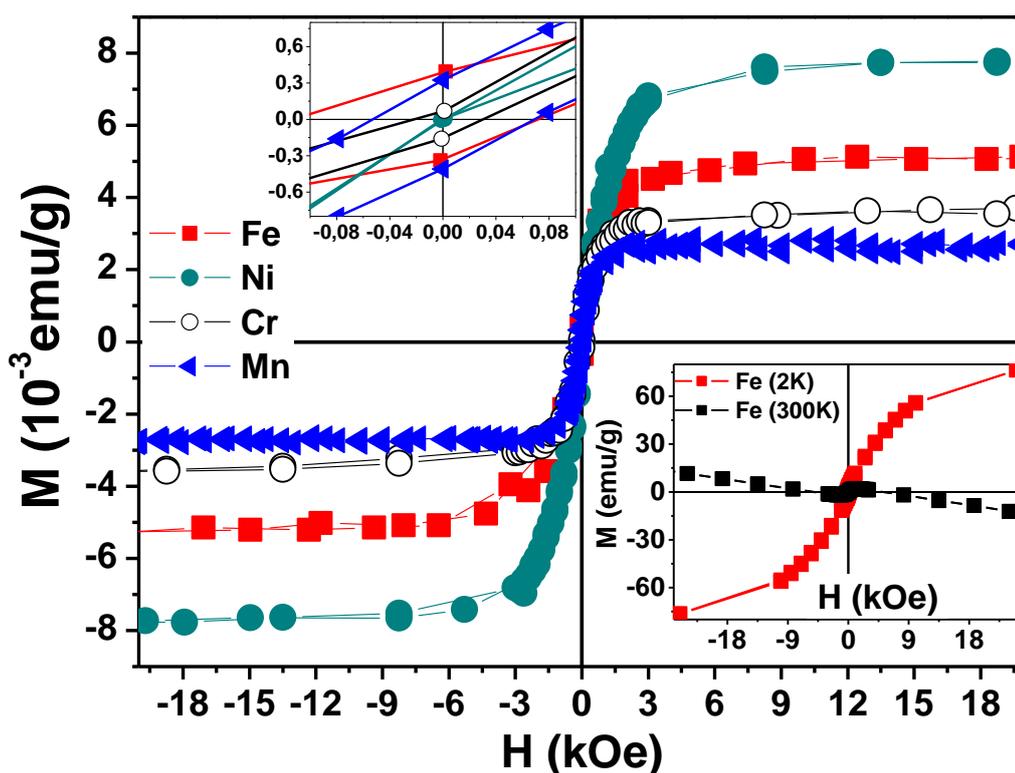


Figura 4.13: Medidas de $M \times H$ nas amostras de SnO_2 dopadas com 6% Cr, Ni, Fe e Mn, calcinadas a 1000°C em atmosfera ambiente.

Os resultados do ponto de vista magnético até a presente discussão sugerem que, independente de qual seja o mecanismo que possa estar proporcionando o ordenamento ferromagnético em $T = 300\text{K}$, citados na Seção 1.4, podemos atribuir tal sucesso ao aumento

da temperatura de síntese de 300 para 1000°C , uma vez que nas amostras obtidas em 300°C com os mesmos precursores e concentrações tal ordenamento não foi observado em temperatura de análise ambiente.

Como já descrito anteriormente é bem conhecido que as interações dos íons magnéticos na rede alteram suas propriedades magnéticas. Desta forma, com o objetivo de modificar essas interações através da criação de defeitos (vacância ou excesso de oxigênio) [76], os quais irão aumentar ou diminuir as distâncias entre os metais de transição, preparamos amostras com dois tipos de atmosfera para compararmos com as amostras já obtidas sob atmosfera aberta. Com este intuito nós calcinamos o sistema de 6% de metais de transição ainda em 1000°C , mas pressão de Argônio (Ar) e Oxigênio (O_2) equivalente a atmosférica ambiente por 3h . A Figura 4.14 mostra os dados de medidas de DRX e seus refinamentos nesses sistemas em questão.

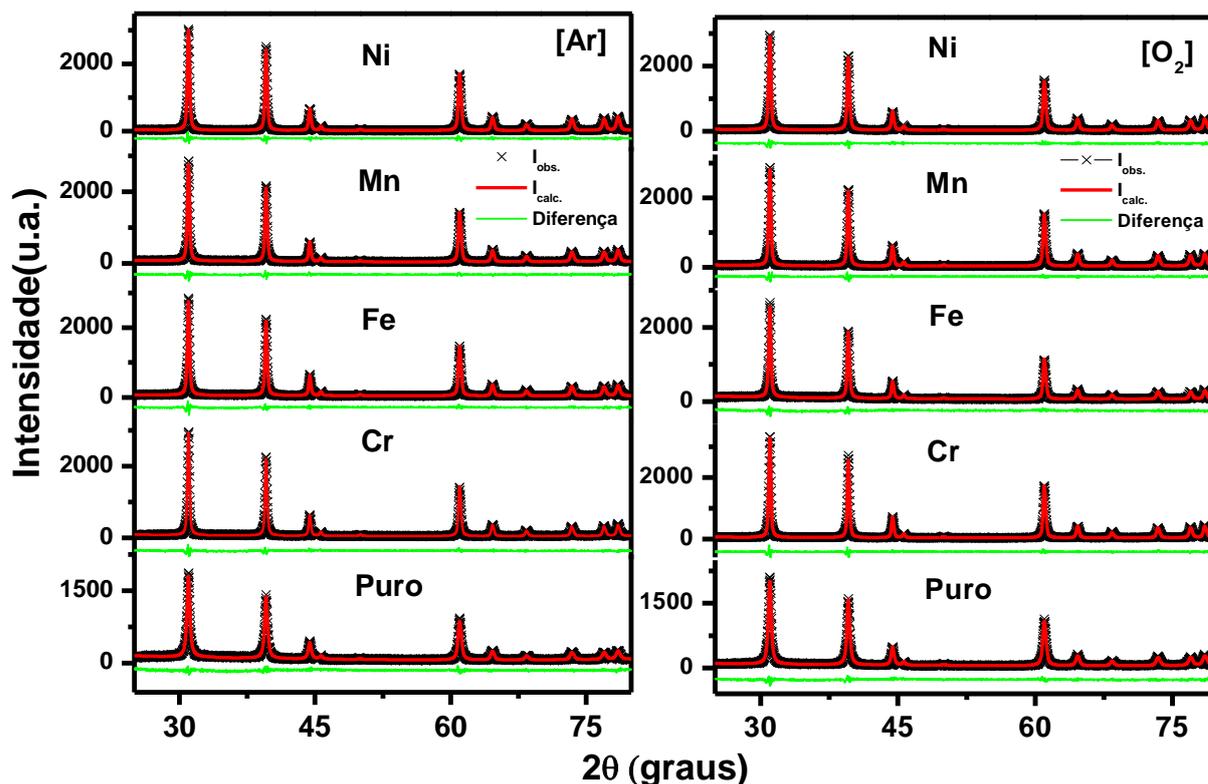


Figura 4.14: Medidas de DRX e respectivos refinamentos nas amostras de SnO_2 dopadas com 6% de Cr, Ni, Fe e Mn, calcinadas a 1000°C em atmosfera de Ar e O_2 .

Dizemos que houve o sucesso da aceitação dos dopantes na matriz de SnO_2 em ambas as calcinações observado pela não existência de fases diferentes da matriz nos padrões de DRX. Dessas análises foi observado que os tamanhos variaram entre 22 e 35 nm para as amostras obtidas sob atmosfera Ar e de 23 a 33 nm para as obtidas com sob atmosfera de O_2 . Nesses resultados foi evidenciado uma redução do tamanho do cristalito se comparados aos

obtidos no sistema calcinado em atmosfera ambiente já discutidos, além de um melhor controle nos parâmetros de rede exibidos na Tabela 4.7. A maior atenção é voltada para as amostras de SnO₂ puro de ambas as atmosferas de síntese, uma vez que elas mostram tamanhos bem menores que as dopadas indicados já nos seus respectivos padrões de DRX através do alargamento nos picos destas. Apesar dos tamanhos dos cristaliticos se mostrarem menores, esse resultado está de bom acordo com os do sistema de amostras obtidas com atmosfera, onde também foi verificado um decréscimo do tamanho para amostra pura e as mudanças nos tamanhos podem ainda estar associadas a diferenças dos raios iônicos dos metais de transição com o do Sn.

Tabela 4.7: Dados estruturais referentes aos refinamentos nas amostras do SnO₂ pura e dopadas com 6% dos metais de transição em estudo, calcinadas em 1000°C sob atmosferas de Ar e O₂.

	Dopante (06%)	Volume (Å ³)	Parâmetros de rede (Å)		Tamanho (nm)
			a = b	c	
Atmosfera de Oxigênio	Puro	71,202 (6)	4,7305 (2)	3,1817 (1)	23 (1)
	Cr	71,231 (4)	4,7312 (1)	3,1821 (1)	33 (1)
	Fe	71,205 (6)	4,7305 (2)	3,1818 (1)	32 (1)
	Mn	71,242 (4)	4,7313 (1)	3,1824 (1)	31 (1)
	Ni	71,219 (4)	4,7308 (1)	3,1821 (1)	31 (1)
Atmosfera de Argônio	Puro	71,209(8)	4,7308(2)	3,1817(2)	22 (1)
	Cr	71,232(4)	4,7311(1)	3,1822(1)	35 (1)
	Fe	71,226(4)	4,7310(1)	3,1821(1)	32 (1)
	Mn	71,227(4)	4,7311(1)	3,1821(1)	31 (1)
	Ni	71,234(4)	4,7311(1)	3,1823(1)	31 (1)

Outro fato observado de grande interesse diz respeito ao comportamento magnético visto em um dos dopantes, o Fe³⁺, do qual tivemos a oportunidade de realizar medidas no modo *MxT* de 2 a 300K e *MxH* (temperatura ambiente) em ambos os compostos calcinados em diferentes atmosferas. A Figura 4.15a mostra o comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura, típico de um material paramagnético para a amostra calcinada sob atmosfera de Ar. Nos detalhes ao lado da figura vemos que a mesma não apresenta picos de transição de fase e sua inversa comporta-se como uma reta. Para ambas as

amostras um ajuste usando a lei Curie–Weiss foi realizado tomando a região onde o comportamento é característico de um paramagnético. Destes ajustes foram feitos novamente cálculos para determinação da constante de Curie (C), do θ de Curie–Weiss e do número de íons paramagnéticos por molécula em porcentagem (n) como mostra a Tabela 4.8. A tabela também mostra os valores de magnetização de saturação M_S para estas duas amostras extraídas das medidas de MxH . Apesar de ambas as amostras apresentarem comportamento paramagnético, as amostras apresentaram uma tendência de um possível ordenamento antiferromagnético na região de baixa temperatura. Entretanto, este ordenamento é mais evidenciado na amostra calcinada sob atmosfera de O_2 a qual mostra um pico característico de transição de fase próximo de $T = 3,4\text{K}$ (ver detalhe na Figura 4.15b) enquanto que um pico de mesma característica só seria visto em $T < 2\text{K}$ para a atmosfera de Ar. Apesar de esse pico ser característico de um material antiferromagnético, até mesmo porque o θ de Curie apresentou-se negativo e embora muito pequeno, o resultado também sugere que este pico pode estar relacionado a um máximo característico de pequenas partículas bloqueadas, sugerindo a existência de pequenos clusters magnéticos que podem estar dispersos na matriz do SnO_2 . Para tentar elucidar o problema faz-se necessário uma medida de susceptibilidade AC para complemento de tal discussão.

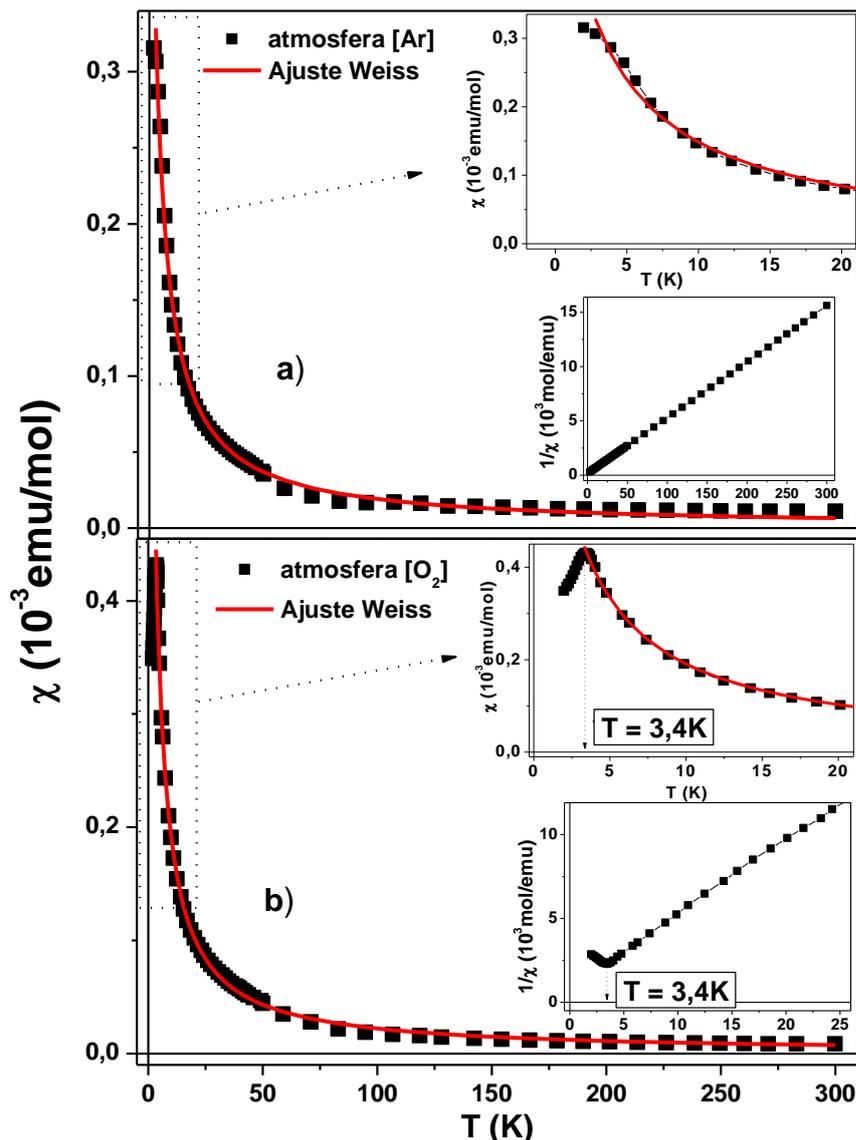


Figura 4.15: Medidas de MxT dos sistemas SnO₂ dopado com 6% de Fe³⁺, tratado em 1000°C sob atmosfera de O₂ e Ar, com seus respectivos ajustes com a lei de Curie – Weiss (linha contínua) e suas inversas da susceptibilidade.

Tabela 4.8: Valores extraídos do ajuste com a lei de Curie–Weiss e M_S para o sistema do SnO₂ dopado com 6% de Fe, calcinado em 1000°C sob as atmosferas de Ar e O₂.

6% Fe ³⁺	C (emu K/mol)	θ (K)	n (%)	M_S (μ_B/Fe^{3+})
Atmosfera O ₂	0,0022	-1,68	0,051	0,39
Atmosfera Ar	0,0020	-3,15	0,046	0,29

Em relação a um possível ordenamento ferromagnético em temperatura ambiente, a Figura 4.16 mostra esse comportamento para ambas as amostras com 6% de ferro calcinadas sob pressão de Ar e O₂. Nesses resultados foi possível verificar que apesar da amostra calcinada sob pressão de O₂ apresentar uma M_S suavemente superior ao da amostras calcinada

sob pressão de Ar, esta última apresenta uma coercividade ($\sim 300\text{Oe}$) ligeiramente maior do que a calcinada com O_2 ($\sim 30\text{Oe}$).

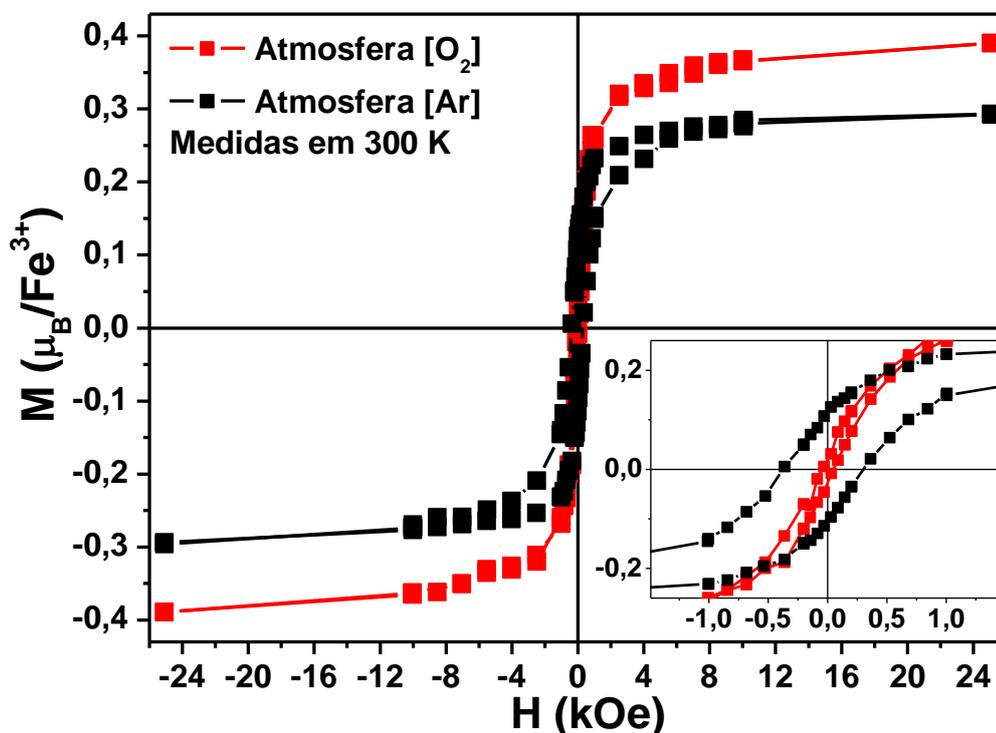


Figura 4.16: Medidas de $M \times H$ nas amostras de SnO_2 dopado com 6% de Fe^{3+} , calcinadas em 1000°C sob pressão de Ar e O_2 .

De maneira sucinta percebemos que a modificação nas condições de síntese foram decisivas na questão de diluição dos íons na matriz de SnO_2 , visto que ao calcinarmos um mesmo precursor em atmosfera ambiente ou em uma atmosfera inerte como é o caso do Ar os resultados são bem distintos. Enquanto que a amostra calcinada sob atmosfera ambiente dispõe de um comportamento puramente paramagnético, indicando que o sistema apresentou uma boa diluição do dopante, a mesma apresentou um comportamento ferromagnético fraco (sem coercividade e remanência) que pode ser apontado como um fator positivo, uma vez que a campos muito baixos podemos ter um ordenamento destes íons. A amostra calcinada sob atmosfera de Ar apresenta estar no estado paramagnético, porém um comportamento ferromagnético mais evidente. Em contrapartida a submissão do mesmo precursor a uma atmosfera com excesso de O_2 se mostra menos atrativa no sentido da diluição dos metais de transição, visto em sua curva de susceptibilidade existe um pico indicando uma transição de fase, que pode ser típica de compostos antiferromagnéticos. Este resultado sugere a existência de alguma fase secundária dispersa por entre a matriz em quantidade tão ínfima que a técnica de DRX não permitiu sua devida identificação.

Dando sequência à ordem dos resultados proposta no sistema calcinado em 300°C , continuamos a aumentar o grau da concentração de dopantes nas sínteses dos mesmos sistemas agora calcinado em 1000°C . Nesta etapa nós obtivemos um sistemas de amostras do mesmo SnO_2 mas com 10% de dopantes, Cr, Mn, Fe, Co e Ni, calcinados em 1000°C sob atmosfera ambiente. A Figura 4.17 mostra medidas de DRX juntamente com o refinamento Rietveld para todas as amostras obtidas nesta etapa. Novamente percebemos que os íons dopantes não formam fases espúrias, mantendo a estrutura isomorfa ao SnO_2 puro para todas. A Tabela 4.9 nos mostra os valores de tamanho do cristalito, com valores que vão de 38 a 58 nm e os parâmetros de rede destas que por sua vez se mostram sem variações significativas. Estes resultados seguem a mesma sistemática das amostras analisadas anteriormente.

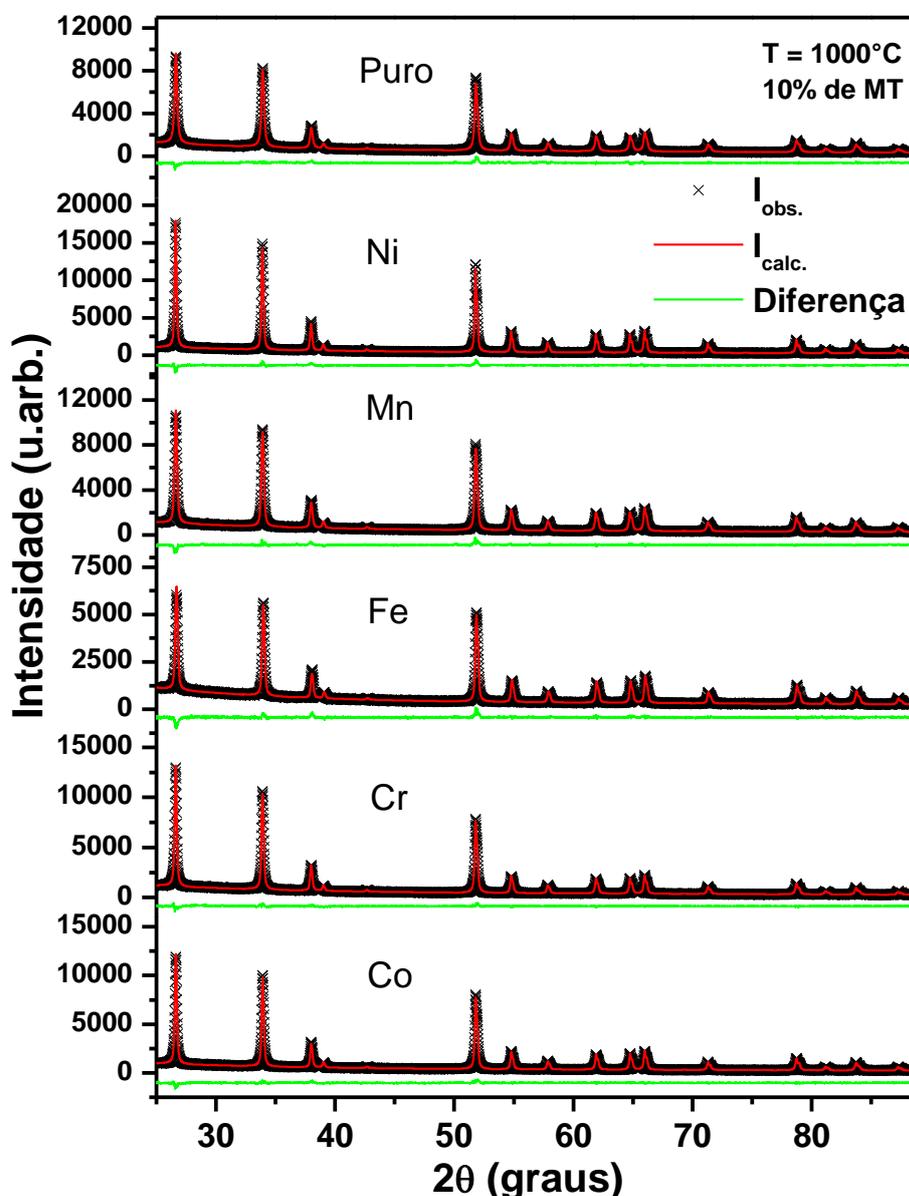


Figura 4.17: Medidas de DRX e respectivos refinamentos para o SnO_2 puro e dopado com 10% dos metais de transição, calcinados a 1000°C em atmosfera ambiente.

Tabela 4.9: Dados estruturais referentes aos refinamentos nas amostras do SnO₂ puro e dopado com 10% dos metais de transição, calcinadas em 1000°C sob atmosfera ambiente.

MT (10%)	Parâmetros de rede (Å)		Volume da célula unitária (Å ³)	Tamanho (nm)
	a = b	c		
Puro	4.7369 (1)	3.1858 (5)	71.485 (2)	38 (2)
Ni	4.7367 (1)	3.1862 (3)	71.487 (1)	58 (3)
Mn	4.7376 (1)	3.1867 (1)	71.524 (1)	39 (2)
Fe	4.7374 (1)	3.1867 (1)	71.519 (2)	41 (2)
Cr	4.7364 (1)	3.1858 (1)	71.469 (1)	47 (3)
Co	4.7368 (1)	3.1862 (1)	71.489 (1)	49 (3)

Desse conjunto de amostras, imagens de MEV foram tomadas, as quais estão apresentadas na Figura 4.18. Esses resultados também de forma similar as amostras dopadas com 6% apresentaram um tamanho maior do que o estimado por difração de raios X, indicando que as partículas apresentadas na imagem não correspondem aos cristalitos e sim um aglomerado de cristalitos. Os resultados também mostram que as partículas apresentaram estar mais aglomeradas devido, provavelmente, ao aumento da concentração dos íons magnéticos dopantes.

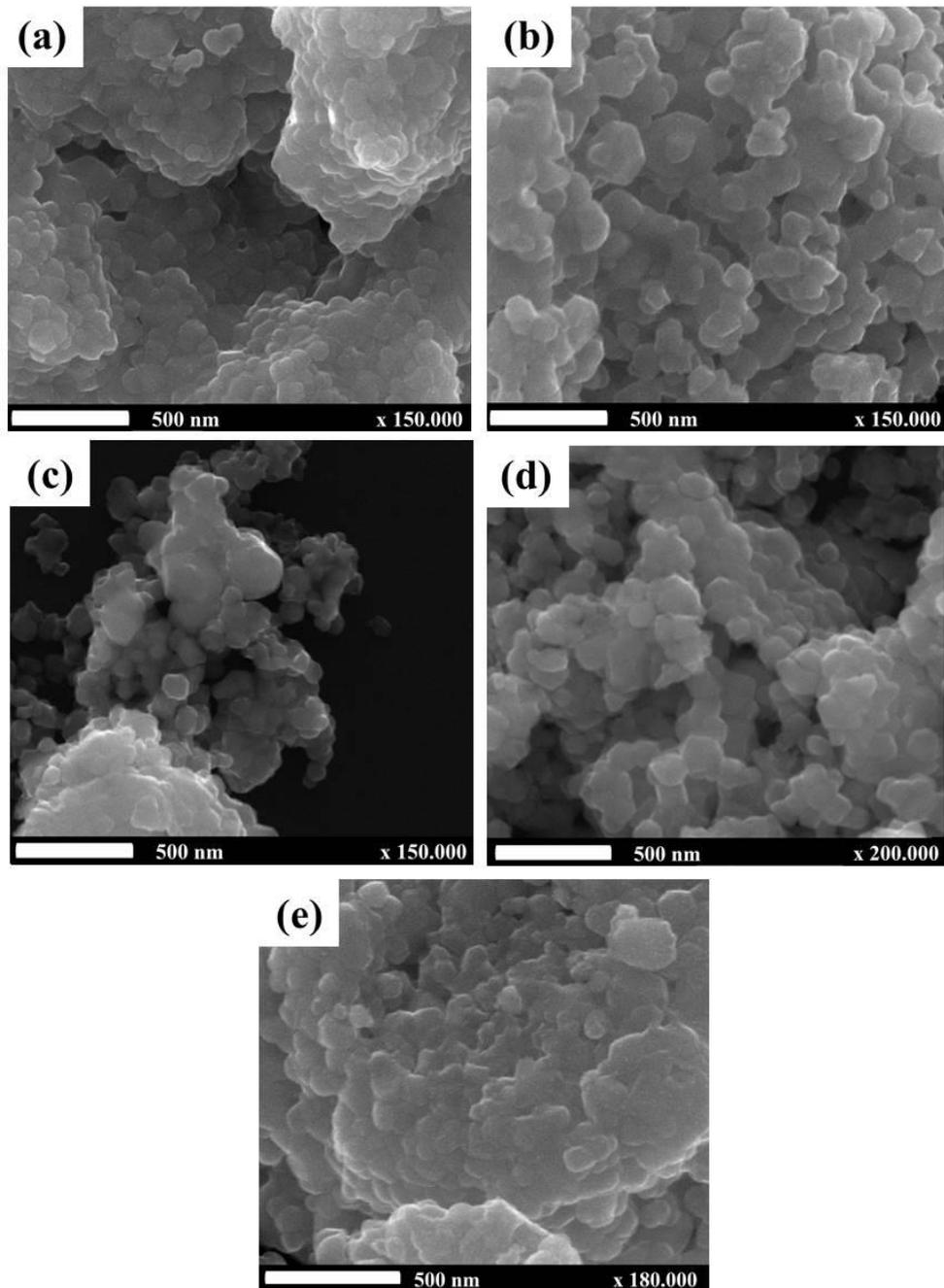


Figura 4.18: Imagens de MEV feitas nas amostras do SnO_2 dopado com 10% de Cr (a), Ni (b), Fe (c), Mn (d) e Co (e), calcinadas em 1000°C sob atmosfera ambiente.

Do ponto de vista magnético uma medida de MxT feita de 2 a 300 K na amostra dopada com Fe confirma a diluição deste na matriz de SnO_2 , uma vez que esta indica um comportamento paramagnético sem picos de transição de fase no gráfico da susceptibilidade em função de temperatura, como mostra a Figura 4.19, fortalecendo nossas afirmações de que em atmosfera aberta temos a melhor condição de diluição dos íons dopantes. Um ajuste com a lei de Curie – Weiss também foi extraído e fornece uma constante de Curie de 0.54 memuK/mol , -1K para o θ e $0,012\%$ como número de íons paramagnéticos por molécula. A

partir desta concentração de Fe a contribuição diamagnética (na região de mais alta temperatura) já não se apresentava em grande intensidade, tornando desnecessária uma remoção desta componente, diferentemente das medidas feitas no sistema com 6% de dopante.

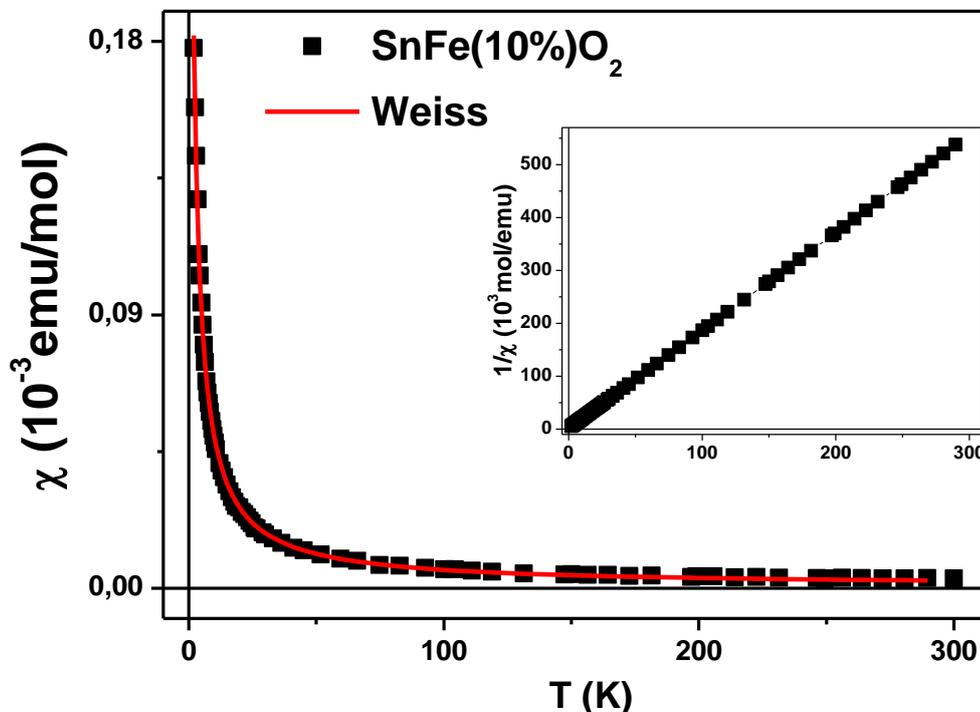


Figura 4.19: Medidas de MxT dos sistemas SnO_2 dopado com 10% de Fe^{3+} , tratado em 1000°C sob atmosfera ambiente, com seus respectivos ajustes com a lei de Curie – Weiss (linha contínua) e suas inversas da susceptibilidade.

Para finalizar os estudos acerca do SnO_2 , nos propomos calcinar os já citados precursores do sistema de $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ até um valor de 40% de Fe^{3+} ($x = 0.4$) também na temperatura de 1000°C para análise estrutural, óptica e magnética nestes compostos. Figura 4.20, exibe os gráficos de DRX do sistema acompanhados de seus respectivos ajustes de Refinamento Rietveld mostrando que não houve a formação de nenhuma fase indesejada. Em outras palavras, mesmo para alta concentração de dopante apenas a estrutura do SnO_2 , tal como a exibida na seção do puro, foi mantida. De forma contrária ao mesmo sistema calcinado em 300°C mostrado na seção anterior, o sistema em 1000°C não apresenta alargamentos que indiquem distorção ou defeitos na rede cristalina, fortalecendo nossas afirmações acerca do aumento do grau de cristalinidade como o aumento de energia térmica durante a calcinação.

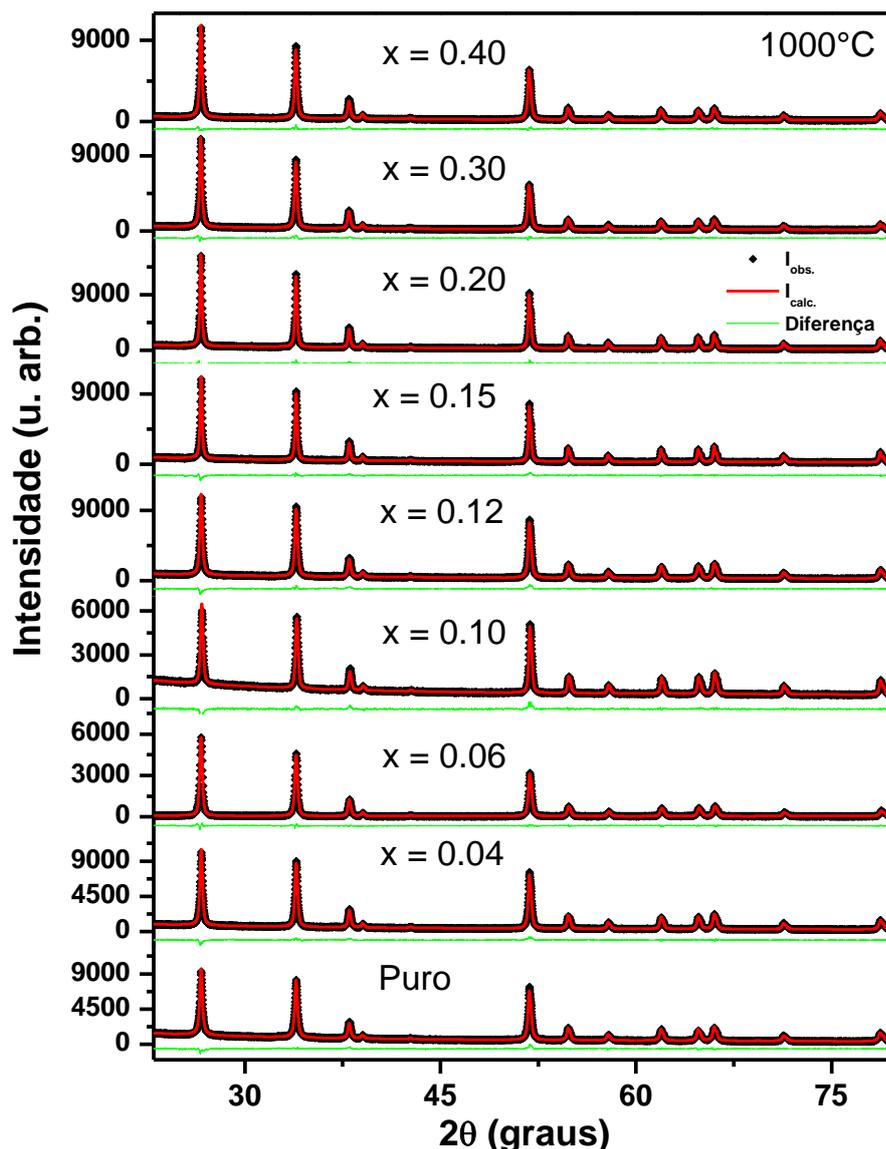


Figura 4.20: Padrões de DRX do sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, calcinado em 1000°C , para $x = (0; 0,04; 0,06; 0,1; 0,12; 0,15; 0,2; 0,3; 0,4)$.

Os dados obtidos do refinamento estão dispostos na Tabela 4.10 que trata dos tamanhos dos cristalitos e seus respectivos parâmetros de rede onde não evidenciamos assim como foi observado para o sistema calcinado em 300°C , que possa haver uma sistemática da redução do tamanho do cristalito com aumento da concentração de dopante na Matriz de SnO_2 . Em relação aos parâmetros de rede é perceptível que houve uma leve redução do volume da célula destes apenas nas mais altas concentrações. No entanto, a amostra dopada com mais alta concentração de Fe ($x = 0,40$) que apresentou um suave aumento, o qual pode estar associado a distribuição não organizada dos íons de Fe na matriz de SnO_2 , além da diferença no raio iônico que toma maiores relevâncias diante de tal concentração deste dopante.

Tabela 4.10: Dados estruturais referentes aos refinamentos nas amostras do Sn_{1-x}Fe_xO₂, calcinado em 1000°C sob atmosfera ambiente.

Sn _{1-x} Fe _x O ₂	Parâmetros de rede (Å)		Volume da célula unitária (Å ³)	Tamanho (nm)
	a = b	c		
x = 0.4	4.7364 (1)	3.1857 (1)	71.464 (2)	41 (2)
x = 0.3	4.7362 (1)	3.1855 (1)	71.457 (2)	41 (2)
x = 0.2	4.7364 (1)	3.1859 (1)	71.470 (2)	54 (2)
x = 0.15	4.7367 (1)	3.1862 (1)	71.487 (2)	56 (2)
x = 0.12	4.7368 (1)	3.1861 (1)	71.487 (2)	37 (2)
x = 0.10	4.7374 (1)	3.1867 (1)	71.519 (2)	41 (2)
x = 0.06	4.7364 (1)	3.1858 (1)	71.470 (1)	46 (2)
x = 0.04	4.7370 (1)	3.1863 (1)	71.496 (1)	38 (2)
Puro	4.7369 (1)	3.1858 (5)	71.485 (2)	38 (2)

Do ponto de vista óptico tivemos a oportunidade de realizar medidas de absorvância em função do comprimento de onda, apenas para as amostras com até 20% de ferro (x = 0.2) exibidas no intervalo que vai de 280 a 450 nm (UV-Vis) para análise da manutenção das propriedades semicondutoras, ou seja, a manutenção da E_g. Tais medidas estão mostradas na Figura 4.21 que por sua vez ainda dispõe dos valores de energia de gap (E_g), que ficou entre 4,0 e 4,1 eV. Esses resultados têm mostrado que tal energia se manteve praticamente inalterada com o aumento das concentrações do dopante, considerando uma barra de erro. Esses resultados também estão de bom acordo com os valores encontrados no sistema dopado com diferentes metais de transição já exibidos, bem como os valores encontrados na literatura [20,31].

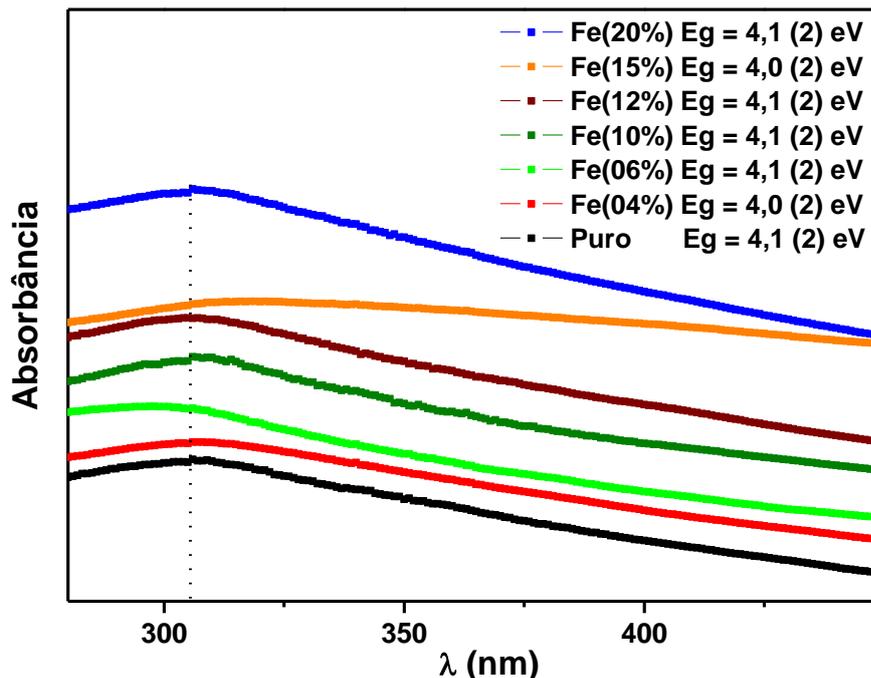


Figura 4.21: Espectros de absorvância e valores de gap das medidas de UV-Vis no sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ calcinado em 1000°C para $0 \leq x \leq 0,2$.

Para análise do comportamento magnético foram feitas medidas no modo MxT de 2 a 300K onde podemos identificar um comportamento paramagnético em duas das amostras as quais foram medidas, são elas a $x = 0,2$ e a $x = 0,4$. A Figura 4.22 nos mostra as curvas da susceptibilidade dessas duas amostras com seus respectivos ajustes usando a lei de Curie-Weiss, bem como suas respectivas inversas que confirmam o comportamento paramagnético descartando, portanto, qualquer hipótese de ordenamento devido a fases secundárias. Por tratarmos de amostras com comportamento paramagnético, a Tabela 4.11 dispõe dos valores da constante de Curie, do teta de Weiss, do número de íons paramagnéticos por molécula e da magnetização de saturação M_S para estas duas amostras que tem um aumento perceptível em todas essas grandezas, se comparadas ao sistema com menor quantidade de dopante. Um aumento na M_S de uma ordem de grandeza entre as amostras com $x = 0,2$ para a $x = 0,4$ também foi observado. É importante ressaltar novamente que nestas, diferentemente das dopadas com 6% de metais de transição, a componente diamagnética não tem magnitude suficiente para fosse necessária sua remoção.

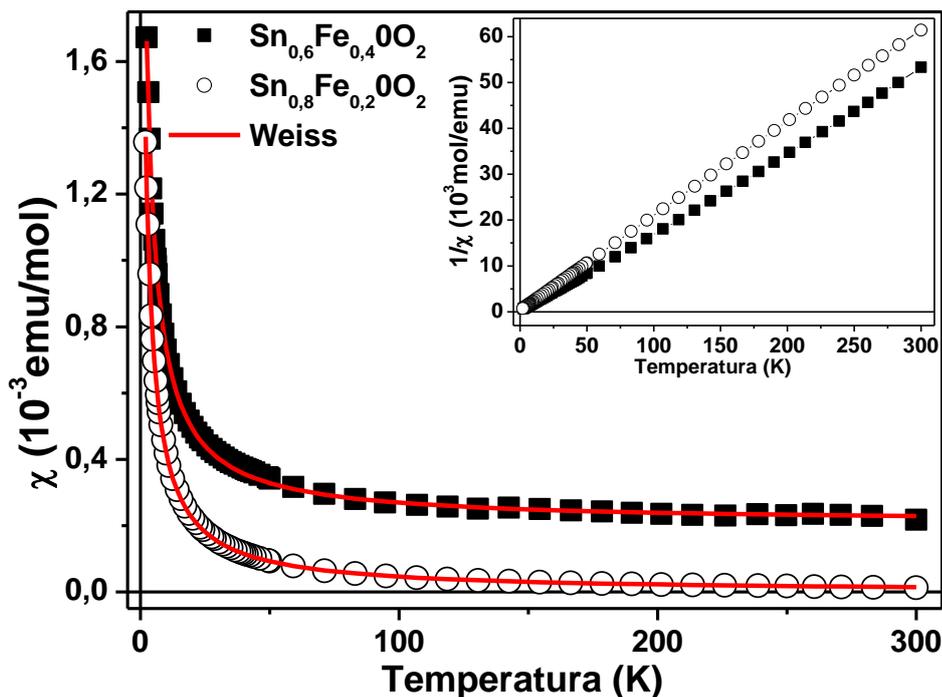


Figura 4.22: Medidas de MxT do sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0,2$ e $0,4$), tratado em 1000°C sob atmosfera ambiente, com seus respectivos ajustes com a lei de Curie – Weiss (linha contínua) e suas inversas da susceptibilidade.

Tabela 4.11: Valores extraídos do ajuste com a Lei de Curie – Weiss e a M_S em μ_B/Fe^{3+} para o sistema do $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0,2$ e $0,4$), calcinado em 1000°C em atmosfera ambiente.

$\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$	C (emu K/mol)	θ (K)	n (%)	M_S (μ_B/Fe^{3+})
$x = 0,4$	0,00621	-1,82	0,142	2,48
$x = 0,2$	0,00482	-1,53	0,110	0,32

O sucesso do comportamento paramagnético observado nas medidas de MxT , abre o caminho para realizarmos medidas de MxH em temperatura ambiente e assegurarmos a existência de um ordenamento ferromagnético aos íons de Fe^{3+} diluídos sem descartar a possibilidade de clusteres magnéticos e a garantir uma interação favorável ao ordenamento observado [6,40,77]. A Figura 4.23 traz tais medidas destacando em detalhes a confirmação de que a matriz (SnO_2) responde do forma diamagnética, numa atribuição das amostras como medidas, além de em outro trazer uma aplicação na região de muito baixo campo, da qual podemos observar valores campo coercivo ($H_c < 14\text{Oe}$) para a mostra com 20% de ferro e ($H_c \sim 0$) para o caso de dopagem com 40% caracterizando o material como sendo de muito fácil ordenamento mediante a aplicação de campos muito pouco intensos. Essas medidas fortalecem duas principais observações percebidas até a presente discussão, a observação a cerca da excelente diluição dos íons na matriz de SnO_2 aliada a valores de corcividade muito pequenos ou até mesmo dentro da incerteza do sensor de medida, que indica podermos

alcançar o ordenamento ferromagnético desejado em temperatura ambiente com a aplicação de campos muito pequenos.

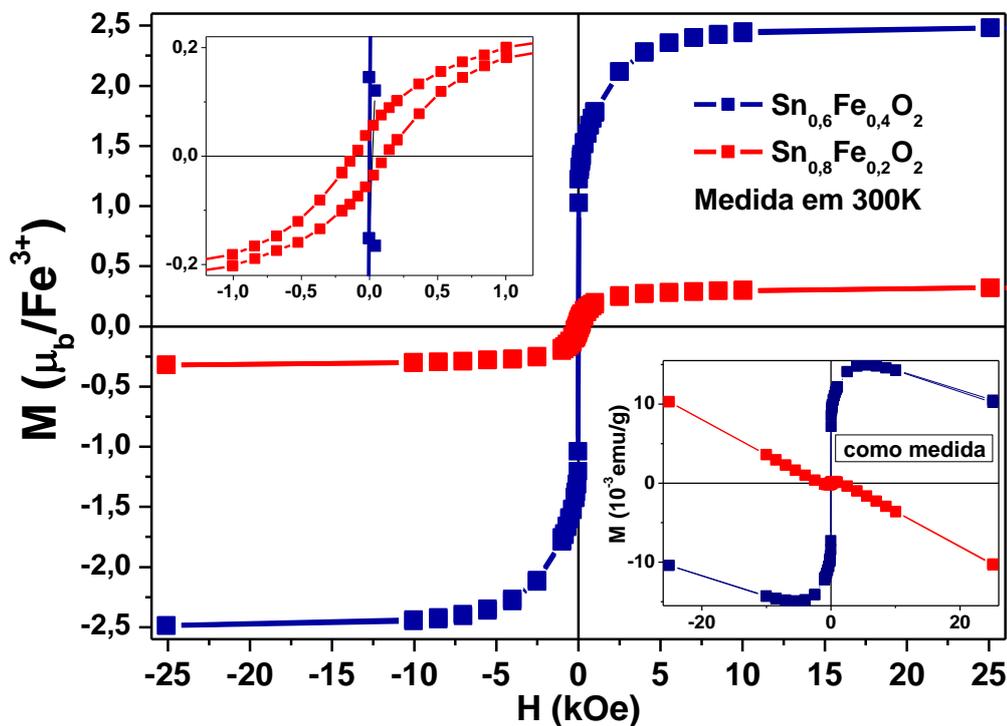


Figura 4.23: Medidas de MxH nas amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0,2$ e $0,4$) dopado com 6% de Fe^{3+} , calcinadas em 1000°C em atmosfera ambiente.

De forma geral os compostos de SnO_2 mostram-se bastante promissores ao estudo de dopagem com metais de transição, principalmente quando calcinados em temperaturas elevadas o suficiente para que haja condições ideais de tamanho e cristalinidade, ao ponto de alcançarmos condições ideais à observação do principal objetivo que rege tal pesquisa, que é o ordenamento ferromagnético em temperatura ambiente devido a diluição dos íons dopantes na matriz semicondutora em estudo. No tocante dos mecanismos que proporcionam as interações, com a exceção de fases espúrias devidas a uma possível rejeição dos íons dopantes por parte da matriz, todos os principais podem ser considerados, ou seja, interação devida a pólarons magnéticos possibilitadas por possíveis vacâncias, RKKY mediada por portadores de carga, mecanismo Zener, embora estejamos supondo dopantes de valência única, não podemos descartar a possibilidade de sua valência variar, e mesmo devida a clusters magnéticos devido a aglomerados de íons magnéticos não cristalizados, mas dispersos por entre a matriz.

4.2 SnO via Decomposição Térmica de Organometálicos

A partir deste tópico serão expostos os resultados referente à obtenção de outro óxido de estanho, SnO.

Como dito no capítulo 3 o método utilizado na obtenção do SnO é o da decomposição térmica de organometálicos (DT). Apesar de fácil a obtenção do SnO por este método, a literatura relata dificuldades em obtê-lo de forma simples como resultados devido apresentar uma estrutura instável.

Para os sistemas de amostras de SnO, as primeiras sínteses se deram em três variações, que tratavam-se da total sintetização da amostra sem dopantes sob atmosfera inerte de gás Ar, dando origem a amostra de SnO identificada pela sigla *Sn_0*, até as sínteses conduzidas sob a presença controlada de gás O₂ em duas tentativas diferentes, onde nestas últimas a solução em temperatura máxima de 240°C tinha o gás inerte substituído por O₂ submetida em dois diferentes tempos de fluxo, nomeadas por *Sn_5*, cinco minutos de fluxo e a outra *Sn_20* com vinte minutos de fluxo de O₂. A Figura 4.24 mostra os padrões de DRX destas três amostras com seus respectivos ajustes com o Refinamento Rietveld.

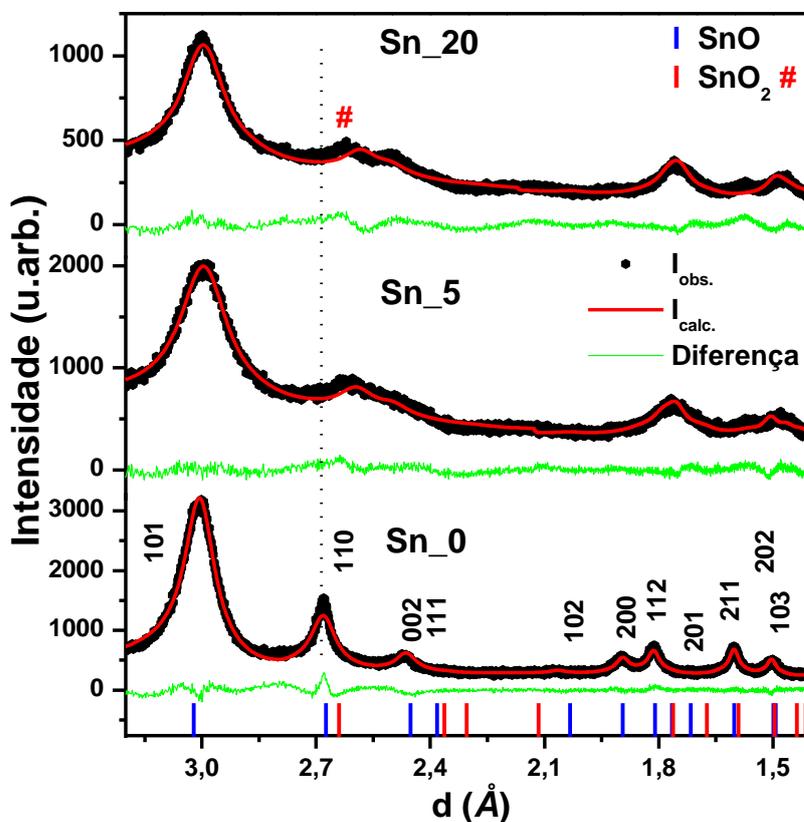


Figura 4.24: Medidas de DRX e seus respectivos refinamentos para as amostras de SnO puro tratadas em diferentes atmosferas.

Em virtude da diferença do comprimento de radiação X usada nas medidas de DRX, Cu e Co, fez-se necessário converter a posição angular em distâncias interplanares, uma vez que estas devem ser independentes do comprimento da radiação usada. O mesmo será feito em todas as demais amostras que envolvem o SnO e tal ocorrido se deu devido ao uso de Instrumentos de DRX de parceiros devido a manutenção no equipamento de uso convencional do nosso grupo. A Tabela 4.12 exhibe os dados extraídos do refinamento confirmando a variação brusca nos parâmetros de rede, visto pelo deslocamento dos picos de difração na Figura 4.24. Os resultados também mostram um alargamento dos picos indicando uma redução do tamanho do cristalito ou ainda o aumento da desordem com a inserção de O₂ durante o processo de crescimento e nucleação dos cristalitos. Nós associamos que essas alterações são ocasionadas pelo o aumento do tempo de exposição ao gás O₂. Os tamanhos obtidos mostram-se bastante reduzidos e estão entre 4 e 6 nm.

Tabela 4.12: Dados referentes ao refinamento nas amostras de SnO puro tratadas em diferentes atmosferas.

Amostra	Fluxo de O ₂ (minutos)	Parâmetros de rede (Å)		Volume (Å ³)	Tamanho (nm)
		a = b	c		
Sn_0	t = 0	3,787 (1)	4,922 (1)	70,60 (3)	6 (1)
Sn_5	t = 5	3,438 (2)	4,695 (4)	55,50 (7)	4 (1)
Sn_20	t = 20	3,390 (2)	4,657 (4)	53,47 (7)	4 (1)

4.2.1 Sistema do SnO dopado com Fe

Visto o sucesso na síntese do SnO puro e o baixo interesse de grupos de pesquisa empenhados no estudo deste composto como promissor aos OSMD, decidimos dopar o mesmo com metais de transição. O primeiro dopante a ser empregado no estudo foi o Fe^{3+} , com concentrações nominais de 1, 5 e 10%. A Figura 4.25 mostra os padrões de DRX aliados ao refinamento que deixa claro a obtenção de fase isomorfa ao SnO. Quanto aos dados obtidos do refinamento eles estão dispostos na Tabela 4.13 e confirmam que há uma variação significativa em seus parâmetros de rede com o aumento da concentração do Fe visto mais expressivamente na amostra com 10% deste. Isso pode ser visualizado já na Figura 4.25 pelo deslocamento para baixo ângulo, tomando como referência a linha pontilhada que passa pelo plano (110). Os resultados de refinamento aplicados na equação de *Scherrer* também apontam um aumento no tamanho de 6 a 13 nm com o aumento da quantidade de Fe utilizada para produzir a amostra.

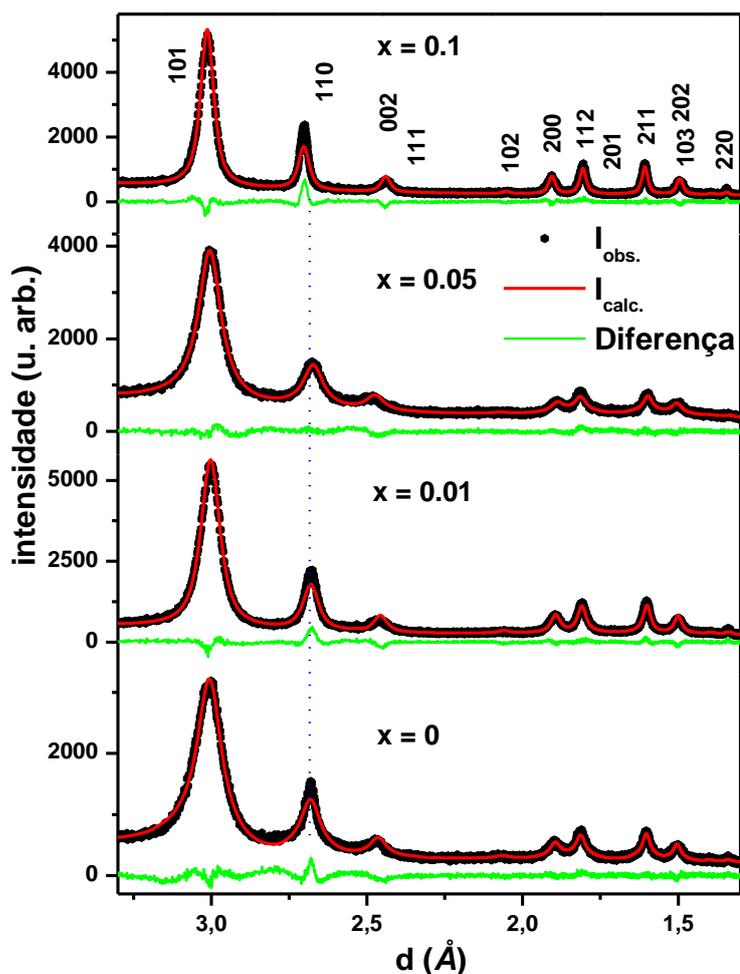


Figura 4.25: Padrões de DRX aliados ao refinamento Rietveld, no sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ com $x = 0, 0,01, 0,05$ e $0,1$.

Tabela 4.13: Parâmetros de rede e tamanho médio do cristalito nas amostras do sistema $Sn_{1-x}Fe_xO$ com $x = 0,01, 0,05$ e $0,1$, extraídos do refinamento.

$Sn_xFe_{1-x}O$	Parâmetros de rede (Å)		Volume (Å ³)	Tamanho (nm)
	a = b	c		
x = 0	3,787 (1)	4,922 (1)	70,60 (3)	6 (1)
x = 0,01	3,7852 (4)	4,9073 (7)	70,31 (1)	9 (1)
x = 0,05	3,7741 (9)	4,9418 (1)	70,39 (3)	6 (1)
x = 0,1	3,7962 (3)	4,8504 (6)	69,90 (1)	13 (2)

Para uma melhor investigação destas estruturas nós tivemos a oportunidade de obter algumas imagens de microscopia eletrônica no modo transmissão MET para a amostra com 10% de Fe ($x = 0.1$) que confirmam a obtenção de cristalitos com tamanhos da ordem de 10 nm com pequena distribuição destes (ver Figura 4.26). Analisando detalhadamente a imagem identificamos a presença do plano cristalino de maior intensidade [101] com distância interplanar de 2,98 Å.

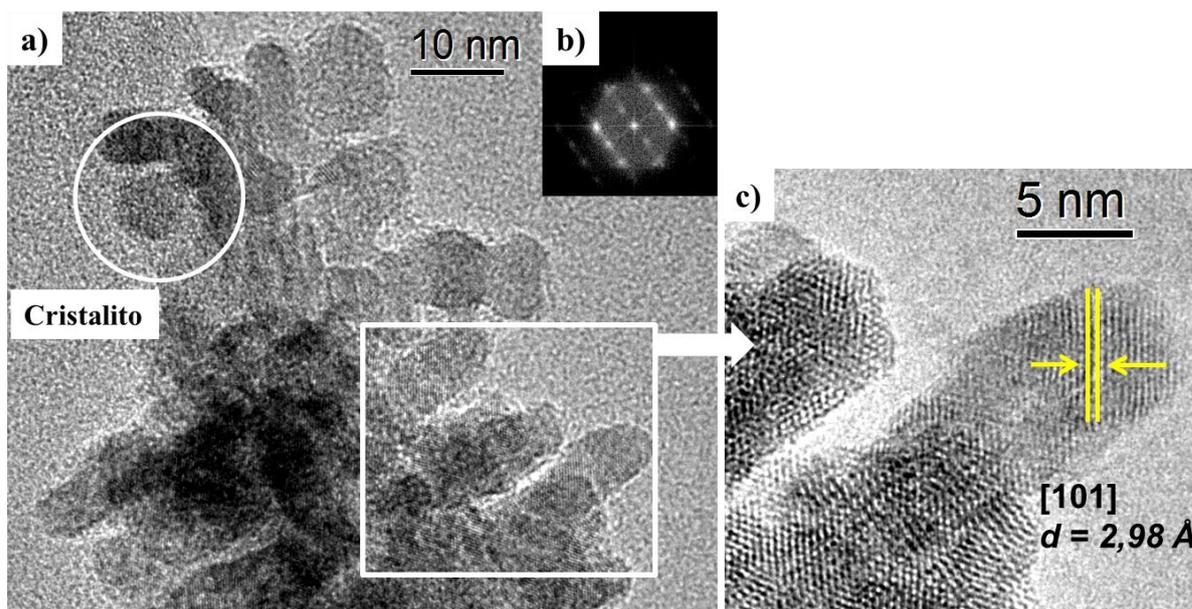


Figura 4.26: Imagem de MET do composto $Sn_{0,9}Fe_{0,1}O$ (a), a FFT para um determinado cristalito (b) e o plano cristalino referente ao pico [101] de maior intensidade já observado por DRX (c).

Tal como foi discutido no capítulo 2 existe uma outra vertente para o cálculo do tamanho do cristalito que leva em consideração os possíveis defeitos ocasionados nas redes cristalinas e pode ser aliada as imagens de MET, trata-se do gráfico de Williamson – Hall (WH). Este tipo de gráfico parametriza em uma reta e assim determina o tamanho médio do cristalito e a microdeformação. A Figura 4.27 traz o gráfico de WH para a amostra dopada

com 10% de Fe que de maneira preliminar comprova uma expansão na rede cristalina, devido a inclinação positiva, em uma reta que é atributo para confirmar cristalitos com crescimento isotrópico. Sendo assim o coeficiente linear valendo 0,00669 que garante um tamanho médio de 20 nm. Já o coeficiente angular tem um valor de 0.04204 que garante *um microstrain*, $\varepsilon = 1,05\%$, considerado significativo como é previsto para nanocristalitos de tamanho tão reduzidos.

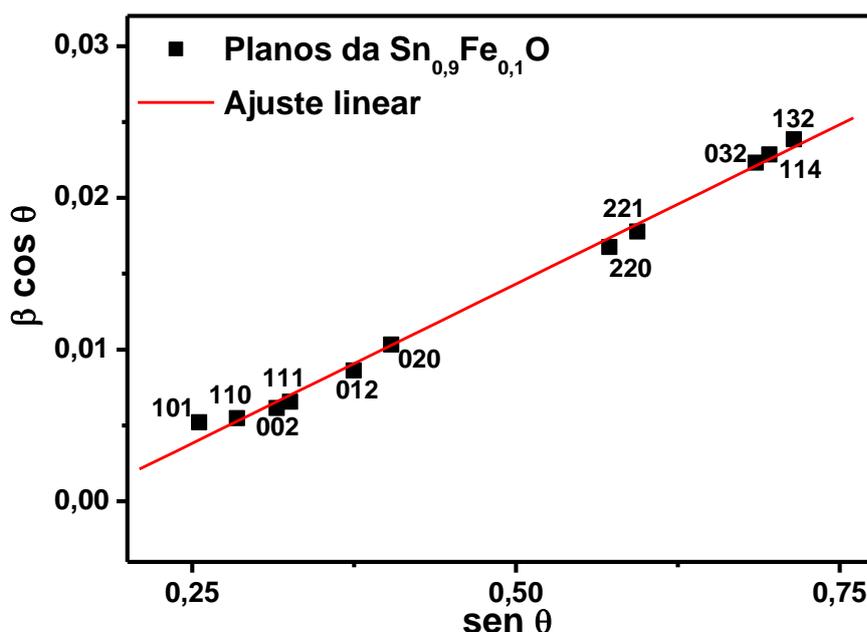


Figura 4.27: Gráfico de WH nos planos cristalinos da amostra $Sn_{0,9}Fe_{0,1}O$, indicando uma expansão na rede e crescimento isotrópico.

Com o sucesso na dopagem garantido pela aceitação do dopante Fe na matriz do SnO visto por DRX, nós submetemos o sistema a medidas para investigar o comportamento magnético destes íons na matiz. Neste sentido realizamos medidas de MxT (de 2 a 300K, com campo de 1 kOe) nas amostra dopanda com Fe, que estaremos assumindo ser de valência três, para de fato analisar o comportamento da susceptibilidade destes. O resultado mostrado na Figura 4.28, sugere que os íons de Fe^{3+} estariam entrando na matiz do SnO de forma paramagnética, uma vez que não se observa picos referentes a transições de fase que seriam forte indicativo da formação de cristalitos de fase espúria não detectados na DRX. Na mesma medida fez-se um ajuste com a lei de Curie–Weiss de onde podemos extrair alguns valores tais como: a constante de Curie (C), o teta de Weiss (θ), além do cálculo no número de íons de Fe^{3+} que contribuem de forma paramagnética na matriz de SnO. A Tabela 4.14 traz essas informações além dos valores da M_S .

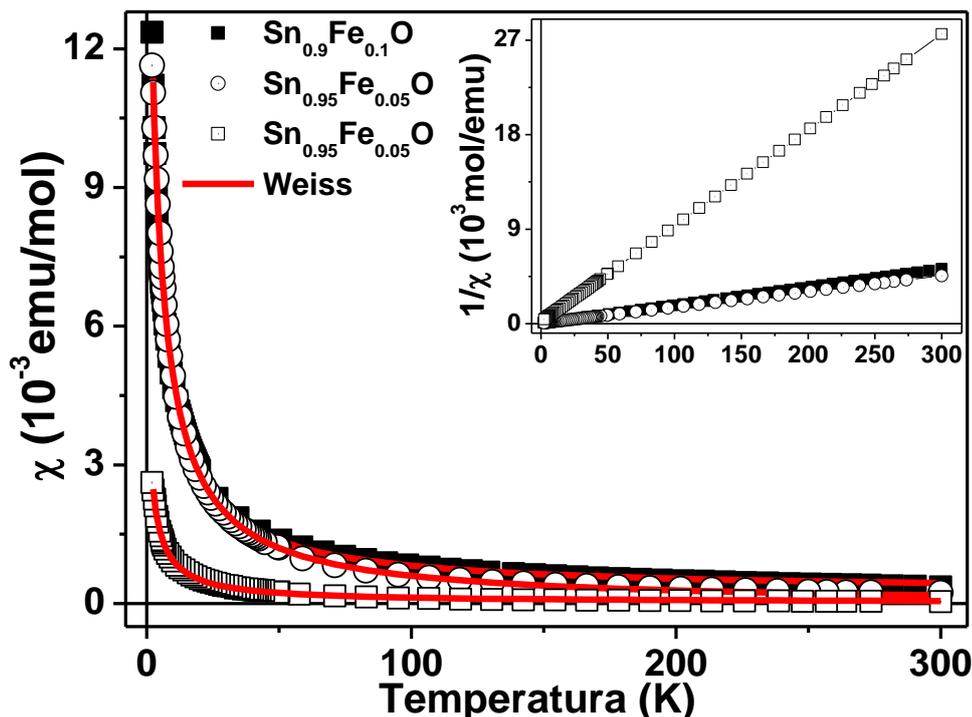


Figura 4.28: Comportamento da susceptibilidade magnética no composto $Sn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0,01, 0,05$ e $0,1$) e sua inversa, deixando claro a diluição dos íons Fe^{3+} .

Percebemos um nítido aumento no valor de (n) se comparados aos obtidos para os sistemas do SnO_2 , consequentes de um aumento nos valores da constante de Curie nestes sistemas do SnO .

Tabela 4.14: Valores extraídos do ajuste de Weiss para as $Sn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0,01, 0,05$ e $0,1$) e os respectivos valores de M_S observados nas MxH .

$Sn_{1-x}Fe_xO$	C (emu K/mol)	θ (K)	n (%)	M_S (μ_B/Fe^{3+})
$x = 0.1$	0,059	-3,05	1,34	1,45
$x = 0.05$	0,067	-3,48	1,52	3,25
$x = 0.01$	0,011	-2,09	2,51	3,9

Devido ao comportamento paramagnético dos íons diluídos na matriz visto pela curva de susceptibilidade, nós realizamos medidas de MxH em temperatura ambiente, para podermos atribuir a evidência do ordenamento ferromagnético observado a estes íons diluídos tal como mostra a Figura 4.29 que traz os valores de magnetização em unidades de μ_B/Fe^{3+} , onde como sabemos o número de íons de Fe que ordena deve ser complementar ao de íons do mesmo paramagnéticos extraídos do ajuste com a lei de Weiss, a mesma ainda apresenta um detalhe com a curva como medida antes da remoção da contribuição paramagnética em uma medida de 10% de Fe, de onde podemos ver que diferentemente do SnO_2 (com forte

componente diamagnética) o SnO possui forte contribuição paramagnética, podendo ser atribuída a quantidade significativa de íons paramagnéticos devido ao dopante. Ainda podemos observar que o valor de M_S é maior para a amostra com 1% do dopante, tal característica dá indícios de uma maior interação entre estes íons se comparados aos da amostra com 5 e 10%, respectivamente, que favorecem o ordenamento FM. Alguns trabalhos na literatura mostram tal redução da M_S com o aumento concentração do dopante [5]. Quanto aos valores de coercividade observamos um redução de 40 para menos de 5 Oe com o aumento do grau de dopagem, que garante as amostras a característica de fácil ordenamento a valores de campo aplicado muito baixos.

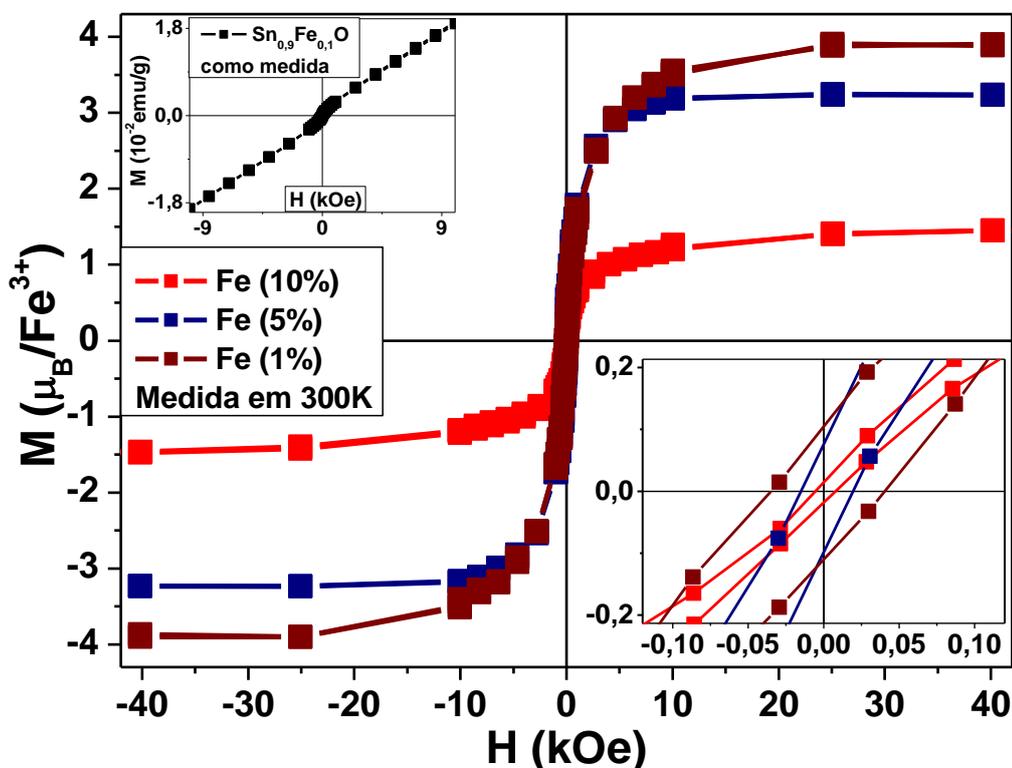


Figura 4.29: Curvas de MxH em temperatura ambiente nas amostras do sistema $Sn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0,01, 0,05$ e $0,1$) com as devidas remoções da contribuição paramagnética, além de detalhes da região em baixo campo e da medida original em uma delas.

Como pode ser observado nas curvas de MxT o sinal da magnetização na região de alta temperatura é baixo. Por outro lado, as curvas de MxH ($T \sim 300$ K) mostram uma saturação magnética consistente com algum tipo de ordenamento magnético. Tornando a determinação da temperatura de transição do ordenamento o principal desafio. Neste sentido, algumas medidas preliminares de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram realizadas a temperatura ambiente. A técnica de RPE é uma sonda local para investigar possíveis efeitos de inomogeneidades, vizinhanças e interações magnéticas de íons com subcamadas atômicas incompletas. A Figura 4.30 exibe as medidas de RPE para o sistema de $Sn_{1-x}Fe_xO$ medido a

temperatura ambiente em banda X ($f = 9.5$ GHz). Os valores do campo de ressonância (H_R), da largura de linha (ΔH) e também os valores de g são mostrados na figura.

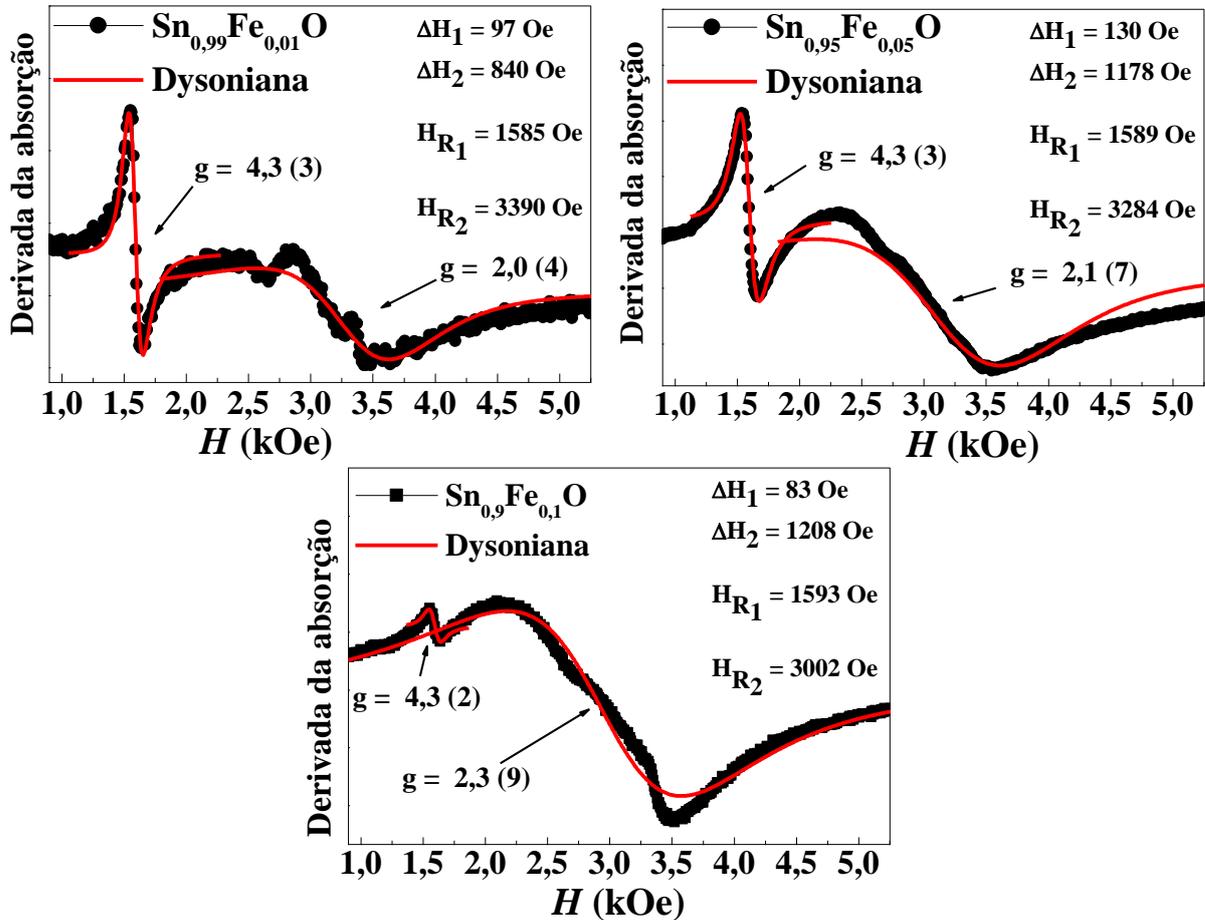


Figura 4.30: Medidas de RPE em temperatura ambiente para as amostras do Sistema $Sn_{1-x}Fe_xO$ indicando a presença de ordenamento ferromagnético.

Todas as linhas foram ajustadas a uma forma de linha Dysoniana que consiste na mistura da absorção com a dispersão [78] [Abran e Blayney]. Como pode ser observado na figura, há duas linhas de ressonância: uma de mais baixo campo ($g \sim 4.3$) a qual nós atribuímos ao um modo ferromagnético e outra de mais alto campo ($g \sim 2$) que deve estar relacionada com a ressonância dos *spins* paramagnéticos. Poucos trabalhos nesta área utilizam esta técnica [79]. Esses resultados combinados com os dados das curvas de MxH e MxT fortalecem a nossa hipótese de que uma parte dos íons está paramagnética e a outra parte está ordenada. Neste momento novos experimentos de RPE em função da temperatura ($300 < T < 600$ K) estão sendo planejados com o objetivo de medir a temperatura do ordenamento. Nós esperamos que em função da temperatura a linha de mais baixo campo sofra um deslocamento em direção a linha de mais alto campo determinando assim a temperatura do ordenamento.

4.2.2 Sistema do SnO dopado com Mn

De forma similar aos estudos realizados no sistema de amostras de $Sn_{1-x}Fe_xO$ obtidas pelo método de DT, nós obtivemos nanopartículas dopadas com Mn para analisar possíveis mudanças nas propriedades magnéticas e estruturais. A Figura 4.31 mostra resultados de DRX juntamente com o refinamento Rietveld, e suas análises apresentam que os íons de Mn incorporaram na matriz de SnO sem formar fases cristalinas indesejadas. Dessas análises foram extraídos os dados dos parâmetros de rede e a FWHM. Este último foi utilizado para estimarmos o tamanho médio dos cristalitos. Nós temos verificado que o tamanho do cristalito aumenta de 6 nm para aproximadamente 15 nm com a inserção do dopante. Já em relação aos parâmetros de rede nós temos observado que a inserção do dopante aumenta o valor do parâmetro de rede a , enquanto na direção c seu valor é reduzido. Quanto à modificação nos tamanhos podemos discutir brevemente que esta variação pode estar associada aos procedimentos do método DT em si, uma vez que o controle de temperatura no sistema, fornecido por uma manta térmica, pode sofrer algumas flutuações indesejadas elevando a temperatura pouco acima dos 240°C, valor padrão para todas as sínteses de amostras do SnO.

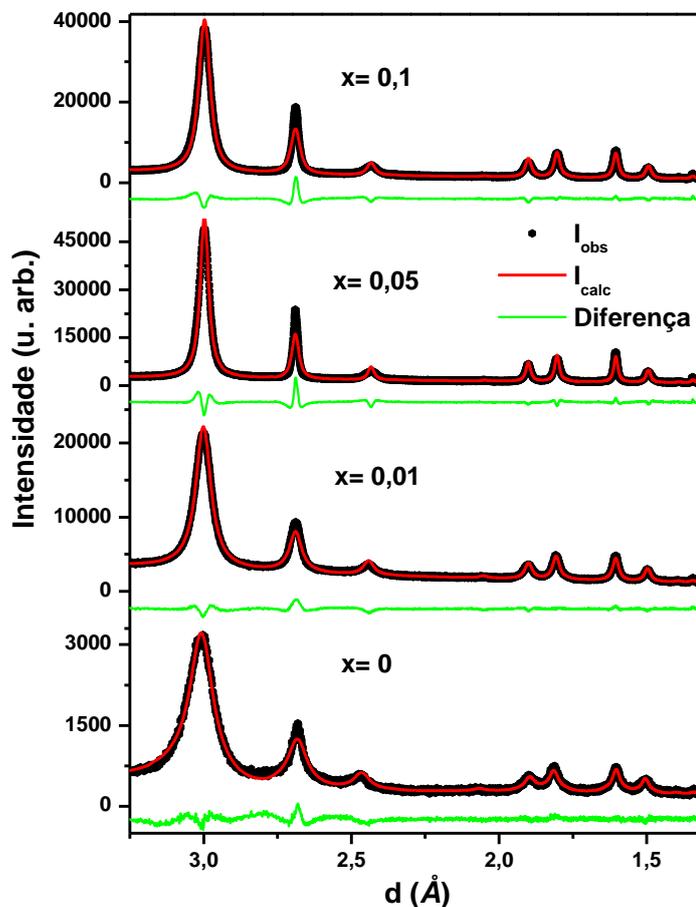


Figura 4.31: Medidas de DRX aliadas ao refinamento Rietveld, no sistema $Sn_{1-x}Mn_xO$ com $x = 0, 0,01, 0,05$ e $0,1$.

A respeito das modificações observadas nos parâmetros de rede, como mostra a Tabela 4.15, nós sugerimos que os íons de Mn preferem ser alocados na direção c da rede cristalina, uma vez que o tamanho do raio iônico do dopante é menor do que o do Sn^{2+} .

Tabela 4.15: Parâmetros de rede e tamanho médio do cristalito no sistema $Sn_{1-x}Mn_xO$, provenientes do refinamento e da equação de Scherrer.

$Sn_xMn_{1-x}O$	Parâmetros de rede (Å)		Volume (Å ³)	Tamanho (nm)
	a = b	c		
Puro	3,787 (1)	4,922 (1)	70,60 (3)	6 (1)
x = 0,01	3.7956 (3)	4.8750 (5)	70.23 (1)	14 (1)
x = 0,05	3.7971 (2)	4.8587 (4)	70.05 (1)	17 (3)
x = 0,1	3.7966 (2)	4.8590 (4)	70.04 (1)	13 (2)

Do ponto de vista magnético, podemos comprovar através das medidas no modo MxT , que os íons de Mn^{2+} não formam fases secundárias ou *clusters* magnéticos uma vez que a curva da susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra com 10% de Mn não apresenta picos de transição de fase, mas sim um comportamento típico de um material paramagnético. A Figura 4.32 mostra esta medida sucedida de seu respectivo ajuste com a lei de Curie–Weiss do qual extraímos a constante de Curie ($C = 0,056 \text{ emu.K/mol}$), o teta de Weiss ($\theta = -0,98 \text{ K}$) e o número de íons paramagnético por molécula ($n = 1,27\%$). A mesma figura ainda traz um detalhe com a inversa da susceptibilidade, que é uma reta projetada para a origem e uma medida no modo MxH em temperatura ambiente, ambas mostrando um comportamento típico de uma material paramagnético. Os resultados sugerem que os íons de Mn diferentemente dos íons de Fe não apresentam interação necessária para que seja caracterizado um ordenamento ferromagnético em temperatura ambiente.

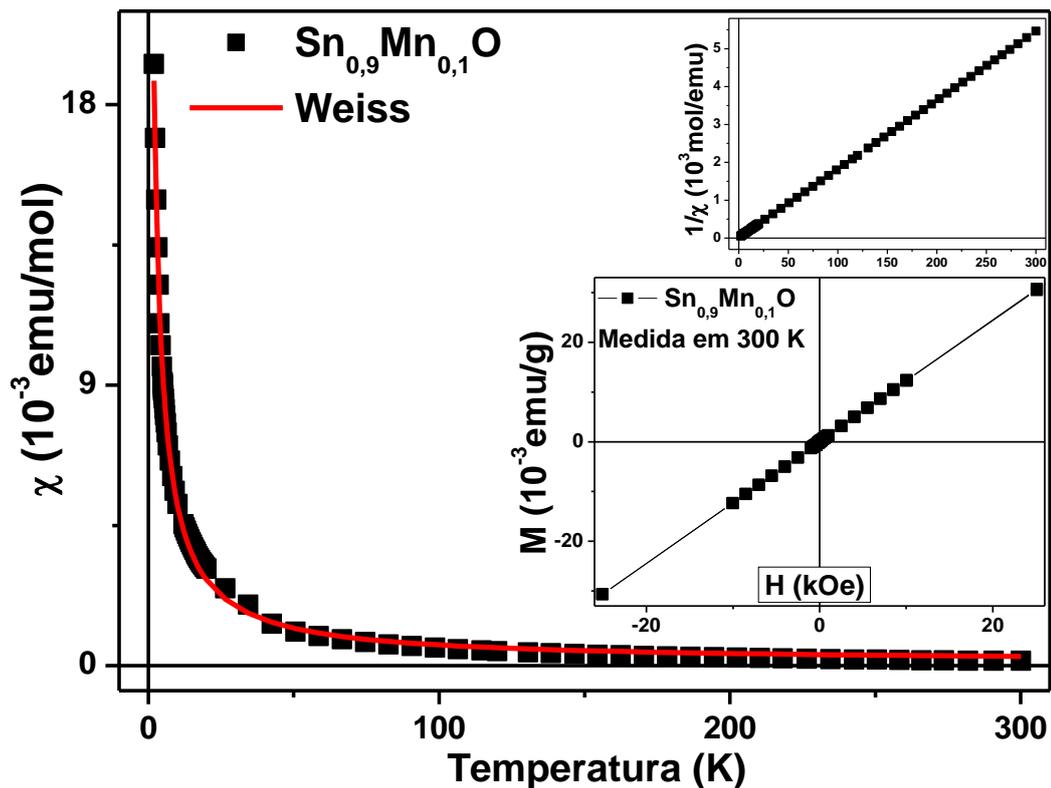


Figura 4.32: Comportamento da susceptibilidade magnética no composto $\text{Sn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}$ e sua inversa, deixando claro a diluição dos íons Mn^{2+} , além de uma $M \times H$ em 300K mostrando um comportamento paramagnético.

4.2.3 Sistema do SnO dopado com Co

A última dopagem feita no SnO se deu com íons de Co para mais um estudo comparativo aos dois dopantes anteriores (Mn e Fe). Neste sentido as medidas de DRX mais uma vez comprovam a formação da estrutura isomorfa ao SnO em todas dopadas. De maneira análoga aos sistemas anteriores nós temos observado o mesmo comportamento para os parâmetros de rede conforme mostra a Tabela 4.16. Já os valores de tamanho médio dos cristalitos calculados por Scherrer mostram que os tamanhos são invariantes para as amostras dopadas. Como essas amostras foram as últimas do sistema de SnO dopadas, podemos afirmar que tal controle nos tamanhos tenha sido ocasionado devido um maior controle na temperatura das sínteses.

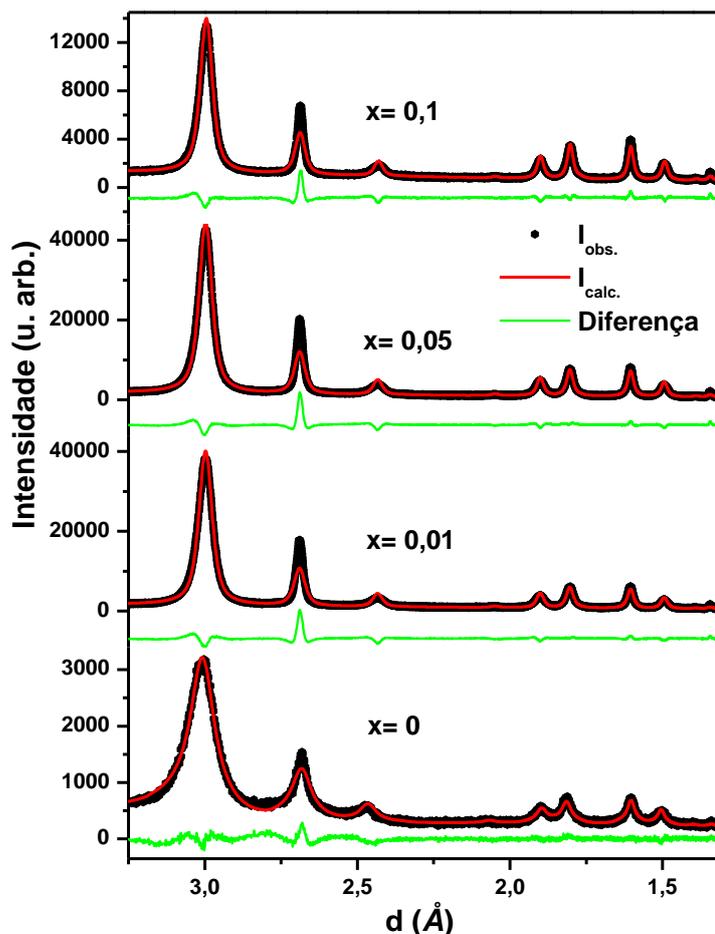


Figura 4.33: Medidas de DRX aliadas ao refinamento Rietveld, no sistema $Sn_{1-x}Co_xO$ com $x = 0, 0,01, 0,05$ e $0,1$.

Tabela 4.16: Dados extraídos do refinamento feito no sistema $Sn_{1-x}Co_xO$ com $x = 0, 0,01, 0,05$ e $0,1$.

$Sn_xCo_{1-x}O$	Parâmetros de rede (Å)		Volume (Å ³)	Tamanho (nm)
	a = b	c		
Puro	3,787 (1)	4,922 (1)	70,60 (3)	6 (1)
x = 0,01	3.7978 (3)	4.8602 (5)	70.10 (1)	12 (2)
x = 0,05	3.7970 (3)	4.8595 (5)	70.06 (1)	12 (2)
x = 0,1	3.7966 (3)	4.8564 (4)	70.00 (1)	13 (2)

O comportamento magnético do sistema $Sn_{1-x}Co_xO$ foi analisado apenas para a amostra com 10% de Co. Para essa amostra foi realizada medida no modo MxT (2 a 300 K) e MxH (T ~ 300K), para analisar o comportamento da susceptibilidade e possível ordem ferromagnética de longo alcance. Esses resultados mostram o comportamento análogo ao observado no sistema de amostras de SnO dopadas com o Mn. A Figura 4.34, mostra as curvas das análises citadas para o comportamento magnético.

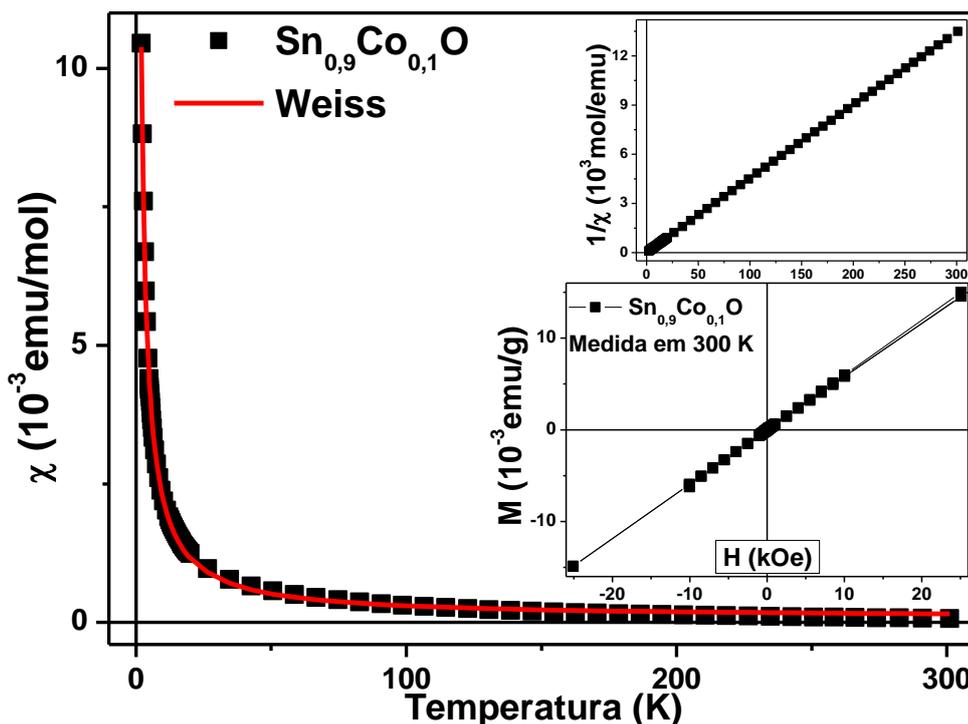


Figura 4.34: Comportamento da susceptibilidade magnética no composto $Sn_{0,9}Co_{0,1}O$ e sua inversa, deixando claro a diluição dos íons Co^{3+} , além de uma $M \times H$ em 300K mostrando um comportamento paramagnético.

Visto o sucesso da dopagem com íons de Co, devido a não evidencia de picos de transição de fase magnética na curva no modo $M \times T$, podemos fazer um ajuste com a lei de Weiss. Nesse ajuste extraímos duas das variáveis de interesse, a constante de Curie ($C = 0,022 \text{ emu.K/mol}$) e o teta de Weiss ($\theta = -0,13 \text{ K}$). Este último confirma o comportamento paramagnético dos íons de Co na matriz.

De uma maneira geral, o sistema de SnO dopado com o Fe também se mostra bastante promissor, uma vez que exhibe uma boa diluição do dopante nos dando margem de poder atribuir o comportamento ferromagnético observado em temperatura ambiente a sua diluição. Desta forma, nossos resultados sugerem que os mecanismos que mediam a interação associadas aos SMD não estão relacionados a presença de fases secundárias. Com isso, o mecanismo de Pólarons magnéticos ligados ou ainda o modelo RKKY são os mais apropriados a explicar tal ordenamento. Sem descartar a possibilidade de que podemos ter os dois mecanismos simultaneamente, além de regiões onde os íons encontram-se canonicamente isolados [5,75,76].

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Do ponto de vista da síntese, nós obtivemos todos os sistemas com fase única do SnO₂ e SnO puros e dopados com metais de transição (MT: Fe, Mn, Co, Ni e Cr) na forma nanoestruturada usando os métodos de co-precipitação (CP) e decomposição térmica (DT), respectivamente.

Os resultados extraídos do refinamento Rietveld revelaram a formação de nanopartículas (NP's) de SnO₂ e SnO com tamanhos, estimados através da equação de Scherrer e gráfico de Williamson–Hall (WH), que variam de 10 a 60 nm para o método CP e de 4 a 16 nm para as do método DT. Além disso, tais sistemas foram identificados com simetrias tetragonais e grupos espaciais *P42/mnm* e *P4/nmm*.

Do ponto de vista microestrutural verificamos através do gráfico de WH um crescimento anisotrópico das NP's de SnO₂, enquanto a microestrutura do SnO aponta para o crescimento isotrópico em concordância com imagens de MET em alta resolução. Em relação a distorções na rede, a inserção de dopantes na matriz de SnO₂ pouco modificou os parâmetros de rede da estrutura, enquanto que na matriz do SnO esta inserção provocou mudanças bastante visíveis nesses parâmetros com redução acentuada no parâmetro *c*.

Medidas espectroscópicas na região do UV-Vis revelaram, para todos os sistemas analisados, valores para o *gap* em torno de 4 eV.

Medidas de magnetização indicam o sucesso da dopagem dos MT's nos sistemas SnO e SnO₂. Das medidas de *MxT* podemos verificar o comportamento paramagnético em ambos os sistemas e extrair o número de íons paramagnéticos com valores entre 0,009 e 0,142% com o aumento do grau do dopante nos sistemas de SnO₂ e valores entre 1,54 e 2,51% nos sistemas do SnO. Nas curvas de *MxH*, podemos observar o comportamento ferromagnético em todas as amostras do SnO₂ dopadas e calcinadas em 1000°C, embora o mesmo não tenha sido observado nas amostras calcinadas em 300°C. Esses resultados também apresentaram uma redução dos valores de campo coercivo de 300 Oe a campo aproximadamente nulo. De forma similar o sistema de amostras de SnO dopado com ferro apresentou um comportamento ferro, porém os valores de campo coercivo reduzem de 40 a aproximados 5 Oe com o aumento da concentração do íon. Tais ordenamentos, sem a formação de fases espúrias,

sugerem a interação devido à presença de pólarons magnéticos ligados ou ainda a interação RKKY, sem descartar a hipótese de termos ambas agindo numa mesma amostra.

Nos casos em que as amostras de SnO₂ pura e dopada foram preparadas com a submissão de diferentes atmosferas observamos por DRX a formação de fase isomorfa ao SnO₂ para todas as atmosferas, porém esses mesmos resultados apresentam uma redução de tamanhos dos cristalitos a depender atmosfera utilizada. Já os sistemas de amostras de SnO puro obtidas em diferentes tempos de fluxo de oxigênio mostram um princípio de transição de fase, SnO para SnO₂, com o aumento do tempo de exposição do gás.

Dentro das perspectivas, percebemos que do ponto de vista estrutural as amostras de ambos os sistemas, do SnO e principalmente do SnO₂, em geral necessitam de imagens de MET para complemento e fortalecimento nos resultados obtidos quanto a microestrutura e ao de tamanho médio dos cristalitos estimados por Scherrer e pelo gráfico de WH. Tais imagens no modo de alta resolução podem ainda auxiliar na investigação de possíveis Clusters magnéticos dispersos pela matriz caso esses existam.

Do ponto de vista óptico, temos como perspectiva a aplicação de técnicas para determinação do *gap* nos sistemas de SnO, para análise da manutenção das propriedades semicondutoras e de possíveis mudanças no *gap* com a inserção de diferentes dopantes, bem como a variação na concentração desses MT.

No que se refere à caracterização magnética temos como perspectiva medidas de $M \times T$ e $M \times H$ para as amostras no sistema de SnO₂ calcinado em 300°C dopadas com as diferentes concentrações de MT, para verificação de possível diluição dos íons nas matrizes bem como a quantificação do número de íons paramagnéticos, além da verificação da possibilidade do ordenamento ferromagnético em temperatura ambiente. O mesmo esperamos fazer para as demais amostras do SnO₂ calcinadas em 1000°C e nas demais do sistema do SnO dopado com Mn e Co. Além da realização de medidas de susceptibilidade AC para complemento na discussão da amostra que exibirem picos de transição de fase.

Por fim realizar medidas de RPE em temperaturas acima da ambiente, para determinar a temperatura de transição do ordenamento nas amostras que exibem ferromagnetismo em $T \sim 300$ K.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] OHNO, H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science*, v. 281, n. 5379, p. 951–956, doi:10.1126/science.281.5379.951, 1998.
- [2] DIETL, T. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *Science*, v. 287, n. 5455, p. 1019–1022, doi:10.1126/science.287.5455.1019, 2000.
- [3] W. PRELLIER, A. F. and B. M. Oxide-diluted magnetic semiconductors : a review of the experimental status. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, p. R1583–R1601, 2003.
- [4] DIETL, T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. *Nature materials*, v. 9, n. 12, p. 965–74, doi:10.1038/nmat2898, 2010.
- [5] COEY, J. M. D.; VENKATESAN, M. e FITZGERALD, C. B. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nature materials*, v. 4, n. 2, p. 173–9, doi:10.1038/nmat1310, 2005.
- [6] CUNHA, T. R. et al. Synthesis and Magnetic Properties of Mn-Doped and SnO₂ Nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 26, n. 6, p. 2299–2302, doi:10.1007/s10948-012-1479-3, 2012.
- [7] STOIAN, G. M. *Physical Properties of Magnetic as-Grown and Oxygen Annealed SnO₂ : Co Thin Films*. Florida State University - [S.l.]. 2013.
- [8] PEARTON, S. J. et al. Dilute magnetic semiconducting oxides. *Semiconductor Science and Technology*, v. 19, n. 10, p. R59–R74, doi:10.1088/0268-1242/19/10/R01, 2004.
- [9] ERWIN, S. e PETUKHOV, a. Self-Compensation in Manganese-Doped Ferromagnetic Semiconductors. *Physical Review Letters*, v. 89, n. 22, p. 227201, doi:10.1103/PhysRevLett.89.227201, 2002.
- [10] KAMINSKI, a. e SARMA, S. DAS. Polaron Percolation in Diluted Magnetic Semiconductors. *Physical Review Letters*, v. 88, n. 24, p. 247202, doi:10.1103/PhysRevLett.88.247202, 2002.
- [11] PRIOUR, D. e SARMA, S. DAS. Phase Diagram of the Disordered RKKY Model in Dilute Magnetic Semiconductors. *Physical Review Letters*, v. 97, n. 12, p. 127201, doi:10.1103/PhysRevLett.97.127201, 2006.
- [12] STORY, T. et al. Carrier-Concentration-Induced Ferromagnetism in PbSnMnTe. *Physical Review Letters*, v. 56, n. February, p. 777–779, 1986.
- [13] OSIPOV, V. V. e BRATKOVSKY, a. M. A class of spin injection-precession ultrafast nanodevices. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 12, p. 2118, doi:10.1063/1.1667002, 2004.

- [14] QUESADA, A. et al. Semiconductores magnéticos diluidos: Materiales para la espintrónica. *Real Sociedad Española de Física*, v. 21, p. 37–41, 2007.
- [15] LOU, X. et al. Electrical detection of spin transport in lateral ferromagnet–semiconductor devices. *Nature Physics*, v. 3, n. 3, p. 197–202, doi:10.1038/nphys543, 2007.
- [16] SINOVA, J. e ŽUTIĆ, I. New moves of the spintronics tango. *Nature materials*, v. 11, n. 5, p. 368–71, doi:10.1038/nmat3304, 2012.
- [17] DATTA, S. e DAS, B. Electronic analog of the electro-optic modulator. *Applied Physics Letters*, v. 56, n. 7, p. 665, doi:10.1063/1.102730, 1990.
- [18] ZUNGER, A.; LANY, S. e RAEBIGER, H. The quest for dilute ferromagnetism in semiconductors: Guides and misguides by theory. *Physics*, v. 3, p. 53, doi:10.1103/Physics.3.53, 2010.
- [19] PAN, F. et al. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 62, n. 1, p. 1–35, doi:10.1016/j.mser.2008.04.002, 2008.
- [20] KUPPAN, M. et al. Structural and Magnetic Properties of Ni Doped SnO₂. *Advances in Condensed Matter Physics*, v. 2014, p. 284237–5, 2014.
- [21] FAROOQ, M. H. et al. Fabrication, characterization and magnetic properties of Mn-doped SnO nanostructures via hydrothermal method. *Materials Letters*, v. 131, p. 350–353, doi:10.1016/j.matlet.2014.06.010, 2014.
- [22] MOUNKACHI, O. et al. High freezing temperature in SnO₂ based diluted magnetic semiconductor. *Materials Letters*, v. 126, p. 193–196, doi:10.1016/j.matlet.2014.04.064, 2014.
- [23] DAI, Z. R.; PAN, Z. W. e WANG, Z. L. Growth and Structure Evolution of Novel Tin Oxide Diskettes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 0245, n. 38, p. 8673–8680, 2002.
- [24] NOSE, K. et al. Oxidation of SnO to SnO₂ thin films in boiling water at atmospheric pressure. *Applied Physics Letters*, v. 104, n. 9, p. 091905, doi:10.1063/1.4867654, 2014.
- [25] IZUMI, F. No Title. *J. Solid State Chem.*, v. 38, p. 381–385, 1981.
- [26] IQBAL, M. Z. et al. Facile synthesis of self-assembled SnO nano-square sheets and hydrogen absorption characteristics. *Materials Research Bulletin*, v. 47, n. 11, p. 3902–3907, doi:10.1016/j.materresbull.2012.07.002, 2012.
- [27] SUN, G. et al. Hydrothermal synthesis of honeycomb-like SnO hierarchical microstructures assembled with nanosheets. *Materials Letters*, v. 98, p. 234–237, doi:10.1016/j.matlet.2013.02.028, 2013.

- [28] WU, M.; ZENG, W. e LI, Y. Hydrothermal synthesis of novel SnO₂ nanoflowers and their gas-sensing properties. *Materials Letters*, v. 104, p. 34–36, doi:10.1016/j.matlet.2013.04.010, 2013.
- [29] MEHRAJ, S. e SHAHNAWAZE ANSARI, M. Rutile-type Co doped SnO₂ diluted magnetic semiconductor nanoparticles: Structural, dielectric and ferromagnetic behavior. *Physica B: Condensed Matter*, v. 430, p. 106–113, doi:10.1016/j.physb.2013.08.024, 2013.
- [30] SEKI, H. et al. No Title. *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, v. 92, p. 219, 1984.
- [31] DUTTA, D. e BAHADUR, D. Influence of confinement regimes on magnetic property of pristine SnO₂ quantum dots. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 47, p. 24545, doi:10.1039/c2jm35274e, 2012.
- [32] MEHRABI MATIN, B. et al. Alkaline- and template-free hydrothermal synthesis of stable SnO₂ nanoparticles and nanorods for CO and ethanol gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 151, n. 1, p. 140–145, doi:10.1016/j.snb.2010.09.033, 2010.
- [33] LOU, Z. et al. Synthesis and ethanol sensing properties of SnO₂ nanosheets via a simple hydrothermal route. *Solid-State Electronics*, v. 76, p. 91–94, 2012.
- [34] ZHANG, L. e YIN, Y. Hierarchically mesoporous SnO₂ nanosheets: Hydrothermal synthesis and highly ethanol-sensitive properties operated at low temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 185, p. 594–601, doi:10.1016/j.snb.2013.05.068, 2013.
- [35] FITZGERALD, C. et al. Magnetism in dilute magnetic oxide thin films based on SnO₂. *Physical Review B*, v. 74, n. 11, p. 115307, doi:10.1103/PhysRevB.74.115307, 2006.
- [36] SHARMA, A. et al. Magnetic Properties of Fe and Ni Doped SnO₂ Nanoparticles. v. 1, n. 1, p. 24–28, 2011.
- [37] WANG, C. et al. Magnetic stability of SnO₂ nanosheets. *Nanotechnology*, v. 23, n. 7, p. 075704, doi:10.1088/0957-4484/23/7/075704, 2012.
- [38] N. W. ASHCROFT, N. D. M. *Física do Estado Sólido*. [S.l.]: Cengage, 2011.
- [39] CULLITY, B. D. e GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. Second ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- [40] CUI, X. et al. Role of Embedded Clustering in Dilute Magnetic Semiconductors: Cr Doped GaN. *Physical Review Letters*, v. 95, n. 25, p. 256404 (1–4), doi:10.1103/PhysRevLett.95.256404, 2005.
- [41] PRIOUR, D. e SARMA, S. DAS. Clustering in disordered ferromagnets: The Curie temperature in diluted magnetic semiconductors. *Physical Review B*, v. 73, n. 16, p. 165203, doi:10.1103/PhysRevB.73.165203, 2006.
- [42] BIHLER, C. et al. Structural and magnetic properties of Mn₅Ge₃ clusters in a dilute magnetic germanium matrix. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 11, p. 112506, doi:10.1063/1.2185448, 2006.

- [43] SALAMON, M. B. e JAIME, M. The physics of manganites : Structure and transport. *Reviews Of Modern Physics*, v. 73, p. 583–628, 2001.
- [44] ZENER, C. Interaction Between the d SheHs in the Transition Metals *. *Physical Review*, v. 81, n. 1939, p. 440–444, 1950.
- [45] WOLFF, P. a.; BHATT, R. N. e DURST, a. C. Polaron-polaron interactions in diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, v. 79, n. 8, p. 5196, doi:10.1063/1.361338, 1996.
- [46] BEDNARSKI, H. The origin of ferromagnetic interaction between bound magnetic polarons in diluted magnetic semiconductors: A minimal model. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 349, p. 281–283, doi:10.1016/j.jmmm.2013.08.060, 2014.
- [47] PECHARSKY., V. K. e ZAVALIJ, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. second ed. New York: Springer Science and Business Media, 2009.
- [48] HE, B. B. *Two-dimensional X-Ray Diffraction*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- [49] WILL, G. *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*. Germany: Springer Science and Business Media, 2006.
- [50] YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*. New York: Oxford University Press Inc, 1993.
- [51] CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Third ed. USA: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.
- [52] R.GUINEBRETIERÈ. *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. London: ISTE Ltd, 2007.
- [53] KLUG, H. P. e ALEXANDER, L. E. *X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials*. second ed. [S.l.]: Wiley-VCH, 1974.
- [54] GONÇALVES, N. S. et al. Size–strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. *Materials Letters*, v. 72, p. 36–38, doi:10.1016/j.matlet.2011.12.046, 2012.
- [55] WILLIAMSON, G. K. e HALL, W. H. X-RAY LINE BROADENING FROM FILED ALUMINIUM AND WOLFRAM. *ACTA METALLURGICA*, v. 1, p. 22–31, 1953.
- [56] KITTEL e CHARLES. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Octave ed. [S.l.]: LTC, [S.d.].
- [57] BLUNDELL, S. *Magnetism in Consensed Matter*. New York: Oxford University Press Inc., 2001.
- [58] CULLITY, B. D. *Introduction to Magnetic Materials*. First ed. USA: Addison-Wesley Publishing Company, 1972.

- [59] GUIMARÃES, A. P. *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*. São Paulo: Edusp, 2009.
- [60] BUSCHOW, K. H. J. e BOER, F. R. De. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. New York: Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [61] SHARMA, S. K. et al. Synthesis and tuning the exchange bias in Ni–NiO nanoparticulate systems. *Journal of Applied Physics*, v. 107, n. 9, p. 09D725, doi:10.1063/1.3340453, 2010.
- [62] MENESES, C. T. et al. Synthesis and characterization of TM-doped CuO (TM=Fe, Ni). *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, n. 42-44, p. 4830–4832, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.025, 2008.
- [63] MURRAY, C. B.; NOMS, D. J. e BAWENDI, M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, v. 115, n. 4, p. 8706–8715, 1993.
- [64] ADOLFO, G. e MARTINEZ, L. *Síntese de nanopartículas magnéticas com elevada magnetização de saturação e estabilidade química*. Universidade de São Paulo - [S.l.]. 2013.
- [65] ALVES, T. M. M. T. *Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas*. Universidade Estadual de Campinas - [S.l.]. 2007.
- [66] SUN, S. et al. Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles. v. 4, n. 1, p. 126–132, 2004.
- [67] *No Title*. Disponível em: <<http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>>. Acesso em: 6 dez. 2014.
- [68] R. A. YOUNG, A. C. LARSON, C. O. P.-S. *Program DBWS-9807A – Rietveld analysis of Xray and neutrons powder diffraction patterns, User’s Guide*. . [S.l.: s.n.], 2000.
- [69] D. L. PAVIA, G. M. LAMPMAN, G. S. KRIZ, J. R. V. *Introdução à Espectroscopia*. Fourth ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- [70] B. A. DEDAVID, C. I. GOMES, G. M. *MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA “Aplicações e preparação de amostras Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores.”* Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- [71] WILLIAMS, D. B. e CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy “A Textbook for Materials Science.”* Second ed. New York: Springer, 2009.
- [72] REZENDE, S. M. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. Second ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- [73] MCELFFRESH, M. *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements: Featuring Quantum Design’s Magnetic Property Measurement System*. [S.l.]: Quantum Design, 1994.
- [74] SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.*, v. 32, p. 751–767, 1976.

- [75] MARTÍNEZ, B. et al. Structure and magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles. *Physical Review B*, v. 72, p. 165202–(1–8), doi:10.1103/PhysRevB.72.165202, 2005.
- [76] LIU, X. F.; SUN, Y. e YU, R. H. Role of oxygen vacancies in tuning magnetic properties of Co-doped SnO₂ insulating films. *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 12, p. 123907–(1–6), doi:10.1063/1.2747591, 2007.
- [77] COSTA, I. M. et al. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Zn_{1-x}Mn_xO. Synthesis and Characterization of Zn_{1-x}Mn_xO nanoparticles. *Scientia Plena*, v. 8, p. 034805 (1–5), 2012.
- [78] ABRAGAM, A. e BLEANEY, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Clarendon: Oxford Classic Texts, 1970.
- [79] CHOUDHURY, B. e CHOUDHURY, A. Oxygen vacancy and dopant concentration dependent magnetic properties of Mn doped TiO₂ nanoparticle. *Current Applied Physics*, v. 13, n. 6, p. 1025–1031, doi:10.1016/j.cap.2013.02.007, 2013.