



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Síntese e Caracterização de Nanopartículas de  $\text{CeO}_2$**   
**Dopadas com Metais de Transição: Estudo das**  
**Propriedades Estruturais e Magnéticas**

**CRISTIANE CUPERTINO SANTOS BARBOSA**

São Cristóvão - SE

2018

**CRISTIANE CUPERTINO SANTOS BARBOSA**

**Síntese e Caracterização de Nanopartículas de CeO<sub>2</sub> Dopadas com  
Metais de Transição: Estudo das Propriedades Estruturais e  
Magnéticas**

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.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Teles de Meneses

São Cristóvão - SE

2018



*Dedico este trabalho aos meus pais, José  
Luiz e Izabel e ao meu esposo José Valdo.*

# AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente a Deus, por ter me concedido forças para enfrentar cada obstáculo ao longo dessa jornada e chegar até aqui.

Ao professor e orientador Dr. Cristiano Teles de Menezes, por todos os ensinamentos desde a minha iniciação científica até a conclusão deste trabalho. Muito obrigada por tudo.

Aos meus pais, José Luiz e Izabel, por todo amor e dedicação para comigo. Pelas palavras de conforto e incentivo que me fortaleceu inúmeras vezes nessa fase da minha vida. Amo vocês! Ao meu esposo José Valdo, por todo amor, carinho, apoio e paciência dedicados a mim. Muito obrigada meu amor por me compreender e me incentivar ao longo dessa jornada.

A todos os amigos (grandes amigos!) que conquistei no GPMAT: Edielma, Flávio, Helena, Ivani, Jorge, Leonardo, Marluce, Mayara, Pablo Eduardo, Pablo Pedra, Ramoniele, Renata, Ricardo, Samuel e Thiago. Em especial, a Erilaine, Fernanda e Jônathas pelas medidas magnéticas. Muito obrigada a todos pela colaboração para minha formação e amizade construída.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Física da UFS (NPGFI) que colaboraram de forma direta e indiretamente para minha formação. Em especial, ao professor Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque pela contribuição para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus colegas de turma do mestrado Ailson, Andreyson, Ariosvaldo, Carol, Débora, Deyvid, Greciane, Iraján, Iure, Jailsson, Joeliton, Jonathan, Léo, Lucas, Magno, Patrésio Alexandre, Rennan, Romualdo, Sabrina, Simone e Thárcio por momentos de estudos e parceria em inúmeras situações tão difíceis nessa jornada. Em especial, ao Bruno e Marcos por todo apoio e conselhos ao longo do período de disciplina. E, aos meus grandes amigos Carla, Douglas e Wellisson pelo companheirismo e força em inúmeros momentos desde a graduação.

Ao CNNano-UFS pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

A professora Valéria Barros por disponibilizar o espectrofotômetro UV-Vis presente no Campus Prof. Alberto Carvalho e ao aluno Matheus pelo auxílio nas medidas espectroscópicas.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

*“As coisas que são impossíveis para os homens são possíveis para Deus.”*

*Lucas 18:27*

## RESUMO

Neste trabalho estudamos as propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> pura e dopadas com diferentes concentrações de metais de transição (MT: Mn, Cr, Co e Fe) obtidas pelo método de co-precipitação e de síntese hidrotérmica. Resultados de difração de raios X (DRX) aliados ao método de refinamento Rietveld indicam a formação de uma única fase isomorfa ao CeO<sub>2</sub>, cujos tamanhos médios das nanopartículas variam entre 7 e 13 nm quando sintetizadas por co-precipitação e entre 8 e 12 nm quando obtidas por síntese hidrotérmica. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras dopadas com 10% dos metais de transição mostram a presença de partículas com morfologia tendendo à esferas e tamanhos médios das partículas em bom acordo com os tamanhos estimados por DRX. Através de medidas de absorção na região do ultravioleta ao visível (UV-vis) estimamos o *gap* optoeletrônico das amostras, os quais variam entre 2,87 e 3,44 eV. Resultados das medidas de magnetização em função temperatura ( $M$  vs  $T$ ) usando a lei de Curie-Weiss indicam que o número de íons paramagnéticos por molécula cresce de forma sistemática com o aumento da concentração de Mn nos dois métodos de síntese. Já para o caso das amostras dopadas com 10% do MT, esse número obedece a seguinte ordem  $Mn < Fe < Cr < Co$  para o sistema obtido por co-precipitação e  $Co < Cr < Mn < Fe$  para o sistema obtido por síntese hidrotérmica. Medidas de magnetização em função do campo magnético ( $M$  vs  $H$ ) mostram que as nanopartículas apresentam um possível ordenamento ferromagnético fraco em 5K e um comportamento típico de um material paramagnético acima de 200K.

**Palavras-chave:** CeO<sub>2</sub>, nanopartículas, óxido semiconductor magnético diluído (OSMD), DRX, UV-vis, magnetização.

## ABSTRACT

In this work we study the structural and magnetic properties of pure and TM-doped CeO<sub>2</sub> nanoparticles (TM: Mn, Cr, Co and Fe) obtained by the co-precipitation and hydrothermal methods. X-ray diffraction (XRD) results allied to the Rietveld refinement method indicate that all samples present single-phase with structure isomorphous to the CeO<sub>2</sub>. Average crystallites size was determined using the full width at half maximum from XRD patterns and their sizes were from of 7 to 13 nm. Transmission electron microscopy (TEM) images 10% doped samples show the presence of particles with spherical-like morphology and average sizes in good agreement with the estimated by XRD. From ultraviolet–Visible (UV–Vis) spectroscopy absorption measurements we estimated the optoelectronic gap of the samples, which vary between 2.87 and 3.44 eV. Analyses from magnetization curves as a function of temperature (MvsT) using Curie-Weiss law show that the number of paramagnetic ions per molecule ( $n$ ) increases with the increasing of the Mn concentration. Already for 10% doped samples with different ions the ( $n$ ) obeys the following order Mn < Fe < Cr < Co for samples obtained by co-precipitation and Co < Cr < Mn < Fe for the samples obtained by hydrothermal synthesis. Magnetization curves as a function of the magnetic field (MvsH) show that the the systems present a weak ferromagnetic behavior at 5K and paramagnetic at temperature higher than 200 K.

**Keywords:** CeO<sub>2</sub>, nanoparticles, oxide-diluted magnetic semiconductor (O-DMS), XRD, UV-vis, magnetization.

# LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1:</b> Representação da célula unitária do CeO <sub>2</sub> . Figura adaptada da referência [22]. .....	2
<b>Figura 1.2:</b> Representação da célula unitária do CeO <sub>2</sub> antes e b) após o processo de dopagem. Figura adaptada da referência [23]. .....	3
<b>Figura 1.3:</b> Representação do mecanismo de interação de dupla troca. As setas dentro dos orbitais indicam os elétrons itinerantes e as setas do lado de fora indicam os elétrons do subnível t <sub>2g</sub> . Adaptada da referência [55]. .....	4
<b>Figura 1.4:</b> Representação esquemática da percolação magnética em semicondutores magnéticos diluídos à base de óxido. Os quadrados sólidos representam as vacâncias de oxigênio, onde um elétron localizado é representado por uma seta. Os círculos cinza representam a extensão da função de onda dos elétrons. As rotações de impurezas magnéticas são representadas por pequenas setas cuja orientação é estabelecida por acoplamento de troca antiferromagnética com o portador localizado[59]. .....	5
<b>Figura 2.1:</b> Ilustração geométrica da Lei Bragg. Figura adaptada da referência [62]. ....	6
<b>Figura 2.2:</b> Ilustração da absorção de fóton através de transição direta à esquerda e transição indireta com associação de momento de um fônon à direita [74]. .....	14
<b>Figura 2.3:</b> Representação dos momentos magnéticos em um determinado material com: a) ausência de campo magnético externo aplicado; b) aplicação de um campo magnético externo [79]. .....	16
<b>Figura 2.4:</b> Representação do volume de um material magnético sob a ação de um campo magnético externo [78]. .....	17
<b>Figura 2.5:</b> Gráfico da função de Langevin do ponto de vista clássico [78]. .....	19
<b>Figura 2.6:</b> Diagrama de fases de um material ferromagnético. Em T = T <sub>c</sub> , ocorre a transição de fase ferromagnética (FM)/paramagnética(PM) [78]. .....	22
<b>Figura 2.7:</b> Representação das sub-redes A e B de um material antiferromagnético [78]. .....	24
<b>Figura 2.8:</b> Representação da susceptibilidade magnética e de sua inversa para um material antiferromagnético [78]. .....	24
<b>Figura 3.1:</b> Fluxograma representando a rota de síntese usada no método de co-precipitação. ....	27

<b>Figura 4.1:</b> Padrões de DRX da série $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ ( $x = 0, 0.01, 0.05$ e $0.10$ ) e $Ce_{0,90}MT_{0,10}O_2$ (MT = Mn, Cr, Co e Fe) obtidos pelo método da co-precipitação. As barras verticais, abaixo, representam os picos de DRX de acordo com o $CeO_2$ da referência ICSD nº 061595 [106]. .....	34
<b>Figura 4.2:</b> Gráfico de Williamson_Hall para o sistema $Ce_{1-x}MT_xO_2$ ( $x = 0, 0.01, 0.05$ e $0.10$ e MT = Mn, Cr, Co e Fe). .....	37
<b>Figura 4.3:</b> Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia $h\nu$ para as amostras de $CeO_2$ puro e dopado com 1, 5 e 10% de Mn e com 10% de Cr, Co e Fe obtidas pelo método de co-precipitação. O detalhe da figura mostra espectros de absorção na região do UV-Vis..	38
<b>Figura 4.4:</b> Medidas de MvsT com campo aplicado de $H = 1$ kOe para o sistema de nanopartículas de $CeO_2$ dopadas com 10% de Mn (quadrados), Cr (triângulos p/cima), Co (triângulos p/baixo), Fe (losangos) obtidas por por co-precipitação, com seus respectivos ajustes usando Lei de Curie–Weiss (linha contínua). O detalhe da figura mostra as curvas do inverso da susceptibilidade em função da temperatura das respectivas amostras. ....	39
<b>Figura 4.5:</b> Medidas de MvsT com campo aplicado de $H = 1$ kOe para o sistema de nanopartículas de $CeO_2$ dopadas com 1% (esferas), 5% (triângulos p/cima) e 10% de Mn (quadrados) obtidas por co-precipitação, com seus respectivos ajustes usando Lei de Curie–Weiss (linha contínua). O detalhe da figura mostra as curvas do inverso da susceptibilidade em função da temperatura das respectivas amostras. ....	40
<b>Figura 4.6:</b> Curva de MvsH em 5K para a amostra dopada com 10% de Fe. No detalhe da figura, a curva de MvsH em 300 K para a mesma amostra. ....	43
<b>Figura 4.7:</b> Curvas de MvsH em 5 K para a amostra dopada com 1 e 5% de Mn. No detalhe da figura, a curva de MvsH em 300 K para as mesmas amostras. ....	44
<b>Figura 4.8:</b> Padrão de DRX da série $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ ( $x = 0, 0.01, 0.05$ e $0.10$ ) e $Ce_{0,90}MT_{0,10}O_2$ (MT = Mn, Cr, Co e Fe) obtidos pelo método de síntese hidrotérmica. As barras verticais, abaixo, representam os picos de DRX de acordo com o $CeO_2$ da referência ICSD no 061595 [106]. .....	45
<b>Figura 4.9:</b> Gráfico de Williamson_Hall para o sistema $Ce_{1-x}MT_xO_2$ ( $x = 0, 0.01, 0.05$ e $0.10$ e MT = Mn, Cr, Co e Fe) obtidos por síntese hidrotérmica. ....	47
<b>Figura 4.10:</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para o sistema de nanopartículas $Ce_{0,90}MT_{0,10}O_2$ , em que MT corresponde a: a) Cr, b) Mn, c) Co e d) Fe. No detalhe de cada imagem são mostrados os histogramas com a distribuição de tamanho das	

partículas obtidas em diferentes regiões das amostras e ajustadas usando a função de distribuição log-normal. ....	48
<b>Figura 4.11:</b> Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia $h\nu$ para as amostras de $\text{CeO}_2$ puro e dopado com 1, 5 e 10% de Mn e com 10% de Cr, Co e Fe obtidas pelo método de coprecipitação. O detalhe da figura mostra espectros de absorção na região do UV-Vis..	49
<b>Figura 4.12:</b> Medidas de $M_{vsT}$ com campo aplicado de $H = 1$ kOe para o sistema de nanopartículas de $\text{CeO}_2$ dopadas com 10% de Mn (quadrados), Cr (triângulos p/cima), Co (triângulos p/baixo), Fe (losangos) obtidas por síntese hidrotérmica, com seus respectivos ajustes usando Lei de Curie–Weiss (linha contínua). O detalhe da figura mostra as curvas do inverso da susceptibilidade em função da temperatura das respectivas amostras. ....	50
<b>Figura 4.13:</b> Medidas de $M_{vsT}$ com campo aplicado de $H = 1$ kOe para o sistema de nanopartículas de $\text{CeO}_2$ dopadas com 1% (esferas), 5% (triângulos p/cima) e 10% (quadrados) de Mn obtidas por síntese hidrotérmica, com seus respectivos ajustes usando Lei de Curie–Weiss (linha contínua). O detalhe da figura mostra as curvas do inverso da susceptibilidade em função da temperatura das respectivas amostras. ....	51
<b>Figura 4.14:</b> a) Curvas de $M_{vsH}$ em 5 K para a amostra dopada com 10% de Mn, Cr, Co e Fe. No detalhe da figura, a curva de $M_{vsH}$ em 200 K para as amostras dopadas com 10% de Mn, Cr e Co. b) Curvas de $M_{vsH}$ em 5 K para a amostra dopada com 1, 5 e 10% de Mn. No detalhe da figura, a curva de $M_{vsH}$ em 300 K para as amostras dopadas com 1 e 5% de Mn. ....	53
<b>Figura B.1:</b> Padrões de DRX experimentais e calculados das nanopartículas de $\text{CeO}_2$ dopado com 10 % de Mn, Fe, Cr e Co e tratadas termicamente em 1000 °C. ....	68
<b>Figura B.2:</b> Padrões de DRX experimentais e calculados das nanopartículas de $\text{CeO}_2$ dopado com 1% de Cr em temperatura ambiente, 300, 500, 800 e 1000 °C. ....	69
<b>Figura B.3:</b> Padrões de DRX experimentais e calculados das nanopartículas de $\text{CeO}_2$ dopado com 1% de Cr em temperatura ambiente, 300, 500, 800 e 1000 °C. ....	71
<b>Figura B.4:</b> Padrões de DRX experimentais e calculados das nanopartículas de $\text{CeO}_2$ dopado com 1% de Cr em temperatura ambiente, 300, 500, 800 e 1000 °C. ....	72

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1:</b> Sais usados no processo de síntese.....	28
<b>Tabela 4.1:</b> Nomenclatura das amostras;.....	33
<b>Tabela 4.2:</b> Dados estruturais referente ao refinamento do conjunto de amostras do sistema de nanopartículas $Ce_{1-x}MT_xO_2$ obtidas pelo método de co-precipitação.....	35
<b>Tabela 4.3:</b> Valores do gap óptico para as amostras de $CeO_2$ pura e dopadas com 1, 5 e 10% de Mn e 10% Cr, Co e Fe obtidas pelo método de co-precipitação. ....	38
<b>Tabela 4.4:</b> Parâmetros extraídos do ajuste de Curie-Weiss para o sistema de nanopartículas $Ce_{1-x}MT_xO_2$ onde $x = 1,5$ e 10% e $MT=Mn, Cr, Co$ e Fe) sintetizadas pelo método de co-precipitação. Os valores de $n$ e $n^*$ são obtidos considerando o cálculo do momento efetivo $p = g_J J(J + 1)$ , com o momento angular total $J$ e o estado $S$ puro ( $J = S$ ), respectivamente. ....	42
<b>Tabela 4.5:</b> Dados estruturais referente ao refinamento do conjunto de amostras do sistema de nanopartículas $Ce_{1-x}MT_xO_2$ obtidas por síntese hidrotérmica. ....	46
<b>Tabela 4.6:</b> Valores do gap óptico para as amostras de $CeO_2$ pura e dopadas com 1, 5 e 10% de Mn e 10% Cr, Co e Fe obtidas pelo método hidrotérmico.....	49
<b>Tabela 4.7:</b> Parâmetros extraídos do ajuste de Curie-Weiss para o sistema de nanopartículas $Ce_{1-x}MT_xO_2$ onde $x = 1, 5$ e 10% e $MT=Mn, Cr, Co$ e Fe) sintetizadas pelo método hidrotérmico. Os valores de $n$ e $n^*$ são obtidos considerando o cálculo do momento efetivo $p = g_J J(J + 1)$ , com o momento angular total $J$ e o estado $S$ puro ( $J = S$ ), respectivamente.....	51
<b>Tabela A.1:</b> Sequência de parâmetros usada no refinamento Rietveld.....	65
<b>Tabela B.1:</b> Dados estruturais das amostras de $CeO_2$ dopado com 10 % de Mn, Fe, Cr e Co e tratadas termicamente em 1000 °C. ....	69
<b>Tabela B.2:</b> Dados estruturais das amostras de $CeO_2$ dopado com 1% de Cr em temperatura ambiente, 300, 500, 800 e 1000 °C. ....	70
<b>Tabela B.3:</b> Dados estruturais das amostras de $CeO_2$ dopado com 3% de Cr em temperatura ambiente, 300, 500, 800 e 1000 °C. ....	71
<b>Tabela B.4:</b> Dados estruturais das nanopartículas de $CeO_2$ dopado com 3% de Co em temperatura ambiente, 300, 500 e 800 °C. ....	72

# SUMÁRIO

RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	viii
LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE TABELAS .....	xii
Capítulo 1 .....	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Semicondutores Magnéticos Diluídos .....	1
1.2 Óxido de Cério (CeO <sub>2</sub> ) .....	1
1.3 Origens da interação magnética em OSMD .....	4
1.4 Objetivos.....	5
Capítulo 2 .....	6
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	6
2.1 Difração de raios X .....	6
2.2 Método de Refinamento Rietveld .....	8
2.3 Tamanho do cristalito calculado por difração.....	10
2.4 Propriedades Semicondutoras .....	12
2.5 Propriedades Magnéticas .....	14
2.5.1 Diamagnetismo.....	15
2.5.2 Paramagnetismo .....	15
2.5.3 Ferromagnetismo.....	21
2.5.4 Antiferromagnetismo .....	23
Capítulo 3 .....	26
PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ..	26
3.1 Métodos de síntese.....	26
3.1.1 Co-precipitação .....	26
3.1.2 Síntese Hidrotérmica .....	28
3.2 Técnicas de Caracterização.....	29
3.2.1 Difração de Raios X (DRX) .....	29
3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	30
3.2.3 Espectroscopia na região UV-Vis .....	30
3.2.4 Medidas Magnéticas.....	32
Capítulo 4 .....	33
RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	33

4.1	Sistema de nanopartículas $Ce_{1-x}MT_xO_2$ obtido por co-precipitação .....	34
4.2	Sistema de nanopartículas $Ce_{1-x}MT_xO_2$ obtido por síntese hidrotérmica.....	44
Capítulo 5 .....		54
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....		54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....		56
APÊNDICE A .....		66
APÊNDICE B.....		67
APÊNDICE C.....		73

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 Semicondutores Magnéticos Diluídos

O rápido avanço tecnológico na indústria da informação observado ao longo dos últimos anos, tem sido fruto de intensas pesquisas realizadas na área da spintrônica [1,2], que combina a microeletrônica padrão com os possíveis efeitos magnéticos associados ao *spin* do elétron [3]. Em particular, esse desenvolvimento deve-se à descoberta de materiais conhecidos como semicondutores magnéticos diluídos (SMDs). Tais materiais são obtidos através do processo de dopagem dos materiais semicondutores com íons magnéticos (metais de transição e terras raras), onde uma pequena fração de cátions não magnéticos da matriz semicondutora são substituídos parcialmente por íons magnéticos, possibilitando a presença de propriedades semicondutoras e magnéticas simultaneamente [4].

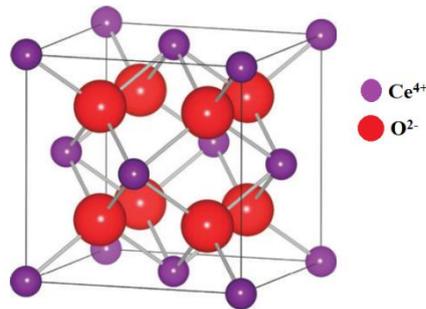
Estudos pioneiros de SMDs concentraram-se principalmente em compostos do tipo II-VI e III-V, como por exemplo CdTe e o GaAs, respectivamente, na forma de ligas dopadas com Mn [4–6]. Apesar do sucesso obtido no processo de dopagem, mesmo em altas concentrações de Mn, a maioria desses materiais apresentaram baixa densidade de portadores (elétrons e buracos) e, conseqüentemente baixa temperatura de Curie ( $T_c$ ), impossibilitando as possíveis aplicações em temperatura ambiente desses materiais [7,8].

Diante disso, diversas pesquisas foram desenvolvidas ao longo dos últimos anos, estimuladas pela perspectiva de encontrar um SMD com temperatura de Curie acima da temperatura ambiente [9]. Em destaque, estudos de óxidos semicondutores magnéticos diluídos (OSMDs) seguindo as previsões teóricas de Dielt [10] propuseram a existência de um estado ordenado ferromagneticamente acima da temperatura ambiente. Dentre esses óxidos destacam-se o estudo de óxidos como, ZnO [11,12], TiO<sub>2</sub> [13,14], SnO<sub>2</sub> [15] e o CeO<sub>2</sub> [16,17], sendo este último o escolhido como material de estudo do presente trabalho.

### 1.2 Óxido de Cério (CeO<sub>2</sub>)

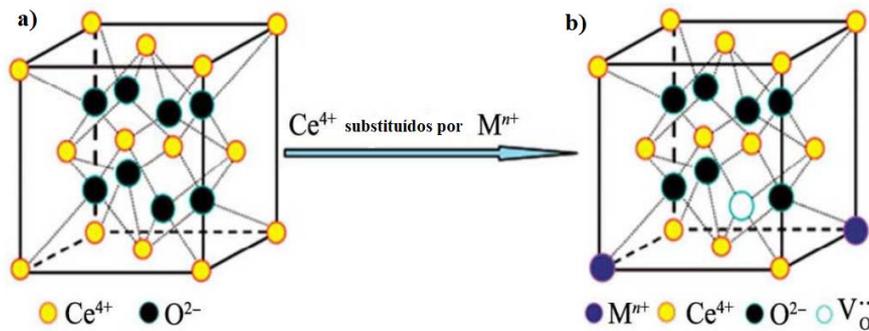
O átomo de Ce no estado fundamental, tem configuração eletrônica [Xe] 4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup> e possui dois estados de oxidação Ce<sup>4+</sup> e Ce<sup>3+</sup>[18]. No composto CeO<sub>2</sub>, conhecido como

óxido de cério, céria ou dióxido de cério [19], o átomo de Ce tem estado de oxidação 4+ e quando em sua forma cristalina possui estrutura cúbica de face centrada (*fcc*) e grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , cuja célula unitária é igual à da estrutura cristalina da fluorita, ou fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ) [20], com parâmetro de rede  $a = 5.4112\text{\AA}$  [21]. Conforme representado na figura 1.1, a célula unitária do  $\text{CeO}_2$  é composta por 4 átomos de cério e 8 átomos de oxigênio. Podemos verificar esta informação, imaginando a repetição da célula unitária cúbica (figura 1.1) ao longo de todas as direções de suas faces. Cada átomo de cério dos vértices dessa célula unitária participa de oito células unitárias vizinhas  $\left(\frac{8 \text{ átomos nos vértices}}{8 \text{ células unitárias vizinhas}} = 1 \text{ átomo de Ce}\right)$ , enquanto que, os átomos de cério das faces participam de 2 células unitárias  $\left(\frac{6 \text{ átomos nas faces}}{2 \text{ células unitárias vizinhas}} = 3 \text{ átomos de Ce}\right)$ , resultando em 4 átomos de Ce. Neste arranjo estrutural, cada íon de cério ( $\text{Ce}^{4+}$ ) está coordenado a oito íons de oxigênio ( $\text{O}^{2-}$ ), cada qual coordenado a quatro átomos de cério ( $\text{Ce}^{4+}$ ), com número de coordenação igual à quatro, formando um arranjo tetraédrico [22].



**Figura 1.1:** Representação da célula unitária do  $\text{CeO}_2$ . Figura adaptada da referência [22].

A figura 1.2 ilustra uma representação de uma célula unitária do  $\text{CeO}_2$  pura (figura 1.2 a) e dopada (figura 1.2 b) com um cátion  $\text{M}^{n+}$  (onde  $n$  é um número inteiro menor que 4). Nessa representação, cátions do átomo de *Ce* são substituídos por elementos de valência inferior. Como resultado do processo de dopagem, a quantidade de átomos de oxigênio é reduzida na matriz semicondutora do  $\text{CeO}_2$  e, conseqüentemente, vacâncias de oxigênio são produzidas com o intuito de manter a neutralidade elétrica do sistema. Outro fator apontado como causa para o surgimento de defeitos, como vacâncias de oxigênio, é a coexistência de íons  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$  na matriz do  $\text{CeO}_2$  [23].



**Figura 1.2:** Representação da célula unitária do  $\text{CeO}_2$  antes e b) após o processo de dopagem. Figura adaptada da referência [23].

O  $\text{CeO}_2$  é considerado um dos óxidos terras raras mais reativo, e apresenta interessantes propriedades físicas e químicas [24]. Dentre elas, alta capacidade de absorver e liberar oxigênio na rede cristalina, elevada estabilidade térmica e química, alta condutividade iônica e absorção UV (ultravioleta) [25–27]. Tem sido amplamente estudado e empregado em muitas aplicações, tais como catalisadores, células a combustíveis e na produção de vidros que absorvem a radiação ultravioleta [28–30]. Recentemente, diversos estudos sobre o óxido de cério têm focado na síntese de nanoestruturas de  $\text{CeO}_2$  com morfologia controlada [31–35] e propriedades catalíticas [36].

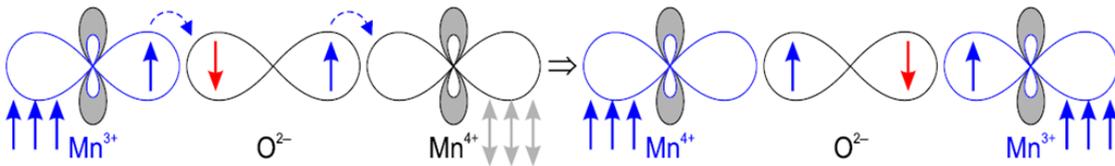
No que se refere as propriedades elétricas e optoeletrônicas, o  $\text{CeO}_2$  é classificado como um condutor intermediário, apresentando condutividade iônica e eletrônica [37,38], e um *gap* de energia que variam entre 2,57 e 4,00 eV [39,40]. Vale ressaltar que, as propriedades elétricas são fortemente influenciadas por algumas grandezas físicas como temperatura, pressão parcial do oxigênio e, além disso, pela concentração dos dopantes usados no processo síntese do material. Estas variáveis afetam a quantidade e a mobilidade dos portadores de cargas na rede cristalina do  $\text{CeO}_2$ , determinando sua condutividade elétrica [41].

Do ponto de vista magnético, diversos trabalhos na literatura têm reportado a presença de um ordenamento magnético à temperatura ambiente em sistemas de  $\text{CeO}_2$  puros [42–45] e dopados com metais de transição [16,46–51]. No entanto, mesmo diante de intensas pesquisas nessa área, a origem da interação magnética em óxidos semicondutores e nos óxidos semicondutores magnéticos diluídos (OSMDs) à temperatura ambiente ainda não é um tema completamente compreendido e, portanto, tem sido acompanhado de explicações controversas.

### 1.3 Origens da interação magnética em OSMD

Dentre os principais modelos teóricos citados na literatura, que tentam explicar a origem da interação magnética em OSMDs, podemos destacar: interação de dupla troca (Mecanismo de Zener), interação de troca indireta RKKY (*Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida*) e o modelo de pólarons magnéticos ligados.

De acordo com Kacman na interação de dupla troca, íons magnéticos de mesma natureza, mas com estados de oxidação diferente, acoplam-se magneticamente por intermédio do elétron itinerante que permuta entre esses íons. O acoplamento entre os elétrons com *spins* polarizados dos orbitais *d* de ambos os íons ocorre de forma indireta através de um átomo mediador [52]. Esse mecanismo de interação foi usado por Anderson e Hasegawa para explicar as propriedades magnéticas de manganitas com estrutura perovskita. Os autores consideraram um par de íons  $Mn^{3+} - Mn^{4+}$  com um elétron no orbital *d* “saltando” de um íon para o outro através dos orbitais *p* de ânions vizinhos, conforme mostrado na figura 1.3 [53]. De forma análoga, a interação de dupla troca entre íons  $Mn^{2+}$  e  $Mn^{3+}$  foi proposta como possível origem de propriedades ferromagnéticas observadas no ZnO dopado com Mn, onde o átomo de oxigênio é o mediador da interação [54].

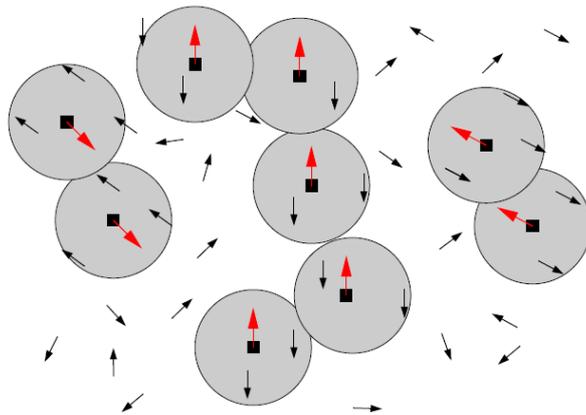


**Figura 1.3:** Representação do mecanismo de interação de dupla troca. As setas dentro dos orbitais indicam os elétrons itinerantes e as setas do lado de fora indicam os elétrons do subnível  $t_{2g}$  [55].

No caso da interação magnética do tipo RKKY, a interação de troca ocorre entre dois íons magnéticos vizinhos num sistema diluído e essa interação é intermediada por portadores de carga (elétrons ou buracos). Vale ressaltar que, esse tipo de mecanismo torna-se eficiente somente quando existe uma alta concentração de portadores livres. A interação RKKY induz um ordenamento ferromagnético ou antiferromagnético de longo alcance a depender das distâncias entre os íons magnéticos [52,56].

Outra teoria bastante aplicada para explicar o ordenamento magnético em OSMDs é a teoria de pólaron magnético ligado (BMP). Segundo Dietl um pólaron magnético ligado consiste de um conjunto de íons magnéticos diluídos com *spins* alinhados, comportando-se com um único portador de carga, que induz através da interação entre os

orbitais  $s-d$  desses íons uma magnetização local em sua vizinhança [57]. Os BMP, em geral, formam-se em pontos de defeitos da rede, como por exemplo, vacâncias de oxigênio presentes em óxidos semicondutores dopados com metais de transição [58]. De acordo com Caldern e Sarma, dentro do raio de ação de cada pólaron, os íons das impurezas se alinham formando um único momento magnético de magnitude relativamente alta. Vale ressaltar que, a diminuição da temperatura, aumenta o raio de ação de cada pólaron. Outro ponto importante nessa teoria é que, quando ocorre a percolação dos pólarons, ou seja, quando há uma intersecção entre os raios de ação de diferentes pólarons, forma-se *cluster* de pólarons devido a interação e o alinhamento de seus *spins* [59]. A ilustração do modelo de pólarons é mostrada na figura 1.4.



**Figura 1.4:** Representação esquemática da percolação magnética em semicondutores magnéticos diluídos à base de óxido. Os quadrados sólidos representam as vacâncias de oxigênio, onde um elétron localizado é representado por uma seta. Os círculos cinza representam a extensão da função de onda dos elétrons. As rotações de impurezas magnéticas são representadas por pequenas setas cuja orientação é estabelecida por acoplamento de troca antiferromagnética com o portador localizado [59].

## 1.4 Objetivos

- Obter nanopartículas de óxido de cério pura ( $\text{CeO}_2$ ) e dopadas  $\text{Ce}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}_2$  com diferentes concentrações ( $x = 0,01, 0,05$  e  $0,10$ ) de metais de transição ( $\text{MT} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$  e  $\text{Cr}$ ) através do método de co-precipitação e síntese hidrotérmica;
- Avaliar as propriedades estruturais e magnéticas usando as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia na região do UV-vis e técnicas de caracterização magnética diante do processo de dopagem na matriz semicondutora ( $\text{CeO}_2$ ) com diferentes concentrações e metais de transição;
- Estimar a quantidade de íons paramagnéticos na matriz hospedeira usando um modelo nas medidas de magnetização em função da temperatura.

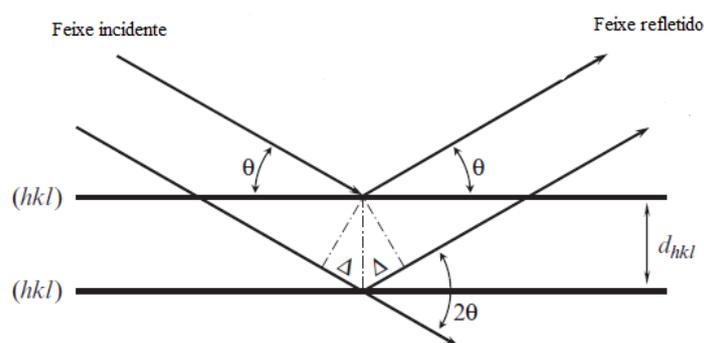
## Capítulo 2

# FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Difração de raios X

Os raios X foram descobertos em 1895, pelo físico alemão Wilhelm Röntgen. Mais tarde, em 1912, Max Von Laue sugeriu que os raios X poderiam ser usados na difração de sólidos cristalinos, uma vez que os átomos que compõem o cristal poderiam ser considerados como centros espalhadores de raios X [60]. Seguindo a ideia de Laue, Friedrich e Knipping realizaram os primeiros experimentos de difração de raios X usando um monocristal de sulfato de cobre, que comprovaram a hipótese de que os raios X são ondas, com comprimento de onda muito pequeno, cuja ordem de grandeza é comparável à distância entre os átomos da rede cristalina [61].

No ano seguinte, W. Henry Bragg e W. Lawrence Bragg propuseram a primeira expressão matemática, que relaciona o ângulo de difração  $\theta$  (ângulo de Bragg), o comprimento de onda  $\lambda$  da radiação incidente e a distância interplanar ( $d$ ) entre dois planos cristalográficos, os quais são representados pelos índices de Miller entre parênteses, ou seja,  $(hkl)$ . Tal relação é denominada Lei de Bragg, equação (2.2), e pode ser deduzida através da análise da figura 2.1.



**Figura 2.1:** Ilustração geométrica da Lei Bragg. Figura adaptada da referência [62].

O feixe incidente normal ao plano de difração produz um feixe refletido, cujo ângulo formado com o plano  $(hkl)$  é igual ao ângulo de incidência, enquanto que, o ângulo entre o feixe de incidência e o difratado é igual a  $2\theta$ . Considerando sucessivas reflexões, temos que a diferença de caminho entre dois feixes paralelos, antes e depois que eles são refletidos por planos vizinhos é dada por  $2\Delta$ . Para que ocorra interferência construtiva, e consequentemente a formação do pico de difração considerando a interpretação de Bragg,

a diferença de caminho deve ser igual a um número inteiro de comprimento de onda, ou seja, [62]

$$2\Delta = n\lambda \quad (2.1)$$

Em que  $n$  é um número inteiro que está associado a ordem de reflexões e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X. Aplicando as relações trigonométricas na figura 2.1 e comparando com a equação (2.1), podemos escrever,

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (2.2)$$

onde,  $d_{hkl}$  é distância interplanar referente ao plano ( $hkl$ ) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

O conjunto de picos de Bragg difratados aliado a contribuição do *background* (radiação de fundo) dão origem ao padrão de difração de raios X (DRX) de uma determinada amostra. Geralmente, esse padrão é mostrado através de uma figura da intensidade em função do ângulo de Bragg  $2\theta$ . A radiação de fundo pode ser usada para extrair algumas informações sobre uma determinada amostra, como por exemplo, sua cristalinidade. No entanto, na maioria das aplicações de difração de raios X, o *background* torna-se um parâmetro inconveniente e geralmente é minimizado durante o experimento.

A posição de cada pico é determinada a partir da lei de Bragg como uma função do comprimento de onda da radiação incidente e da distância interplanar, conforme descrito na equação (2.3):

$$\theta = \arcsen\left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}}\right) \quad (2.3)$$

onde, a distância interplanar  $d_{hkl}$  é uma função dos parâmetros da célula unitária,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , e dos índices de Miller  $h$ ,  $k$  e  $l$ , que descrevem completamente todos os conjuntos de planos cristalográficos. Para o caso mais geral, ou seja, um sistema cristalino triclinico a distância interplanar é dada por:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[ \frac{h^2}{a^2 \text{sen}^2 \alpha} + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{k^2}{b^2 \text{sen}^2 \beta} + \frac{2hl}{ac} (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + \frac{l^2}{c^2 \text{sen}^2 \gamma} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \right] / (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma) \quad (2.4)$$

Para sistema cristalino cúbico, a equação 2.4 pode ser escrita como:

$$d_{hkl} = \left( \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right)^{-1/2} \quad (2.5)$$

uma vez que  $a, b$  e  $c$  são iguais e  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$  são iguais a  $90^\circ$  [62].

## 2.2 Método de Refinamento Rietveld

Em 1969, Hugo Rietveld introduziu o método de refinamento Rietveld [63]. Este baseia-se na simulação de todo o padrão de difração raios X em pó ou difração de nêutrons, a partir de parâmetros estruturais das fases constituintes de uma determinada amostra. Como consequência disso, algumas informações estruturais são extraídas.

O refinamento Rietveld consiste em minimizar o resíduo ( $S_y$ ) entre as intensidades observadas e calculadas no padrão de DRX. A função  $S_y$  corresponde à soma sobre todos os pontos do padrão de difração através da diferença entre as intensidades observadas e calculadas, conforme mostra a equação (2.6),

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.6)$$

onde  $y_i$  é a intensidade observada,  $y_{ci}$  é a intensidade calculada e  $w_i = 1/y_i$  no  $i$ -ésimo ponto [64].

No refinamento Rietveld, o padrão de difração é ajustado através de um modelo teórico que envolve parâmetros que contribuem para o alargamento, forma e intensidade dos picos de difração. A intensidade calculada ( $y_{ci}$ ) é determinada pela soma das contribuições das reflexões de Bragg dos vizinhos mais próximos e do background. A equação (2.7) traz um modelo teórico baseado nesses parâmetros, que descreve a intensidade dos picos de difração de uma forma geral.

$$y_{ci} = S_t \sum_K L_{pK} |F_K|^2 G(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (2.7)$$

onde,  $S_t$  é o fator de escala,  $K = h, k, l$  (índice de Miller para a reflexão de Bragg),  $L_{pK}$  são fatores de polarização e Lorentz,  $G$  é função do perfil de reflexão,  $\theta_K$  é o ângulo de Bragg da  $K$ -ésima reflexão,  $P_K$  é a função de orientação preferencial,  $A$  é o fator de absorção,  $F_K$  é o fator de estrutura e  $y_{bi}$  é a intensidade da radiação de fundo (*background*) na  $i$ -ésima interação.

O fator de escala é um parâmetro associado a quantificação de fases do material. Matematicamente, a quantificação de fases ( $W_t$ ) é dada por:

$$W_t = \frac{S_t(ZMV)_t}{\sum_{i=1}^n S_i(ZMV)_i} \quad (2.8)$$

onde,  $S_t$  é o fator de escala da fase  $t$ ,  $Z_t$  é o número de fórmulas químicas por célula unitária da fase,  $M_t$  é a massa de uma fórmula química da fase e  $V_t$  é o volume da célula unitária.

O fator de estrutura  $F_K$ , equação (2.9), está relacionado com a estrutura cristalina do material, ou seja, as posições atômicas  $x$ ,  $y$  e  $z$  e seus respectivos índices de Miller  $h$ ,  $k$  e  $l$ ,

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-M_j) \quad (2.9)$$

onde,  $N_j$  é o fator de ocupação e multiplicidade no sítio,  $f_j$  é o fator de espalhamento atômico e  $M_j$  é um fator associado aos efeitos térmicos [65]. Matematicamente, o fator de espalhamento em coordenadas esféricas e o parâmetro  $M_j$  são descritos pelas equações (2.10) e (2.11), respectivamente.

$$f = \frac{4\pi}{e} \int_0^\infty r^2 \rho(r) \frac{\sin kr}{kr} dr \quad (2.10)$$

onde  $k = 4\pi \text{sen } \theta/\lambda$ .

$$M_j = 8\pi^2 \bar{u}_s^2 \text{sen}^2 \frac{\theta}{\lambda^2} \quad (2.11)$$

onde  $\bar{u}_s^2$  é o deslocamento quadrático médio do  $j$ -ésimo átomo paralelo ao vetor de difração, para o caso isotrópico [66].

A função perfil  $G$  usada na equação (2.7) são funções de Gauss, Lorentz ou uma combinação das duas (Pseudo-VoigtVoigt), conforme descrita nas equações (2.12), (2.13) e (2.14), respectivamente.

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_K \sqrt{\pi}} \exp \left[ \frac{C_0(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right] \quad (2.12)$$

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{H_K \pi} \left[ 1 + \frac{C_1(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]^{-1} \quad (2.13)$$

$$PV = nL + (1 - n)G \quad (2.14)$$

onde, a largura à meia altura do pico (FWHM)  $H_K$  é dada pela equação (2.15):

$$H_K^2 = U \tan^2 \theta_K + V \tan \theta_K + W \quad (2.15)$$

e os parâmetros  $U$ ,  $V$  e  $W$  são constantes do padrão de difração [65].

No processo do refinamento é necessário verificar a qualidade do ajuste realizado. Um refinamento é considerado satisfatório quando os parâmetros refinados são minimizados. Isso depende muito das condições aplicadas ao refinamento Rietveld. Por exemplo, a ordem e o tipo de parâmetros refinados podem influenciar no valor do resíduo, fazendo com que tais valores atinjam o mínimo global ao invés do mínimo local. Sendo assim, a qualidade do refinamento deve ser verificada por meio de alguns índices, dentre eles, o  $R$  ponderado ( $R_{wp}$ ), o  $R$  esperado ( $R_{exp}$ ) que é o valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$ , o  $S$  ou  $\chi^2$ , que é a razão entres os dois  $R$  citados [64]

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_i(o) - y_i(c))^2}{\sum_i w_i (y_i(o))^2} \right]^{1/2} \quad (2.16)$$

$$R_{exp} = \left[ \frac{(N-P)}{\sum_i w_i (y_i(o))^2} \right]^{1/2} \quad (2.17)$$

onde  $N$  é o número de pontos medidos e  $P$  é o número de parâmetros de mínimos quadrados.

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.18)$$

### 2.3 Tamanho do cristalito calculado por difração

O tamanho médio do cristalito pode ser obtido aplicando os valores da largura à meia altura (FWHM) e a posição angular do pico de difração na equação de Scherrer (eq. 2.19),

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.19)$$

onde  $\theta$  é ângulo de Bragg,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação,  $\beta$  a largura à meia altura do pico de difração e  $k$  é uma constante que depende de alguns fatores cristalográficos [67]. O valor de  $k$  pode variar entre 0,89 e 1,39 a depender da forma da partícula. No caso, de uma partícula esférica, por exemplo, é usado  $k = 0,89$  [60,68].

Na equação (2.19), o parâmetro  $\beta$  possui uma contribuição instrumental que deve ser eliminada. Essa correção é feita aplicando os valores da FWHM de uma amostra padrão na equação (2.20).

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (2.20)$$

onde o  $\beta_{exp}$  é a largura à meia altura obtida diretamente do pico de difração da amostra padrão e  $\beta_{inst}$  é a largura à meia altura instrumental que pode ser obtida através da equação (2.15).

Quando os cristais presentes na amostra são muito pequenos ocorre um alargamento dos picos de difração, que está fortemente relacionado ao tamanho médio dos nanocristais ( $D$ ) e da microdeformação ou *microstrain* ( $\epsilon$ ). Como a equação de Scherrer não leva em consideração essa microdeformação é conveniente usar o método Williamson-Hall (W-H) para obter o tamanho médio da partícula.

A contribuição da microdeformação para o alargamento dos picos de difração é dada por:

$$\beta_{\epsilon} = 4\epsilon \tan \theta \quad (2.21)$$

Portanto, a relação matemática de W-H é dada por,

$$\beta = \beta_D \pm \beta_{\epsilon} \quad (2.22)$$

Substituindo a equação (2.19) e (2.21) na equação (2.22), temos:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (2.23)$$

onde  $D$  é o tamanho partícula  $\epsilon$  é a microdeformação. Observe que, para casos em que não há microdeformação, a relação de W-H torna-se a própria equação de Scherrer.

A aplicação do método de W-H é feita por meio de um gráfico de  $\beta \cos \theta$  em função  $\sin \theta$ . Por meio de um ajuste linear é possível separar a contribuição associada ao tamanho da partícula e da microdeformação. Nesse caso, o coeficiente linear da reta (equação (2.23)) será usado para obter o tamanho médio da partícula e o coeficiente angular para obter a microdeformação. Quando o coeficiente angular tem sinal positivo, significa que ocorreu uma expansão na rede cristalina, portanto, é conveniente usar o sinal positivo na equação (2.22). Do contrário, usa-se o sinal negativo que corresponde a uma contração da estrutura cristalina [67].

## 2.4 Propriedades Semicondutoras

As propriedades elétricas de um sólido cristalino são definidas de acordo com a estrutura das bandas de energia que, por sua vez, classifica os materiais em isolantes, semicondutores e condutores [70].

Os materiais semicondutores, à temperatura ambiente, apresentam resistividade elétrica que variam entre  $10^{-3}$  e  $10^9$  ohm.cm [69], que corresponde a um valor intermediário entre a resistividade elétrica dos materiais isolantes e condutores [70].

Dentre os elementos químicos do grupo IV (tetravalentes) da tabela periódica que são considerados semicondutores, os mais comuns são o silício (Si) e o germânio (Ge). Além desses elementos, existe uma variedade de compostos constituídos de elementos do grupo III e IV (trivalente e tetravalente) [71], II e IV (bivalente e tetravalente) e III e V (trivalente e pentavalente) que também apresentam propriedades semicondutoras [72].

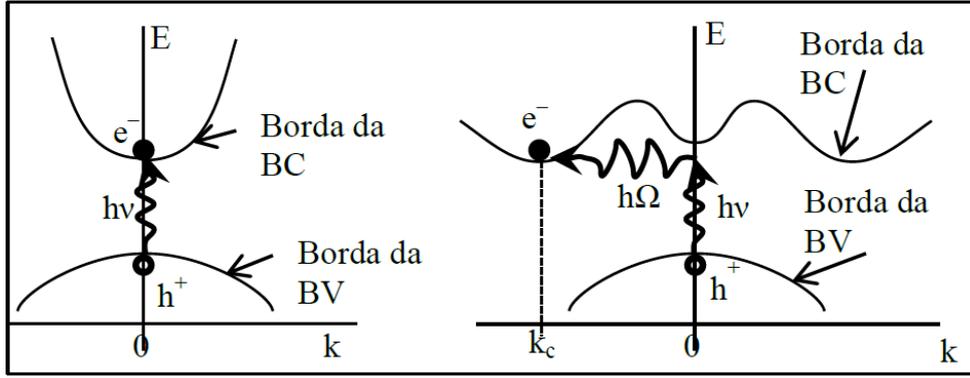
A condutividade elétrica dos materiais semicondutores pode ser caracterizada de acordo com a largura do *gap* de energia,  $E_g$ , também conhecida como banda de energia proibida, que corresponde a diferença de energia entre o ponto inferior da banda de condução (BC) e o ponto superior da banda de valência (BV) [70].

Os semicondutores puros são denominados de semicondutores intrínsecos. A condutividade intrínseca e a concentração de portadores de carga nesses materiais são altamente influenciadas pelo termo  $E_g/k_B T$ , que corresponde a razão entre o *gap* de energia e a temperatura. Em  $T = 0$  K, os semicondutores intrínsecos apresentam uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia, separadas por um *gap* de energia ( $E_g$ ) [69]. À medida que a temperatura aumenta, os elétrons ficam termicamente excitados e passam da banda de valência para banda de condução, resultando em uma BV quase preenchida e uma BC quase vazia. Nesse processo, tanto os elétrons presentes na banda de condução, quanto os buracos deixados na banda de valência são responsáveis pela condutividade elétrica do semicondutor.

As propriedades semicondutoras de um sólido cristalino dependem da quantidade de impurezas, das excitações térmicas, dos defeitos da rede cristalina, ou de desvios de suas composições químicas nominais [70]. A ausência ou quantidade desprezíveis de impurezas em um material semicondutor o caracteriza como um semicondutor intrínseco, conforme dito anteriormente. Nesse caso, os elétrons presentes na banda de condução são oriundos de excitações térmicas e o número de elétrons na banda de condução é igual ao número de buracos na banda de valência. Por outro lado, se há impurezas e essas

contribuem de forma significativa para a condutividade elétrica, dizemos que o material é um semicondutor extrínseco. Nesse caso, a densidade de elétrons na BC não necessariamente é igual à densidade de buracos na BV [69]. As impurezas são adicionadas na matriz semicondutora de um determinado material através do processo de dopagem, e tem como efeito introduzir níveis de energia adicionais na banda de energia proibida [70]. Um exemplo desse processo é o caso de uma amostra de silício (Si) dopada com átomos de arsênio (As). O átomo de Si tem quatro elétrons de valência enquanto que o átomo de As tem cinco. Destes, apenas o elétron extra do átomo de As não participa de ligações covalentes, uma vez que a estrutura está saturada. Portanto, o mesmo pode ser facilmente excitado para a BC com energia térmica. Estes tipos de impurezas são chamadas de doadoras e o semicondutor é considerado do tipo *n*, cuja condutividade elétrica está associada ao número de elétrons majoritários presente na amostra. Do contrário, quando a impureza introduzida possui um número de elétrons de valência menor que o átomo presente na matriz semicondutora, como é o caso da dopagem da amostra de silício (Si) com gálio (Ga) dizemos que esta impureza é aceitadora. Nessa situação, a impureza ganha um elétron que forma uma ligação covalente com os átomos de Si, mas introduz buraco na matriz do silício. Uma maior concentração de buracos na matriz classifica o material como um semicondutor do tipo *p* [73], como por exemplo, o caso do CeO<sub>2</sub> dopado metais de transição de menor valência que a cério estudado no presente trabalho.

Experimentalmente, a magnitude do *gap* de energia do cristal pode ser obtida através de medidas de absorção ópticas. Quando a energia  $\hbar\omega$  do fóton incidente excede o *gap* de energia há um aumento abrupto na absorção da luz, tornando possível estimar de forma simples o valor do *gap* e ter possíveis indicações do tipo de transição que ocorre no material semicondutor [69]. No espectro de absorção, quando o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência ocorre no mesmo ponto do espaço *k*, trata-se uma transição direta. Nesse processo, um fóton é absorvido criando pares de elétrons ( $e^-$ ) e buracos ( $h^+$ ) e tanto a energia quanto o momento são conservados. Por outro lado, se o mínimo da BC e o máximo da BV ocorrem em pontos diferentes do espaço *k*, então ocorre uma transição indireta. Nesta situação, para que o momento do cristal seja conservado, além do fóton absorvido, um fônon com frequência  $\Omega$  é criado para satisfazer as leis de conservação [70]. Ambos os processos de transição estão representados na figura 2.2.



**Figura 2.2:** Ilustração da absorção de fóton através de transição direta à esquerda e transição indireta com associação de momento de um fônon à direita [74].

## 2.5 Propriedades Magnéticas

As propriedades magnéticas de um sólido estão basicamente associadas aos momentos de dipolo magnéticos dos elétrons que o compõe. Tais elétrons encontram-se em camadas incompletas nos átomos, ou desemparelhados na banda de condução [75].

A natureza magnética macroscópica de um determinado material é representada pelo vetor magnetização  $\vec{M}$ . Quantitativamente, esta grandeza é descrita pela soma de todos os momentos de dipolo magnéticos  $\vec{\mu}$  por unidade de volume  $V$ ,

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.24)$$

onde faz-se necessário escolher  $V$  suficientemente grande com o intuito de obter uma boa média macroscópica, no entanto, pequeno quando comparado ao tamanho da amostra e assim,  $\vec{M}$  represente a magnetização local [72].

No vácuo não há magnetização. Nesse caso, o campo magnético pode ser descrito pela relação linear entre os vetores campo magnético  $\vec{H}$  e indução magnética  $\vec{B}$  da seguinte forma,

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (2.25)$$

onde  $\mu_0$ , é a permeabilidade no vácuo.

Para o caso de um sólido magnético, a relação entre os vetores  $\vec{H}$  e  $\vec{B}$  dependem de sua respectiva magnitude e direção. Portanto, a relação geral entre esses vetores é dada por,

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.26)$$

Na presença de campo magnético externo  $\vec{H}$ , o comportamento da magnetização é representado pela susceptibilidade magnética  $\chi$ . Quando a magnetização é induzida na mesma direção do campo aplicado, ou seja, exibe linearidade em relação ao campo  $\vec{H}$  e o meio é isotrópico, a susceptibilidade magnética é um escalar descrito por,

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.27)$$

A susceptibilidade é uma grandeza adimensional no Sistema Internacional de Unidades (SI). Através desta grandeza, os materiais são caracterizados como: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos [76]. A seguir, será apresentada as principais características dos quatro primeiros materiais citados usando apenas a teoria de magnetismo para momentos magnéticos localizados.

### 2.5.1 Diamagnetismo

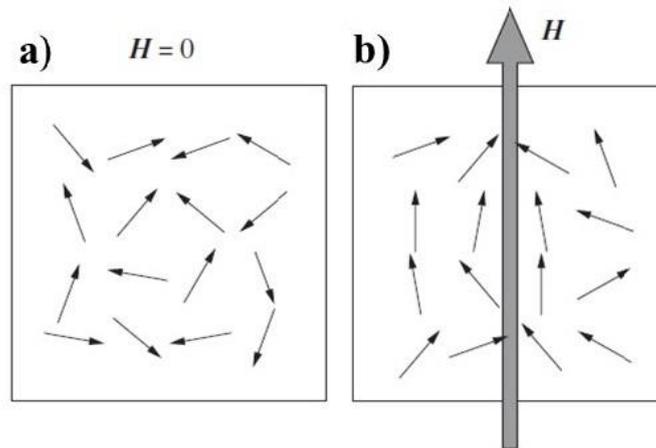
Os materiais diamagnéticos possuem susceptibilidade magnética com magnitude pequena e negativa e, além disso, independem da temperatura [77]. Estes materiais são compostos por átomos que não possuem um momento de dipolo magnético líquido, no entanto, reagem de maneira particular na presença de um campo magnético externo aplicado. De acordo com a teoria, a aplicação de um campo magnético sobre o movimento orbital dos elétrons induz um momento de dipolo magnético na direção oposta ao campo externo aplicado [78].

Todos os materiais apresentam uma contribuição diamagnética, no entanto, apenas aqueles que não exibem outro comportamento magnético dominante são considerados diamagnéticos. Isso ocorre quando todos os orbitais atômicos ou moleculares estão completamente preenchidos ou vazios [79].

### 2.5.2 Paramagnetismo

Os materiais paramagnéticos são caracterizados por apresentarem momentos de dipolos magnéticos nulos na ausência de um campo magnético externo. Nessa situação, a agitação térmica do sistema faz com que os momentos magnéticos apontem em direções aleatórias de modo que a magnetização no material seja nula, conforme representado na figura 2.3.a). No entanto, ao aplicar um campo magnético externo ao material, os momentos de dipolos magnéticos tendem a se alinhar na mesma direção desse campo

resultando em uma magnetização não nula (figura, 2.3.b). Além disso, magnetização induzida pelo campo aplicado é paralela ao mesmo, com susceptibilidade magnética positiva [79].



**Figura 2.3:** Representação dos momentos magnéticos em um determinado material com: a) ausência de campo magnético externo aplicado; b) aplicação de um campo magnético externo [79].

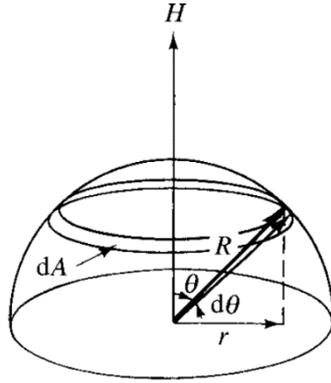
Em 1895, Pierre Curie realizou as primeiras medidas de susceptibilidade em um grande número de substâncias em um amplo intervalo de temperatura. Desta análise, ele verificou que para as substâncias paramagnéticas, a susceptibilidade varia linearmente com o inverso da temperatura.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.28)$$

A expressão (2.28) é a chamada lei de Curie e  $C$  é a constante de Curie [78].

Em 1905, Langevin propôs um modelo teórico clássico para explicar a dependência da temperatura nessas medidas de susceptibilidade. Segundo ele, um material paramagnético consiste de átomos ou moléculas, cada um com um momento de dipolo magnético líquido não interagente e que devido a agitação térmica estão orientados de forma aleatória [79].

Do ponto de vista quantitativo, o modelo considera um volume de um material paramagnético contendo  $n$  átomos, cada um com um momento de dipolo magnético  $\mu$ . A direção de cada momento de dipolo magnético é representada por um vetor, que sai do centro da metade de uma esfera de raio  $r$ , figura 2.4.



**Figura 2.4:** Representação do volume de um material magnético sob a ação de um campo magnético externo [78].

Quando um campo magnético é aplicado, os momentos de dipolos magnéticos  $\mu$  tendem a se alinhar na direção desse campo aplicado. Dessa forma, cada momento  $\mu$  tem uma energia potencial dada por:

$$E_p = -\mu H \cos \theta \quad (2.29)$$

No equilíbrio térmico em uma dada temperatura  $T$ , a probabilidade de um átomo ter uma energia  $E_p$  é proporcional ao fator de Boltzmann  $e^{-E_p/k_B T}$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann. O número de momentos de dipolos magnéticos  $dn$  entre  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  é proporcional ao elemento de área  $dA$  ( $2\pi \sin \theta d\theta$ ) da esfera de raio  $r$ , multiplicado pelo fator de Boltzmann,

$$dn = K dA e^{-E_p/k_B T} = 2\pi K e^{(\mu H \cos \theta)/k_B T} \sin \theta d\theta \quad (2.30)$$

onde  $K$  é uma constante de proporcionalidade, e pode ser obtida pela condição de normalização, dada por:

$$\int_0^n dn = n \quad (2.31)$$

Por simplificação, considere  $a = \mu H/k_B T$ . Sendo assim,

$$2\pi K \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta d\theta = n \quad (2.32)$$

O momento total de dipolos magnéticos adquiridos na direção do campo aplicado por unidade de volume considerado, isto é, a magnetização  $M$ , é dada pela multiplicação do número de átomos  $dn$  pela contribuição  $\mu \cos \theta$  de cada átomo e integrando sobre o número total átomos no sistema,

$$M = \int_0^n \mu \cos \theta dn \quad (2.33)$$

Fazendo as respectivas substituições das equações (2.30) e (2.32) em (2.33), obtemos a seguinte expressão:

$$M = \frac{n\mu \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta d\theta} \quad (2.34)$$

A equação (2.34) pode ser resolvida usando o método de integração por substituição. Após algumas manipulações matemáticas, podemos chegar a seguinte expressão:

$$M = n\mu \left( \coth a - \frac{1}{a} \right) \quad (2.35)$$

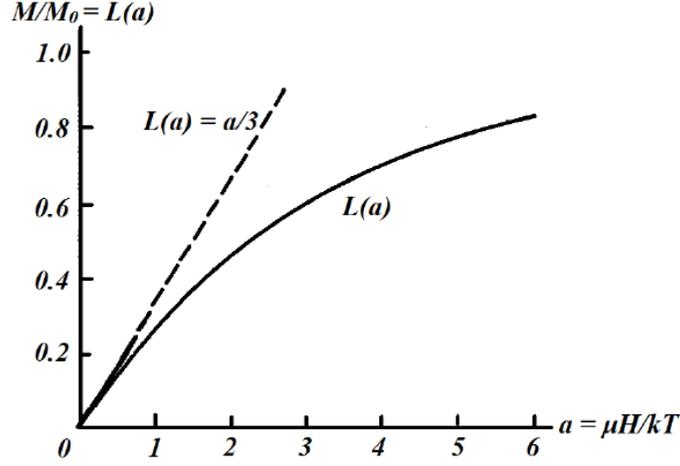
O termo  $n\mu$  corresponde a magnetização máxima, ou magnetização de saturação, obtida quando todos os momentos de dipolos magnéticos estão perfeitamente alinhados na direção do campo aplicado. Quantitativamente, iremos representar essa grandeza por  $M_S$ , logo a equação (2.35) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{M}{M_S} = \coth a - \frac{1}{a} \quad (2.36)$$

O lado direito da equação (2.36) é conhecido como função de Langevin  $L(a)$ . Quando  $a$  assume valores pequenos, ou seja, para  $a \ll 1$  essa função pode ser expandida em séries de potências:

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots \quad (2.37)$$

A figura 2.5 mostra graficamente o comportamento da função de Langevin em função da variável  $a (= \mu H/kT)$ . Desta análise, verifica-se que a saturação dos momentos de dipolos magnéticos acontece para valores grandes de  $a$ , e isso ocorre em alto valor de campo magnético  $H$ , ou em baixo valor de temperatura. No caso, em que  $a$  assume valores pequenos, a magnetização varia linearmente com o campo aplicado.



**Figura 2.5:** Gráfico da função de Langevin do ponto de vista clássico [78].

Considerando que  $a$  assume valores pequenos, então apenas o primeiro termo é considerado na função de Langevin, ou seja,  $L(a)=a/3$  e, portanto, a magnetização expressa na equação (2.36) torna-se:

$$M = \frac{n\mu a}{3} = \frac{n\mu^2 H}{3k_B T} \quad (2.38)$$

Substituindo a equação (2.27) em (2.38) obtemos a expressão da lei de Curie expressa na equação (2.28), portanto:

$$\chi = \frac{n\mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.39)$$

onde  $C = \frac{n\mu^2}{3k_B}$  é a constante Curie [78].

Até agora consideramos que o momento de dipolo magnético pode assumir todas as orientações possíveis em relação ao campo magnético aplicado (visão clássica). No entanto, do ponto de vista da mecânica quântica, o momento magnético assume apenas orientações discretas devido a quantização espacial do momento angular [79]. Sendo assim, a energia potencial de cada momento de dipolo magnético sob ação de um campo magnético externo, quanticamente é dada por:

$$E_p = -gm_J\mu_B H \quad (2.40)$$

onde  $m_J$  é o número quântico associado ao momento angular total  $J$  e assume valores  $-J > m_J > J$ . A grandeza  $g$  é denominada fator  $g$  de Landé e é descrita matematicamente da seguinte forma:

$$g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.41)$$

sendo  $L$  e  $S$  os números quânticos orbital e de *spin*, respectivamente, e cujos valores podem ser obtidos aplicando as regras de *Hund* aos elétrons de valência dos átomos [78].

A população relativa dos níveis de energia em uma dada temperatura  $T$  pode ser determinada a partir da estatística de Boltzmann, cuja probabilidade de encontrar um átomo com um estado de energia potencial  $E_p$  é dada por:

$$P = \frac{e^{-\frac{E_{p_i}}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_{p_i}}{k_B T}}} \quad (2.42)$$

Considerando um sistema com  $n$  átomos por unidade de volume, temos que a função de partição que representa esse sistema é dada por:

$$Z = \sum_{m_J=-J}^J e^{gm_J\mu_B H/k_B T} \quad (2.43)$$

A magnetização do sistema pode ser encontrada pela média estatística do momento de dipolo na direção do campo aplicado  $\langle \mu \rangle$ . Essa média estatística é obtida da ponderação do momento de dipolo magnético de cada estado pela probabilidade desse estado está ocupado:

$$M = ng\mu_B \frac{\sum_{m_J=-J}^J m_J e^{gm_J\mu_B H/k_B T}}{\sum_{m_J=-J}^J e^{gm_J\mu_B H/k_B T}} \quad (2.44)$$

Na equação (2.44), fazendo  $x = g\mu_B H/k_B T$ , temos:

$$M = ng\mu_B \frac{\sum_{m_J=-J}^J m_J e^{m_J x}}{\sum_{m_J=-J}^J e^{m_J x}} = ng\mu_B \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x} \quad (2.45)$$

Expandindo a soma da equação (2.45), percebemos que se trata de uma progressão geométrica. Resolvendo a mesma e fazendo algumas manipulações, encontramos a magnetização do sistema:

$$M = ng\mu_B J \left[ \frac{(2J+1)}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)}{2J} x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \right] \quad (2.46)$$

onde, o termo entre colchetes é a função de Brillouin  $B_J(x)$ . Portanto, a equação (2.46) fica:

$$M = ng\mu_B J B_J(x) \quad (2.47)$$

No limite de  $J$  tendendo ao infinito, a função de Brillouin se reduz a função de Langevin [80]. Por outro lado, fazendo uma análise dessa função para pequenos valores de  $x$ , podemos obter a expressão para a lei de Curie:

$$\chi = \frac{ng\sqrt{J(J+1)}\mu_B}{3k_B T} = \frac{n\mu_{eff}^2}{3k_B} = \frac{C}{T} \quad (2.48)$$

No caso quântico, a constante de Curie  $C$  é expressa em termos do momento efetivo  $\mu_{eff}^2$ . Vale ressaltar que, o valor do momento efetivo dos íons depende de sua respectiva valência e do seu entorno, ou seja, do campo elétrico cristalino produzido por íons vizinhos.

De acordo com a literatura, a maioria dos materiais paramagnéticos não obedecem a lei de Curie. Estes, por sua vez, obedecem a uma lei que mostra a dependência com a temperatura de forma mais geral,

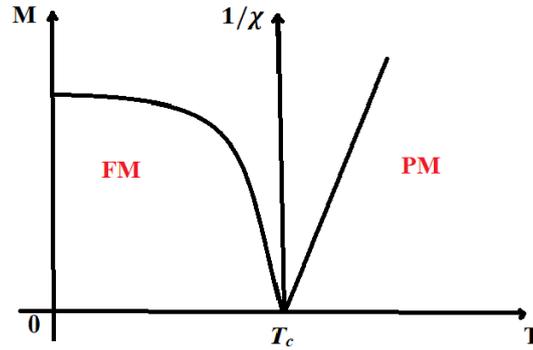
$$\chi = \frac{C}{T-\theta} \quad (2.49)$$

chamada de lei de Curie-Weiss. Aqui  $\theta$  é constante e com dimensões de temperatura. Outra característica importante é que os materiais paramagnéticos que apresentam esse comportamento exibem ordenamento espontâneo e tornam-se ferromagnéticos abaixo de uma temperatura crítica, denominada temperatura de Curie,  $T_c$  [79,81].

### 2.5.3 Ferromagnetismo

Diferentemente dos materiais paramagnéticos, os materiais ferromagnéticos são caracterizados por apresentarem magnetização espontânea abaixo de uma determinada temperatura crítica, denominada temperatura de Curie ( $T_c$ ), mesmo na ausência de um campo magnético externo aplicado. Nessa situação, dizemos que o material se encontra num estado ferromagneticamente ordenado. Acima da temperatura de Curie, o ordenamento ferromagnético é destruído, uma vez que, a energia térmica torna-se maior que a interação entre os momentos de dipolos magnéticos e, portanto, o material passa a ter um comportamento paramagnético, conforme mostrado na figura 2.6 [80]. Vale ressaltar que, esse tipo de material apresenta magnetização espontânea em pequenas regiões chamadas de domínios magnéticos. Nessas regiões, todos os momentos de dipolo magnéticos estão alinhados paralelamente uns aos outros. Quando o material se encontra

num estado desmagnetizado, os vetores magnetização em diferentes domínios têm diferentes orientações, resultando numa magnetização total nula [79].



**Figura 2.6:** Diagrama de fases de um material ferromagnético. Em  $T = T_c$ , ocorre a transição de fase ferromagnética (FM)/paramagnética (PM). Figura adaptada da referência [78].

A primeira teoria usada para explicar o ferromagnetismo foi proposta por Pierre Weiss em 1906. Segundo ele, a magnetização espontânea de um material ferromagnético está relacionada com a presença de campo magnético interno que é capaz de alinhar todos os momentos de dipolos magnéticos na mesma direção [80]. Este campo molecular interno, por sua vez, é proporcional a magnetização do material,

$$H_m = \gamma M \quad (2.50)$$

onde  $\gamma$  é a constante de campo molecular [78].

Em 1928, Heisenberg mostrou que o campo molecular de Weiss surge como resultado quântico de um mecanismo de interação de troca entre os *spins*. A Hamiltoniana de Heisenberg que descreve esse fenômeno de interação de troca tem a seguinte forma,

$$H_{tr} = - \sum_{i < j} 2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.51)$$

onde  $J_{ij}$  é a integral de troca, também chamada de constante de troca. Esta integral depende das distribuições eletrônicas dos átomos e da distância entre os átomos  $i$  e  $j$  considerados [80]. Para o caso da interação ferromagnética, o estado de menor energia corresponde aos dois *spins* paralelos e a integral de troca assumindo um valor positivo, ou seja,  $J_{ij} > 0$  [81].

Quando o material é submetido a ação de um campo magnético externo, o campo total que age sobre o material é dado por:

$$H_T = H + H_m = H + \gamma M \quad (2.52)$$

A resposta magnética a esse campo aplicado, ou seja, a susceptibilidade magnética tem alta magnitude (positiva) e pode então ser escrita da seguinte forma:

$$\chi = \frac{M}{H_T} = \frac{C}{T} \quad (2.53)$$

Substituindo a equação 2.52 em 2.53, obtemos:

$$\frac{M}{(H+\gamma M)} = \frac{C}{T} \quad (2.54)$$

Fazendo algumas manipulações matemáticas e isolando a magnetização  $M$ , obtemos:

$$M = \frac{CH}{T-\gamma C} \quad (2.55)$$

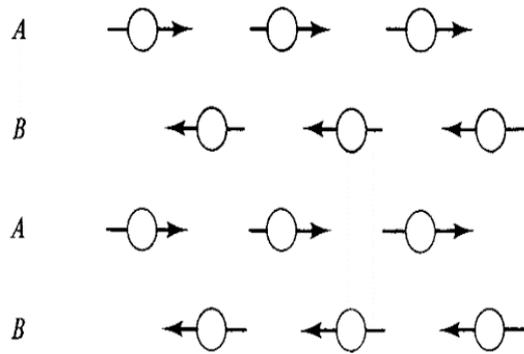
Portanto,

$$\chi = \frac{C}{T-\gamma C} = \frac{C}{T-\theta_P} \quad (2.56)$$

onde  $\theta_P = \gamma C$ , corresponde a temperatura paramagnética de Curie, cujo valor é aproximadamente igual à  $T_c$ . A expressão (2.56) é conhecida como lei de Curie- Weiss a qual descreve a dependência da susceptibilidade magnética em temperaturas acima de  $T_c$ . Em  $T = \theta_P$  há uma divergência na susceptibilidade magnética que corresponde a transição de fase do estado ordenado (ferromagnético) para o estado desordenado (paramagnético) [80,81].

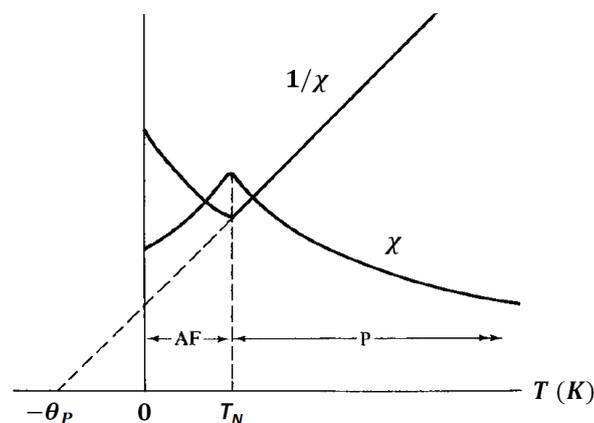
#### 2.5.4 Antiferromagnetismo

A estrutura magnética dos materiais antiferromagnéticos apresenta um caráter diferenciado em relação às demais propriedades magnéticas acima descritas. Esse tipo de sistema possui duas sub-redes interpenetrantes A e B, cujos momentos de dipolos magnéticos de cada sub-rede encontram-se alinhados de forma antiparalela, conforme mostrado na figura 2.7 [78]. Vale ressaltar que, cada sub-rede possui magnetização espontânea criada pelo campo molecular da outra sub-rede [79]. Tal configuração magnética, resulta em uma magnetização total nula, uma vez que as duas sub-redes apresentam momentos magnéticos de mesma magnitude e direção, porém de sentido contrários [80].



**Figura 2.7:** Representação das sub-redes A e B de um material antiferromagnético [78].

A primeira teoria sobre o estado ordenado dos materiais antiferromagnéticos foi desenvolvida em 1936 pelo físico Louis Néel [81], usando a teoria de campo molecular proposta por Weiss. O comportamento da susceptibilidade magnética e de sua inversa com a temperatura de um sistema antiferromagnético é mostrado na figura 2.8. À medida que a temperatura aumenta, a susceptibilidade magnética também aumenta, e atinge um ponto máximo em uma determinada temperatura crítica, chamada de temperatura de Néel ( $T_N$ ), a qual corresponde a transição de fase antiferromagnética/paramagnética. Abaixo da temperatura de Néel os momentos magnéticos encontram-se ordenados antiferromagneticamente e acima dessa temperatura assumem um comportamento paramagnético [78]. Portanto, acima de  $T_N$  esses materiais obedecem a lei de Curie-Weiss (equação 2.56), porém  $\theta_P$  assume valores negativos em virtude da interação de troca negativa ( $J_{ij} < 0$ ) entre os momentos de dipolos magnéticos [79], e que pode ser observado através da extrapolação da curva do inverso da susceptibilidade magnética mostrada na figura 2.8 [78].



**Figura 2.8:** Representação da susceptibilidade magnética e de sua inversa para um material antiferromagnético [78].

Os materiais antiferromagnéticos apresentam susceptibilidade magnética de baixa magnitude positiva e sua magnetização respondem de forma linear sob ação de um campo magnético externo aplicado. No caso de materiais monocristalinos, a susceptibilidade magnética depende do ângulo entre a direção da magnetização espontânea de cada sub-rede e a direção do campo magnético externo aplicado. Já para o caso de amostras em pó ou policristalinas, como não tem uma direção preferencial para os cristais, a susceptibilidade magnética é obtida pela média de todas as orientações possíveis [76,79].

## Capítulo 3

# PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 3.1 Métodos de síntese

De acordo com a literatura, o óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) é um material que tem despertado a atenção dos pesquisadores por apresentar algumas características interessantes, tais como: alta dureza e reatividade, capacidade de absorção da radiação ultravioleta e propriedades catalíticas e magnéticas [82,83]. Diante disso, diversos trabalhos na literatura têm relatado a produção do mesmo, em sua forma nanoestruturada, usando diferentes métodos de síntese. Dentre esses métodos, podemos citar a síntese hidrotérmica [84], método sol-gel [85], co-precipitação [86,87], pirólise por aspersão em chama (*flame spray pyrolysis*) [88], rota de micelas invertidas (*reverse micelles route*) [89,90] síntese de combustão [91], rotas de aquecimento assistido por micro-ondas [92] e pelo método de decomposição térmica [51].

Nas próximas subseções serão apresentadas informações detalhadas sobre o método de co-precipitação e síntese hidrotérmica. Tais métodos foram usados para obter o sistema  $\text{Ce}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}_2$  referente as amostras de óxido de cério puro ( $x = 0$ ) e dopado com diferentes concentrações ( $x = 0,01, 0,05$  e  $0,10$ ) do metal de transição (MT) Mn e com 10% ( $0,10$ ) dos MT's Cr, Co e Fe.

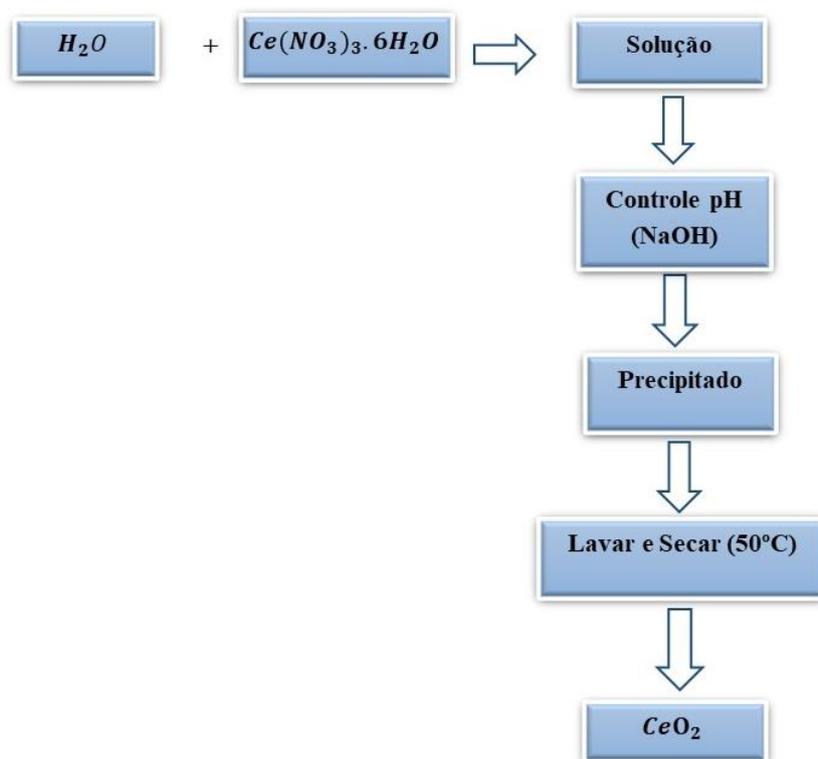
#### 3.1.1 Co-precipitação

Ao longo dos últimos anos diversas publicações descrevem o método de co-precipitação como de fácil realização e conveniente para síntese de óxidos nanoestruturados. No entanto, algumas características como tamanho, forma e composição das nanopartículas podem ser facilmente influenciadas a depender da escolha do sal (nitrato, sulfato ou cloreto), da temperatura da reação química e do ponto de hidrólise (pH) do meio [93].

Diante dessas considerações, usamos o método de co-precipitação como descrito por Meneses e colaboradores [86] para sintetizar nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  puro e dopado com diferentes concentrações e metais de transição (Fe, Cr, Mn e Co) em temperatura ambiente. Esse método consiste na dissolução de sais em um meio aquoso à temperatura

ambiente, seguida da adição lenta de uma base hidrolizante para o controle do pH e a formação do precipitado [93].

Para obtenção das nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  dissolvemos o nitrato de cério III hexahidratado [ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] da empresa Sigma-Aldrich, em 40 ml de água destilada à temperatura ambiente. Em seguida, a esta solução sob constante agitação foi adicionada lentamente 1 mol/L de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) até a mesma atingir o pH 13 e conseqüentemente obter o precipitado. O precipitado foi coletado após centrifugação (3000 r.p.m.) e lavado por quatro vezes com água destilada com o objetivo de eliminar os sais indesejáveis. Em seguida, a amostra é levada a estufa à temperatura de  $50^\circ\text{C}$  durante 72 horas para secar. A figura 3.1 ilustra um fluxograma que representa o processo de produção das nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  puro.



**Figura 3.1:** Fluxograma representando a rota de síntese usada no método de co-precipitação.

As amostras dopadas com diferentes concentrações dos metais de transição foram sintetizadas de forma análoga ao procedimento indicado no fluxograma da figura 3.1, acrescido apenas da quantidade do nitrato do metal de transição desejado juntamente com o nitrato de cério para sua dissolução em 40 ml de água destilada. Os sais usados no processo de síntese das amostras dopadas com os metais de transição estão listados na tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Sais usados no processo de síntese.

<b>Dopante</b>	<b>Reagentes</b>
Mn	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O
Cr	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O
Co	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O
Fe	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O

### 3.1.2 Síntese Hidrotérmica

Entende-se o processo de síntese hidrotermal como resultado final de toda reação química homogênea (solução) ou heterogênea (materiais na forma massiva) na presença de um solvente aquoso sob condições de alta pressão e temperatura em um sistema fechado [94].

De forma análoga ao método de co-precipitação, pequenas variações nos parâmetros de síntese (temperatura, tempo de tratamento, pH da solução e reagentes de partida) podem causar mudanças na morfologia, tamanho e constituição química das nanopartículas. No entanto, ao compararmos ambos os métodos nota-se que a síntese hidrotérmica fornece melhor controle no que se refere à forma e tamanho das mesmas [93].

Nos últimos anos, uma grande variedade de materiais como, óxidos de cerâmicas complexos, fluoretos, materiais magnéticos, entre outros têm sido sintetizados tanto como partículas, como em sua forma nanoestruturada usando a técnica hidrotermal [95]. No caso específico do CeO<sub>2</sub>, alguns trabalhos têm sido publicados mostrando a eficiência desse método para produção de nanopartícula do mesmo [84,96,97].

O processo experimental para obtenção das amostras deste trabalho por esse método de síntese inicia com a preparação de uma solução aquosa, em temperatura ambiente, a partir da dissolução de nitrato de cério III hexahidratado [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O] em 40 ml de água destilada. Similarmente ao método de co-precipitação adicionamos NaOH a esta solução, com o intuito de controlar o pH e obter o precipitado. Após atingir o pH 13, a mesma é transferida para uma autoclave de aço inox (copo de teflon), o qual é submetido a um tratamento térmico (180°C) durante 3 horas para formação da amostra desejada. Após a autoclave esfriar lentamente até a temperatura ambiente, a solução é transferida para uma centrífuga, na qual é mantida em alta rotação (3000 r.p.m) e realizado o processo de lavagem. Este processo de lavagem é repetido até a remoção

completa de sais indesejados formados durante a reação química. Posteriormente o material resultante é seco em uma estufa a 50°C concluindo o processo de obtenção da amostra de óxido de cério puro (CeO<sub>2</sub>). Esse método de síntese hidrotérmica também foi usado para obtenção de nanopartículas de óxido de cério dopado com 1, 5 e 10% de Mn e com 10% de Cr, Fe e Co. Nesse processo de obtenção das amostras foram usados os mesmos reagentes citados na tabela 3.1.

Para caracterização das amostras obtidas por ambos os métodos de síntese foram utilizadas diferentes técnicas experimentais, as quais serão descritas na próxima seção.

## **3.2 Técnicas de Caracterização**

Nesta seção será apresentada uma breve descrição sobre as técnicas de caracterização estruturais, ópticas e magnéticas utilizadas no presente trabalho.

### **3.2.1 Difração de Raios X (DRX)**

A técnica de difração de raios X em pó é bastante explorada na determinação de informações precisas sobre a estrutura cristalina dos materiais. Os difratômetros de raios X atuais são equipamentos sofisticados, que fornecem os dados experimentais digitalizados na forma de intensidades difratadas em função de uma única variável independente - ângulo de Bragg. Cada padrão de difração em pó representa uma projeção unidimensional, da rede recíproca do cristal em três dimensões. Diferentes características estruturais fornecem um padrão de difração único, que permite a identificação de cada material. A qualidade dos padrões de difração de raios X está relacionada com a natureza da energia da radiação disponível, resolução do instrumento e das condições físicas e químicas da amostra em análise [62].

As medidas de difração de raios X deste trabalho foram realizadas utilizando um difratômetro Empyrean de marca PANalytical com geometria Bragg-Bretano e radiação K<sub>α</sub> do Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), pertencente ao Laboratório de Preparação de Materiais e Magnetismo localizado na Universidade Federal de Sergipe – Campus Prof. Alberto Carvalho. Todas as amostras foram medidas, em temperatura ambiente, usando um intervalo angular 2 $\theta$  de 20-80°, passo contínuo de 0,013°. A identificação da fase cristalina presente nas amostras foi realizada através do software *X'pert High Score Plus*, por meio da comparação entre padrões de DRX observados e os padrões de referência organizados em fichas cristalográficas, disponíveis no banco de dados ICSD (*Inorganic*

*Crystal Structure Database*). A análise estrutural foi realizada com o auxílio do programa *DBWSTolls (versão 2.4-Beta)* para aplicação do refinamento Rietveld [98].

### **3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) tem sido uma técnica bastante usada na caracterização microestrutural de materiais, pois permite não só visualizar a morfologia, mas também a identificação de defeitos cristalinos e distribuição de fases de um determinado material [99].

Em um microscópio eletrônico de transmissão, a amostra é irradiada por um feixe de elétrons de densidade de corrente uniforme. Os elétrons são emitidos de um canhão de elétrons por emissão termiônica, Schottky ou de campo e acelerados com uma tensão que varia entre 80 e 500 *kV* (característica particular de cada equipamento). Em seguida, o feixe de elétrons é focalizado por um conjunto de lentes magnéticas e guiado por um sistema de bobinas de deflexão na direção da superfície da amostra [100]. Diferentemente dos raios X, o feixe de elétrons usado no processo pode ser facilmente focalizado, permitindo a medida de difração de elétrons de regiões microscópicas e até muitas vezes, a seleção de um único microcristal [99]. No processo de interação do feixe de elétrons com a amostra, ocorre espalhamento elástico e inelástico. Como resultado dessa interação, diversos sinais são gerados e projetados em uma tela fluorescente acoplada por fibra óptica a uma câmara CCD (*charge-coupled device*). As imagens capturadas tem resolução atômica e contém informações sobre a estrutura cristalina, forma e tamanho das partículas em estudo [100,101].

As imagens de MET do presente trabalho foram obtidas usando microscópio eletrônico de transmissão (JEM-1400 plus) do CMNano (Centro Multiusuário de Nanotecnologia - UFS) usando uma tensão de 120 *kV*. Todas as amostras foram dispersas em álcool etílico com o auxílio de um ultrassom e depositadas em grades de cobre comerciais de 400 mesh (*holey carbon support film*) para microscopia eletrônica com um filme ultrafino de carbono amorfo com espessura de aproximadamente 3 nm.

### **3.2.3 Espectroscopia na região UV-Vis**

A espectroscopia de absorção na região espectral do UV-vis é uma técnica bastante aplicada na caracterização das propriedades ópticas dos materiais, pois fornece tanto informações qualitativas quanto quantitativas sobre um determinado material [102].

Os espectros de absorção são obtidos em instrumentos denominados de espectrofotômetros que são capazes de registrar dados de absorbância em função do comprimento de onda. O equipamento é composto por uma fonte de energia radiante, monocromador, recipiente para amostra (cubeta) e detectores da radiação. Em geral, as fontes de energia usadas são lâmpadas de deutério, para excitação na região do ultravioleta e lâmpadas de tungstênio para excitação na região do visível. O monocromador é um banco óptico composto por uma rede de difração (fendas, espelhos, lentes e um dispositivo de dispersão de luz) que seleciona o comprimento de onda de interesse para análise. Geralmente, a região ultravioleta próximo do espectro é considerada de 200 a 400 nm e a região do visível de 400 a 800 nm [103].

Quando o feixe da radiação incidente com potência  $P_0$  atravessa a solução uma parte da energia radiante é absorvida enquanto que a outra é transmitida. Com isso, em virtude da interação entre os fótons e as partículas absorventes, a potência radiante decresce para  $P$ . A transmitância  $T$  da solução é a razão entre a potência transmitida  $P$  e a potência incidente  $P_0$ . Por sua vez, a absorbância  $A$  relaciona-se com a transmitância de forma logarítmica, conforme mostrado na equação (3.1), conhecida como lei de Beer - Lambert.

$$A = -\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = \epsilon cl \quad (3.1)$$

onde,  $\epsilon$  é a absorvidade molar,  $c$  é a concentração molar e  $l$  é o comprimento do caminho óptico percorrido pela luz na amostra [102,104].

Nos espectros de absorção UV-vis, os pontos máximos de absorbância indicam as possíveis transições eletrônicas quantizadas de um nível de energia mais baixa para um nível de maior energia, cuja energia do fóton absorvido corresponde à diferença energia entre os dois níveis. Sendo assim, por meio das medidas de absorção na região do UV-vis podemos determinar o *gap* de energia (diferença de energia entre o ponto máximo da BV e o mínimo da BC) de um semiconductor [102].

Uma maneira de estimar a energia de *gap* do material é baseada no modelo de *Tauc*, cuja equação é dada por expressão:

$$\alpha hv = C(hv - E_g)^n \quad (3.2)$$

onde,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $hv$  é a energia do fóton,  $C$  é uma constante,  $n = 1/2$  para uma transição direta e  $n = 2$  para uma transição indireta. Ao construir um gráfico

de  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  em função da energia  $h\nu$ , observa-se uma linearidade da região do UV (ultravioleta), que indica o início da absorção óptica do material. Nessa região, fazendo a extrapolação da reta para o eixo da abscissa (eixo da energia) teremos uma estimativa do valor do *gap* de energia [105].

Para analisar as propriedades ópticas associadas às amostras deste trabalho, foram realizadas medidas de absorbância em função do comprimento de onda, na região de radiação ultravioleta ao visível (UV-Vis). O equipamento usado foi um 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.<sup>a</sup> Valéria Priscila de Barros.

#### **3.2.4 Medidas Magnéticas**

As medidas de magnetização do presente trabalho foram realizadas em três magnetômetros diferentes, em virtude das condições de manutenção e disponibilidade dos equipamentos. O primeiro deles, um magnetômetro SQUID (*Superconducting quantum interference device*) modelo *MPMS-XL EverCool* da *Quantum Design* disponível no departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe. O segundo, um modelo MPMS (*Magnetic Property Measurement System*) também da *Quantum Design* localizado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e o terceiro modelo um MPMS-5S também da *Quantum Design* instalado no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos - SP.

A caracterização magnética das amostras em estudo foi realizada através de medidas de magnetização em função da temperatura (MvsT) e do campo magnético (MvsH). As medidas de magnetização em função da temperatura (MvsT) foram realizadas num intervalo de temperatura de 2 à 300 K, sob a aplicação de um campo magnético constante de 1 kOe, com o intuito de analisar as possíveis transições magnéticas sofridas pelas amostras e o comportamento das mesmas diante de inserção dos dopantes na matriz do CeO<sub>2</sub>. De forma complementar, também foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado (MvsH) à temperatura constante (5, 200 e 300 K) a fim de observar o comportamento magnético das amostras em estudo.

## Capítulo 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais referentes a síntese de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  puro e dopado com diferentes concentrações e metais de transição, conforme apresentado na tabela 4.1. Através destes resultados foi realizado um estudo sobre a influência dos dopantes (metais de transição) e de suas respectivas concentrações nas propriedades estruturais, ópticas e magnéticas da matriz semicondutora do  $\text{CeO}_2$ .

Tais resultados serão dispostos em duas seções. A primeira com os dados e análises obtidos para amostras sintetizadas através da síntese co-precipitação e a segunda por meio da síntese hidrotérmica.

Para facilitar a identificação das amostras e por questões de organização, todas as amostras foram nomeadas de acordo com o método de síntese, dopante e sua concentração, conforme mostrado na tabela 4.1.

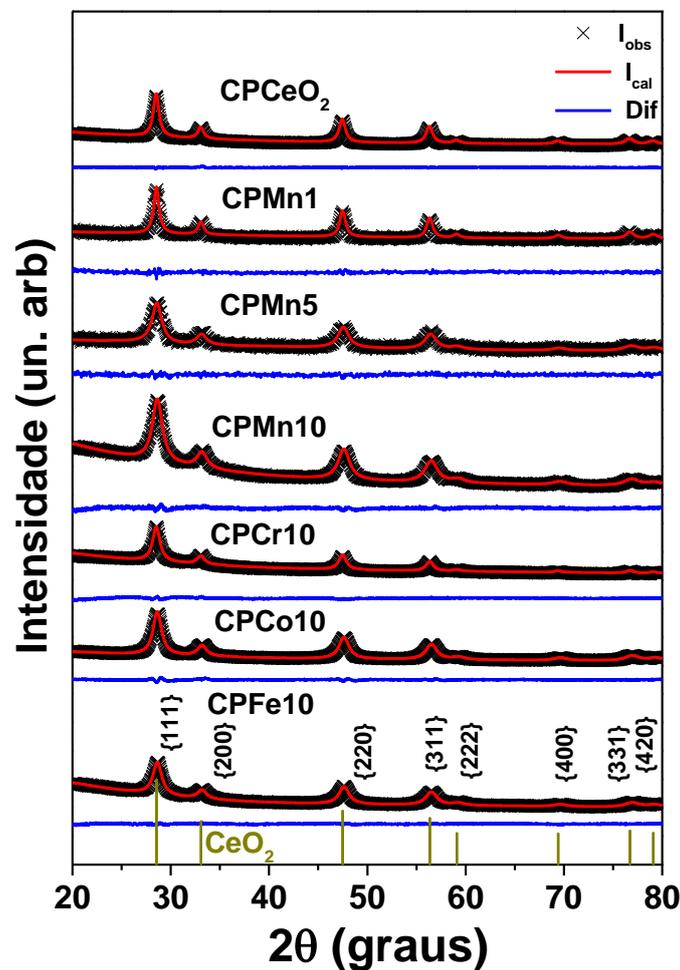
**Tabela 4.1:** Nomenclatura das amostras;

<b>Amostras</b>	<b>Nomenclatura: Co-precipitação</b>	<b>Nomenclatura: Síntese Hidrotérmica</b>
$\text{CeO}_2$	CPCeO <sub>2</sub>	SH CeO <sub>2</sub>
<b><math>\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2</math></b>		
$x = 0,01$	CPMn1	SHMn1
$x = 0,05$	CPMn5	SHMn5
$x = 0,10$	CPMn10	SHMn10
<b><math>\text{Ce}_{0,90}\text{MT}_{0,10}\text{O}_2</math></b>		
MT = Cr	CPCr10	SHCr10
MT = Co	CPCo10	SHCo10
MT = Fe	CPFe10	SHFe10

#### 4.1 Sistema de nanopartículas $Ce_{1-x}MT_xO_2$ obtido por co-precipitação

Para analisar as propriedades estruturais das amostras obtidas pelo processo de co-precipitação foram realizadas medidas de difração de raios X (DRX) aliadas ao método de refinamento Rietveld.

A figura 4.1 mostra os padrões DRX experimentais ( $I_{obs}$ ) e calculados ( $I_{cal}$ ) para o sistema  $Ce_{1-x}MT_xO_2$  que representa as amostras de óxido de cério puro ( $x = 0$ ) e dopado com diferentes concentrações ( $x = 0,01, 0,05$  e  $0,10$ ) e metais de transição (MT = Mn, Cr, Co e Fe) obtidas pelo método de co-precipitação. A curva azul representa a diferença entre o padrão de DRX observado (pontos em preto) e calculado (linha vermelha). As barras verticais indicam o padrão do referencial teórico usado para identificar a fase cristalina das amostras.



**Figura 4.1:** Padrões de DRX da série  $Ce_{1-x}Mn_xO_2$  ( $x = 0, 0.01, 0.05$  e  $0.10$ ) e  $Ce_{0.90}MT_{0.10}O_2$  (MT = Mn, Cr, Co e Fe) obtidos pelo método de co-precipitação. As barras verticais, abaixo, representam os picos de DRX de acordo com o CeO<sub>2</sub> da referência ICSD nº 061595 [106].

Comparando os respectivos padrões de DRX com o disponível na literatura (ICSD 061595) [106] foi possível observar a formação de uma única fase com simetria cúbica isomorfa ao CeO<sub>2</sub> pertencente ao grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  para todas amostras. Como pode ser observado há um alargamento dos picos de difração, o qual está associado a diminuição do tamanho médio dos cristalitos.

A aplicação do método de refinamento Rietveld se deu de forma satisfatória para todas as amostras. Obtivemos excelentes valores para os fatores de confiança, a exemplo, o *goodness of fit*  $\chi^2$  ( $0.90 < S < 1.47$ ), uma vez que o valor desse parâmetro deve ser próximo de 1 (um). Para o refinamento foi usado a função perfil Lorentziana obedecendo a sequência de parâmetros refinados apresentada na tabela A.1 do apêndice A. Dessa análise, foi possível extrair alguns parâmetros estruturais das amostras, tais como: parâmetro de rede, volume da célula unitária, tamanho médio do cristalito estimados usando a equação de Scherrer (equação (2.19)) e o método de Williamson Hall (W-H), além da microdeformação estimada pelo último método. Tais valores estão dispostos na tabela 4.2 e o respectivo gráfico de W-H é mostrado na figura 4.2.

**Tabela 4.2:** Dados estruturais referente ao refinamento do conjunto de amostras do sistema de nanopartículas Ce<sub>1-x</sub>MT<sub>x</sub>O<sub>2</sub> obtidas pelo método de co-precipitação.

Amostra	Parâmetros de rede (Å)	Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )	Tamanho (nm)		Microstrain (%)
			Scherrer	W-H	
<b>CPCeO<sub>2</sub></b>	5,416 (2)	158,86 (1)	12 (1)	14	0,2
<b>CPMn1</b>	5,415 (1)	158,71 (5)	13 (1)	14	0,1
<b>CPMn5</b>	5,408 (2)	158,2 (1)	7 (1)	8	0,3
<b>CPMn10</b>	5,4052 (4)	157,92 (2)	6 (1)	8	0,4
<b>CPCr10</b>	5,4121 (4)	158,53 (2)	9 (1)	7	-0,3
<b>CPCo10</b>	5,4007 (3)	157,53 (2)	7 (1)	9	0,3
<b>CPFe10</b>	5,4024 (4)	157,68 (2)	7 (1)	11	0,5

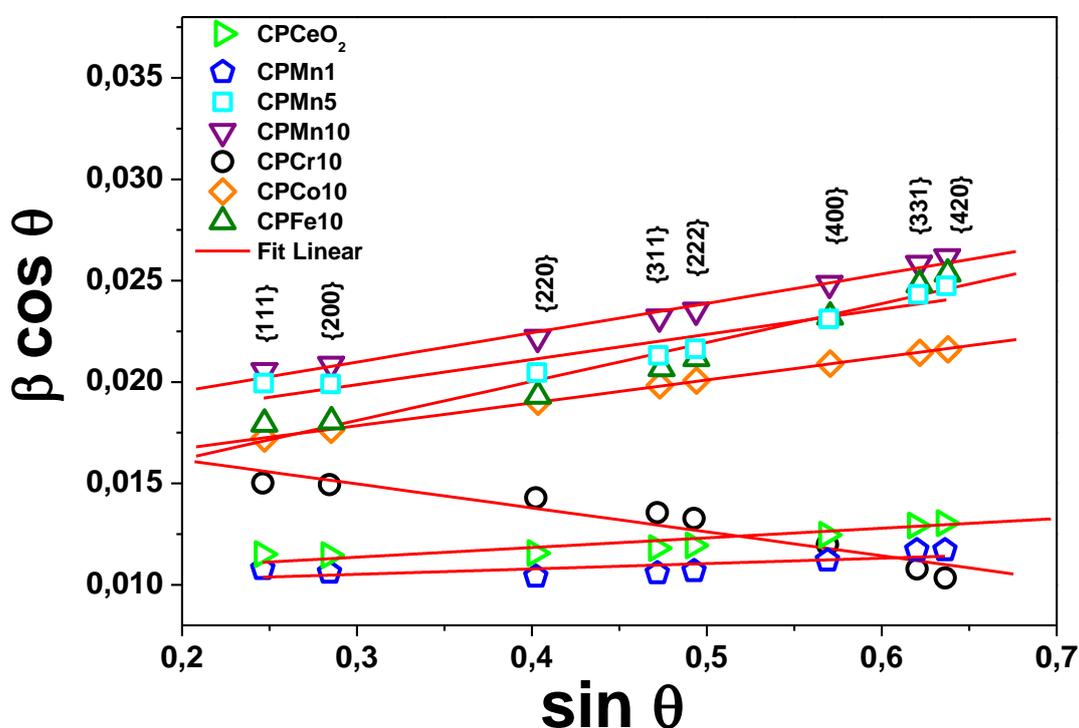
\*A indicação 5,416 (2) corresponde a  $5,416 \pm 0,002$ .

De acordo com os dados da tabela 4.2 observamos que houve uma redução nos parâmetros de rede e volume da célula unitária com a adição de qualquer dopante e com

o aumento da concentração do Mn. Tal comportamento pode estar associado à diferença entre o raio iônico do átomo do terra rara (Ce) com os metais de transição (Mn, Cr, Co e Fe), uma vez que o tamanho do raio iônico dos metais de transição é menor que o raio iônico do átomo de Ce (1,11 Å) [18]. Porém, essa redução no parâmetro de rede (experimental) não obedece uma sistemática quando considerado o tamanho do raio iônico de cada metal de transição, se levarmos em consideração o estado de oxidação dos sais de partida e o número de coordenação do átomo de cério (igual a 8). Por outro lado, não temos conhecimento na literatura do raio iônico do Cr com esse número de coordenação. Além disso, segundo Rey e Muccillo no processo de dopagem com cátions de menor valência, as posições atômicas antes ocupadas somente pelo cátion da matriz passa a ser ocupada pela fração molar do cátion do dopante. Tal processo induz a criação de vacâncias de oxigênio, para efeitos de compensação de cargas. Dessa forma, ocorre uma reorganização das posições originais dos íons de oxigênio para acomodar a fração molar de vacâncias de oxigênio criadas durante o processo de dopagem. Conseqüentemente, a célula unitária pode sofrer uma expansão ou uma compressão com a variação do dopante e de sua concentração, obedecendo muitas das vezes uma relação linear entre o volume da célula unitária e a concentração do dopante [107]. Sendo assim, não foi possível avaliar a ordem de redução nos parâmetros de rede em termos do tamanho do raio iônico de cada dopante, já que não sabemos: *i*) a configuração do número de coordenação e ou *ii*) o real estado de oxidação em que se encontram os metais de transição inseridos na matriz hospedeira (CeO<sub>2</sub>).

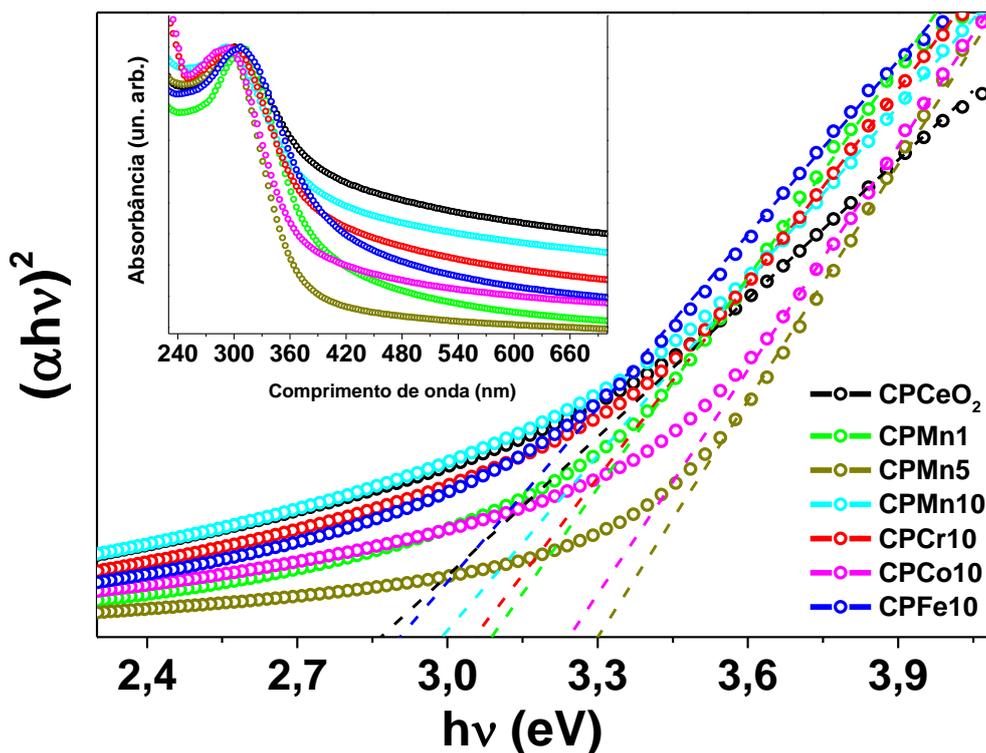
A figura 4.2 mostra os gráficos obtidos através da aplicação do método de Williamson-Hall (descrito na seção 2.3) nos padrões de DRX do sistema de nanopartículas Ce<sub>1-x</sub>MT<sub>x</sub>O<sub>2</sub> obtidas pelo método de co-precipitação. Através de um ajuste linear nesses conjuntos de pontos foi possível estimar o tamanho médio dos cristalitos e os valores da microdeformação de cada amostra. O tamanho médio do cristalito estimado pela equação de Scherrer (equação (2.19)) variaram de 6 a 12 nm, enquanto que, pelos ajustes obtidos pelo método de Williamson-Hall os tamanhos variaram de 7-14 nm. Essa pequena diferença observada pode estar relacionada a presença de uma pequena microdeformação para todas as amostras analisadas, uma vez que, esse parâmetro não é considerado na equação de Scherrer. Conforme podemos observar na figura 4.2, todas amostras apresentaram um comportamento linear indicando que há um crescimento uniforme (isotrópico) no tamanho das nanopartículas. Outro comportamento observado nessa análise do gráfico W-H foi a inclinação da reta negativa para o caso da amostra

CPCr10 indicando uma compressão na estrutura cristalina diferentemente das demais amostras onde os resultados sugerem uma expansão na rede.



**Figura 4.2:** Gráfico de Williamson\_Hall para o sistema  $Ce_{1-x}MT_xO_2$  ( $x = 0, 0.01, 0.05$  e  $0.10$  e  $MT = Mn, Cr, Co$  e  $Fe$ ).

Para estudar possíveis mudanças no *gap* das amostras de  $CeO_2$  após a inserção dos dopantes realizamos medidas de absorção óptica na região do UV-Vis. Como resultado obtivemos espectros de absorção que correspondem a gráficos de absorbância em função do comprimento de onda  $\lambda$ , conforme mostrado no detalhe superior da figura 4.3. Os espectros de absorção de todas as amostras apresentam máximos bem definidos que variam entre 250 a 350 nm. Como mencionado na seção 3.2.3, esses máximos de absorção presentes nesses espectros correspondem as possíveis transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução e conseqüentemente, através destes máximos de absorção podemos estimar o *gap* óptico do material. Para isso, aplicamos o método de *Tauc* descrito pela equação (3.2), a qual se encontra representado graficamente na figura 4.3. Podemos observar um comportamento linear na região ultravioleta do espectro de absorção que indica o início da absorção óptica do material. O valor do *gap* de energia foi determinado a partir da extrapolação da reta desse regime linear para o eixo da abscissa.



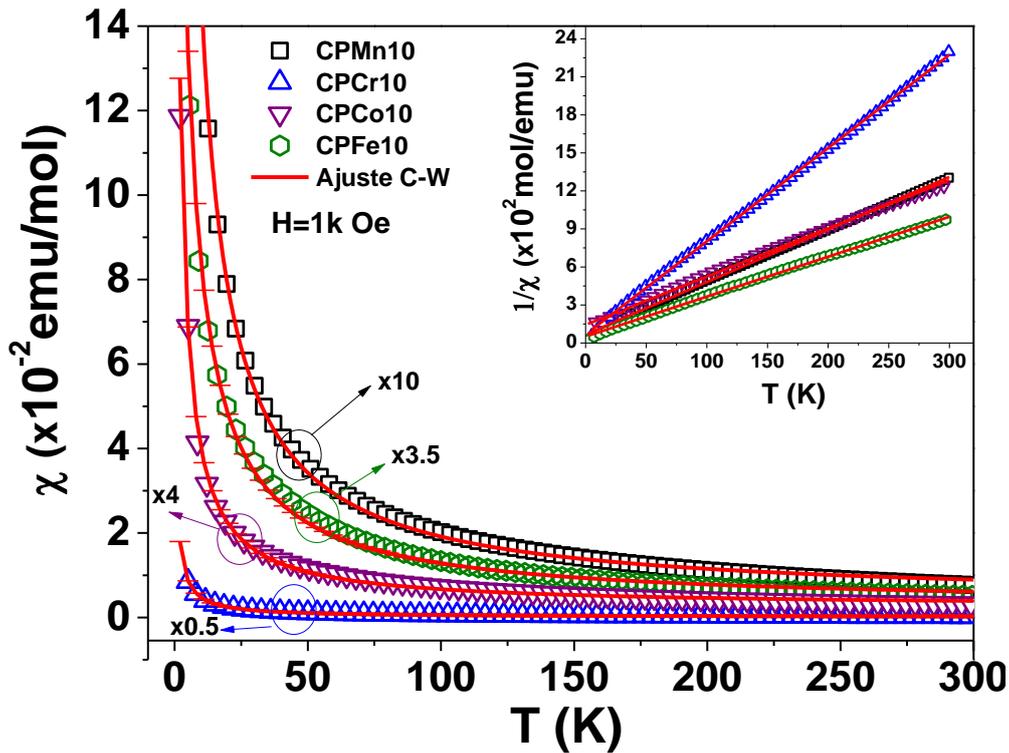
**Figura 4.3:** Gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  em função da energia  $h\nu$  para as amostras de CeO<sub>2</sub> puro e dopado com 1, 5 e 10% de Mn e com 10% de Cr, Co e Fe obtidas pelo método de co-precipitação. O detalhe da figura mostra espectros de absorção na região do UV-Vis.

Os valores de gap de energia estimados pelo método de *Tauc* variaram de 2,87 a 3,30 eV, conforme mostrado na tabela 4.3. Verificamos que houve um aumento do *gap* óptico após a inserção dos metais de transição quando comparado com a amostra pura (CPCeO<sub>2</sub>), que podem estar associados aos efeitos de confinamento quântico devido a diminuição do tamanho das partículas [108,109]. Nós também temos verificado uma redução no *gap* de energia para a amostra dopada com 10% de Mn quando comparada com a amostra dopada com 1 e 5% de Mn. Com isso, é possível sugerir que tais variações podem estar associadas a distribuição não uniforme dos íons de Mn e, além disso, a mudança no estado de oxidação ou a presença de defeitos, como exemplo, vacâncias de oxigênio na matriz do CeO<sub>2</sub>.

**Tabela 4.3:** Valores do gap óptico para as amostras de CeO<sub>2</sub> pura e dopadas com 1, 5 e 10% de Mn e 10% Cr, Co e Fe obtidas pelo método de co-precipitação.

Amostra	CPCeO <sub>2</sub>	CPMn1	CPMn5	CPMn10	CPCr10	CPCo10	CPF <sub>10</sub>
Gap (eV)	2,87	3,09	3,30	2,99	3,05	3,24	2,90

Com o intuito de verificar a influência dos metais de transição nas propriedades magnéticas do  $\text{CeO}_2$ , foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura ( $M$  vs  $T$ ) num intervalo de 2 a 300 K com a aplicação de um campo magnético externo de 1 kOe. A figura 4.4 mostra as curvas  $M$  vs  $T$  e seus respectivos ajustes usando a lei de Curie-Weiss ((equação (2.48)) para as amostras de  $\text{CeO}_2$  dopadas com 10% de Mn, Cr, Co e Fe sintetizadas pelo método de co-precipitação.



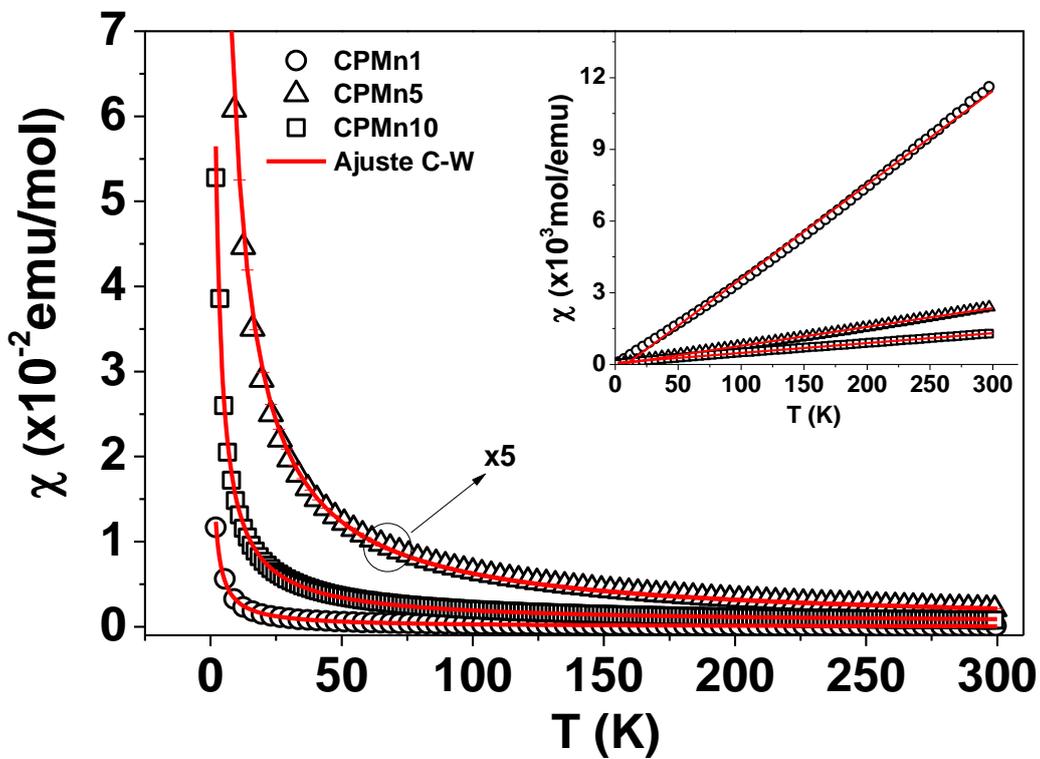
**Figura 4.4:** Medidas de  $M$  vs  $T$  com campo aplicado de  $H = 1$  kOe para o sistema de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  dopadas com 10% de Mn (quadrados), Cr (triângulos p/cima), Co (triângulos p/baixo), Fe (losangos) obtidas por por co-precipitação, com seus respectivos ajustes usando Lei de Curie-Weiss (linha contínua). O detalhe da figura mostra as curvas do inverso da susceptibilidade em função da temperatura das respectivas amostras.

Os resultados indicam um comportamento típico de um material paramagnético, cuja susceptibilidade magnética  $\chi$  decresce com o aumento da temperatura, obedecendo a lei de Curie-Weiss. Esse comportamento é confirmado pela linearidade nas curvas do inverso da susceptibilidade em função da temperatura, mostradas no detalhe da figura 4.4.

Na figura 4.5 são exibidas as curvas  $M$  vs  $T$  para as amostras dopadas com 1 e 5% de Mn. Para efeito de comparação acrescentamos a medida de  $M$  vs  $T$  da amostra dopada com 10% de Mn já apresentada na figura 4.4. Como podemos observar, todas as amostras apresentaram um comportamento paramagnético similar ao sistema de nanopartículas a

qual variamos o dopante na matriz do CeO<sub>2</sub>, bem como linearidade nas curvas do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura apresentadas no detalhe da figura 4.5.

De forma similar ao que foi observado em nossos resultados (figura 4.4 e 4.5), trabalhos na literatura com o ZnO dopado com Co em diferentes concentrações, tanto em sistema massivo (*bulk*) quanto nanoestruturados, têm reportado resultados de susceptibilidade em função da temperatura que obedecem a lei de Curie-Weiss [110–113]. Thurber *et al* também observaram esse comportamento para um sistema de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> dopadas com Ni [17].



**Figura 4.5:** Medidas de  $M$  vs  $T$  com campo aplicado de  $H = 1$  kOe para o sistema de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> dopadas com 1% (esferas), 5% (triângulos p/cima) e 10% de Mn (quadrados) obtidas por co-precipitação, com seus respectivos ajustes usando Lei de Curie–Weiss (linha contínua). O detalhe da figura mostra as curvas do inverso da susceptibilidade em função da temperatura das respectivas amostras.

Através do ajuste usando a lei de Curie-Weiss ((equação (2.49)) para todos os sistemas de nanopartículas estudados foi possível extrair algumas grandezas magnéticas como: constante de Curie  $C$ ,  $\theta$  de Curie-Weiss e a susceptibilidade magnética do meio  $\chi_0$ . A constante de Curie  $\left(C = \frac{n\mu_{eff}^2}{3k_B}\right)$  foi usada para estimar o número de íons paramagnéticos  $n$  através da susceptibilidade magnética. É importante mencionar que o

momento magnético efetivo,  $p$ , para os íons dos metais de transição foi calculado levando em consideração duas situações: *i*) as regras de *Hund* ( $p = g_J \sqrt{J(J+1)}$ ) e *ii*) a presença de um campo elétrico cristalino, cujos íons dos metais apresentam estado de *spin* puro e conseqüentemente o momento efetivo é dado por  $p = g \sqrt{S(S+1)}$  [114,115]. É importante destacar que, tais análises foram realizadas supondo que a valência dos íons dos metais de transição inseridos na matriz do CeO<sub>2</sub> é a mesma dos sais de partida. Como os íons dos MT têm valência menor que o íon de Ce, os mesmos introduzem buracos na rede cristalina fazendo com que a matriz hospedeira se torne um semicondutor do tipo *p*. Vale ressaltar que, outros autores também realizaram ajustes usando a lei de Curie-Weiss para estimar a quantidade de íons no estado paramagnético em sistemas de SnO<sub>2</sub> e ZnO dopados com diferentes metais de transição [116,117].

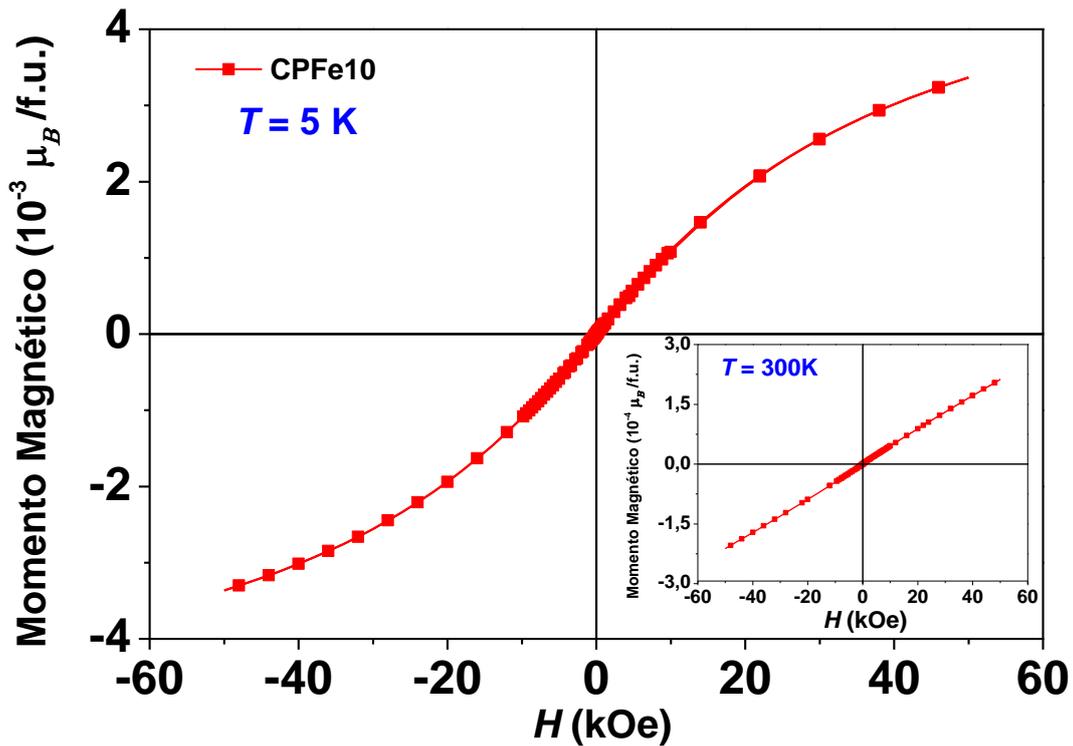
Os dados obtidos através do ajuste de Curie-Weiss estão expostos na tabela 4.4. Como podemos observar, as amostras CPMn1, CPMn5, CPMn10 e CPFe10 apresentam o mesmo número de íons paramagnéticos por molécula  $n$  e  $n^*$ , pois tanto o Mn<sup>2+</sup> quanto o Fe<sup>3+</sup> resulta em um estado de *spin* puro com a aplicação das regras de *Hund*. Além disso, verificamos que a quantidade de íons paramagnéticos calculados para ambos as situações ( $n$  e  $n^*$ ) é menor que o valor nominal inserido na matriz do CeO<sub>2</sub> em todas as amostras analisadas. Isso indica que partes dos íons dos metais de transição podem estar ordenados na matriz semicondutora. Nesse sentido, observamos que o número de íons paramagnéticos por molécula  $n$  e  $n^*$  cresce de forma sistemática com o aumento da concentração do Mn. Já para as amostras dopadas com 10 % verificamos um aumento do número de íons paramagnéticos por molécula seguindo a ordem crescente dos dopantes: Mn, Fe, Cr e Co considerando a configuração de estado *spin* puro ( $L = 0$ ). No entanto, quando considerada a contribuição do momento angular orbital, o número de íons paramagnéticos por molécula decresce significativamente para a amostra dopada com Co e aumenta demasiadamente (maior que 100%) para a amostra dopada com Cr. Essa discrepância entre os valores de  $n$  e  $n^*$  pode estar associada aos efeitos do campo elétrico cristalino. É conhecido na literatura que, quando um átomo ou íon dos metais de transição da série 3*d* (como por exemplo, os dopantes estudados nesse trabalho) está presente em um cristal, os elétrons do orbital 3*d* sofrem a influência do campo elétrico cristalino produzido por seus vizinhos. Nesse caso, os íons vizinhos restringem o movimento orbital dos elétrons e, conseqüentemente ocorre a supressão ou congelamento (*quenching*) do momento angular orbital. Sendo assim, o momento magnético dos materiais é devido a

contribuição momento angular de *spin* dos elétrons. Por esta razão, supomos que efeitos do campo elétrico cristalino podem estar presente na amostra dopada com Cr, uma vez que o número de íons paramagnéticos por molécula não corresponde a um valor coerente em relação a concentração nominal. Esse resultado, nos fornece indícios de que o momento magnético efetivo do material se deve apenas a contribuição de *spin* [72]. Porém, para uma análise mais detalhada desses resultados se faz necessário uma caracterização para identificar os estados de oxidação real dos metais de transição em todas amostras. Outro resultado importante extraído das análises é que através dos valores do  $\Theta$  de Curie-Weiss observamos que os íons dos MT no estado paramagnético se encontram fracamente acoplado antiferromagneticamente  $-0,59 < \Theta_{CW} < -2,95$ .

**Tabela 4.4:** Parâmetros extraídos do ajuste de Curie-Weiss para o sistema de nanopartículas  $Ce_{1-x}MT_xO_2$  onde  $x = 1, 5$  e  $10\%$  e  $MT = Mn, Cr, Co$  e  $Fe$ ) sintetizadas pelo método de co-precipitação. Os valores de  $n$  e  $n^*$  são obtidos considerando o cálculo do momento efetivo  $p = g_J \sqrt{J(J+1)}$ , com o momento angular total  $J$  e o estado  $S$  puro ( $J = S$ ), respectivamente.

Amostra	$C$	$\Theta$	$n$	$n^*$	$\chi_0$
	emu K/mol	K	%	%	emu/mol
CPMn1	0,03	-0,59	0,7	0,7	$-3,86 \cdot 10^{-5}$
CPMn5	0,12	-0,87	2,8	2,8	$+1,27 \cdot 10^{-5}$
CPMn10	0,15	-0,75	3,5	3,5	$+3,82 \cdot 10^{-4}$
CPCr10	0,10	-0,77	132	5,3	$+1,85 \cdot 10^{-4}$
CPCo10	0,11	-1,39	1,9	5,6	$+6,30 \cdot 10^{-4}$
CPFe10	0,21	-2,95	4,8	4,8	$+5,35 \cdot 10^{-4}$

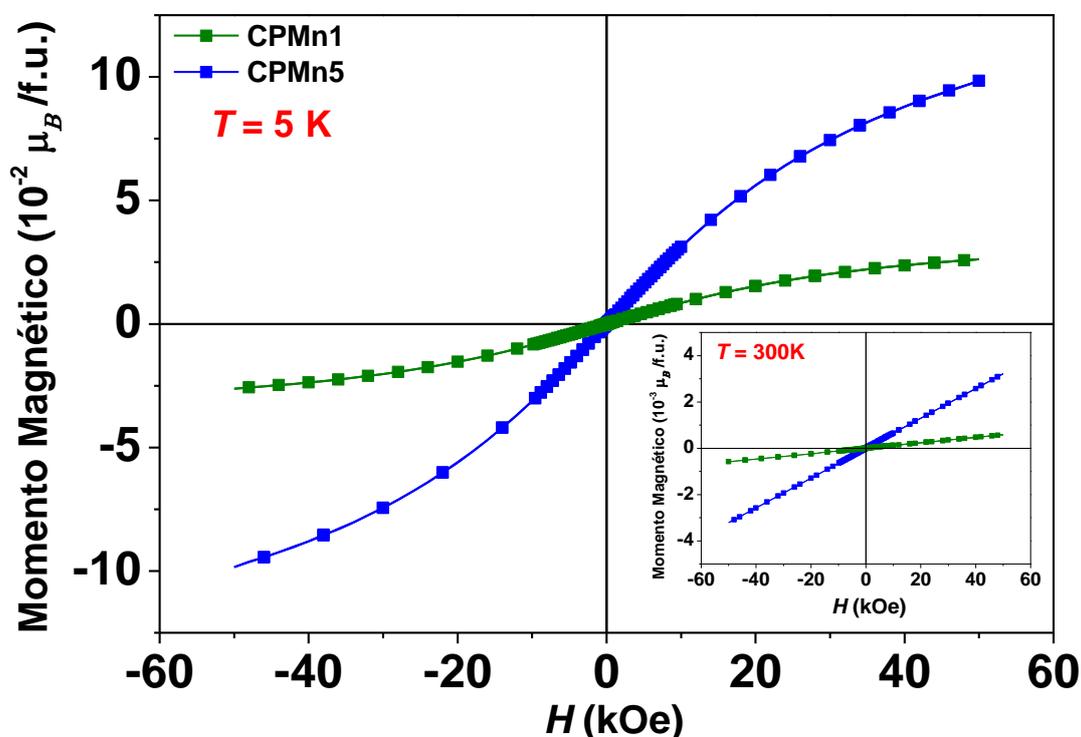
Considerado o sucesso da diluição de íons de Fe na matriz semicondutora do  $CeO_2$ , complementamos a análise magnética com medidas de  $M$  vs  $H$  em 5 e 300 K. Conforme mostrado na figura 4.6, verificamos um possível ordenamento ferromagnético fraco em 5 K, que pode estar associado a interação entre os íons diluídos na matriz semicondutora. Por outro lado, a mesma amostra quando submetida a mesma medida em 300 K comporta-se como um material paramagnético. Este resultado é mostrado no detalhe da figura 4.6.



**Figura 4.6:** Curva de  $M$  vs  $H$  em 5K para a amostra dopada com 10% de Fe. No detalhe da figura, a curva de  $M$  vs  $H$  em 300K para a mesma amostra.

Também foram realizadas medidas de  $M$  vs  $H$  em 5 e 300K nas amostras dopadas com 1 e 5 % de Mn, com o intuito de verificar as propriedades magnéticas do sistema em que variamos a concentração do dopante, mostrados na figura 4.7. De forma similar ao que foi observado na amostra dopada com 10 % de Fe, observamos nessas amostras um ordenamento ferromagnético em baixa temperatura (5 K) e um comportamento característico de um material paramagnético em 300 K. Além disso, temos observado que a magnetização é proporcional ao aumento da concentração de Mn. Conforme descrito no capítulo 1, a origem do ordenamento magnético em OSMD ainda é um problema bastante discutido e controverso. No nosso caso, não há evidências experimentais que justifique a origem desse ordenamento ferromagnético observado em baixa temperatura. Sendo assim, qualquer um dos modelos teóricos apresentados podem ser o principal responsável pela origem do ordenamento magnético, ou seja, o mesmo pode ser induzido pela interação de troca do tipo RKKY mediada por portadores livres ou ainda ter origem na percolação de pólarons magnéticos ligados devido a presença de vacâncias de oxigênio. Além disso, não podemos descartar a hipótese de que tal comportamento esteja relacionado à presença de íons MT em outros estados de valência ou à formação de

clusters magnéticos como observado por Wang *et al* [118], apesar de não ter sido detectado pelas técnicas utilizadas.

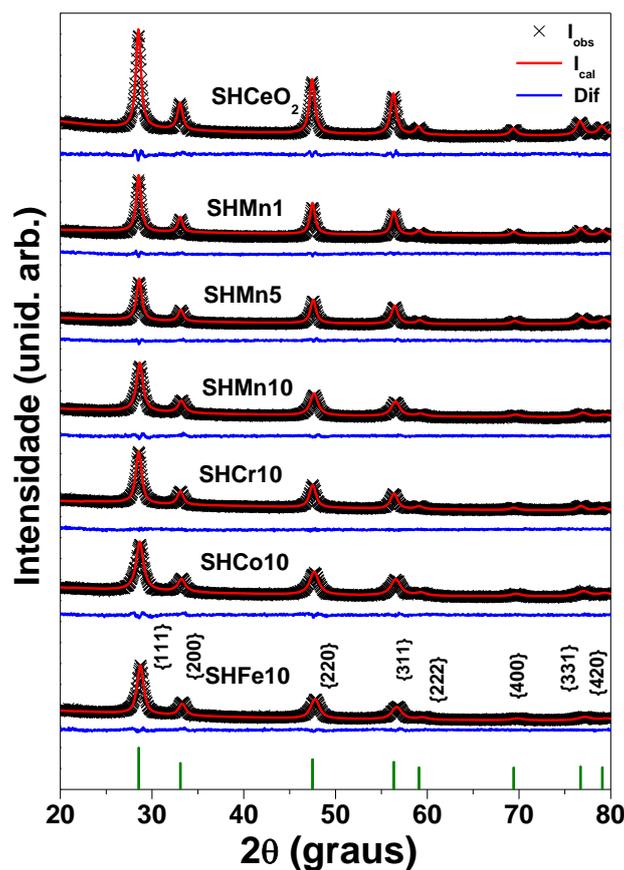


**Figura 4.7:** Curvas de  $M$  vs  $H$  em 5 K para a amostra dopada com 1 e 5% de Mn. No detalhe da figura, a curva de  $M$  vs  $H$  em 300 K para as mesmas amostras.

#### 4.2 Sistema de nanopartículas $Ce_{1-x}MT_xO_2$ obtido por síntese hidrotérmica

Conforme já foi mencionado, um dos objetivos do trabalho é a comparação das propriedades estruturais e magnéticas das nanopartículas de  $CeO_2$  puras e dopadas com diferentes concentrações e metais de transição obtidas pelos dois métodos de síntese. Sendo assim, a mesma série de amostra analisada na seção anterior, ou seja,  $Ce_{1-x}MT_xO_2$  ( $x = 0, 0,01, 0,05$  e  $0,10$  e  $MT = Mn, Cr, Co$  e  $Fe$ ) foi sintetizada através do método hidrotérmico.

Na figura 4.8 são mostrados os gráficos das medidas DRX juntamente com os seus respectivos ajustes obtidos pelo método de refinamento Rietveld para o sistema de nanopartículas de  $CeO_2$  puro e dopados com 1, 5 e 10% de Mn, além de amostras dopadas com 10% de Cr, Co e Fe sintetizadas pelo método hidrotérmico.



**Figura 4.8:** Padrão de DRX da série  $Ce_{1-x}Mn_xO_2$  ( $x = 0, 0.01, 0.05$  e  $0.10$ ) e  $Ce_{0.90}MT_{0.10}O_2$  (MT = Mn, Cr, Co e Fe) obtidos pelo método de síntese hidrotérmica. As barras verticais verdes representam os picos de DRX de acordo com o  $CeO_2$  da referência ICSD no 061595 [106].

Todas as amostras foram analisadas por meio da comparação do padrão de difração de DRX com o padrão da literatura (ICSD 061595) [106], as quais apresentaram a formação de uma única fase equivalente a fase do  $CeO_2$ , com estrutura cristalina cúbica e grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . De forma similar aos resultados das amostras obtidas pelo método de co-precipitação, obtivemos bons valores para o fator de confiança  $\chi^2$  dos ajustes do refinamento Rietveld que deve ser próximo de 1, cujos valores variaram de 1,03 a 1,22.

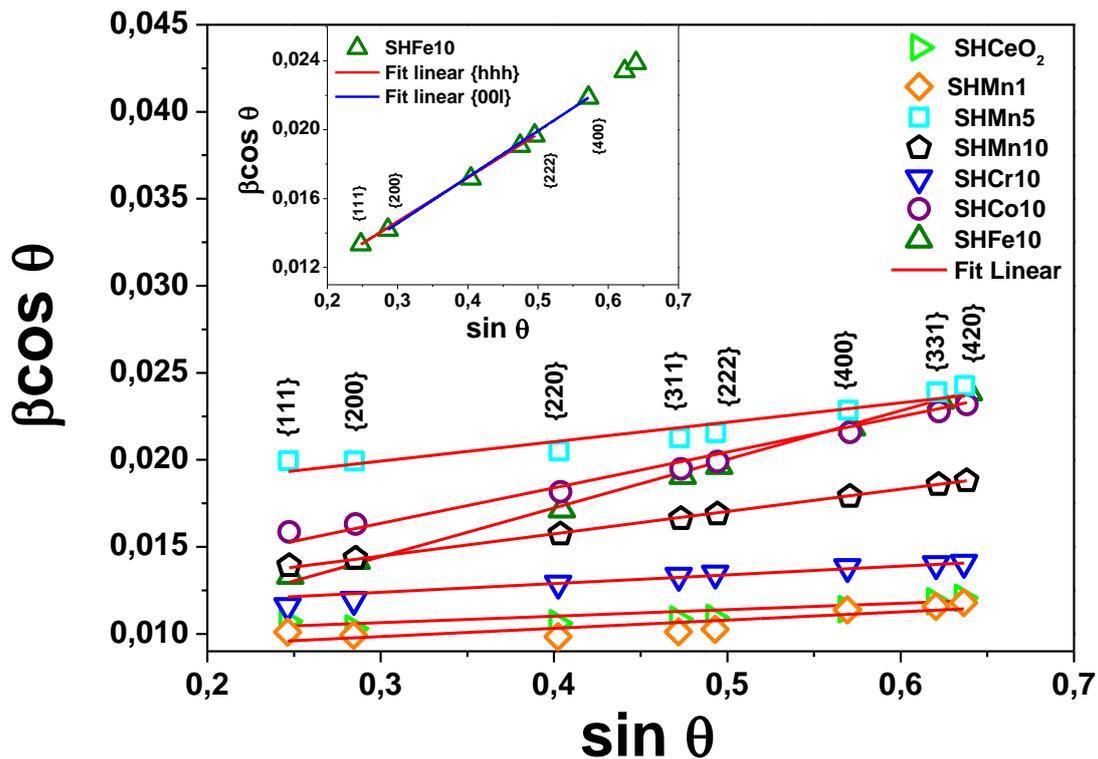
Os dados obtidos da análise de DRX e do refinamento Rietveld estão apresentados na tabela 4.5. De forma similar ao sistema de nanopartículas obtido por co-precipitação, nota-se uma redução no parâmetro de rede com o aumento da concentração de Mn (de forma sistemática) e inserção de 10% de Cr, Co e Fe associada a diferença entre o tamanho do raio iônico do terra rara e os metais de transição. Conforme mencionado na seção anterior são necessárias outras análises, como por exemplo medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS - *X-rayphotoelectron*

*spectroscopy*), para verificar o estado de oxidação dos metais de transição e medidas de espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS) para estimar o número de coordenação dos mesmos dentro da matriz hospedeira e, assim avaliar a redução do parâmetro de rede de acordo com o raio iônico de cada dopante.

Os tamanhos médios das partículas foram estimados tanto através da equação de Scherrer (2.19) quanto pelo gráfico de Williamson-Hall (W-H) representado na figura 4.9. De acordo com os dados exibidos na tabela 4.5, todas as amostras, exceto a amostra SHMn5, apresentaram um tamanho médio da partícula maior quando estimado pelo método de W-H associado a presença da microdeformação. Através de um ajuste linear em escala ampliada no gráfico W-H, a amostra SHFe10 apresentou um tamanho médio do cristalito muito maior que o estimado pela equação de Scherrer. Esse comportamento pode estar relacionado a presença de uma microdeformação anisotrópica. Ao aplicarmos o método de W-H (detalhe da figura 4.9) apenas nas famílias de planos cristalográficos {hhh} e {00l} verificamos que há um crescimento não uniforme com tamanhos médio do cristalito igual a 19 e 5 nm, respectivamente, apesar desse comportamento não ser visualmente perceptível no respectivo gráfico.

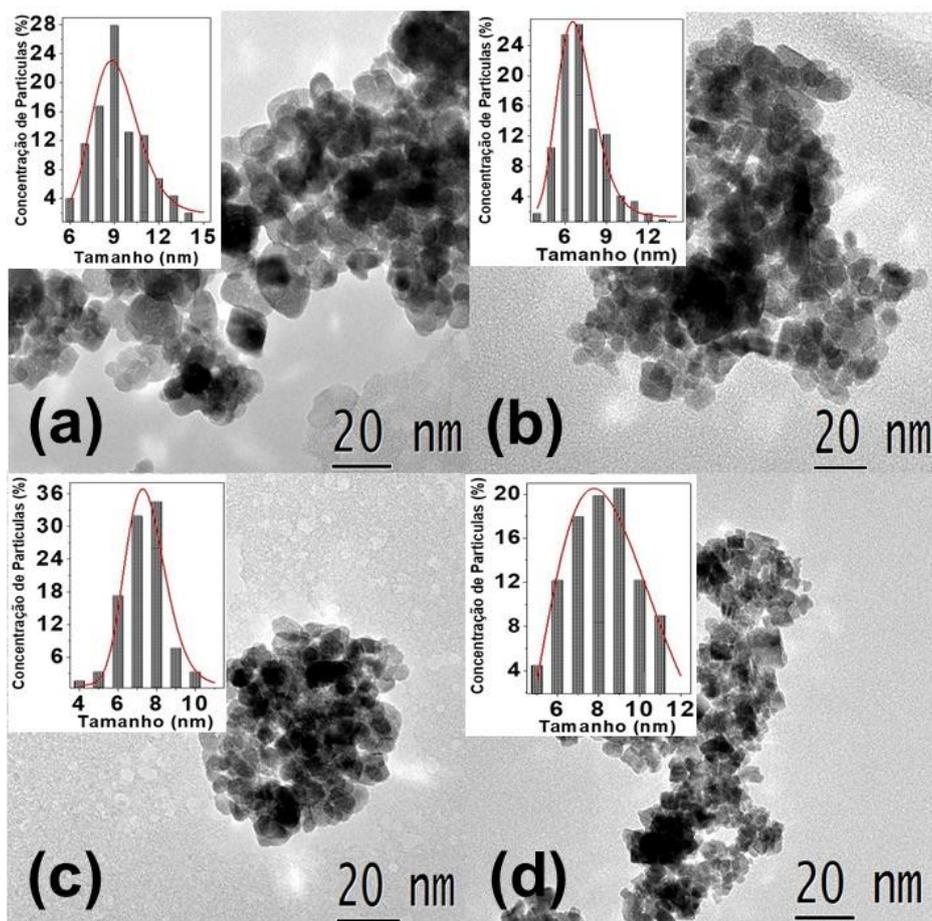
**Tabela 4.5:** Dados estruturais referente ao refinamento do conjunto de amostras do sistema de nanopartículas  $Ce_{1-x}MT_xO_2$  obtidas por síntese hidrotérmica.

Amostra	Parâmetros de rede (Å)	Tamanho (nm)			Microstrain (%)
		Scherrer	W-H	MET	
SHCeO <sub>2</sub>	5,4171 (4)	12 (1)	14	---	0,09
SHMn1	5,4120 (5)	10 (1)	16	---	0,12
SHMn5	5,4061 (6)	12 (1)	8	---	0,28
SHMn10	5,4004 (8)	9 (1)	13	7 (1)	0,32
SHCr10	5,4106 (8)	11 (1)	13	9 (1)	0,12
SHCo10	5,3978 (5)	8 (1)	13	7 (1)	0,51
SHFe10	5,389 (1)	9 (1)	22	9 (1)	0,70



**Figura 4.9:** Gráfico de Williamson-Hall para o sistema  $Ce_{1-x}MT_xO_2$  ( $x = 0, 0,01, 0,05$  e  $0,10$  e  $MT = Mn, Cr, Co$  e  $Fe$ ) obtidos por síntese hidrotérmica.

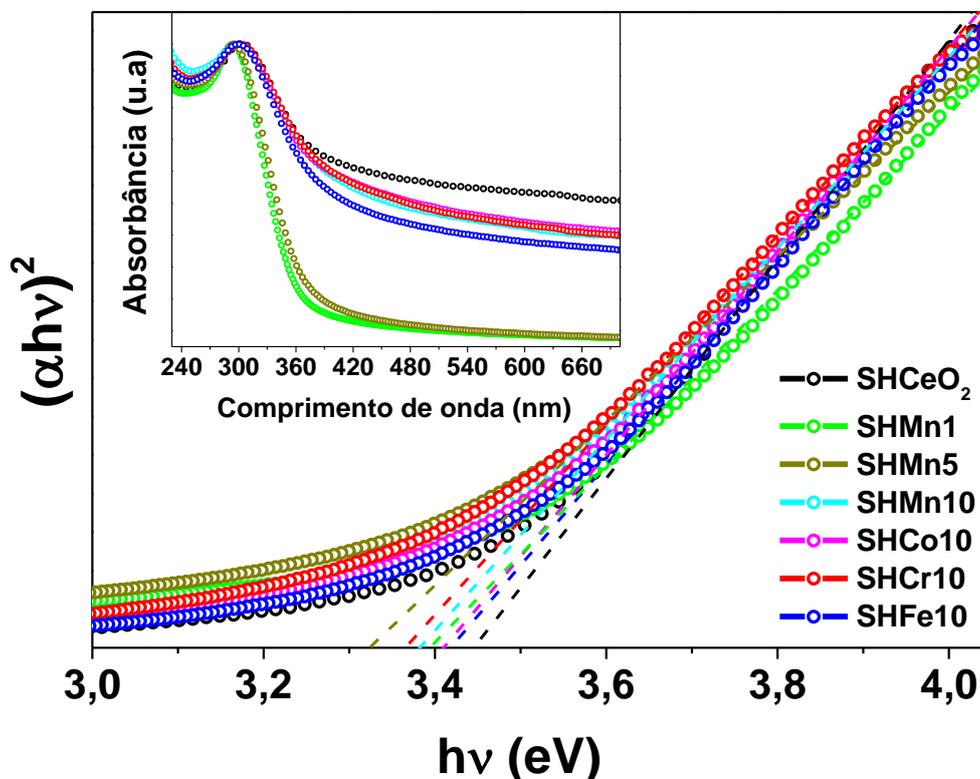
Para caracterização morfológica foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras dopadas com 10% de Mn, Cr, Co e Fe sintetizadas por síntese hidrotérmica, conforme mostradas na figura 4.10. No detalhe da figura, são apresentados os histogramas das imagens MET com a distribuição de tamanho das partículas de cada amostra. Tais resultados foram obtidos através da análise de um conjunto de imagens da mesma amostra com o auxílio do programa *Digital Micrograph* e ajustados usando uma função de distribuição log-normal. Dessas análises foi possível estimar o tamanho médio das partículas, as quais variaram entre 7 e 9 nm. Esses resultados estão de acordo com os dados obtidos por DRX, se levarmos em consideração pequenos desvios que podem existir no momento da análise, uma vez que todas amostras apresentam bastante aglomerados, dificultando a coleta com precisão do diâmetro de cada partícula. Por fim, verificamos que todas as amostras apresentaram partículas com formas tendendo a esferas, dentro do nosso campo de visualização.



**Figura 4.10:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para o sistema de nanopartículas  $Ce_{0,90}MT_{0,10}O_2$ , em que MT corresponde a: a) Cr, b) Mn, c) Co e d) Fe. No detalhe de cada imagem são mostrados os histogramas com a distribuição de tamanho das partículas obtidas em diferentes regiões das amostras e ajustadas usando a função de distribuição log-normal.

Todas as amostras obtidas pela síntese hidrotérmica também foram submetidas às medidas de absorção na região do ultravioleta ao visível (UV-vis) para estimar o *band gap*. Conforme podemos observar no detalhe da figura 4.11, todas as amostras apresentaram máximos de absorção bem definidos entre 250 a 370 nm, associados as transições eletrônicas da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). De maneira análoga as amostras obtidas pelo método de co-precipitação, aplicamos o método de *Tauc* nesse sistema para estimar o *gap* óptico de cada amostra. Esse resultado é mostrado na figura 4.11. Os valores do *gap* óptico das respectivas amostras estão expostos na tabela 4.6. Diferentemente das amostras obtidas pelo método de co-precipitação, não houve mudanças significativas no *gap* tanto para as amostras com variações da concentração de Mn, quanto para as amostras em que variamos o dopante quando comparamos com o *gap* da amostra pura. Nesse sentido, podemos concluir que o método

hidrotérmico tem maior controle em manter as propriedades ópticas quando comparado com os resultados obtidos para as amostras sintetizadas pelo método de co-precipitação.



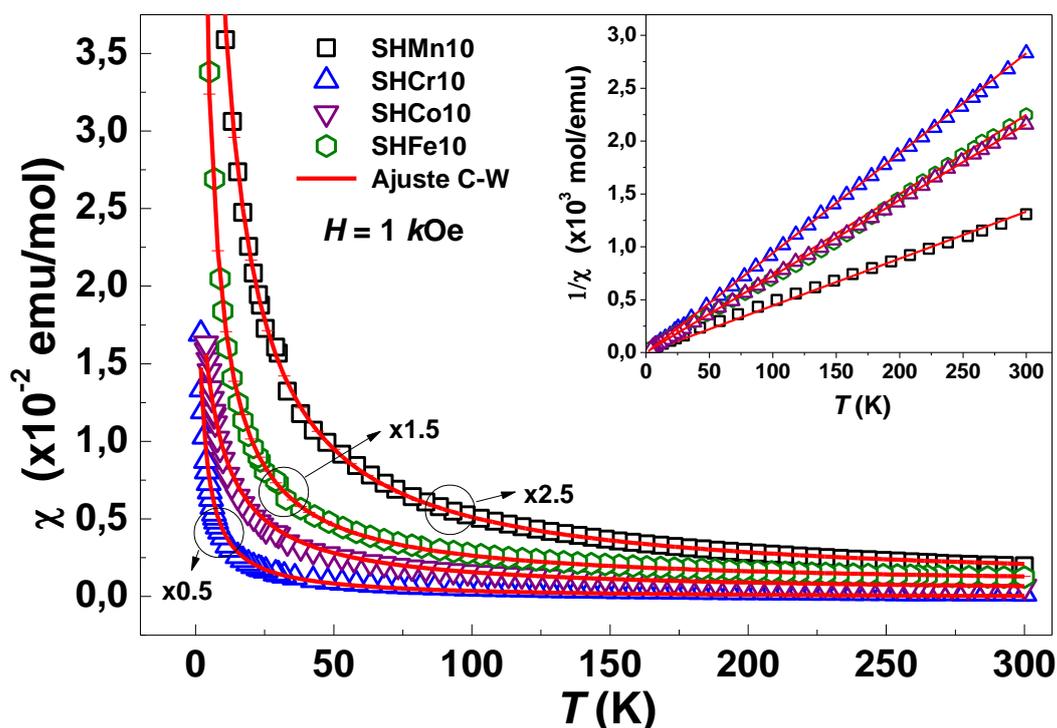
**Figura 4.11:** Gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  em função da energia  $h\nu$  para as amostras de CeO<sub>2</sub> puro e dopado com 1, 5 e 10% de Mn e com 10% de Cr, Co e Fe obtidas pelo método de síntese hidrotérmica. O detalhe da figura mostra espectros de absorção na região do UV-Vis.

**Tabela 4.6:** Valores do gap óptico para as amostras de CeO<sub>2</sub> pura e dopadas com 1, 5 e 10% de Mn e 10% Cr, Co e Fe obtidas pelo método hidrotérmico.

Amostra	SHCeO <sub>2</sub>	SHMn1	SHMn5	SHMn10	SHCr10	SHCo10	SHFe10
Gap (eV)	3,44	3,39	3,32	3,38	3,36	3,41	3,42

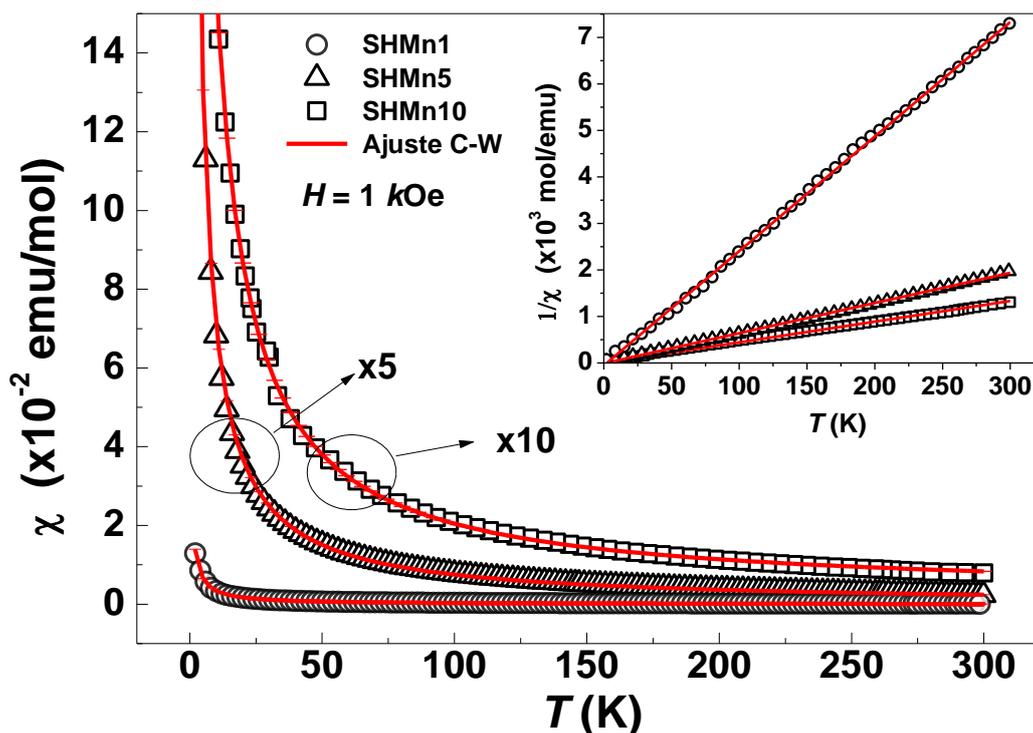
As análises das medidas de magnetização aplicadas às amostras obtidas por síntese hidrotérmica foram realizadas de maneira análoga aos sistemas obtidos por co-precipitação. Para isso, foram realizadas medidas de  $M_{vsT}$  com um campo magnético constante de 1 kOe tanto para o sistema de nanopartículas Ce<sub>0,90</sub>MT<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub> (Mn, Co, Cr e Fe), quanto para o sistema Ce<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0,01, 0,05 e 0,10). A figura 4.12 mostra as curvas de  $M_{vsT}$  para as amostras dopadas com 10% de Mn, Cr, Co e Fe e a figura 4.13

mostra as curvas de  $M$  vs  $T$  para as amostras dopadas com 1, 5 e 10%, de Mn, todas elas com seus respectivos ajustes usando a lei de Curie-Weiss. De forma similar às amostras obtidas por co-precipitação, esses resultados indicam a presença de comportamento característico de um material paramagnético, satisfazendo a lei de Curie-Weiss. Isso pode ser verificado no detalhe das figuras 4.12 e 4.13 pela linearidade da curva do inverso da susceptibilidade magnética. Além disso, não foi detectado nenhum pico associado a algum ordenamento magnético ou qualquer outro comportamento associado à presença de fases secundárias.



**Figura 4.12:** Medidas de  $M$  vs  $T$  com campo aplicado de  $H = 1$  kOe para o sistema de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  dopadas com 10% de Mn (quadrados), Cr (triângulos p/cima), Co (triângulos p/baixo), Fe (losangos) obtidas por síntese hidrotérmica, com seus respectivos ajustes usando Lei de Curie-Weiss (linha contínua). O detalhe da figura mostra as curvas do inverso da susceptibilidade em função da temperatura das respectivas amostras.

A Tabela 4.7 exhibe os parâmetros extraídos dos ajustes usando a lei de Curie-Weiss e o número de íons paramagnéticos por molécula, calculados através da constante de Curie, conforme já descrito na seção 4.1. Vale ressaltar que, esse cálculo foi desenvolvido de modo análogo aos resultados obtidos por co-precipitação.



**Figura 4.13:** Medidas de MvsT com campo aplicado de  $H = 1$  kOe para o sistema de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  dopadas com 1% (esferas), 5% (triângulos p/cima) e 10% (quadrados) de Mn obtidas por síntese hidrotérmica, com seus respectivos ajustes usando Lei de Curie-Weiss (linha contínua). O detalhe da figura mostra as curvas do inverso da susceptibilidade em função da temperatura das respectivas amostras.

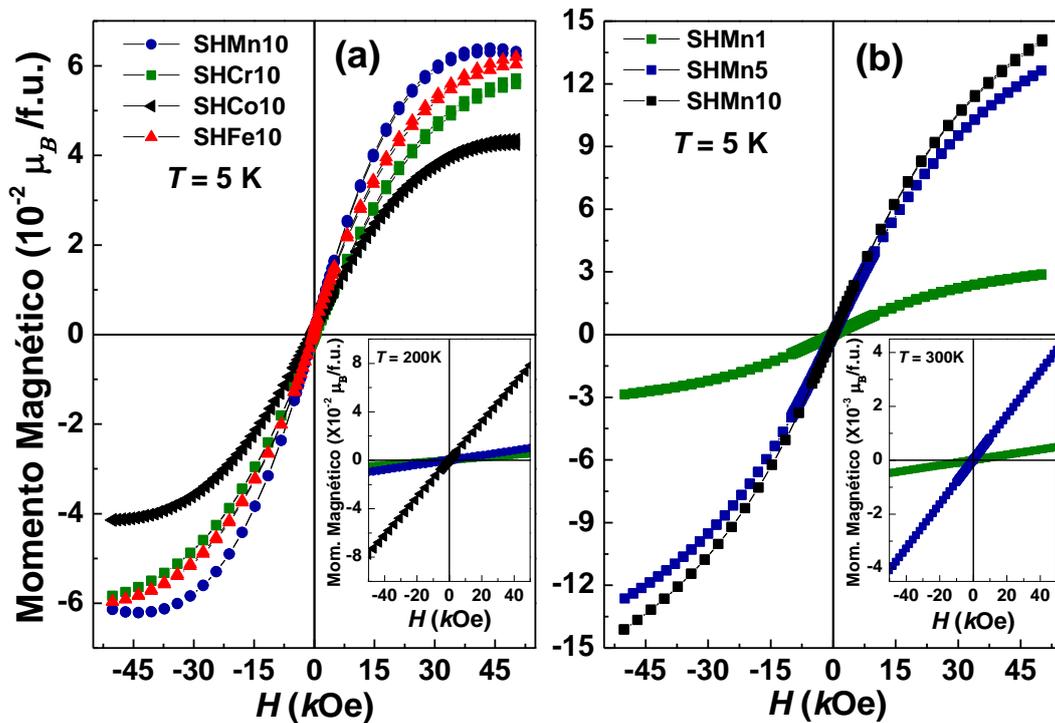
**Tabela 4.7:** Parâmetros extraídos do ajuste de Curie-Weiss para o sistema de nanopartículas  $\text{Ce}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}_2$  onde  $x = 1, 5$  e 10% e  $\text{MT} = \text{Mn, Cr, Co}$  e  $\text{Fe}$ ) sintetizadas pelo método hidrotérmico. Os valores de  $n$  e  $n^*$  são obtidos considerando o cálculo do momento efetivo  $p = g_J \sqrt{J(J+1)}$ , com o momento angular total  $J$  e o estado  $S$  puro ( $J = S$ ), respectivamente.

Amostra	C	$\theta$	n	$n^*$	$\chi_0$
	emu K/mol	K	%	%	emu/mol
SHMn1	0,04	-0,63	0,8	0,8	$-6,04 \cdot 10^{-5}$
SHMn5	0,15	-0,93	3,5	3,5	$-3,60 \cdot 10^{-5}$
SHMn10	0,19	-2,01	4,3	4,3	$+2,17 \cdot 10^{-4}$
SHCr10	0,10	-6,28	136	5,3	$+4,06 \cdot 10^{-5}$
SHCo10	0,14	-9,20	2,6	7,8	$+1,89 \cdot 10^{-4}$
SHFe10	0,14	-1,45	3,1	3,1	$+4,04 \cdot 10^{-4}$

Da análise do número de íons paramagnéticos por molécula podemos observar que os respectivos valores  $n$  e  $n^*$  cresce de forma sistemática com o aumento da concentração do Mn, similarmente ao que foi observado para as mesmas amostras sintetizadas por co-precipitação. No caso das amostras dopadas com 10 % também foi observado um crescimento do número de íons paramagnéticos por molécula, porém neste sistema esse aumento segue a ordem crescente dos dopantes Co, Cr, Mn e Fe, considerando apenas a contribuição do momento angular de *spin* dos elétrons. De maneira análoga ao sistema obtido por co-precipitação, o número de íons paramagnéticos por molécula (assumindo  $J = S$ ) decresce significativamente para a amostra dopada com Co e aumenta consideravelmente (maior que 100%) para a amostra dopada com Cr. Novamente essa condição nos dá indícios da presença de um campo elétrico cristalino e, conseqüentemente o *quenching* do momento angular orbital. Com isso, também concluímos que na amostra dopada com 10% de Cr, o número de íons paramagnéticos por molécula deve levar em consideração somente a contribuição de *spin*. Sendo assim, fazendo uma breve comparação em relação aos métodos de síntese, podemos observar que o método de síntese hidrotérmica tem sido mais eficiente no processo de diluição dos íons de metais de transição na matriz do semiconductor em estudo, ao compararmos o percentual “real” de íons diluídos na matriz hospedeira em relação à concentração nominal do dopante. Por outro lado, essa informação não fornece um dado tão confiável, uma vez que não sabemos se realmente o valor da concentração nominal dos dopantes foram inseridos em sua totalidade (1,5 e 10%), ou se houve perdas no processo de síntese. Quanto ao valor do  $\Theta$  de Curie-Weiss verificamos que os íons do MT no estado paramagnético se encontram fracamente acoplado antiferromagneticamente -  $0,63 < \Theta_{CW} < -9,20$ .

Para verificar o tipo de ordenamento magnético presente nas amostras obtidas por síntese hidrotérmica foram realizadas medidas de  $M$  vs  $H$  em 5, 200 e 300 K. A figura 4.14 mostra as curvas de  $M$  vs  $H$  para as amostras dopadas com 10% de Mn, Cr, Co e Fe e dopada com 1, 5 e 10% de Mn realizadas em 5K. É importante ressaltar que para obter as curvas da figura 4.14 (a) nós extraímos a contribuição paramagnética  $M = \chi H$  da magnetização total. Esses resultados mostram que as amostras apresentam um possível ordenamento ferromagnético em baixa temperatura. Já nos detalhes da figura 4.14, curvas de  $M$  vs  $H$  realizadas em 200 K e 300 K, é possível verificar que todas as amostras aparentam estar no estado paramagnético. Como discutido na seção anterior, os principais mecanismos propostos para o surgimento da contribuição ferromagnética citados na seção

1.3 podem ser considerados como possíveis responsáveis pelas interações magnéticas que dão origem ao ordenamento magnético. Vale lembrar que, não temos evidências experimentais que comprovem essa origem e por isso qualquer um dos mecanismos citados pode ser o responsável pelo ordenamento magnético observado em baixa temperatura.



**Figura 4.14:** a) Curvas de  $M$  vs  $H$  em 5 K para a amostra dopada com 10% de Mn, Cr, Co e Fe. No detalhe da figura, a curva de  $M$  vs  $H$  em 200 K para as amostras dopadas com 10% de Mn, Cr e Co. b) Curvas de  $M$  vs  $H$  em 5 K para a amostra dopada com 1, 5 e 10% de Mn. No detalhe da figura, a curva de  $M$  vs  $H$  em 300 K para as amostras dopadas com 1 e 5% de Mn.

## Capítulo 5

### CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No presente trabalho os métodos de síntese co-precipitação e hidrotérmico foram usados com sucesso para obter nanopartículas de CeO<sub>2</sub> puro e dopado com diferentes metais de transição (MT: Mn, Cr, Co e Fe).

Os resultados de DRX aliados ao refinamento Rietveld indicam que as amostras apresentaram a formação de única fase cristalina com estrutura isomorfa ao CeO<sub>2</sub> com grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . Além disso, tais análises mostraram que o tamanho médio das nanopartículas (NP's) de CeO<sub>2</sub> estimados através da equação de Scherrer e pelo gráfico de Williamson–Hall (W-H) variaram entre 7 e 13 nm quando sintetizadas por co-precipitação e entre 8 e 12 nm quando obtidas por síntese hidrotérmica. Através do gráfico de W-H para a maioria das amostras, com exceção da amostra CPMn1, CPMn5, CPFe10, SHMn5 e SHFe10, verificamos que amostras apresentaram um comportamento linear indicando um crescimento uniforme (isotrópico) com possíveis expansão na rede cristalina, exceto a amostra CPCr10 que apresentou uma microdeformação negativa indicando possíveis compressões na rede do cristalina do CeO<sub>2</sub>.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras dopadas com 10% dos metais de transição obtidas por síntese hidrotérmica mostraram a presença de partículas com morfologia tendendo a esferas e tamanhos médios das partículas em bom acordo com os tamanhos estimados por DRX.

Do ponto de vista optoeletrônico, através das medidas de absorção na região do UV-Vis verificamos que a inserção íons de magnéticos na matriz semicondutora do CeO<sub>2</sub> originou uma leve alteração no *gap* de energia das amostras obtidas pelo método de co-precipitação. No entanto, nenhuma mudança significativa foi observada para o mesmo conjunto de amostras obtidas por síntese hidrotérmica.

Medidas de magnetização indicaram o sucesso da dopagem dos metais de transição para os sistemas obtidos pelos dois métodos de síntese. Das medidas de  $MvsT$  podemos verificar o comportamento paramagnético em ambos os sistemas, cuja quantidade de íons paramagnéticos por molécula depende da concentração e do metal de transição. O mesmo comportamento tem sido observado nas curvas de  $MvsH$  realizadas em temperatura ambiente, porém verificamos a presença de um possível ordenamento ferromagnético em 5 K para todas amostras.

Como perspectivas para este trabalho, destacamos a necessidade de obter imagens de MET para complementar a análise dos resultados já obtidos no que se refere a microestrutura e ao tamanho médio dos cristalitos estimados por Scherrer e pelo gráfico de W-H. Além de realizar medidas  $M_{vs}H$  para as amostras dopadas com 10% de Mn, Cr e Co em 5 e 300 K obtidas por co-precipitação, bem como nas amostras dopadas com 10% de Fe e Mn em 300 K. Realizar medidas de fluorescência de raios X com o objetivo de quantificar o percentual real de íons em cada amostra estudada nesse trabalho. E por fim, aumentar a temperatura de Curie de todas amostras e submeter o trabalho para publicação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PULIZZI, F. Spintronics. *Nature Materials*, v. 11, n. 5, p. 367–367, 2012.
- [2] OHNO, H. A window on the future of spintronics. *Nature Materials*, v. 9, n. 12, p. 952–954, 2010.
- [3] WOLF, S. A. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future. *Science*, v. 294, n. 5546, p. 1488–1495, 2001.
- [4] FURDYNA, J. K. Diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, v. 64, 1988.
- [5] OHNO, H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science*, v. 281, n. 5379, p. 951–956, 1998.
- [6] DIETL, T. Ferromagnetic semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*, v. 17, n. 4, p. 377–392, 2002.
- [7] PRELLIER, W. et al. Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, n. 37, p. R1583–R1601, 2003.
- [8] CHOUDHURY, B. et al. Oxygen defect assisted paramagnetic to ferromagnetic conversion in Fe doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *RSC Advances*, v. 4, n. 55, p. 29314, 2014.
- [9] COEY, J. M. D.; CHAMBERS, S. A. Oxide Dilute Magnetic Semiconductors—Fact or Fiction? *MRS Bulletin*, v. 33, n. 11, p. 1053–1058, 2008.
- [10] DIETL, T. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *Science*, v. 287, n. 5455, p. 1019–1022, 2000.
- [11] COSTA, I. M. et al. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Zn<sub>1-x</sub> Mn<sub>x</sub>O. *Scientia Plena*, v. 8, n. 34805, p. 1–5, 2012.
- [12] SESHADRI, R. Zinc oxide-based diluted magnetic semiconductors. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 9, n. 1–2, p. 1–7, 2005.
- [13] SELLERS, M. C. K.; SEEBAUER, E. G. Room temperature ferromagnetism in Mn-doped TiO<sub>2</sub> nanopillar matrices. *Materials Letters*, v. 114, p. 44–47, 2014.

- [14] CHAMBERS, S. A. et al. Ferromagnetism in oxide semiconductors. *Materials Today*, v. 9, n. 11, p. 28–35, 2006.
- [15] CUNHA, T. R. et al. Synthesis and Magnetic Properties of Mn-Doped and SnO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 26, n. 6, p. 2299–2302, 2013.
- [16] ALMEIDA, J. M. A. et al. A simple method to obtain Fe-doped CeO<sub>2</sub> nanocrystals at room temperature. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 327, p. 185–188, 2013.
- [17] THURBER, A. et al. Ferromagnetism in chemically synthesized CeO<sub>2</sub> nanoparticles by Ni doping. *Physical Review B*, v. 76, n. 16, p. 165206, 2007.
- [18] Webelements. Disponível em: <<https://www.webelements.com/>>. Acesso em: 23 jan. 2018.
- [19] PROSPECT. Toxicological Review of Nano Cerium Oxide. Disponível em: <[http://www.nanotechia.org/sites/default/files/files/PROSPECT\\_Nano-CeO<sub>2</sub>\\_Literature\\_Review.pdf](http://www.nanotechia.org/sites/default/files/files/PROSPECT_Nano-CeO2_Literature_Review.pdf)>. Acesso em: 12 nov. 2017.
- [20] TROVARELLI, A.; FORNASIERO, P. *Catalysis by Ceria and Related Materials*. 2. ed. [s.l.: s.n.].
- [21] MONTINI, T. et al. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO<sub>2</sub>-Based Materials. *Chemical Reviews*, v. 116, n. 10, p. 5987–6041, 2016.
- [22] MALAVASI, L. et al. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features. *Chemical Society Reviews*, v. 39, n. 11, p. 4370, 2010.
- [23] HE, L. et al. Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review. *Journal of Rare Earths*, v. 33, n. 8, p. 791–799, 2015.
- [24] LÓPEZ-MENA, E. R. et al. Simple Route to Obtain Nanostructured CeO<sub>2</sub> Microspheres and CO Gas Sensing Performance. *Nanoscale Research Letters*, v. 12, n. 1, p. 169, 2017.
- [25] LI, G.-R. et al. Hierarchically Porous Gd<sup>3+</sup>-Doped CeO<sub>2</sub> Nanostructures for the

Remarkable Enhancement of Optical and Magnetic Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 4, p. 1235–1241, 2009.

[26] ZAMIRI, R. et al. Dielectrical Properties of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles at Different Temperatures. *PLOS ONE*, v. 10, n. 4, p. e0122989, 2015.

[27] ZHANG, F. et al. Cerium oxidation state in ceria nanoparticles studied with X-ray photoelectron spectroscopy and absorption near edge spectroscopy. *Surface Science*, v. 563, n. 1–3, p. 74–82, 2004.

[28] VALENZUELA, R. X. et al. Nanostructured ceria-based catalysts for oxydehydrogenation of ethane with CO<sub>2</sub>. *Topics in Catalysis*, v. 15, n. 2/4, p. 181–188, 2001.

[29] MORIMOTO, T. et al. Ultraviolet ray absorbing coatings on glass for automobiles. *Thin Solid Films*, v. 351, n. 1–2, p. 61–65, 1999.

[30] MEHRAN, M. T. et al. Nano-CeO<sub>2</sub> and -LaCrO<sub>3</sub> dispersed ferritic stainless steels as potential interconnect materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 709, p. 453–463, 2017.

[31] ZHANG, F. et al. Ceria nanoparticles: Size, size distribution, and shape. *Journal of Applied Physics*, v. 95, n. 8, p. 4319–4326, 2004.

[32] WANG, Z. L.; FENG, X. Polyhedral Shapes of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 49, p. 13563–13566, 2003.

[33] MAI, H.-X. et al. Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 51, p. 24380–24385, 2005.

[34] KANEKO, K. et al. Structural and Morphological Characterization of Cerium Oxide Nanocrystals Prepared by Hydrothermal Synthesis. *Nano Letters*, v. 7, n. 2, p. 421–425, 2007.

[35] YANG, S.; GAO, L. Controlled Synthesis and Self-Assembly of CeO<sub>2</sub> Nanocubes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 29, p. 9330–9331, 2006.

[36] WANG, D. et al. Nanocrystals: Solution-based synthesis and applications as nanocatalysts. *Nano Research*, v. 2, n. 1, p. 30–46, 2009.

- [37] SHUK, P. et al. Hydrothermally prepared oxide-ion and Mixed Conductors based on CeO<sub>2</sub>. *Ionics*, v. 6, n. 5–6, p. 373–382, 2000.
- [38] MOGENSEN, M. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics*, v. 129, n. 1–4, p. 63–94, 2000.
- [39] SAMAI, B. et al. Polymer-fabricated synthesis of cerium oxide nanoparticles and applications as a green catalyst towards multicomponent transformation with size-dependent activity studies. *CrystEngComm*, v. 18, n. 40, p. 7873–7882, 2016.
- [40] VERMA, R. et al. A novel thermophotocatalyst of mixed-phase cerium oxide (CeO<sub>2</sub>/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) homocomposite nanostructure: Role of interface and oxygen vacancies. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 141, p. 414–422, 2015.
- [41] SUN, C. et al. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. *Energy & Environmental Science*, v. 5, n. 9, p. 8475, 2012.
- [42] LIU, Y. et al. Size dependent ferromagnetism in cerium oxide (CeO<sub>2</sub>) nanostructures independent of oxygen vacancies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, n. 16, p. 165201, 2008.
- [43] GE, M. Y. et al. On the origin of ferromagnetism in CeO<sub>2</sub> nanocubes. *Applied Physics Letters*, v. 93, n. 6, p. 62505, 2008.
- [44] HAN, X. et al. Oxygen-vacancy-induced ferromagnetism in CeO<sub>2</sub> from first principles. *Physical Review B*, v. 79, n. 10, p. 100403, 2009.
- [45] FERNANDES, V. et al. Ferromagnetism induced by oxygen and cerium vacancies above the percolation limit in CeO<sub>2</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 22, n. 21, p. 216004, 2010.
- [46] TIWARI, A. et al. Ferromagnetism in Co doped CeO<sub>2</sub>: Observation of a giant magnetic moment with a high Curie temperature. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 14, p. 142511, 2006.
- [47] WEN, Q.-Y. et al. Room-temperature ferromagnetism in pure and Co doped CeO<sub>2</sub> powders. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 19, n. 24, p. 246205, 2007.
- [48] BRITO, P. C. A. et al. Structural and magnetic study of Fe-doped CeO<sub>2</sub>. *Physica B: Condensed Matter*, v. 405, n. 7, p. 1821–1825, 2010.

- [49] XIA, C. et al. Magnetic properties and photoabsorption of the Mn-doped CeO<sub>2</sub> nanorods. *Materials Research Bulletin*, v. 45, n. 7, p. 794–798, 2010.
- [50] FERNANDES, V. et al. Loss of magnetization induced by doping in CeO<sub>2</sub> films. *Journal of Applied Physics*, v. 110, n. 11, p. 113902, 2011.
- [51] CHEN, S.-Y. et al. Oxygen Vacancy Dependent Magnetism of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared by Thermal Decomposition Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 46, p. 19576–19581, 2010.
- [52] KACMAN, P. Spin interactions in diluted magnetic semiconductors and magnetic semiconductor structures. *Semiconductor Science and Technology*, v. 16, n. 4, p. R25–R39, 2001.
- [53] ANDERSON, P. W.; HASEGAWA, H. Considerations on Double Exchange. *Physical Review*, v. 100, n. 2, p. 675–681, 1955.
- [54] SATO, K.; KATAYAMA-YOSHIDA, H. Material Design for Transparent Ferromagnets with ZnO-Based Magnetic Semiconductors. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 39, n. Part 2, No. 6B, p. L555–L558, 2000.
- [55] OPEL, M. Spintronic oxides grown by laser-MBE. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 45, n. 3, p. 33001, 2012.
- [56] TSUNETSUGU, H. et al. The ground-state phase diagram of the one-dimensional Kondo lattice model. *Reviews of Modern Physics*, v. 69, n. 3, p. 809–864, 1997.
- [57] DIETL, T.; SPAŁEK, J. Effect of Fluctuations of Magnetization on the Bound Magnetic Polaron: Comparison with Experiment. *Physical Review Letters*, v. 48, n. 5, p. 355–358, 1982.
- [58] COEY, J. M. D. et al. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nature Materials*, v. 4, n. 2, p. 173–179, 2005.
- [59] CALDERÓN, M. J.; DAS SARMA, S. Theory of carrier mediated ferromagnetism in dilute magnetic oxides. *Annals of Physics*, v. 322, n. 11, p. 2618–2634, 2007.
- [60] CULLITY, B. D. STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*. Pearson Education Limited, 2014.
- [61] DINNEBIER, R. E., BILLINGE, S. J. L. *Powder Diffraction Theory and Practice*.

Cambridge: RSC publishing, 2008.

[62] PECHARSKY, V. K., ZAVALIJ, P. Y. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. 2. ed. New York: [s.n.].

[63] WILL, G. Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method. [s.l.] Springer, 2006.

[64] WILES, A. D. B., R.; YOUNG. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. J. Appl. Cryst., p. 149–151, 1981.

[65] YOUNG, R. A. The Rietveld Method. 1993.

[66] GUINIER, A. X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies. [s.l.] University of Paris, 1963.

[67] GONÇALVES, N. S. et al. Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. Materials Letters, v. 72, n. April 2012, p. 36–38, 2012.

[68] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials. 1. ed. [s.l.: s.n.].

[69] ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D. Física do Estado Sólido. [s.l.: s.n.].

[70] KITTEL, C. Introdução à Física do Estado Sólido. Quinta ed. [s.l.: s.n.].

[71] HOFMANN, P. Solid State Physics. [s.l.: s.n.].

[72] REZENDE, S. M. A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos. 1. ed. Recife: [s.n.].

[73] IADONISI, G. et al. Introduction to Solid State Physics and Crystalline Nanostructures. Milano: Springer Milan, 2014.

[74] SERPA, R. B. Filmes de TiO<sub>2</sub> Eletrossintetizados sobre ito com aplicabilidade em células fotoeletroquímicas e fotovoltaicas. 2013. Universidade Federal de Santa Catarina. 2013.

[75] GUIMARÃES, A. P. Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos. [s.l.: s.n.].

[76] BLUNDELL, S. Magnetism in Condensed Matter. 1. ed. [s.l.: s.n.].

[77] CHIKAZUMI, S. Physics of Ferromagnetism. 2. ed. New York: Oxford University

Press, 1997.

[78] CULLITY, B. D., GRAHAM, C. D. Introduction To Magnetic Materials. 2. ed. [s.l: s.n.].

[79] SPALDIN, N. A. Magnetic Materials Fundamentals and Applications. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 2003.

[80] BUSCHOW, K. H. J., BOER, F. R. Physics of Magnetism and Magnetic Materials. New York: Kluwer Academic Publishers, 2003.

[81] COEY, J. M. D. Magnetism and Magnetic Materials. New York: Cambridge University Press, 2009.

[82] LI, M. et al. Synthesis, structural and magnetic properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles. Micro & Nano Letters, v. 5, n. 2, p. 95, 2010.

[83] RAUBACH, C. W. et al. Influence of solvent on the morphology and photocatalytic properties of ZnS decorated CeO<sub>2</sub> nanoparticles. Journal of Applied Physics, v. 115, n. 21, p. 213514, 2014.

[84] HIRANO, M. et al. Cerium ( IV ) Oxide Nanoparticles by Thermal Hydrolysis. Society, v. 89, n. 3, p. 1287–1289, 2000.

[85] LABERTY-ROBERT, C. et al. Sol - Gel-Derived Ceria Nanoarchitectures : Synthesis , Characterization , and Electrical Properties. n. 5, p. 50–58, 2006.

[86] 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, 2008.

[87] CHEN, P.; CHEN, I. Reactive Cerium(IV) Oxide Powders. Journal of the American Ceramic Society, v. 76, n. 6, p. 2–8, 1992.

[88] MÄDLER, L. et al. Flame-made Ceria Nanoparticles. Journal of Materials Research, v. 17, n. 6, p. 1356–1362, 2002.

[89] MASUI, T. et al. Characterization of Cerium(IV) Oxide Ultrafine Particles Prepared Using Reversed Micelles. Chemistry of Materials, v. 9, n. 10, p. 2197–2204, 1997.

[90] SATHYAMURTHY, S. et al. Reverse micellar synthesis of cerium oxide nanoparticles. Nanotechnology, v. 16, n. 9, p. 1960–1964, 2005.

- [91] MOKKELBOST, T. et al. Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CeO<sub>2</sub> -Based Powders. *Chemistry of Materials*, v. 16, n. 25, p. 5489–5494, 2004.
- [92] WANG, H. et al. Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 4, n. 15, p. 3794–3799, 2002.
- [93] LU, A. H. et al. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 46, n. 8, p. 1222–1244, 2007.
- [94] YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *Journal of Materials Science*, v. 43, n. 7, p. 2085–2103, 2008.
- [95] FENG, S.; XU, R. New materials in hydrothermal synthesis. *Accounts of Chemical Research*, v. 34, n. 3, p. 239–247, 2001.
- [96] NIU, X. Controlled hydrothermal synthesis of CeO<sub>2</sub> nanospheres and their excellent magnetic properties. *Applied Physics A*, v. 123, n. 4, p. 236, 2017.
- [97] MASUI, T. et al. Synthesis and characterization of cerium oxide nanoparticles coated with turbostratic boron nitride. *Journal of Materials Chemistry*, v. 13, n. 3, p. 622–627, 2003.
- [98] YOUNG, R. A.; LARSON, A. C. . C. O. P.-S. Program DBWS-9807A – Rietveld analysis of X-ray and neutrons powder diffraction patterns. In: *User's Guide*. [s.l.: s.n.].
- [99] FULTZ, B; HOWE, J. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. [s.l.: s.n.].
- [100] REIMER, L. *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. 4. ed. [s.l.] Springer, 1997.
- [101] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy*. [s.l.: s.n.].
- [102] SKOOG, D. et al. *Fundamentos de Química Analítica*. 8. ed. [s.l.: s.n.].
- [103] MARKOS. AL2A - Automação Livre para Laboratórios de Águas. Disponível em: <<http://www.c2o.pro.br/automacao/ar01s15.html>>. Acesso em: 30 out. 2017.
- [104] VOGEL, A. I. *Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. 5. ed. [s.l.: s.n.].

- [105] YIN, L. et al. Sonochemical Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles—Effect of Additives and Quantum Size Effect. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 246, n. 1, p. 78–84, 2002.
- [106] WHITFIELD, H. J. et al X-ray study of the system  $\text{ThO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ . *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 28, n. 12, p. 2817–2825, 1966.
- [107] REY, J. F. Q.; MUCCILLO, E. N. S. Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-íttria. *Cerâmica*, v. 48, n. 307, p. 157–162, 2002.
- [108] ZAMIRI, R. et al. Dielectrical Properties of  $\text{CeO}_2$  Nanoparticles at Different Temperatures. *PLOS ONE*, 2015.
- [109] KHALIFI, M. EL et al. Electronic and optical properties of  $\text{CeO}_2$  from first principles calculations. *The Royal Society of Chemistry*, 2016.
- [110] MARTÍNEZ, B. et al. Structure and magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles. *Physical Review B*, v. 72, n. 16, p. 165202, 2005.
- [111] RISBUD, A. S. et al. Magnetism in polycrystalline cobalt-substituted zinc oxide. *Physical Review B*, v. 68, n. 20, p. 205202, 2003.
- [112] YIN, S. et al. Absence of ferromagnetism in bulk polycrystalline  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$ . *Physical Review B*, v. 73, n. 22, p. 224408, 2006.
- [113] ALLA, S. K. et al. Ferromagnetic Fe-substituted Cerium Oxide Nanorods: Synthesis and characterization. *Materials & Design*, v. 114, p. 584–590, 2017.
- [114] KUZIAN, R. O. et al. Crystal-field theory of  $\text{Co}^{2+}$  in doped ZnO. *Physical Review B*, v. 74, n. 15, p. 155201, 2006.
- [115] SATI, P. et al. Magnetic Anisotropy of  $\text{Co}^{2+}$  as Signature of Intrinsic Ferromagnetism in ZnO: Co. *Physical Review Letters*, v. 96, n. 1, p. 17203, 2006.
- [116] CUNHA, T. R. 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). 2015. UFS. 2015.
- [117] COSTA, I. M. Estudo das propriedades estruturais, ópticas e magnéticas de nanopartículas de  $\text{Zn}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}$  (MT=Mn, Fe) obtidas por diferentes métodos de síntese. 2015. UFS. 2015.

[118] WANG, L. et al. Model of ferromagnetic clusters in amorphous rare earth and transition metal alloys. *Journal of Applied Physics*, v. 89, n. 12, p. 8046–8053, 2001.

## APÊNDICE A

### A.1: Método Rietveld

Nessa seção será realizada uma breve descrição sobre os procedimentos realizados ao aplicar o método de refinamento Rietveld nos padrões de DRX de todas amostras sintetizadas no presente trabalho.

Para realização do refinamento Rietveld foi usado o programa *DBWSTools 2.4*. Na fase inicial do refinamento selecionamos no programa a função perfil *Lorentziana* para ajustar a forma do pico de difração e importamos um arquivo de entrada (ICSD nº 061595) que contém algumas informações estruturais (parâmetros de rede, grupo espacial e posições atômicas) de um composto, cuja estrutura cristalina se assemelha a estrutura cristalina real das amostras estudadas e que foram usadas como valores de partida no refinamento.

O ajuste dos padrões de DRX iniciou-se com o refinamento dos parâmetros instrumentais e estruturais, respectivamente. São considerados parâmetros instrumentais, o deslocamento da posição da amostra, parâmetros de *background*, fator de escala,  $W$  e os parâmetros de assimetria. O fator de escala está relacionado com a intensidade coletada no equipamento, enquanto que o  $W$  é um dos parâmetros presente na função perfil e, por sua vez, está relacionado com a largura à meia-altura dos picos de difração. Na sequência, foram refinados os parâmetros estruturais, mais especificamente, os parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) e os parâmetros térmicos isotrópicos. Por fim, foram refinados os outros parâmetros da função perfil ( $v$ ,  $u$ ), ou seja, função perfil *Lorentziana*. A sequência exata de cada parâmetro refinado para as amostras obtidas neste trabalho, indicada por ser respectivo *codeword*, está listada na tabela A.1.

**Tabela A.1:** Sequência de parâmetros usada no refinamento Rietveld.

<i>Codeword</i>	Parâmetros	<i>Codeword</i>	Parâmetros
1	Deslocamento da amostra	8	$a$ , $b$ , $c$ (parâmetro de rede)
2, 3 e 4	Coefficiente de <i>background</i> (polinômios de ordem 3)	9	B's do Ce e O (parâmetro térmico isotrópico)
5	Fator de escala	10	Coefficiente de <i>background</i> (polinômio de ordem 4)
6	$w$ (função perfil: <i>Lorentziana</i> )	11	$v$ (função perfil: <i>Lorentziana</i> )
7	Parâmetro de assimetria	12	$u$ (função perfil: <i>Lorentziana</i> )

## APÊNDICE B

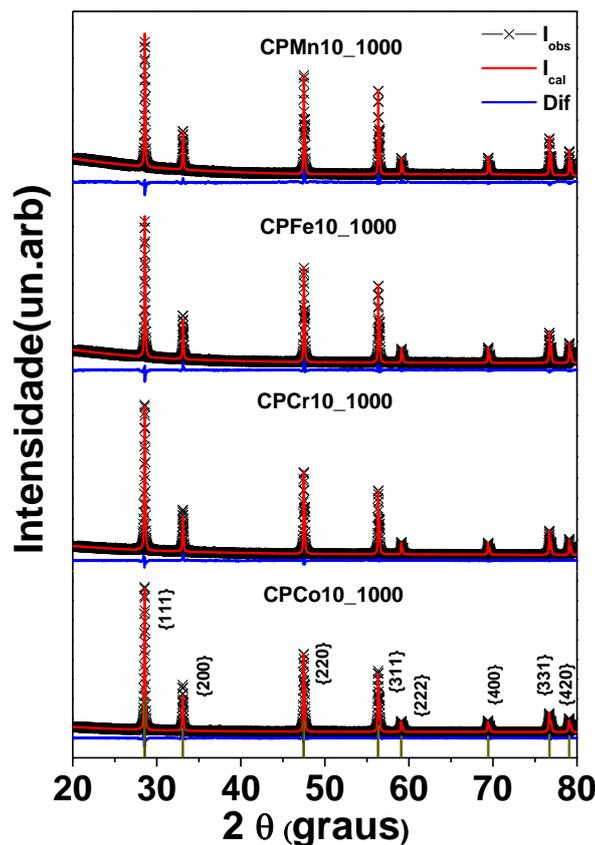
Na seção 4.1 do capítulo 4 foram apresentados os resultados referentes as amostras do CeO<sub>2</sub> puro e dopado com diferentes concentrações e metais de transição sintetizadas pelo método de co-precipitação em temperatura ambiente. Além desses sistemas de amostras, também foram obtidos mais quatro sistemas pelo mesmo método. No sistema 1 foram sintetizadas nanopartículas de CeO<sub>2</sub> dopado com 10% de Mn, Fe, Cr e Co tratadas termicamente em 1000°C. No sistema 2 sintetizamos nanopartículas de CeO<sub>2</sub> dopado com 1% de Cr em diferentes temperaturas: ambiente, 300, 500, 800 e 1000 °C. No sistema 3 foram obtidas nanopartículas de CeO<sub>2</sub> dopado com 3% de Cr em temperatura ambiente e tratadas termicamente em ambiente, 300, 500, 800 e 1000 °C. E por fim, no sistema 4 também foram obtidas nanopartículas de CeO<sub>2</sub> dopado com 3% de Co em temperatura ambiente e tratadas termicamente em ambiente, 300, 500 e 800 °C.

Tais amostras foram obtidas inicialmente com o intuito de verificar o comportamento estrutural, óptico e magnético com a inserção de diferentes concentrações dos metais de transição, com ênfase na análise dos efeitos associados a variação de temperatura diante das diferentes condições de tratamento térmico. No entanto, não foi possível realizar um estudo mais detalhado dos respectivos sistemas em virtude das condições de manutenção e disponibilidade dos equipamentos necessários para fazer as medidas e, conseqüentemente extrair todas as informações adequadas para tais análises.

As respectivas amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) juntamente com a aplicação do método de refinamento Rietveld.

A Figura B.1 exibe o padrão de DRX das nanopartículas de CeO<sub>2</sub> dopado com 10 % de Mn, Fe, Cr e Co, tratadas termicamente em 1000 °C. Diante das curvas dos respectivos ajustes de refinamento Rietveld (linha vermelha) e a curva que representa as diferenças entre o padrão experimental observado e o calculado (linha azul), podemos destacar que todos os refinamentos nos sistemas do CeO<sub>2</sub> se deram de forma satisfatória, confirmado pelos bons valores do parâmetro de qualidade  $\chi^2$ .

Ao comparar os padrões obtidos com os presentes na literatura (ICSD 061595), é possível perceber que todas amostras apresentaram a formação de uma única fase com simetria cúbica isomorfa ao CeO<sub>2</sub> e grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . Neste resultado, é visível o estreitamento dos picos de difração quando comparamos com o gráfico da figura 4.1, cujas nanopartículas não sofreram nenhum tratamento térmico. Esse comportamento é o indício de que todas amostras apresentaram um aumento no tamanho do cristalito.



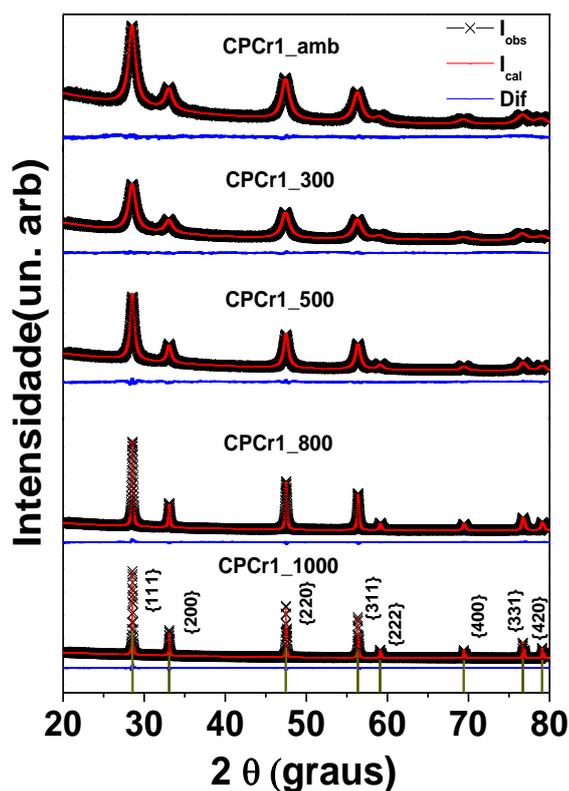
**Figura B.1:** Padrões de DRX experimentais e calculados das nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  dopado com 10 % de Mn, Fe, Cr e Co e tratadas termicamente em 1000 °C.

Do refinamento Rietveld extraímos os parâmetros de rede da célula unitária e através da equação de Scherrer (equação (2.19)) estimamos o tamanho médio dos cristalitos. De acordo com esses resultados apresentados na tabela B.1 foi possível verificar que os parâmetros de rede não sofreram variações significantes com a modificação dos dopantes e com o aumento da temperatura, se compararmos ao sistema obtido em temperatura ambiente (seção 4.1). No entanto, com relação ao tamanho médio das nanopartículas foi possível verificar um aumento no tamanho médio dos cristalitos, decorrente do aumento da temperatura no processo de obtenção do sistema.

**Tabela B.1:** Dados estruturais das amostras de CeO<sub>2</sub> dopado com 10 % de Mn, Fe, Cr e Co e tratadas termicamente em 1000°C.

Amostra	Temperatura	a=b=c(Å)	Tamanho(nm)
CPCo10_1000	1000 °C	5,4107	84
CPFe10_1000	1000 °C	5,4105	117
CPCr10_1000	1000 °C	5,4104	90
CPMn10_1000	1000 °C	5,4107	155

A figura B.2 mostra o padrão de DRX para o sistema de nanopartículas dopadas com 1% de Cr em temperatura ambiente e tratadas termicamente em 300, 500, 800 e 1000°C, com seus respectivos ajustes obtidos a partir do refinamento Rietveld.



**Figura B.2:** Padrões de DRX experimentais e calculados das nanopartículas de CeO<sub>2</sub> dopado com 1% de Cr em temperatura ambiente, 300, 500, 800 e 1000 °C.

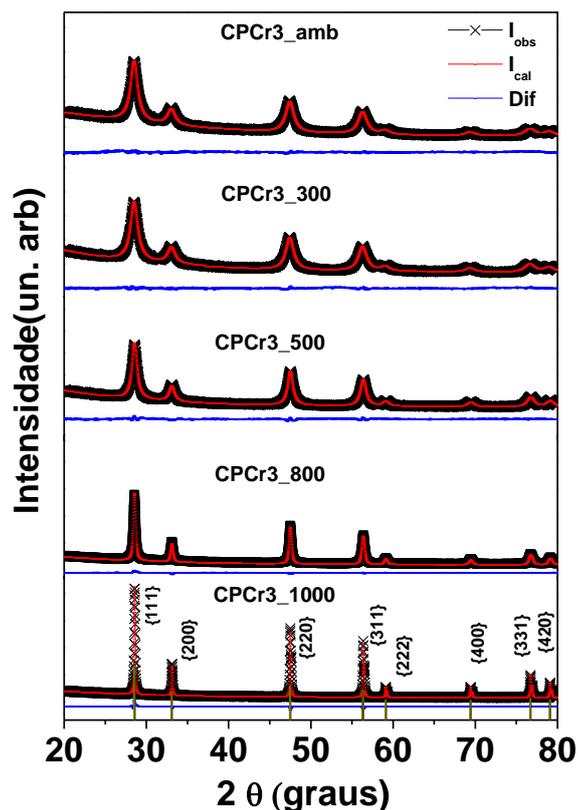
A análise de cada padrão de DRX mostra a formação de uma única fase cristalina equivalente ao CeO<sub>2</sub>, com simetria cúbica e grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . Os dados extraídos do refinamento Rietveld para esse conjunto de amostras estão dispostos na tabela B.2.

**Tabela B.2:** Dados estruturais das amostras de CeO<sub>2</sub> dopado com 1% de Cr em temperatura ambiente, 300, 500, 800 e 1000 °C.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura</b>	<b>a=b=c(Å)</b>	<b>Tamanho(nm)</b>
CPCr1_amb	Ambiente	5,4171	7
CPCr1_300	300 °C	5,4184	7
CPCr1_500	500 °C	5,4114	13
CPCr1_800	800 °C	5,4100	37
CPCr1_1000	1000 °C	5,4109	155

Conforme podemos observar na tabela B.2, os parâmetros de rede sofreram leve modificações com o aumento da temperatura. Já com relação ao tamanho médio das nanopartículas podemos observar que houve um aumento sistemático no tamanho das partículas a medida que aumentamos a temperatura.

As figuras B.3 e B.4 mostram os padrões de DRX para o sistema 3 e 4, respectivamente, descrito anteriormente. De forma análoga ao sistema 1 e 2, ambos os sistemas apresentaram a formação de uma fase cristalina isomorfa ao CeO<sub>2</sub> e grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ .

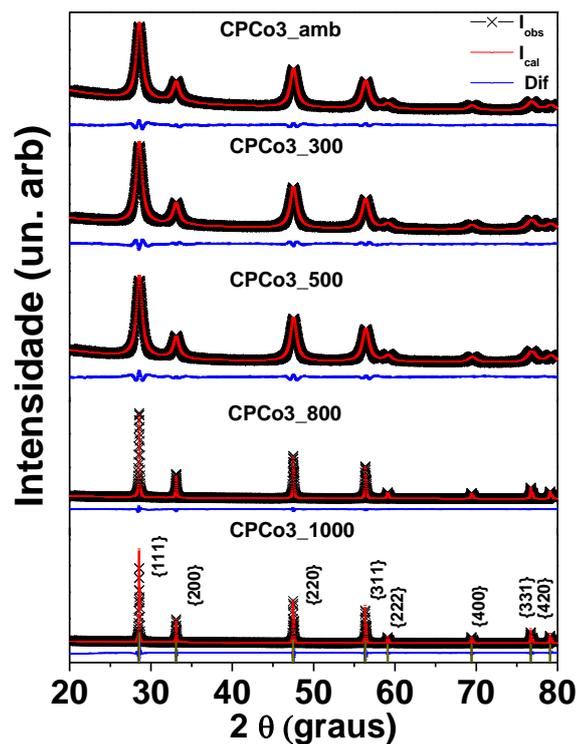


**Figura B.3:** Padrões de DRX experimentais e calculados das nanopartículas de CeO<sub>2</sub> dopado com 1% de Cr em temperatura ambiente, 300, 500, 800 e 1000 °C.

Nas tabelas B.3 e B.4 são apresentados os dados estruturais, tais como os parâmetros de rede e o tamanho médio das nanopartículas estimados pela equação de Scherrer (eq. 2.19) referentes ao sistema 3 e 4, respectivamente.

**Tabela B.3:** Dados estruturais das amostras de CeO<sub>2</sub> dopado com 3% de Cr em temperatura ambiente, 300, 500, 800 e 1000°C.

Amostra	Temperatura	a=b=c(Å)	Tamanho(nm)
CPCr3_amb	Ambiente	5,4153	11
CPCr3_300	300 °C	5,4142	11
CPCr3_500	500 °C	5,4115	11
CPCr3_800	800 °C	5,4100	24
CPCr3_1000	1000 °C	5,4112	87



**Figura B.4:** Padrões de DRX experimentais e calculados das nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  dopado com 1% de Cr em temperatura ambiente, 300, 500, 800 e 1000 °C.

De forma similar aos sistemas discutidos anteriormente, não observamos mudanças significativas nos parâmetros de rede da célula unitária de ambos os sistemas. Os tamanhos médios das partículas também aumentaram em função do aumento da temperatura nos dois sistemas analisados.

**Tabela B.4:** Dados estruturais das nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  dopado com 3% de Co em temperatura ambiente, 300, 500 e 800 °C.

Amostra	Temperatura	$a=b=c(\text{Å})$	Tamanho(nm)
CPCo3_amb	Ambiente	5,4074	8
CPCo3_300	300 °C	5,4073	9
CPCo3_500	500 °C	5,4060	10
CPCo3_800	800 °C	5,4100	72

## APÊNDICE C

### PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO DO MESTRADO

#### Trabalho Referente a Dissertação

C. C. S. Barbosa, E. B. Peixoto, A. C. B. Jesus, J. R. Jesus, J. G. S. Duque and C. T. Meneses. Effect of doping in  $Ce_{1-x}MT_xO_2$  (TM = Fe, Co, Cr and Mn) nanoparticles obtained by hydrothermal method. *Materials Science and Engineering: B*, (Trabalho submetido).

#### Outros Trabalhos

F. A. Fabian, K. O. Moura, C. C. S. Barbosa, F. Garcia, J. G. S. Duque and C. T. Meneses. Structural and Magnetic Phase Transition in  $YCrO_{3+y}$  Compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 702, 244-248, 2017.

E. B. Peixoto, E. C. Mendonça, S. G. Mercena, A. C. B. Jesus, C. C. S. Barbosa, C. T. Meneses, J. G. S. Duque and R. A. G. Silva. Study of the dynamic of crystallization of an amorphous  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  ribbon through Johnson-Mehl-Avrami model. *Journal of Alloys and Compounds*, 731, 1275, 2018.

A. C. B. Jesus, C. C. S. Barbosa, E. B. Peixoto, J. R. Jesus, J. L. Silva Filho, F. A. Fabian, I. M. Costa, J. G. S. Duque and C. T. Meneses. Influence of Ag in the magnetic anisotropy of  $Fe_3O_4@Ag$  nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. (Trabalho submetido).