



Universidade de Brasília

Instituto de Física
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JUAN CARLOS ROMERO AQUINO

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS E HIPERFINAS DE
NANOPARTÍCULAS DE SnO_2 DOPADAS COM Cr
APÓS TRATAMENTO TÉRMICO**

Brasília
Agosto 2014

JUAN CARLOS ROMERO AQUINO

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS E HIPERFINAS DE
NANOPARTÍCULAS DE SnO₂ DOPADAS COM Cr
APÓS TRATAMENTO TÉRMICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília – UnB como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Física.

Área de concentração:

Física Experimental

Orientador:

Dr. José Antonio Huamaní Coaquira.

Brasília
Agosto 2014

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade de
Brasília. Acervo 1017202.

R763e Romero Aquino, Juan Carlos.
Estudo da estabilidade das propriedades estruturais,
vibracionais e hiperfinas de nanopartículas de SnO₂
dopadas com Cr após tratamento térmico / Juan Carlos
Romero Aquino. -- 2014.
xvi, 122 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade de Brasília,
Instituto de Física, 2014.

Inclui bibliografia.

Orientação: José Antonio Humaní Coaquira.

1. Dióxido de estanho. 2. Semicondutores magnéticos
diluídos. 3. Mossbauer, Espectroscopia de. 4. Raman,
espectroscopia de. I. Humaní Coaquira, José Antonio.
II. Título.

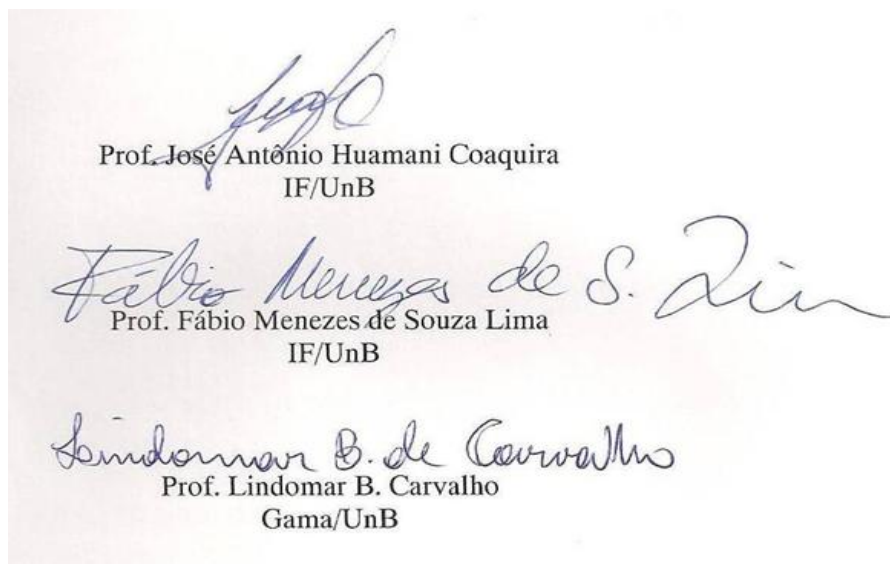
CDU 539

JUAN CARLOS ROMERO AQUINO

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS E HIPERFINAS DE
NANOPARTÍCULAS DE SnO₂ DOPADAS COM Cr
APÓS TRATAMENTO TÉRMICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília – UnB como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovado por:



Prof. Dr. Fernando Albuquerque de Oliveira
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

“Apesar da tecnologia existente e o grande avanço da ciência, estamos atrasados evolutivamente os animais já nascem sabendo, aquilo que temos que aprender ao longo da vida”.

Cello Vieira

Dedico este trabalho

*Ao meu pai Erasmo, a minha mãe e a toda
minha família .E em especial a minha esposa
Kelly e a minha filha Mavila Arlette.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus, por abençoar e iluminar meus passos.

Ao meu orientador e professor Dr. José Antonio Huamani Coaquira, pela dedicada orientação, motivação, confiança e amizade, essenciais desde os anos da iniciação científica até a concretização deste trabalho.

À professora Dra. María Del Pilar Hidalgo Falla da Universidade de Brasília (UnB / Gama), pela síntese e fornecimento das amostras utilizadas neste trabalho.

Ao Dr. Fermín Aragon Herrera por sua bondade para nos ensinar a usar o equipamento também pela ajuda fundamental com as medidas e análises feitas pela equipe do laboratório.

Ao Prof. Dr. Sebastião William da Silva, da Universidade de Brasília, pelos ensinamentos das medidas de Espectroscopia Raman.

Ao Prof. Dr. Aleksandr Nikolaievich Pinzul, da Universidade de Brasília, pelo conhecimento que nos foi passado durante as aulas ministradas.

Ao Prof. Dr. John Mantilla, pela valiosa colaboração fundamental com as medidas de espectroscopia infravermelho.

Aos técnicos do laboratório de raios X da UnB, pela realização das medidas de difração de raios-X.

Ao meu irmão Victor Romero, pela ajuda incondicional nos primeiros dias de minha estadia no Brasil.

A todos os queridos amigos: Queila da Silva Ferreira, Fabio Nakagomi, Ingrid, Leonardo Villegas, Ana Camilo, Leonides Mota, André Filho, Jorge Huamani, Iizbet León, Marcos Rodriguez.

A CAPES pelo apoio financeiro, que foi de suma importância para a realização deste trabalho de pesquisa.

“Equações são mais importantes para mim, pois a política é coisa do presente, mas uma equação é algo para a eternidade.”
(Albert Einstein).

RESUMO

Nesse trabalho foram estudadas as propriedades estruturais, vibracionais e hiperfinas de nanopartículas de SnO₂ dopadas com Cr em porcentagens de 0% a 30%, sintetizadas pelo método de precursores poliméricos. Os resultados obtidos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) evidenciam a presença de Cr nas porcentagens nominais. A análise dos difratogramas de raios X (DRX) das amostras, como preparadas, mostra a presença de uma fase em todas as amostras que corresponde à estrutura tipo rutilo. Esta fase permanece sendo única nas amostras tratadas termicamente, com exceção das amostras tratadas em temperaturas acima de 1050 °C para a amostra com 10% e 900 °C na amostra com 30%, nas quais se observou a formação da fase secundária Cr₂O₃. Os parâmetros de rede mostram uma diminuição linear para concentrações de Cr abaixo de 7%. Isto sugere que os íons de Cr entram na rede substituindo íons de Sn. Acima desta concentração, observa-se uma desaceleração na taxa de variação dos parâmetros de rede, o que foi assumido como sendo resultado da entrada tanto substitucional como intersticial de íons Cr na rede cristalina. O tamanho médio dos cristalitos mostra uma diminuição à medida que se incrementa a concentração de Cr. No entanto, após tratamento térmico, este tamanho médio mostra um crescimento proporcional à temperatura de tratamento. O tamanho médio foi corroborado por experimentos de microscopia eletrônica e a presença da fase secundária nas amostras tratadas termicamente a altas temperaturas também foi determinada através das medidas de microscopia eletrônica de alta resolução. Medidas de espectroscopia UV-Vis proporcionaram valores do gap de energia da matriz semicondutora. Os resultados indicam que esse gap decresce com o aumento da concentração de Cr nas amostras, excluindo efeitos quânticos associados ao tamanho nanométrico das partículas. Além disso, se observaram bandas de energia abaixo do *gap* as quais foram associadas a transições relacionadas com níveis de defeitos profundos provavelmente associados a defeitos como vacâncias de oxigênio ou transições intraiônicas dos íons Cr³⁺. Medidas de absorção no infravermelho proporcionaram informações consistentes com as obtidas de medidas de espectroscopia Raman, confirmando a formação da estrutura rutilo em todas as amostras. O modo mais intenso (A_{1g}) mostrou um deslocamento para menores números de onda, o que foi associado ao efeito de liga produzido pela dopagem com Cr. Além disso, observaram-se modos adicionais os quais foram identificados com os modos E_u⁽³⁾-(TO), E_u⁽³⁾-(LO) e A_{2u}-(TO). Estes modos ficam mais intensos ao aumentar-se a concentração de Cr. Acredita-se que estes modos fiquem Raman ativos devido às perturbações estruturais introduzidas pela dopagem. Também foi observado um modo localizado em ~860 cm⁻¹ chamado de M_{Cr}, cuja intensidade aumenta com a concentração de Cr nas amostras. Enquanto que os modos E_u e A_{2u} não sofrem modificações importantes após os tratamentos térmicos, o modo M_{Cr} mostra um enfraquecimento proporcional à temperatura de tratamento térmico. Este enfraquecimento sugere que o modo M_{Cr} seja Raman ativo devido à desordem estrutural provocada pela dopagem com Cr na região da superfície das partículas, já que ao aumentar-se a temperatura de tratamento, aumenta-se o tamanho das partículas e, por conseguinte, menor será a razão superfície/volume. Os resultados obtidos das medidas de espectroscopia Mössbauer sugerem que o ingresso do dopante aumenta a densidade eletrônica tipo-s. Este aumento está associado à substituição de íons Sn⁴⁺ por íons de menor valência (Cr³⁺), o que corrobora os resultados obtidos por DRX, espectroscopia Raman e UV-Vis.

Palavras-Chave: SnO₂ dopado com Cr; semicondutores magnéticos diluídos; nanopartículas; método dos precursores poliméricos.

ABSTRACT

The structural, vibrational and hyperfine properties of Cr-doped SnO₂ nanoparticles with Cr content from 0 to 30% synthesized by a polymer precursor method have been studied in this work. Energy dispersive spectroscopy (EDS) results evidenced the presence of Cr compatible with the nominal percentage. The analysis of X-ray diffraction patterns (XRD) of as-prepared samples shows the presence of a phase in all samples which corresponds to the rutile-type structure. This phase remains the only one also for the thermally-treated samples, with exception of samples treated above 1050 °C for the 10% and 900 C for the 30% Cr-doped samples in which a secondary phase Cr₂O₃ has been observed. The lattice constants and consequently the unit cell volume show a linear decrease in the range of Cr concentration below 7%. This result suggests that the Cr ions enter the lattice by substituting Sn ions. Above that concentration, it is observed a reduction in the rate of the lattice constants, which was assumed to come due to the entrance of Cr ions into substitutional and interstitial sites of the crystalline structure. The mean crystallite size shows a decreasing tendency as the Cr concentration is increased. However, after the thermal treatment, the crystallite size shows a growing tendency which is proportional to the temperature of the treatment. The mean crystallite size has been corroborated by electronic microscopy and the presence of a secondary phase in the thermally-treated samples at high temperatures has also been determined by high resolution electron microscopy measurements. UV-Vis spectroscopy measurements have been used to determine the gap energy of the semiconducting matrix. Results indicate that the gap decreases with the increase of the Cr content and exclude the occurrence of quantum effects associated to the nanometer-size of the particles. Besides, it has been observed low-energy bands which have been associated to transitions of deep defects likely associated to oxygen vacancies or intra-ionic transitions of Cr³⁺ ions. Infrared absorption measurements provide results which are consistent with those obtained from Raman spectroscopy measurements, confirming the formation of the rutile-type structure in all samples. The most intense mode (A_{1g}) shows a red-shift which was assigned to alloy effects produced by Cr doping. Besides, additional modes have been observed which are identified as the E_u⁽³⁾-(TO), E_u⁽³⁾-(LO) e A_{2u}-(TO). The intensity of these modes increases as the Cr content is increased. It is believed that these modes become Raman active due to structural perturbations provoked by the doping. It has also been observed a mode localized at ~860 cm⁻¹ called M_{Cr} whose intensity increases with the Cr content increase. Although the E_u e A_{2u} modes do not show important modifications after the thermal treatment, the M_{Cr} mode shows a weakening proportional to the temperature of the treatment. This weakening suggests that the M_{Cr} mode becomes Raman active due to the structural disorder provoked by the Cr doping in the surface region of the particles, since the particle size grows as the temperature of treatment is increased; therefore, small surface/volume ratio we have. Mössbauer spectroscopy results suggest that the entrance of dopant increases the s-type electronic density. This increase is associated to the substitutions of Sn⁴⁺ ions by lower valence ions (Cr³⁺), which corroborates results obtained by XRD, Raman and UV-Vis spectroscopy.

Keywords. Cr-doped SnO₂; Diluted magnetic semiconductors; nanoparticles; polymer precursor method.

SUMÁRIO

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 Motivação..... | 1 |
| 1.2 Objetivo do trabalho | 2 |
| 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 3 |
| 2.1 Redes de Bravais..... | 3 |
| 2.2 Propriedades estruturais do dióxido de estanho (SnO ₂)..... | 5 |
| 2.3 Difração de raios X..... | 10 |
| 2.4 A espectroscopia Raman..... | 12 |
| 2.4.1 Modos de vibração da matriz SnO ₂ | 17 |
| 2.5 Interações Hiperfinas | 18 |
| 3. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO | 26 |
| 3.1 Sínteses da nanopartícula do sistema Sn _{1-x} Cr _x O ₂ | 26 |
| 3.2 Caracterização estrutural..... | 30 |
| 3.2.1 Estimativa do tamanho de partículas | 31 |
| 3.3 Caracterização Morfológica..... | 33 |
| 3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector EDS | 33 |
| 3.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)..... | 34 |
| 3.4 Espectroscopia UV-Vis | 35 |
| 3.5 Caracterização vibracional | 36 |
| 3.5.1 Espectroscopia no Infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR)..... | 36 |
| 3.5.2 Espectroscopia Raman | 37 |
| 3.6 Espectroscopias Mössbauer..... | 38 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 39 |
| 4.1. Caracterizações EDS das amostras de Sn _{1-x} Cr _x O ₂ | 39 |
| 4.2 Caracterização estrutural por difração de raios X..... | 41 |
| 4.2.1 Determinação do tamanho dos cristalitos..... | 48 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 4.2.2 | Influência dos tratamentos térmicos nas propriedades estruturais | 51 |
| 4.3 | Medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)..... | 57 |
| 4.3.1 | Estudo por HRTEM dos pós de SnO ₂ dopado com Cr | 58 |
| 4.4 | Propriedades ópticas determinadas por UV-Vis | 61 |
| 4.5 | Estudos das propriedades vibracionais | 69 |
| 4.5.1 | Resultados de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). | 69 |
| 4.5.1.1 | Efeitos introduzidos pelo tratamento térmico..... | 74 |
| 4.5.2 | Resultado do espectroscopia Raman | 76 |
| 4.5.2.1 | Modos vibracionais das nanopartículas de SnO ₂ | 76 |
| 4.5.2.2 | Efeitos da dopagem com Cr | 77 |
| 4.5.2.3 | Efeitos dos tratamentos térmicos sobre as propriedades vibracionais. | 87 |
| 4.6 | Estudo das propriedades hiperfinas de nanopartículas de SnO ₂ dopadas com Cr | 94 |
| 4.6.1 | Efeitos de dopagem | 94 |
| 4.6.2 | Efeitos de tratamento térmico | 99 |
| 5. | CONCLUSÕES..... | 104 |
| 6. | SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS | 106 |
| | PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA | 107 |
| | APÊNDICE A: Considerações para o Refinamento pelo método Rietveld..... | 113 |
| | APÊNDICE B: Método de Rietveld... .. | 116 |
| | APÊNDICE C: Propriedades Ópticas | 120 |

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Disposição geométrica dos sete sistemas cristalinos e as quatorzes redes de Bravais.
- Figura 2:** Esquema da célula unitária tetragonal do dióxido de estanho. Os parâmetros de rede são representados por a , b e c [5].
- Figura 3:** Disposição da célula unitária do SnO_2 em sítios octaédricos ocupados por átomos de oxigênio [9].
- Figura 4:** Célula unitária da estrutura rutilo do SnO_2 . Os parâmetros d_1 , d_2 e d_3 representam as distâncias Sn-O e θ o ângulo entre O-Sn-O [12].
- Figura 5:** O sítio intersticial octaedral formado por oxigênios que pode ser ocupado por cátions. A distância apical (d'_1) e a distância planar (d'_2) e o ângulo (θ) também são mostrados.
- Figura 6:** Esquema da difração de raios X num cristal.
- Figura 7:** Representação esquemática dos processos de espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes. ν_0 é a frequência do fóton incidente. O efeito Raman representado é não-ressonante porque a molécula é excitada somente a estados de energia virtuais e não há estados reais (ou, seja auto-estados) da molécula.
- Figura 8:** Representação esquemática dos modos ativos vibracionais Raman e infravermelho da estrutura SnO_2 [22].
- Figura 9:** a) O desvio dos níveis nucleares devido à interação de monopolos elétricos e b) Linha Mössbauer relacionada com o desvio isomérico.
- Figura 10:** Deslocamento dos níveis nucleares devido à interação quadrupolar elétrica e um espectro Mössbauer representando esta interação.
- Figura 11** Rota de preparação das nanopartículas de SnO_2 pelo método dos precursores orgânicos [2].
- Figura 12:** a) Forno, equipamento utilizado para tratamentos térmicos b) Resultado da solução de dióxido de estanho dopado com 2% de cromo.

- Figura 13:** Ciclo de tratamento térmico para a preparação de nanopartículas de SnO_2 dopado com Cr com diferentes concentrações em forma de pó.
- Figura 14:** Amostras de SnO_2 dopadas com Cr com diferentes concentrações.
- Figura 15:** Foto do equipamento de difração de Raios-X.
- Figura 16:** Representação do efeito do tamanho de cristalito na largura de linha de um pico de difração de raios X. a) Alargamento instrumental e b) Alargamento devido ao tamanho dos cristalitos.
- Figura 17:** Gráfico de Williamson-Hall para obter o tamanho médio do cristalito e o estresse residual.
- Figura 18:** Representação esquemática das componentes da Microscopia Eletrônica de Varredura.
- Figura 19:** Equipamento de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).
- Figura 20:** Foto do espectrômetro UV-Vis usado para a caracterização ótica. b) O porta-amostras contendo $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$
- Figura 21:** (a) Equipamento de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (b) Prensa hidráulica usada para obter as pastilhas para as medidas FTIR.
- Figura 22:** (a) Fotografia do Espectrômetro Raman. (b) A seta vermelha indica uma lâmina metálica junto com a amostra (pastilha) de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ para obter os espectros Raman.
- Figura 23:** Componentes de um espectrômetro Mössbauer: (a) Gerador de onda para o transdutor. (b) Transdutor de velocidade. (c) Fonte emissora de raios gamma. (d) Absorvedor. (e) Detetor. (f) Pré-amplificador. (g) Fonte de alta tensão. (h) Amplificador. (i) Interface para um computador [29].
- Figura 24:** Espectros de EDS obtidos para as diferentes concentrações de Cr nas nanopartículas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$. Na figura inserida mostra-se a ampliação do pico posicionado em ~ 5.42 keV o qual corresponde ao Cr nas amostras.
- Figura 25:** Dependência linear da concentração obtida das medidas de EDS na concentração nominal.
- Figura 26:** Difractogramas de raios X das nanopartículas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ refinados pelo método de Rietveld utilizando o software GSAS. As linhas escuras

representam os dados experimentais e as linhas de cor laranja representam os ajustes. A diferença entre os dados experimentais e calculados se mostra na parte inferior de cada difratograma (cor verde).

- Figura 27:** No painel principal mostra-se o volume e na figura inserida os parâmetros de rede em função da concentração de Cr para nanopartículas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$
- Figura 28:** Dependência do parâmetro de rede a na concentração de Cr. Os pontos representam os dados obtidos dos refinamentos e a linha contínua o cálculo utilizando o modelo descrito em [12] e [31].
- Figura 29:** a) Octaedro ocupado por um íon de Cr (sítio substitucional) b) Distância d_1 e d_2 das ligações Cr-O c) O ângulo (θ) de ligações O-Cr-O [12] em função da concentração de Cr.
- Figura 30:** a) Mostra-se o sítio intersticial que também é octaédrico e pode ser ocupado por íons de Cr^{+3} . A posição intersticial é mostrada pela esfera lilás. Em b) mostra-se a dependência da distância interatômica apical (d'_1), a distância interatômica no plano basal (d'_2) e o ângulo (θ) na concentração de Cr.
- Figura 31:** (a) Gráfico de Williamsom-Hall para a contribuição Lorentziana, (b) Gráfico de Williamsom-Hall para a contribuição Gaussiana.
- Figura 32:** No painel principal mostra-se a dependência do tamanho médio dos cristalitos em função da concentração de Cr obtido pelos dois métodos. Na figura inserida mostra-se a dependência do valor médio das microdeformações (estresse residual) em função da concentração de Cr.
- Figura 33:** Difratogramas de raios X de nanopartículas de $\text{Sn}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_2$ tratadas a 0, 650 e 900 °C. Os símbolos escuros representam os dados experimentais, a linha laranja é o refinamento e a linha verde é a diferença entre as duas linhas.
- Figura 34:** Difratogramas de raios X de nanopartículas de $\text{Sn}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_2$ tratadas a 0, 650, 800, 900 e 1050 °C. Os símbolos escuros representam os dados experimentais, a linha laranja é o refinamento e a linha verde é a diferença entre as duas linhas.
- Figura 35:** Difratogramas de raios X de nanopartículas de $\text{Sn}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_2$ tratadas a 0, 650 e 900 °C. Os símbolos escuros representam os dados experimentais, a linha laranja é o refinamento e a linha verde é a diferença entre as duas linhas.
- Figura 36:** Variação do volume da célula unitária em função da temperatura de tratamento térmico para as amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ com 3, 10 e 30% de Cr.
- Figura 37:** No painel principal mostra-se o tamanho médio dos cristalitos em função da temperatura. Na figura inserida mostra-se a variação do estresse residual nas amostras tratadas termicamente (3, 10 e 30%).

- Figura 38:** (a) Micrografia obtida para as nanopartículas de $\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$. (b) Histograma da distribuição de tamanhos das nanopartículas. A linha de cor (vermelha) representa a curva de ajuste com a log-normal.
- Figura 39:** a) Micrografias MET de alta resolução das nanopartículas de $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$ sem tratamento térmico. b) Microscopia MET de alta resolução das nanopartículas de $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$ tratadas termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Os números representam os planos interatômicos identificados.
- Figura 40:** a) Imagem HRTEM de pós de $\text{Sn}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$ não tratadas, mostram planos (110) e (101) de SnO_2 com estrutura tetragonal. b) Imagem HRTEM de pó de $\text{Sn}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$ tratadas termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$, mostra uma segunda fase de planos (104) de Cr_2O_3 com estrutura romboédrica.
- Figura 41:** (a) Espectro UV-Vis de absorvância vs. comprimento de onda para a amostra de SnO_2 (bulk). (b) Aplicação do método de Tauc para obtenção do gap óptico para o SnO_2 (bulk).
- Figura 42:** a) Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs. a energia do fóton para as nanopartículas de SnO_2 dopadas com Cr em diferentes concentrações. Em b) mostra-se a análise usando o método de Tauc.
- Figura 43:** E_g^{opt} em função da concentração de Cr nas amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$.
- Figura 44:** Gráfico da absorvância em função de energia do fóton em escala logarítmica.
- Figura 45:** Espectros de absorvância vs. comprimento de onda da série de SnO_2 dopado com Cr ajustados três picos com o programa PeakFit, v.4.12.
- Figura 46:** Posições dos picos obtido do ajuste dos espectros de UV-Vis para as nanopartículas de SnO_2 dopadas com Cr em função da concentração.
- Figura 47:** Diagrama das possíveis transições obtidas da análise de espectros UV-Vis para as nanopartículas de SnO_2 dopadas com Cr. E_1 foi associado com transições envolvendo níveis rasos. E_2 e E_3 foram associados com níveis profundos com vacâncias de oxigênio.
- Figura 48:** Espectros de FTIR obtidos à temperatura ambiente. O espectro de KBr (*pureza de 99.999%*) usado na preparação das pastilhas também é incluído.
- Figura 49:** Ajuste dos espectros FTIR das amostras $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01; 0.02; 0.03; 0.05; 0.07; 0.10; 0.20; \text{ e } 0.30$). Os pontos representam os dados experimentais e a linha vermelha representa o ajuste com funções Lorentzianas.
- Figura 50:** Espectro FTIR das nanopartículas de $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$ sem tratamento térmico e tratadas a 650 e $900\text{ }^\circ\text{C}$. Os pontos representam os dados experimentais e a

linha contínua o ajuste. As curvas inferiores representam os picos Lorentzianos usados no ajuste.

- Figura 51:** Espectro Raman das nanopartículas de SnO₂ sem dopagem obtido à temperatura ambiente.
- Figura 52:** Espectros de espalhamento Raman obtidos à temperatura ambiente para a amostra Sn_{0,93}Cr_{0,07}O₂ usando as linhas 514.5 nm e 488 nm.
- Figura 53:** (a) Espectro fotoluminescente obtido à temperatura ambiente para a amostra de Sn_{0,93}Cr_{0,07}O₂ em função do número de onda. (b) Espectro fotoluminescente para amostra Sn_{0,93}Cr_{0,07}O₂ em função da energia. Os modos canônicos que correspondem à estrutura rutilo de SnO₂ são mostradas na figura inserida e ampliada na parte superior direita. A transição ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$ é indicada.
- Figura 54:** Espectro Raman obtidos à temperatura ambiente para as nanopartículas de Sn_{1-x}Cr_xO₂ para diferentes concentrações de Cr usando a linha do laser de 488nm. Os pontos são os dados experimentais e as linhas contínuas em vermelho representam os ajustes. Os picos deconvoluídos são também mostrados na parte inferior de cada espectro.
- Figura 55:** Espectros Raman para as amostras de Sn_{1-x}Cr_xO₂ em (x = 0.20 e 0.30). Os pontos representam os dados experimentais e as linhas contínuas em vermelho representam os ajustes. Os picos deconvoluídos são também mostrados na parte inferior de cada espectro.
- Figura 56:** (a) Largura de linha (FWHM) em função da concentração de Cr. (b) Posição do modo A_{1g} em função da concentração de Cr.
- Figura 57:** Áreas espectrais relativas dos modos A_{2u}-(TO), E_u⁽³⁾-(TO) e E_u⁽³⁾-(LO) em função da quantidade de dopante.
- Figura 58:** Dependência da área espectral relativa do modo local com relação ao modo canônico A_{1g} (M_{Cr}/A_{1g}) sobre a concentração de Cr.
- Figura 59:** Espectros Raman obtidos com a linha laser de 488 nm para a amostra Sn_{0,97}Cr_{0,03}O₂ tratada a 0; 650 e 900^oC por 2 horas. Os pontos representam os dados experimentais e as linhas, contínuas em vermelho, representam o ajuste. Os picos deconvoluídos são também mostrados na parte inferior de cada espectro.
- Figura 60:** (a) Largura de linha (FWHM) do modo A_{1g} em função da temperatura de tratamento térmico. (b) Posição do modo A_{1g} em função da temperatura de tratamento.

- Figura 61:** Espectros Raman obtidos usando a linha de laser de 488 nm para as nanopartículas $\text{Sn}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$ as quais foram tratadas termicamente a 0, 650 e 900 °C por 2 horas. Os pontos escuros representam os dados experimentais e as linhas em vermelho representam os ajustes. Os modos deconvoluídos também são mostrados na parte inferior dos espectros.
- Figura 62:** Espectros Mössbauer, (a) Espectro ajustado com uma largura a meia altura livre. (b) Espectro ajustado ao fixar a largura em $\Gamma = 0.87\text{mm/s}$.
- Figura 63:** (a) Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente ajustados com distribuição de QS. Os pontos escuros são dados experimentais, a linha de cor vermelha, representa o ajuste. Em (b) estão representados os histogramas da distribuição.
- Figura 64:** (a) Largura do histograma da distribuição de QS em função do conteúdo de Cr. (b) Valor médio do QS em função do conteúdo de Cr.
- Figura 65:** Deslocamento isomérico (IS) em função da concentração de Cr.
- Figura 66:** (a) Espectros Mössbauer obtidas à temperatura ambiente para as nanopartículas de SnO_2 dopadas com 3% de Cr e tratadas termicamente a 0, 650 e 900 °C. Os pontos escuros são os dados experimentais, a linha de cor laranja, representa o ajuste com a distribuição de doubletos. Em (b) apresentam os histogramas da distribuição de QS's.
- Figura 67:** (a) Espectros Mössbauer obtidas à temperatura ambiente para as nanopartículas de SnO_2 dopadas com 30% de Cr e tratadas termicamente a 0, 650 e 900 °C. Os pontos escuros são os dados experimentais, a linha de cor laranja, representa o ajuste com a distribuição de doubletos. Em (b) mostra-se o histograma da distribuição de QS.
- Figura 68:** (a) Valores médios do QS como função da temperatura de tratamento térmico. (b) Dependência de deslocamento isomérico (IS) na temperatura de tratamento térmico.
- Figura 69:** Largura da distribuição de doubletos quadrupolares (QS) em função da temperatura de tratamento térmico para as nanopartículas de SnO_2 dopadas com: (a) 3% e (b) 30% de Cr.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Os sete sistemas cristalinos e as quatorze redes de Bravais.
- Tabela 2:** Médias aritméticas obtidas de dez espectros EDS para cada amostra de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$. O valor indicado corresponde à porcentagem atômica de cada elemento químico (Sn, Cr e O).
- Tabela 3:** Concentrações molares de Cr obtidas das medidas EDS para as nanopartículas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$. Os valores nominais também são listados para a comparação.
- Tabela 4:** Mostra-se os resultados de parâmetros de rede a e c , a razão c/a , parâmetro interno da rede (u) e o volume obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld (utilizando o programa GSAS) para o sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$.
- Tabela 5:** Listas de valores de tamanhos médios dos cristalitos ($\langle D \rangle$) e microdeformações ($\langle \epsilon \rangle$) das amostras $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$, obtidos das contribuições Lorentziana e Gaussiana dos gráficos Williamsom-Hall. Os valores obtidos diretamente do programa GSAS também são mostrados para comparação.
- Tabela 6:** Parâmetros obtidos do refinamento do Rietveld dos difratogramas das amostras tratadas nas temperaturas indicadas. Tamanho médio, parâmetro de rede e volume da célula unitária. Para as amostras de 0, 650, 800, 900 e 1050 °C na mesma taxa de tempo de 2 horas.
- Tabela 7:** Tamanhos médios dos cristalitos e gap óptico de energia obtido pelo método de Tauc para as amostras com diferentes concentrações de Cr.
- Tabela 8:** Posições dos picos em comprimento de onda (nm) e em energia (eV) dos picos obtidos do ajuste dos espectros UV-Vis.
- Tabela 9:** Principais bandas observadas nos espectros FTIR na região entre 1000 e 3500 cm^{-1} .
- Tabela 10:** Absorções no infravermelho para o composto SnO_2 puro [52,53].
- Tabela 11:** Lista dos valores das posições dos modos infravermelhos ativos obtidos pelo ajuste dos espectros medidos a temperatura ambiente.
- Tabela 12:** Lista das posições dos modos obtidos da análise dos espectros FTIR para a amostra $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$ sem tratamento e tratada termicamente.
- Tabela 13:** Posições dos modos vibracionais determinadas do espectro Raman das nanopartículas de SnO_2 .

- Tabela 14:** Posições dos picos e áreas espectrais relativas obtidas dos ajustes dos espectros Raman das amostras $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$.
- Tabela 15:** Posições dos modos e áreas espectrais relativas obtidas dos ajustes dos espectros Raman das amostras de $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$ tratadas termicamente a 0; 600 e 900 °C.
- Tabela 16:** Posições dos modos obtidas dos ajustes dos espectros Raman das nanopartículas de $\text{Sn}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$ as quais foram tratadas termicamente a 0, 650 e 900 °C.
- Tabela 17:** Parâmetros hiperfinos: deslocamento isomérico (IS), desdobramento quadrupolar (QS) e $\langle\Gamma_{\text{Distr.}}\rangle$ largura meia da distribuição QS obtidos do ajuste com distribuição de (QS's) usando o programa Normos.
- Tabela 18:** Parâmetros hiperfinos do sistema $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$ tratado termicamente: deslocamento isomérico (IS), desdobramento quadrupolar (QS) e largura da distribuição QS ($\langle\Gamma_{\text{Distr.}}\rangle$).
- Tabela 19:** Parâmetros hiperfinos do sistema $\text{Sn}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$ tratadas termicamente: deslocamento isomérico (IS), desdobramento quadrupolar (QS) e largura meia altura ($\langle\Gamma_{\text{Distr.}}\rangle$) da distribuição QS.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

O semicondutor dióxido de estanho apresenta um “gap” de energia de 3,6 eV e é um material de grande interesse científico e tecnológico devido à suas propriedades elétricas, ópticas e químicas. Algumas das aplicações potenciais deste material são como sensores de gases, em dispositivos fotovoltaicos e componentes opto-eletrônicos. A fabricação de estruturas semicondutoras na escala nanométrica possibilita novas aplicações e com melhores características. Nanoestruturas à base de SnO_2 dopadas com metais de transição apresentam uma elevada área superficial, o que permite um melhor desempenho como sensores de gás. O SnO_2 dopado com Cr em dimensões nanométricas e apresenta propriedades catalíticas e sensoriais muito importantes; por exemplo, por causa da diminuição do tamanho da nanopartícula a resposta sensorial do sistema muda repentinamente [1,2].

Por outro lado, as propriedades magnéticas introduzidas com a dopagem para produzir os chamados semicondutores magnéticos diluídos (SMD) ampliam as aplicações para o ramo da tecnologia conhecida como spintrônica, na qual pode-se obter não somente controle sobre o movimento dos elétrons, mas também sobre a orientação dos spins desses elétrons. Portanto, a efetiva aplicação dos SMD como material spintrônico depende tanto das propriedades magnéticas como semicondutoras.

Observa-se experimentalmente que a dopagem com Cr em concentrações inferiores a 10% produz propriedades ferromagnéticas em temperaturas próximas ou acima da temperatura ambiente [3,4]. No entanto, cálculos de primeiros princípios indicam que quando o semicondutor é dopado com Cr o sistema se comporta como um paramagneto. Apesar da intensa pesquisa em materiais SMD, ainda existem muitas controvérsias relacionadas principalmente com a origem intrínseca ou extrínseca do magnetismo observado nestes materiais.

1.2 Objetivo do trabalho

Objetivo Geral:

Estudar a estabilidade das propriedades estruturais, vibracionais e hiperfinas de nanopartículas de SnO_2 dopadas com Cr submetidas a tratamentos térmicos.

Objetivos específicos:

- Sintetizar nanopartículas de SnO_2 dopadas com Cr com concentrações de 0 a 30%. Para isto, faremos uso do método de precursores poliméricos (método de Pechini).
- Caracterizar as propriedades estruturais, morfológicas e microscópicas das nanopartículas de SnO_2 dopadas com Cr. Para isto, faremos uso das técnicas de difração de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de alta resolução e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector para espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS).
- Estudar a estabilidade das amostras após serem submetidas a tratamentos térmicos. Isto deve nos proporcionar informações da localização dos íons dopantes na estrutura antes e após os tratamentos térmicos.
- Estudar as propriedades vibracionais com as técnicas de espectroscopia infravermelha e espectroscopia Raman em função da concentração de Cr.
- Estudar as propriedades hiperfinas através de medidas de espectroscopia Mössbauer em amostras preparadas e tratadas termicamente.

Capítulo 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo, é apresentada uma revisão dos principais conceitos necessários para a interpretação dos resultados experimentais obtidos.

2.1 Redes de Bravais

Um cristal tem a sua estrutura cristalina definida geometricamente por um arranjo de pontos com uma simetria definida que se repete por todo cristal. Este arranjo de pontos denomina-se REDE. Quando nestes pontos são colocados átomos ou conjunto de átomos diferentes, denominados BASE, temos como resultado uma ESTRUTURA CRISTALINA. Existe um conjunto finito de arranjos de pontos que mantêm uma determinada simetria o qual foi determinado pelo francês Auguste Bravais, em 1848. Por esta razão, estes arranjos recebem o nome de redes de Bravais. Estas redes de Bravais tem a propriedade manter a simetria mediante qualquer operação de translação de um ponto qualquer para outro ponto da rede com a mesma simetria. Para isto, o vetor translacional \vec{l} deve ter a forma:

$$\vec{l} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3, \quad (2.1)$$

onde

$l_i \in \mathbb{Z}$ e \vec{a}_1, \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são vetores primitivos da rede.

Numa determinada estrutura cristalina deve-se definir dois tipos de célula.

Célula primitiva: é um arranjo espacial tal contém apenas um ponto da rede e quando transladado usando o vetor \vec{l} preenche todo o espaço do cristal, sem sobreposições. Deve-se tomar cuidado quando se contabiliza os pontos de uma célula primitiva; por exemplo, numa

rede bidimensional quadrada terá um ponto já que cada ponto dos 4 contribuirá com $\frac{1}{4}$ para a célula.

Célula unitária: pode conter mais de um ponto da rede e que se diferencia da célula unitária por poder conter mais de um ponto da rede e apresentar simetria maior; por exemplo, a rede cúbica de corpo centrada (bcc).

Existem somente sete sistemas cristalinos cada um deles possui um número específico de redes com um total de quatorze possíveis redes de Bravais. Os sistemas e suas redes são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Os sete sistemas cristalinos e as quatorze redes de Bravais.

| Arestas | Ângulos | Sistemas Cristalinos | Redes de Bravais |
|-------------------|---|-------------------------|--|
| $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | Triclínico | Triclínica |
| $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ | Monoclínico | Monoclínica simples Monoclínica de base centrada |
| $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Ortorrômbico | Ortorrômbico simples Ortorrômbico de face centrada Ortorrômbico de corpo centrado Ortorrômbico de base centrada |
| $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Tetragonal | Tetragonal simples Tetragonal de corpo centrado |
| $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$ | Hexagonal | Hexagonal |
| $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ | Trigonal ou romboédrico | Trigonal ou romboédrica |
| $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Cúbico | Cúbica simples Cúbica de face centrada Cúbica de corpo centrado |

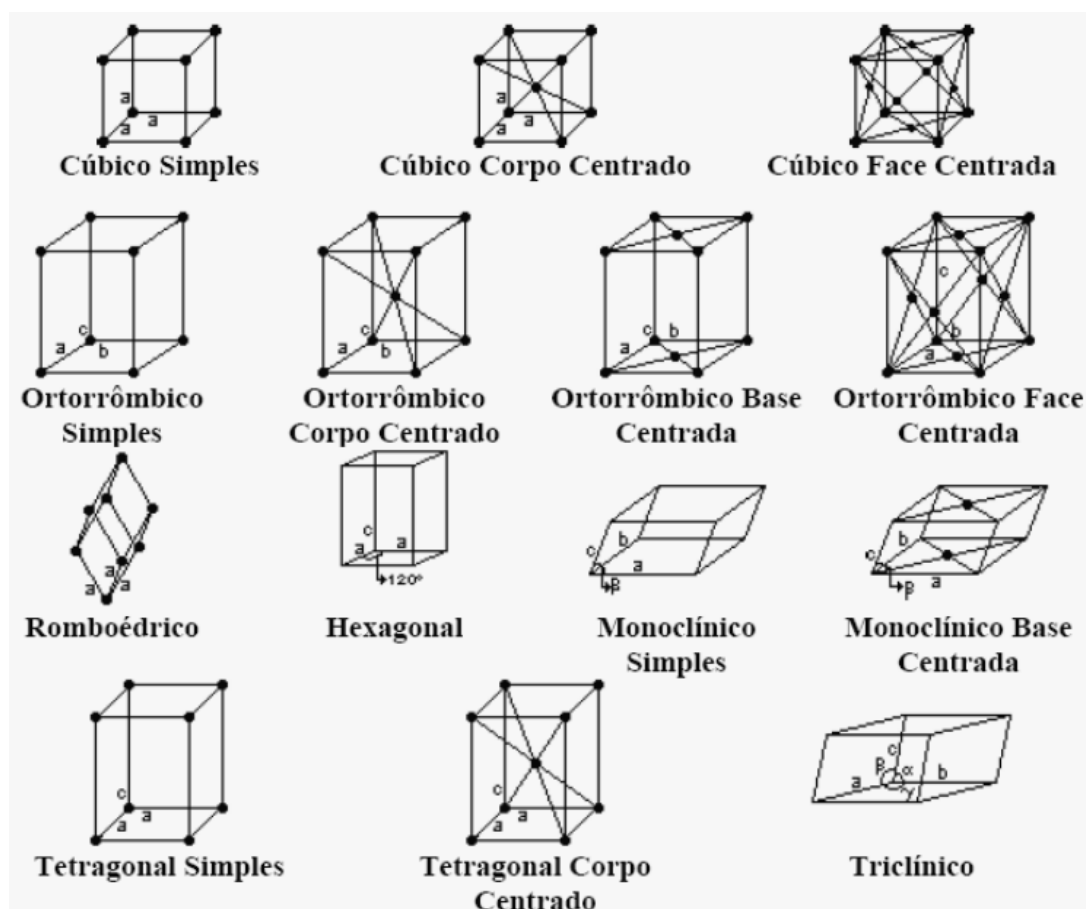


Figura 1: Disposição geométrica dos sete sistemas cristalinos e as quatorze redes de Bravais.

Ao alongarmos a célula unitária da rede cúbica simples obtemos uma célula tipo prisma de base quadrada. Esta forma básica é a rede tetragonal simples. Ao incluirmos um ponto exatamente no centro dessa célula obteremos uma rede tetragonal de corpo centrado. Neste caso, a versão de face centrada é exatamente igual à de corpo centrado e assim não é contabilizada. Suas constantes de rede continuam sendo a para a base quadrada e a altura torna-se $c \neq a$.

2.2 Propriedades estruturais do dióxido de estanho (SnO_2)

O SnO_2 apresenta estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo (ver Figura 2), com grupos pontual D_{4h}^{14} e espacial $P4_2/mnm$ [5]. Este óxido é um semicondutor que apresenta dopagem tipo n (excesso de elétrons) com um gap de energia largo ($E_g \sim 3.6eV$ a 300K) e é muito usado devido a sua atrativa estabilidade química e mecânica [6].

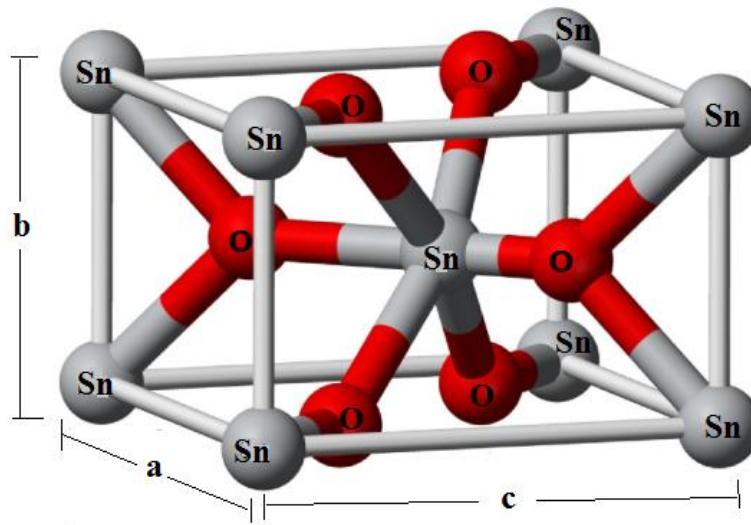


Figura 2: Esquema da célula unitária tetragonal do dióxido de estanho. Os parâmetros de rede são representados por a , b e c [5].

Os parâmetros de rede do SnO_2 em “bulk” são $a = b = 4.17\text{\AA}$, $c = 3.172\text{\AA}$) [7]. Nesta estrutura, cada célula unitária é composta por 2 átomos de estanho e 4 átomos de oxigênio, onde os átomos de estanho estão localizados em sítios octaédricos distorcido de seis átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio tem três átomos de estanho como vizinhos mais próximos, dispostos nos vértices de um triângulo aproximadamente equilátero [8] (ver Figura 3).

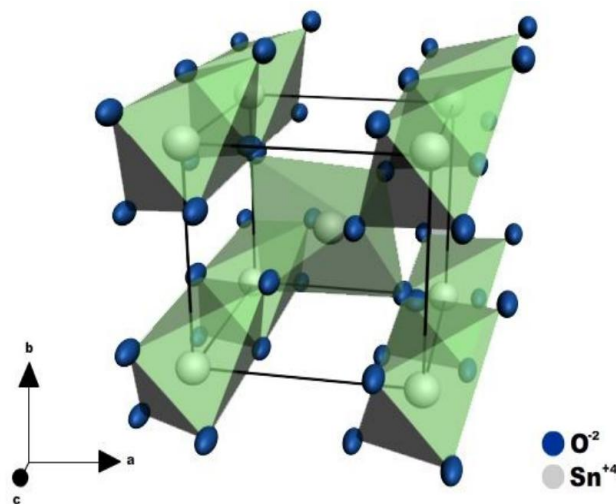


Figura 3: Disposição da célula unitária do SnO_2 em sítios octaédricos ocupados por átomos de oxigênio [9].

Como já mencionamos, a célula unitária do SnO₂ contém seis átomos (dois átomos de estanho e quatro átomos de oxigênio). Os dois átomos de estanho estão nas posições $\vec{r}_{Sn_1} = 0\hat{i} + 0\hat{j} + 0\hat{k}$ e $\vec{r}_{Sn_2} = 1/2 a\hat{i} + 1/2 a\hat{j} + 1/2 c\hat{k}$, onde $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ são vetores unitários. Os átomos de estanho estão coordenados por seis átomos de oxigênio posicionados em $\vec{r}_{O_1} = ua\hat{i} + ua\hat{j} + 0c\hat{k}$; $\vec{r}_{O_2} = -ua\hat{i} - ua\hat{j} - 0\hat{k}$; $\vec{r}_{O_3} = (1/2 + u)a\hat{i} + (1/2 - u)a\hat{j} + 1/2 c\hat{k}$; $\vec{r}_{O_4} = -(1/2 + u)a\hat{i} - (1/2 - u)a\hat{j} - 1/2 c\hat{k}$; $\vec{r}_{O_5} = ua\hat{i} + ua\hat{j} + 0c\hat{k}$ e $\vec{r}_{O_6} = -ua\hat{i} - ua\hat{j} + c\hat{k}$ [3,10], onde u é o parâmetro refinável próprio da estrutura rutilo e as variáveis a e c são os parâmetro de rede. A Figura 4, mostra as posições dos átomos Sn e O e as distâncias interatômicas (d_1, d_2 e d_3) e o ângulo é $\theta = \pi - \alpha$ [11].

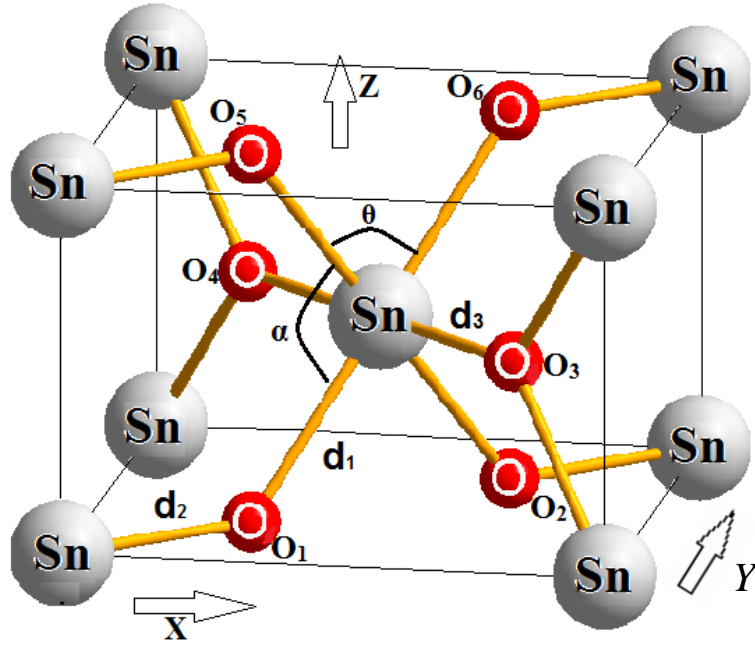


Figura 4: Célula unitária da estrutura rutilo do SnO₂. Os parâmetros d_1, d_2 e d_3 representam as distâncias Sn-O e θ o ângulo entre O-Sn-O [12].

As propriedades geométricas da estrutura tetragonal proporcionam distâncias interatômicas dadas por:

$$d_1 = \left| \vec{r}_{Sn_{subst.}} - \vec{r}_{O_1} \right| = \sqrt{(1/2a - ua)^2 + (1/2a - ua)^2 + (1/2c)^2} = a\sqrt{2(1/2 - u)^2 + (c/2a)^2} \quad (2.2)$$

$$d_2 = d_3 = \left| \vec{r}_{Sn_{subst.}} - \vec{r}_{O_3} \right| = \sqrt{(1/2a - (1/2 + u)a)^2 + (1/2a - (1/2 + u)a)^2 + (1/2c - 1/2c)^2} = ua\sqrt{2} \quad (2.3)$$

O plano basal do octaedro está formado por oxigênios $O_1-O_2-O_5-O_6$ (ver Figura 4) e cada um destes átomos estão ligados ao átomo de estanho localizado no centro do octaedro. Além disso, outro parâmetro é o ângulo O-Sn-O formado por dois átomos de oxigênio situados no plano basal do octaedro (O_1 e O_5) e o átomo de Sn central, como se mostra na Figura 4 [12]

$$\theta = \cos^{-1} \left[\frac{2a^2(1-2u)^2 - c^2}{2a^2(1-2u)^2 + c^2} \right]. \quad (2.4)$$

Existem sítios intersticiais que podem ser ocupados pelos cátions na estrutura rutilo localizado na posição $(0; 1/2; 0)$ [13]. Este sítio intersticial é o centro de um octaedro desocupado e formado por oxigênios (ver Figura 5).

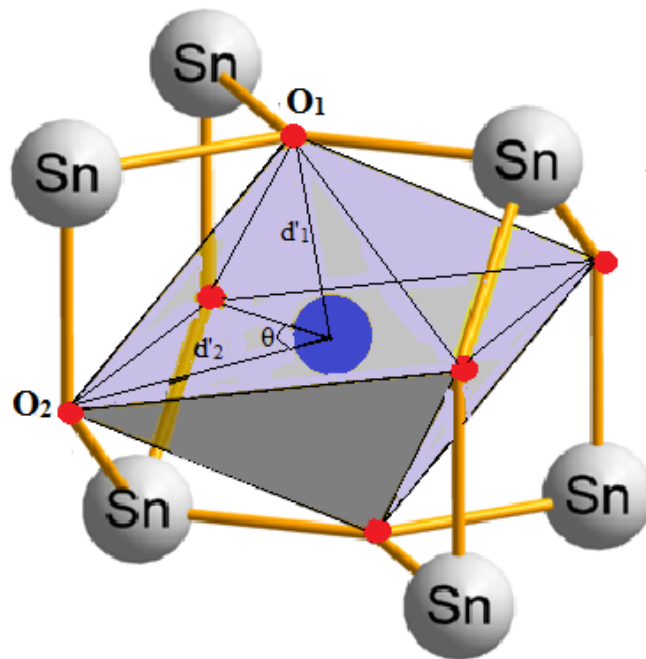


Figura 5: O sítio intersticial octaédrico formado por oxigênios que pode ser ocupado por cátions. A distância apical (d'_1) e a distância planar (d'_2) e o ângulo (θ) também são mostrados.

A distância apical (d'_1) é a distância entre o íon central e o íon de oxigênio (O_1) localizado em $(u, u, 0)$ e a distância planar (d'_2) é a distância entre o íon central e o íon de oxigênio (O_2) localizado em $(1/2 - u; u + 1/2; 1/2)$. Estas duas distâncias podem ser calculadas utilizando os parâmetros refináveis a , c e u da estrutura rutilo:

$$d'_1 = \left| \vec{r}_{Sn_{int}} - \vec{r}_{O_1} \right| = \sqrt{(au)^2 + (u - 1/2)^2 a^2} = a\sqrt{2u^2 - u + 1/4}, \quad (2.5)$$

$$d'_2 = \left| \vec{r}_{Sn_{int}} - \vec{r}_{O_2} \right| = \sqrt{(1/2 - u)^2 a^2 + u^2 a^2 + 1/4 c^2} = a\sqrt{(2u^2 - u + 1/4) + 1/4 c^2}, \quad (2.6)$$

O ângulo (θ) no plano basal pode ser obtido utilizando a seguinte relação:

$$\theta = \cos^{-1} \left[\frac{(a^2(1 - 4u + 8u^2) - c^2)}{(c^2 + 4a^2(1/2 - u)^2 + 4a^2u^2)} \right]. \quad (2.7)$$

Por outro lado, segundo a literatura [14], se um íon 3d substitui o íon estanho, introduz-se uma distorção axial como consequência do raio iônico e carga diferente. As mudanças estruturais na matriz dióxido de estanho provocadas pelo ingresso da impureza (dopante) traz como consequência deformações da rede, o que se reflete nas propriedades estruturais relacionadas com a localização do dopante. Pode-se ter três casos:

i) segregação superficial, ii) ocupação substitucional ou solução sólida e iii) ocupação intersticial. No caso de ocupação substitucional e considerando o modelo de empacotamento de esferas sólidas [15], podemos modelar a variação do parâmetro de rede a segundo a relação:

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(2r_c + 4r_a), \quad (2.8)$$

onde r_c é o raio iônico do cátion e r_a é o raio iônico do ânion.

Para um composto de fórmula $Sn_{1-x}W_xO_{2-\delta}$, onde x representa a quantidade de dopante W, os raios iônicos são dados por

$$r_c = xr_W + (1 - x)r_{Sn}, \quad (2.9)$$

$$r_a = (1 - 1/4 x)r_{O} + 1/4 xr_{v_0}, \quad (2.10)$$

onde, r_W é o raio iônico da impureza W, r_o é o raio iônico de O^{2-} , r_{Sn} é o raio iônico de Sn^{4+} e r_{v_o} é o raio da vacância de oxigênio.

Substituindo as equações (2.9) e (2.10) na equação (2.8) obtém-se:

$$a(x) = \sqrt{2}[x(r_W - r_{Sn} - 1/2 r_o + 1/2 r_{v_o}) + 2r_o + r_{Sn}]. \quad (2.11)$$

Usando a equação (2.11) pode explicar-se o comportamento do parâmetro de rede a num sistema que apresente solução sólida. Quando x é igual a 0 a equação (2.11) proporciona o tamanho do parâmetro de rede do SnO_2 puro

$$a(x) = \sqrt{2}(2r_o + r_{Sn}). \quad (2.12)$$

substituindo os valores dos raios iônicos do O^{2-} (1.32Å) e Sn^{4+} (0.71Å), se obtém-se $a = 4.7376\text{Å}$, o qual está de acordo com os valores experimentais reportados na literatura (4.737 Å [16] e 4.738 Å [17]).

2.3. Difração de raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas cujo comprimento de onda típico é de $\sim 1\text{Å}$. Quando os raios X interagem com um cristal produzem um padrão de difração; ou seja, ao incidir um feixe de raios X sobre um cristal, o feixe emergente produz numa chapa fotográfica, por exemplo, regiões claras e escuras. Este padrão de interferência é típico de interações de ondas eletromagnéticas com obstáculo cujas dimensões são comparáveis ao seu comprimento de onda. A Figura 6 mostra um feixe de raios X interagindo com um cristal.

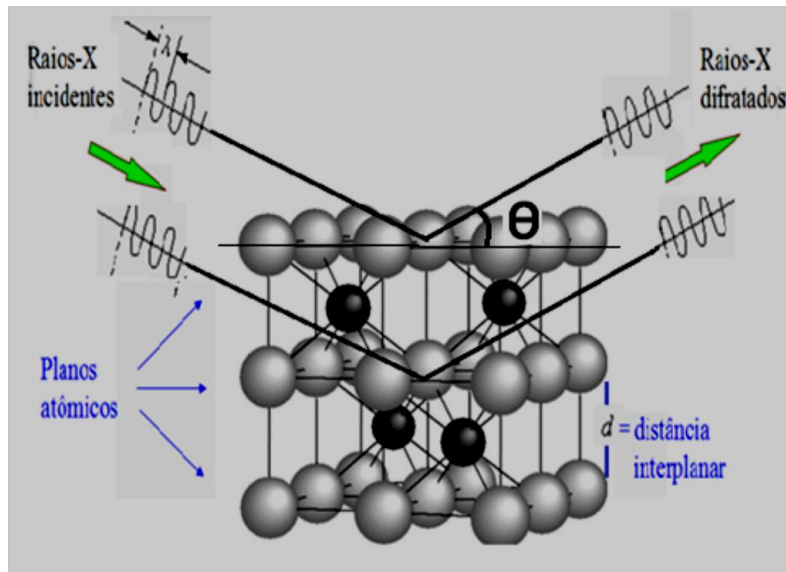


Figura 6: Esquema da difração de raios X num cristal.

O feixe emergente pode sofrer interferência construtiva. Segundo as leis da ótica, os raios X do feixe refletido são paralelos; ou seja, feixes que incidem com um ângulo θ são refletidos com o mesmo ângulo. Se ao incidirem estes raios estavam todos em fase, a reflexão os deixam em fase novamente. Portanto, a diferença de caminho entre os feixes que interagem com planos adjacentes é dada pela lei de Bragg ($2d\text{sen}\theta$). Esta diferença de caminho percorrido pelos feixes será responsável por provocar interferências construtivas ou destrutivas. No experimento de difração de raios X estamos interessados, geralmente, nas interferências construtivas. Esta interferência é determinada pela lei de Bragg,

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta , \quad (2.13)$$

onde d_{hkl} é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência, n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda dos raios X. Ou seja, haverá interferência construtiva quando a diferença de caminho entre os feixes incidente e refletido for um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios X.

Em um experimento de raios X, muda-se o ângulo θ de forma a varrer uma região angular desejada. À medida que isto ocorre, observa-se com o detector que para determinadas posições angulares surge um máximo de intensidade e a interferência é construtiva e para as outras posições a intensidade é mínima, então, a interferência é destrutiva. Desta forma,

registra-se um padrão de difração de raios X que é formado por picos de intensidade máximos. Estes picos são comumente chamados de picos de difração [18].

2.4 A espectroscopia Raman

Quando uma radiação monocromática de frequência ν_0 incide sobre um sólido transparente qualquer, a maior parte da radiação é transmitida sem qualquer mudança de suas propriedades, mas uma pequena fração da mesma é espalhada. Fazendo-se a análise da parte espalhada, verifica-se que não somente a frequência ν_0 está presente, mas também outras duas porções, com frequências acima e abaixo de ν_0 . A parte espalhada que possui mesma frequência da onda incidente é denominada de espalhamento Rayleigh (ver Figura 7).

Em 1928, Raman e Krishnan demonstraram experimentalmente outro tipo de espalhamento, já predito teoricamente por Smekal em 1923, onde a luz emergente da amostra possuía não somente o mesmo comprimento de onda da luz incidente, mas também outros dois com diferentes frequências. Tal comportamento ficou conhecido como *espalhamento Raman*.

Fenomenologicamente o espalhamento Raman pode ser descrito considerando um fóton de luz de energia $h\nu_0$ interagindo com uma molécula. O fóton excita as moléculas para um nível de energia instável, de modo que a molécula permanece nesse nível por um tempo pequeno e retorna ao nível inicial de energia E_0 . Segundo a lei de distribuição de Boltzmann, o nível mais populoso é o nível fundamental. Após a excitação, as moléculas deverão voltar para o nível fundamental E_0 ou um nível imediatamente superior E_1 .

O experimento levado a cabo originalmente por Raman mostrou que a maior parte da luz espalhada possui a mesma frequência da luz incidente, fenômeno predito por Rayleigh, e o restante da luz espalhada possui frequência menor (espalhamento Raman Stokes) e maior (espalhamento Raman anti-Stokes). Segundo a lei de conservação da energia, podemos extrair deste fenômeno extrair informações sobre a vibração da molécula. O balanço de energia do processo deve ser tal que:

$$E_{\text{espalhada}} = E_{\text{fóton}} \pm (E_0 - E_1), \quad (2.14)$$

ou

$$h\nu_e = h\nu_0 \pm (h\nu_{\text{fundamental}} - h\nu_1), \quad (2.15)$$

ou

$$\nu_e = \nu_0 \pm (\nu_{\text{fundamental}} - \nu_1), \quad (2.16)$$

onde ν_e se refere à frequência da radiação espalhada, ν_0 a frequência do fóton incidente e $(\nu_{\text{fundamental}} - \nu_1)$ a frequência da molécula. Deve-se destacar que o sinal “ \pm ” em (2.16) corresponde às duas transições mais prováveis para a molécula após a interação com a luz. No caso da molécula estar no nível fundamental E_0 e, após a excitação passar para o primeiro nível excitado E_1 , absorvendo assim energia, a frequência do fóton espalhado fica $\nu_e = \nu_0 + (\nu_{\text{fundamental}} - \nu_1)$, que representa o espalhamento Stokes. Na situação na qual a molécula já se encontra no primeiro nível excitado E_1 , e após a excitação cai para o nível fundamental E_0 , a frequência do fóton espalhado fica $\nu_e = \nu_0 - (\nu_{\text{fundamental}} - \nu_1)$ representando o espalhamento anti-stokes.

Na Figura 7, apresenta-se esquematicamente um diagrama que mostra os espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes.

É importante destacar que o espalhamento Raman sempre ocorre juntamente com o espalhamento Rayleigh. Entretanto, a maior parte da luz incidente é destinada ao espalhamento Rayleigh e apenas 10^{-3} de toda a porção espalhada pertence aos espalhamentos Stokes e anti Stokes [19]. É por essa razão que o efeito Raman só foi descoberto bastante tempo depois da descoberta do espalhamento Rayleigh. Apesar das linhas Stokes possuírem baixa intensidade, o advento do laser e o desenvolvimento instrumental usado para se analisar a luz espalhada, tornaram o efeito Raman uma técnica de grande importância na determinação das vibrações moleculares.

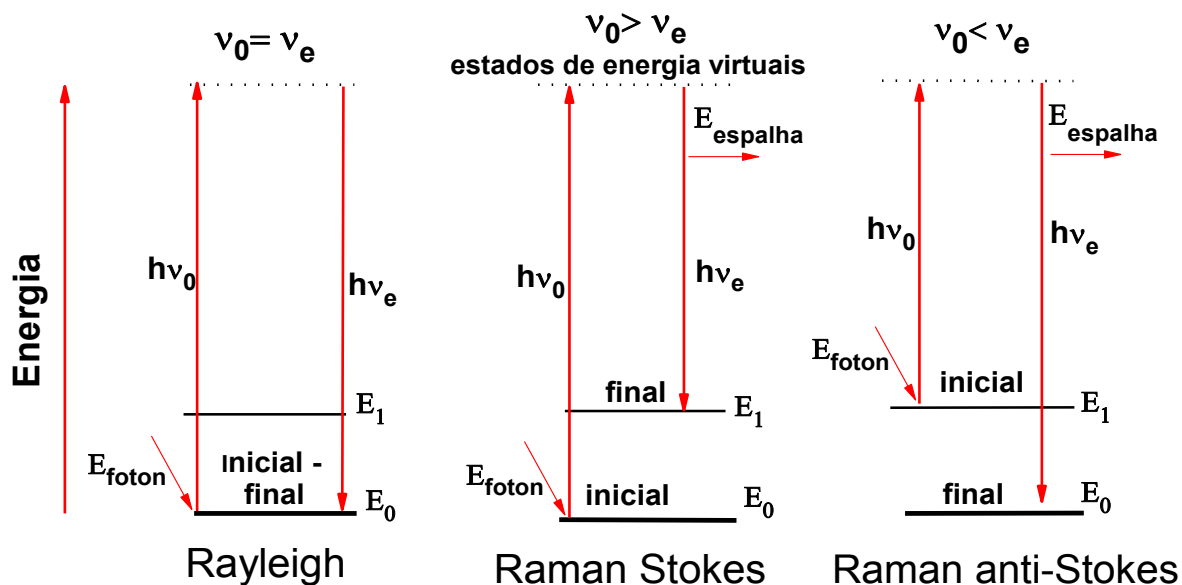


Figura 7: Representação esquemática dos processos de espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes. ν_0 é a frequência do fóton incidente. O efeito Raman representado é não-ressonante porque a molécula é excitada somente a estados de energia virtuais e não há estados reais (ou, seja auto-estados) da molécula.

Podemos aprofundar um pouco mais a discussão do fenômeno de espalhamento Raman da seguinte maneira. Quando uma molécula é exposta a um campo elétrico oscilante de alta frequência, há uma separação entre o núcleo e os elétrons, de modo que é induzido um momento de dipolo, adquirindo a mesma frequência de oscilação da radiação incidente. Mas o momento de dipolo induzido depende da flexibilidade entre o núcleo e os elétrons da molécula e, isto é descrito por uma grandeza tensorial, a polarizabilidade. Os movimentos vibracionais de estiramento e compressão da molécula causam uma modulação na amplitude do momento de dipolo induzido e, conseqüentemente, a radiação emitida também será modulada pela frequência de vibração da molécula, levantando desta maneira informações sobre a vibração molecular.

O processo descrito acima pode ser deduzido matematicamente considerando-se uma radiação incidente de alta frequência ν_0 , interagindo com uma molécula que é livre somente para vibrar. Isso traz como conseqüência a aparição um momento de dipolo induzido \vec{P} , que em primeira aproximação é dado por:

$$\vec{P}_{ind.} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} , \quad (2.17)$$

ou

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} ,$$

onde $\vec{\alpha}$ é o tensor de polarizabilidade da molécula e \vec{E} é o campo elétrico da radiação incidente. A polarizabilidade, para cada modo normal da molécula, deve variar em relação às coordenadas das mesmas. Expandindo-se a polarizabilidade em serie de Taylor com relação a uma determinada configuração de equilíbrio, pode-se escrever,

$$\begin{aligned} P_1 &= \alpha_{11}E_1 + \alpha_{12}E_2 + \alpha_{13}E_3, \\ P_2 &= \alpha_{21}E_1 + \alpha_{22}E_2 + \alpha_{23}E_3, \\ P_3 &= \alpha_{31}E_1 + \alpha_{32}E_2 + \alpha_{33}E_3, \end{aligned}$$

ou seja,

$$P_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j .$$

Sabendo que

$$f(x) = f(x_0) + \frac{df}{dx} \Big|_{x_0} (x-x_0) + \frac{1}{2!} \frac{d^2f}{dx^2} \Big|_{x_0} (x-x_0)^2 + \dots ,$$

então podemos fazer

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2!} \sum_{r,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_r \partial Q_l} \right) Q_r Q_l + \dots , \quad (2.18)$$

onde $(\alpha_{ij})_0$ é o valor de α_{ij} na configuração de equilíbrio Q_k, Q_r, \dots , são coordenada normais associadas aos modos normais de frequência ν_k, ν_r, \dots e os somatórios são sobre todas as coordenadas normais. Negligenciando termos de Q com potências acima de um, e considerando o valor da polarizabilidade para um determinado modo normal Q_n , a equação (2.18) pode ser escrita como

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k , \quad k=1,2,3,\dots,n , \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned} (\alpha_{ij})_n &= \alpha_n = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_n}\right) Q_n, \\ \alpha_n &= \alpha_0 + \alpha'_n Q_n, \end{aligned} \quad (2.20)$$

onde, $\alpha_n = (\alpha_{ij})_n$, é a polarizabilidade em relação à coordenada Q_n e $\alpha'_n = \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_n}\right)_0$ é a derivada das componentes da polarizabilidade com relação à coordenada normal Q_n , assumindo uma oscilação harmônica para a coordenada normal Q_n , pode-se escrever,

$$Q_n = Q_{n0} \cos(2\pi\nu_n t + \delta_n). \quad (2.21)$$

O momento de dipolo induzido sobre a molécula para o modo vibracional n fica então,

$$P^n = \alpha_n E_j, \quad (2.22)$$

uma vez que E_j varia com o tempo, temos que

$$E_j = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t).$$

Ou seja,

$$P^n = (\alpha_0 + \alpha'_n Q_n) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (2.23)$$

substituindo a equação (2.22) temos

$$P^n = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \alpha'_n Q_{n0} E_0 \cos(2\pi\nu_n t + \delta_n) \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (2.24)$$

usando a relação trigonométrica:

$$\cos p + \cos q = 2 \cos\left(\frac{p+q}{2}\right) \cos\left(\frac{p-q}{2}\right),$$

obtemos que:

$$P^n = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \alpha'_n Q_{n0} E_0 \cos[2\pi t(\nu_0 - \nu_n) - \delta_n] + \frac{1}{2} \alpha'_n Q_{n0} E_0 \cos[2\pi t(\nu_0 + \nu_n + \delta_n)]. \quad (2.25)$$

De acordo com a teoria eletromagnética clássica, o primeiro termo representa um dipolo oscilante que irradia luz de frequência ν_0 (espalhamento Rayleigh), enquanto que o segundo termo corresponde ao espalhamento Raman de frequência $\nu_0 - \nu_n$ (anti-Stokes) e o 3º termo

$\nu_0 + \nu_n$ (Stokes). Se α'_n é igual a zero, a vibração não é Raman-ativo. Ou seja, para ser Raman-ativo, a taxa de mudança de polarizabilidade (α) com a vibração não deve ser nula.

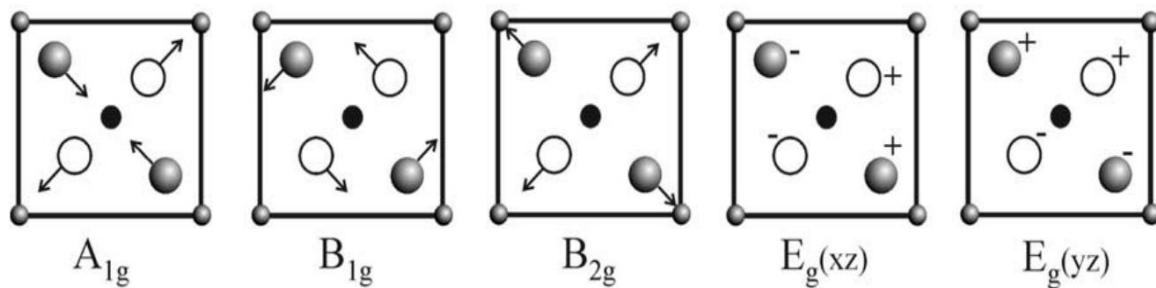
2.4.1 Modos de vibração da matriz SnO₂

A estrutura rutilo de SnO₂ que é composta por seis átomos na célula unitária (quatro átomos de oxigênio e dois átomos de estanho). Esta estrutura dá origem a 18 modos vibracionais representados por [20,21]:

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + 2B_{1u} + 4E_u. \quad (2.26)$$

Dois modos são ativos no infravermelho (o modo A_{2u} e o triplamente degenerado $3E_u$), quatro são modos ativos Raman (três modos não degenerado A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} , e um duplamente degenerado E_g). Os modos A_{2g} e B_{1u} são modos silenciosos [22]. Estes modos vibracionais são representados na Figura 8.

a) Modos ativos Raman



b) Modos ativos no infravermelho

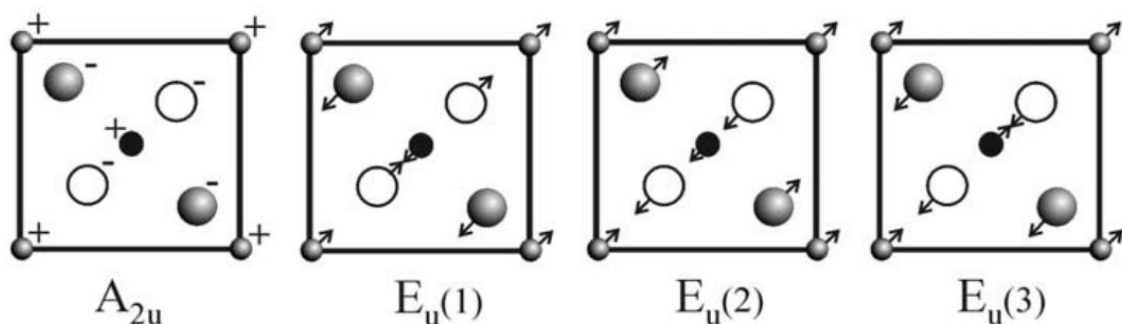


Figura 8: Representação esquemática dos modos ativos vibracionais Raman e infravermelho da estrutura SnO₂ [22].

Os modos A_{1g} , B_{1g} , e B_{2g} mostram um comportamento especial já que representam as vibrações dos íons de oxigênio no plano perpendicular ao eixo c da célula unitária e o modo E_g às vibrações na direção do eixo c [23]. O modo B_{1g} representa as vibrações de rotação dos íons de oxigênio no plano perpendicular ao eixo c . Os modos A_{2u} e E_u são ativos no infravermelho já que somente estes modos apresentam uma mudança de dipolo.

2.5 Interações Hiperfinas

Em 1957, Rudolph Mössbauer descobriu o efeito que hoje leva seu nome e que o fez merecedor do prêmio nobel da Física em 1961. O efeito Mössbauer é a absorção nuclear ressonante de radiação emitida por outro núcleo do mesmo tipo. Este fenômeno tinha sido procurado sem êxito durante trinta anos antes que R. Mössbauer realizasse, acidentalmente, a primeira observação da absorção ressonante sem retrocesso em ^{191}Ir . A conservação da energia requer que, numa absorção ressonante, a energia absorvida (E_o) seja igual à energia incidente (E_γ)

$$E_o = E_\gamma^2. \quad (2.27)$$

Na realidade, o átomo observador recua com uma energia E_R quando absorve o fóton. Portanto, o átomo absorvedor só será excitado, se o fóton tiver uma energia $E_o + E_R$, onde $E_R = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2}$, m é a massa do núcleo e c é a velocidade da luz. Então, o processo de absorção ressonante, que parecia trivial, tomou-se naturalmente impossível, a não ser que ocorra uma compensação da energia de recuo. O que garante a existência da absorção ressonante é a incerteza na energia dada pelo princípio da incerteza de Heisenberg. Esta incerteza na energia é caracterizada pela largura de linha Γ do nível nuclear excitado. Isto quer dizer que os núcleos excitados para um mesmo nível não apresentam a mesma energia, E_o , mas energias distribuídas em torno desse valor segundo uma distribuição Lorentziana:

$$p(E) = \frac{2}{\Gamma\pi} \frac{1}{1 + \left(\frac{E - E_0}{\Gamma/2}\right)^2}. \quad (2.28)$$

Então, a absorção ressonante ocorrerá desde que alguns fótons tenham energias suficientes para suprir a excitação e o recuo do absorvedor, isto é, desde que haja alguma superposição das distribuições de energia dos fótons incidentes e dos fótons absorvidos. A superposição das duas curvas ocorrerá desde que seja satisfeita a condição: $2E_R \leq \Gamma$.

As interações hiperfinas são as interações entre o núcleo com os campos elétrico e magnético gerados pelas cargas ao seu redor. Esta ação é denominada como interação hiperfina elétrica e magnética.

As interações hiperfinas relevantes são de 3 tipos:

- Interação monopolar elétrica: dá origem a um deslocamento do espectro Mössbauer chamado desvio ou deslocamento isomérico.
- Interação dipolar magnética, que provoca um desdobramento hiperfino num certo número de linhas, dependendo do spin nuclear.
- Interação quadrupolar elétrica: provoca um desdobramento, porém num número menor de linhas espectrais.

i) Deslocamento Isomérico

A interação de monopolo elétrico é a interação eletrostática entre a carga nuclear e a carga eletrônica presente no núcleo, que resulta no deslocamento dos níveis de energia nucleares (δE). Este deslocamento depende do estado de energia em que o núcleo se encontra e é causado pela interação eletrostática da carga nuclear com os elétrons-s. Tanto em seu estado fundamental como no estado excitado, conforme mostra a Figura 9.

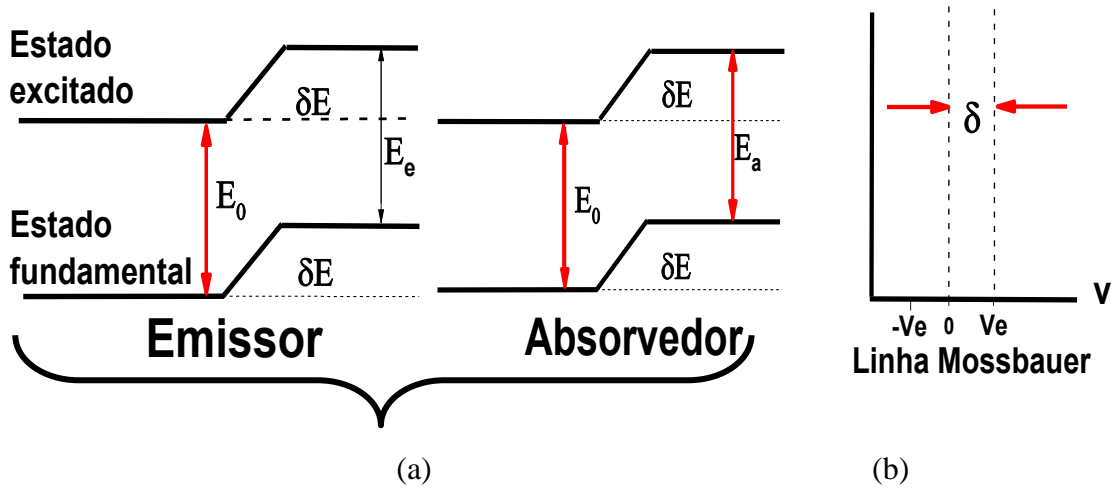


Figura 9: (a) O desvio dos níveis nucleares devido à interação de monopolos elétricos e (b) Linha Mssbauer relacionada com o desvio isomérico.

Os níveis de energia do núcleo são determinados, obviamente pelos seus mecanismos internos, mas incluem também a energia eletrostática de interação com os elétrons que o envolvem:

$$E_{e \rightarrow n} = \int V_n(\vec{r}) \rho_e(\vec{r}) d^3r . \quad (2.29)$$

Onde V_n é o potencial eletrostático criado pelo núcleo e $\rho_e = -e|\psi(\vec{r})|^2$  a densidade de carga eletrônica.

Considerando o núcleo como uma carga pontual,

$$V_n^{ponto}(r) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{Ze}{r} . \quad (2.30)$$

Uma aproximação melhor consiste em tratar o núcleo como uma esfera uniformemente carregada, de raio R . Neste caso,

$$V_n^{esfera}(r) = \begin{cases} \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3}{2R} - \frac{r^2}{2R^3} \right), & r \leq R \\ \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} . & r > R \end{cases} \quad (2.31)$$

Estamos interessados na correção devida ao raio finito do núcleo,

$$\begin{aligned}\Delta E &= -e \int [V_n^{esfera}(r) - V_n^{ponto}(r)] |\psi(\vec{r})|^2 d^3r, \\ &= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R} \int \left(\frac{3}{2} - \frac{r^2}{R^2} - \frac{R}{r}\right) |\psi(\vec{r})|^2 d^3r.\end{aligned}\quad (2.32)$$

Onde $\psi(r)$ varia muito pouco na região do núcleo ($R \sim 10^{-15}m \ll \text{raio de Bohr}$), então podemos retirá-la da integral como o valor $\psi(0)$ notando que somente elétrons tipo-s contribuem. Efetuando a integral, resulta,

$$\Delta E = -\frac{1}{10\epsilon_0} Ze^2 R^2 |\psi(0)|^2. \quad (2.33)$$

No efeito Mössbauer devemos considerar um único isótopo, mas a radiação gama envolve dois estados nucleares para os quais R^2 tem valores diferentes. Chamando de R_g e R_e os raios nucleares no estado fundamental ou excitado, respectivamente, temos:

$$E_0 \equiv E_e - E_g = E_{00} + \frac{Ze^2}{10\epsilon_0} (R_e^2 - R_g^2) |\psi(0)|^2. \quad (2.34)$$

Onde E_{00} é a diferença de energia de origem puramente nuclear. O termo corretivo em (2.34) não pode, é claro, ser medido experimentalmente. No entanto, se as funções de onda do núcleo Mössbauer na fonte $[\psi(0)_s]$ e no observador $[\psi(0)_a]$ forem diferentes entre si, então existe uma diferença real entre E_0 (fonte) e E_0 (absorvedor):

$$\delta E = \frac{Ze^2}{10\epsilon_0} (R_e^2 - R_g^2) \{ |\psi(0)_a|^2 - |\psi(0)_s|^2 \}. \quad (2.35)$$

A ressonância ocorrerá para uma velocidade $\delta V = c(\delta E/E_0)$, que é o desvio isomérico (“isomer shift”). Este deslocamento da linha Mössbauer se soma, naturalmente, ao deslocamento Doppler de segunda ordem [68], mas este último é geralmente desprezível se o absorvedor e a fonte estiverem à mesma temperatura. Medidas do desvio isomérico permitem obter informações sobre a densidade eletrônica tipo s no núcleo e do ambiente químico no qual o núcleo Mössbauer se encontra.

ii) Desdobramento quadrupolar Elétrico

Para o deslocamento isomérico, assume-se a existência de esfericidade na distribuição da carga nuclear. Entretanto, isto nem sempre ocorre. A distribuição de carga para núcleos em certos estados nucleares não é esférica. Este fato é caracterizado por uma quantidade Q , denominada de momento quadrupolar nuclear e é uma medida do desvio da simetria esférica

de carga nuclear. Quando um átomo no sólido se encontra cercado por átomos vizinhos que observam uma simetria cúbica, a distribuição de carga eletrônica deste átomo é esférica e a interação do momento de quadrupolo nuclear com os elétrons que rodeiam o núcleo deste átomo será nula. Entretanto, se a simetria dos vizinhos difere da cúbica, existirá um gradiente de campo elétrico (GCE) agindo no sítio atômico no qual o átomo em consideração se encontra. Pela ação do gradiente de campo elétrico, a distribuição de carga eletrônica não será esférica. Esta distribuição não esférica de carga eletrônica interage com o momento de quadrupolo nuclear, dando origem ao desdobramento quadrupolar.

A energia eletrostática do sistema núcleo - elétron equação (2.29) também pode ser escrita como

$$E_{e \rightarrow n} = \int V_n(\vec{r}) \rho_e(\vec{r}) d^3r . \quad (2.36)$$

Onde V_e é o potencial eletrônico e ρ_n é a densidade de carga nuclear. Expandido $V_e(\vec{r})$ até a segunda ordem nas coordenadas, obtemos

$$E_{e \rightarrow n} = Z_e V(0) + \sum_i V_i \int \rho_n x_i d^3r + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} \int \rho_n x_i x_j d^3r, \quad (2.37)$$

onde $V_i = (\frac{\partial V}{\partial x_i})_0$ e $V_{ij} = (\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j})_0$. O primeiro termo na equação (2.37) é uma constante irrelevante, e o segundo é nulo porque o momento de dipolo elétrico do núcleo é zero. O tensor gradiente de campo elétrico V_{ij} é real e simétrico, portanto sempre pode ser diagonalizado.

No sistema de coordenadas de eixos principais do GCE, temos que

$$\begin{aligned} E_{e \rightarrow n} &= \frac{1}{2} \sum_i V_{ij} \int \rho_{ij}(\vec{r}) x_i^2 d^3r, \\ &= \frac{1}{2} \sum_i V_{ij} \int \rho_n(\vec{r}) (x_i^2 - \frac{1}{3} r^2) d^3r + \frac{1}{6} \sum_i V_{ij} \int \rho_n(\vec{r}) r^2 d^3r. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Consideremos inicialmente o último termo na equação (2.38), onde a integral pode ser escrita como $Z_e \langle r^2 \rangle$, definindo-se assim o raio quadrático médio do núcleo, ponderado pela distribuição de carga. A somatória é igual a $(\nabla^2 V)_0 = -\frac{1}{\epsilon_0} \rho_{el}(0) = \frac{e}{\epsilon_0} |\psi(0)|^2$ (equação de

Poisson). Este termo é, então, igual a $\frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle$ nada mais que a equação (2.31) a que podemos excluir da presente discussão.

O termo remanescente na equação (2.38) descreve a interação quadrupolar. As integrais nas coordenadas nucleares definem os elementos do momento de quadrupolo do núcleo (um tensor, diagonal neste caso):

$$Q_i = \frac{1}{e} \int \rho_n(\vec{r}) (3x_i^2 - r^2) d^3r. \quad (2.39)$$

É fácil verificar que os Q_i se anulam se $\rho_n(\vec{r})$ tiver simetria esférica; ou seja, somente núcleos deformados possuem momento quadrupolar.

Logo, a interação quadrupolar é dada por,

$$E_Q = \frac{1}{6} e (V_{XX} Q_X + V_{YY} Q_Y + V_{ZZ} Q_Z). \quad (2.40)$$

Assim, se o potencial eletrônico possuir simetria esférica, ou pelo menos cúbica, então que $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$; como se pode verificar em (2.39), o traço do tensor \vec{Q} é nulo; resulta, então, que $E_Q = 0$. Os orbitais atômicos tipos s ($l = 0$) tem simetria esférica, logo não contribuem para a interação quadrupolar. Por outro lado, as funções de onda p, d, f, etc. se anulam, na origem.

No presente contexto, podemos então aplicar a equação de Laplace: $(\nabla^2 V)_0 = V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$, de forma que somente dois elementos do tensor GCE são independentes. Convencionalmente, eles escolhidos de tal forma que $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$, e os dois parâmetros que descrevem completamente o GCE são definidos assim: $\eta = V_{zz}$ é chamada simplesmente "gradiente de campo elétrico", é chamado como "parâmetro simétrico (unidades V/m^2) e pode ter qualquer sinal, e $0 \leq \eta \leq 1$ (é um bom exercício verificar este último resultado, que não é nada óbvio considerando todas as combinações possíveis dos sinais dos elementos do GCE).

De um ponto de vista quântico, no lugar de (2.39) temos,

$$Q_i = \int \psi^* [\sum_j (3x_{i,j}^2 - r_j^2)] \psi d^3r. \quad (2.41)$$

Onde a somatória em j se refere as coordenadas dos Z prótons contidos no núcleo. A expressão (2.41) pode ser interpretada como um operador Q_i^{OP} . As funções de onda nucleares são autoestados de \vec{I}^2 e de I_z (\vec{I} = momento angular de spin): $\psi = |I, M\rangle$, com $M = I, I-1, \dots, -I$. O teorema de Wigner –Eckart permite estabelecer a equivalência,

$$Q_i^{OP} = \sum_j (3x_{i,j}^2 - r_j^2) \rightarrow A[3I_j^2 - I(I+1)]. \quad (2.42)$$

Onde A é uma constante que depende de I , mas não de M . O momento quadrupolar do núcleo agora é uma constante que pode ser determinada experimentalmente.

O Hamiltoniano que representa a interação quadrupolar é dado por:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} (V_{xx}I_x^2 + V_{yy}I_y^2 + V_{zz}I_z^2). \quad (2.43)$$

Introduzindo-se a gradiente de campo elétrico (eq) e o parâmetro de assimetria $\eta = \frac{V_{xx}-V_{yy}}{V_{zz}}$, temos que:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left(3I_z^2 - I(I-1) + \eta(I_x^2 - I_y^2) \right). \quad (2.44)$$

Este hamiltoniano produz o desdobramento do nível excitado nuclear e provoca o surgimento de duas linhas Mössbauer no espectro (ver Figura 10).

Para um estado excitado com $I = 3/2$, e $Q \neq 0$ se observa uma desdobra em dois níveis duplamente degenerados na presença de um gradiente de campo elétrico. No caso de simetria axial ($\eta = 0$), a energia destes níveis será $E_Q = \pm \frac{eQV_{zz}}{4}$ para $m_I = \pm 1/2$ e $m_I = \pm 3/2$, respectivamente. Segundo as regras de seleção $\Delta m_I = 0, \pm 1$, se o estado fundamental tem $I=1/2$ (caso de Fe-57), o espectro gerado é composto de duas linhas como se mostra a Figura 10 e a separação entre elas determina o desdobramento quadrupolar (ΔE_Q).

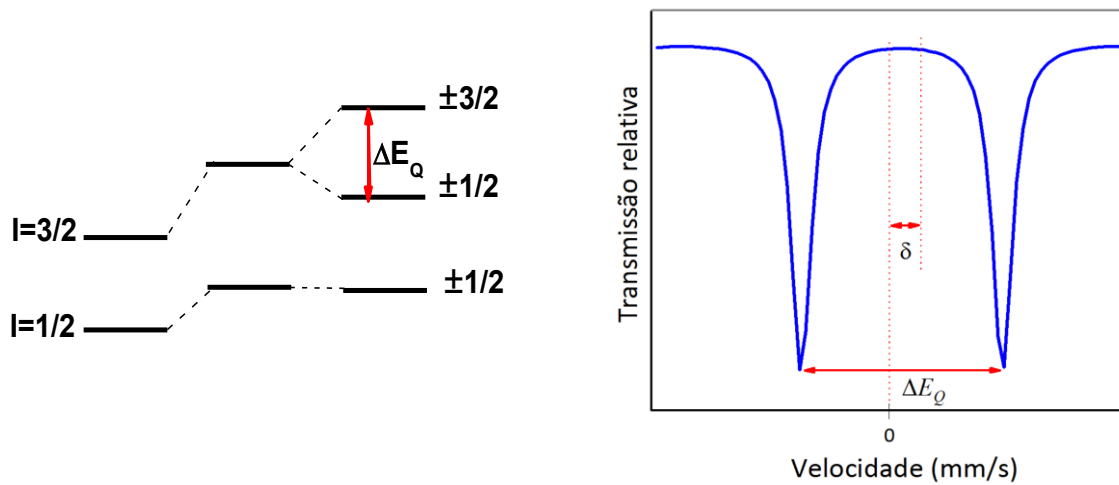


Figura 10: Deslocamento dos níveis nucleares devido à interação quadrupolar elétrica e um espectro Mössbauer representando esta interação.

Capítulo 3

SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo, descreveremos as técnicas usadas para a obtenção dos resultados pertinentes a este trabalho bem como a síntese de nanopartículas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$.

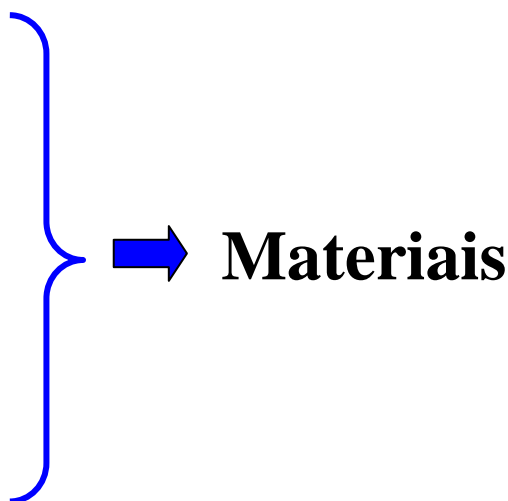
3.1 Síntese da nanopartícula $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$

A síntese das nanopartículas de SnO_2 dopadas e não dopadas com Cr foi realizada utilizando-se o método dos precursores poliméricos, u também conhecido como método de Pechini [24]. O método químico foi desenvolvido para a preparação de pós de óxidos em nanoescala.

Materias e reagentes químicos

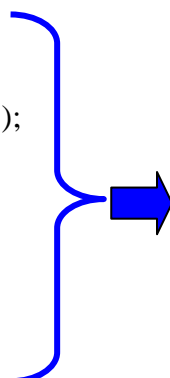
Os materiais e reagentes químicos utilizados para a preparação da nanopartículas de SnO_2 pura e dopada com Cr foram:

- ✓ Kitasato;
- ✓ Funil;
- ✓ Papel filtro;
- ✓ Papel de alumínio;
- ✓ Bomba de vácuo;
- ✓ Béquers (diferentes tamanhos);
- ✓ Agitador magnético;
- ✓ Barra magnética;
- ✓ Balança eletrônica;
- ✓ Pinça;
- ✓ Luvas.



Os reagentes utilizados na preparação das amostras

- ✓ Etileno glycol, HOCH₂CH₂OH (Synth, PA, ACS);
- ✓ Ácidos cítrico, HOC(CH₂CO₂H) (Synth, PA, ACS);
- ✓ Clorato de estanho, SnCl₂·2H₂O (Synth,PA,ACS);
- ✓ Solução de Amônia, NH₃H₂O (Synth, PA);
- ✓ Ácido nítrico, HNO₃ (Synth, PA, ACS);
- ✓ Nitrato de cromo, Cr (NO₃)₃·9H₂O (MerckPA).



Reagentes Químicos

Preparação de nanopartículas de SnO₂

Inicialmente preparamos o citrato de estanho, escolhido como precursor catiônico, já que o ânion correspondente pode ser facilmente pirolisado durante a calcinação. O citrato de estanho foi preparado segundo a referência [2,25]. Para isto, com um goteador introduziu-se 50 cm³ de uma solução de amônia (2mol/L) à temperatura ambiente em 100cm³ de uma solução aquosa contendo ácido cítrico (0,25mol/L) e diclorato de estanho (0.5mol/L). Quando o pH da solução atingiu o valor de 3.0 precipitou-se o citrato de estanho. O último foi filtrado e lavado com água abundante para retirar o cloreto (3L de água por 100g de sólido). O precipitado branco foi secado em estufa a 60 °C, durante 24h.

Uma quantidade de ácido cítrico foi introduzido lentamente em etileno glicol aquecido a 70 °C. Nesta temperatura, a dissolução foi completa, mas sem o início da polimerização. Logo, uma solução concentrada de HNO₃ foi adicionada para obter uma dissolução completa do citrato de estanho. Neste ponto, vapores de gás NO₂ foram observados, sendo a emissão gasosa associada á oxidação de estanho (II) em estanho (IV) pela ação do ácido cítrico. A solução de HNO₃ foi introduzida lentamente devida às reações serem fortemente exotérmicas. A temperatura foi mantida a 120 °C após a introdução de ácido cítrico. Quando foi necessário, pequenas quantidades de água foram adicionadas para controlar a temperatura da solução orgânica durante a introdução do HNO₃, entretanto a reação continuava até a formação de um polímero viscoso e transparente (resina). As outras etapas subsequentes são apresentadas na Figura 11.

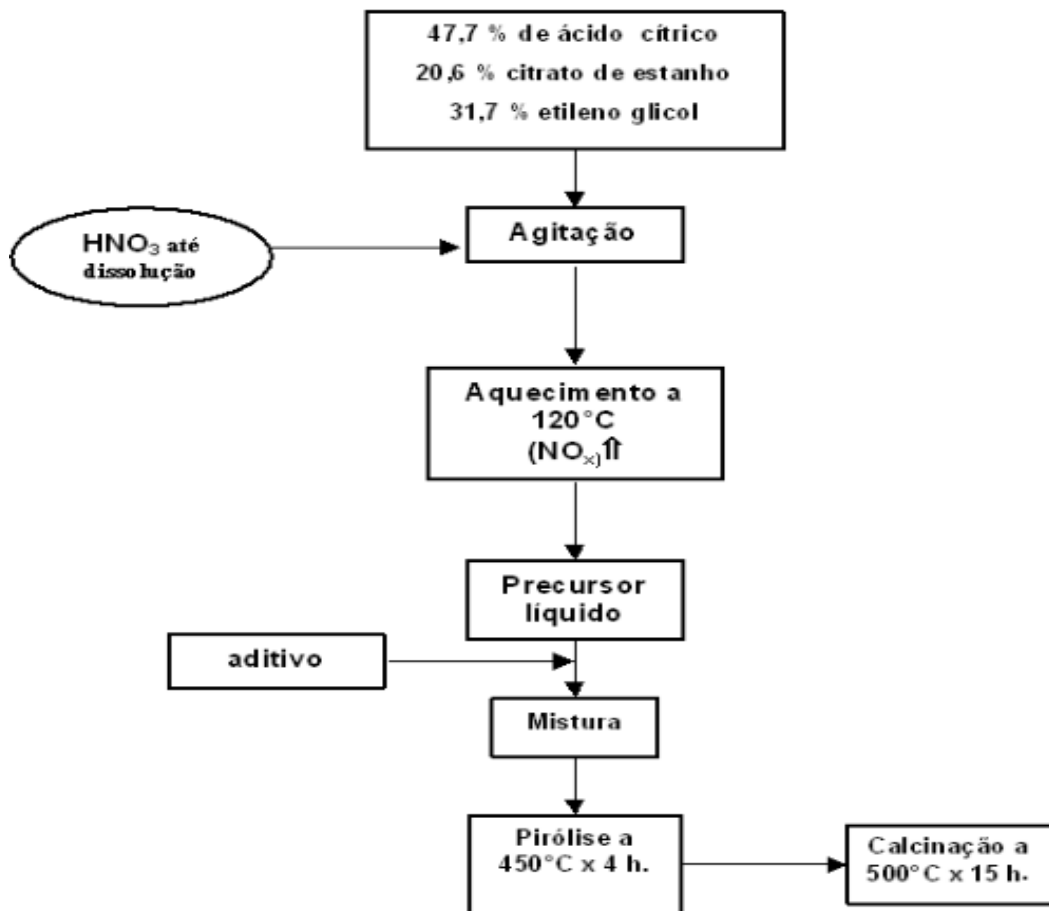


Figura 11: Rota de preparação das nanopartículas de SnO₂ pelo método dos precursores orgânicos [2].

Preparação das nanopartículas de SnO₂ dopadas com Cr:

Calculando matematicamente o valor molar da quantidade do dopante (Cr) com relação ao precursor polímero (resina), essa porcentagem de dopante é dissolvida em água destilada com a ajuda de um agitador magnético. Esta solução é misturada com a resina sintetizada e agitada por ~15min para obter uma solução homogênea. Terminando de homogeneizar a solução ela foi colocada num forno (ver Figura 12) para realizar um tratamento térmico seguindo a sequência descrita na Figura 13. As amostras sofrem uma transformação do precursor líquido para nanoparticulados em pó. As concentrações de Cr usadas para obter amostras representadas pela fórmula Sn_{1-x}Cr_xO₂, onde $x = 0,01; 0,02; 0,03; 0,05; 0,07; 0,10; 0,20$ e $0,30$). Na Figura 14 mostra-se uma foto das amostras com diferentes concentrações de Cr. Como pode se observar, as amostras apresentam uma mudança de tonalidade na cor, essa mudança de tonalidade está relacionada com o aumento de conteúdo

de Cr. A produção das nanopartículas de SnO₂ não dopadas e dopadas com Cr foi realizada no laboratório de síntese química do instituto de Física da Universidade de Brasília (UnB).

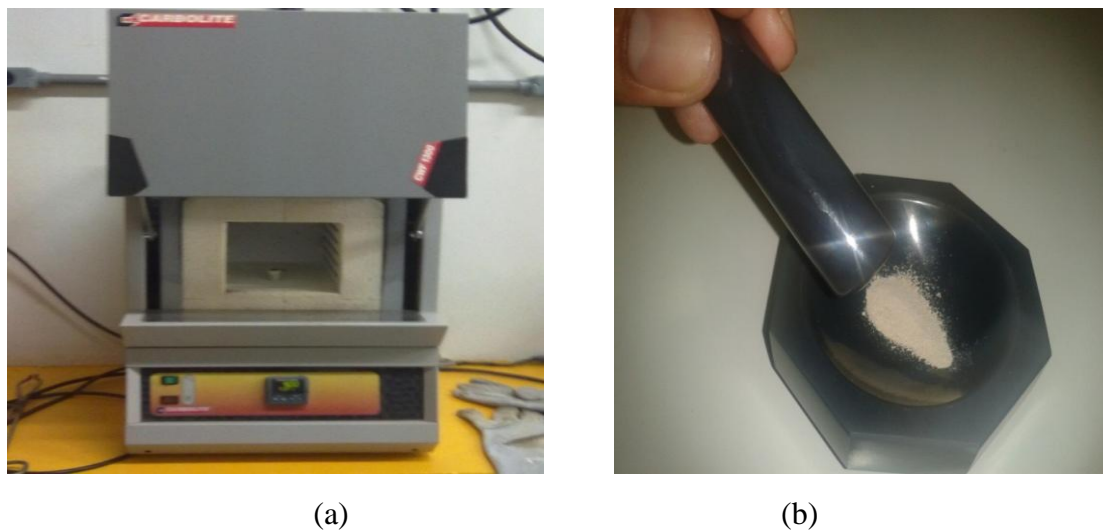


Figura 12: a) Forno, equipamento utilizado para tratamentos térmicos b) Resultado da solução de dióxido de estanho dopado com 2% de cromo.

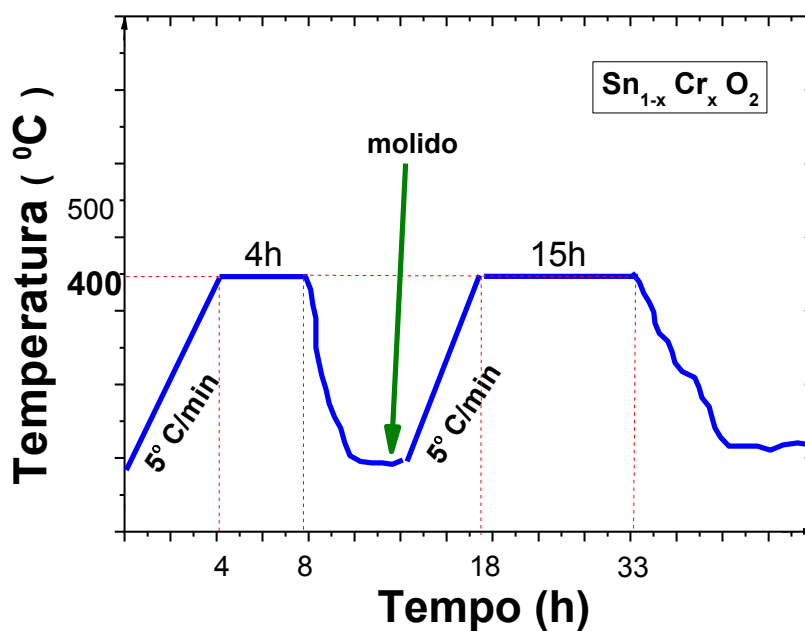


Figura 13: Ciclo de tratamento térmico para a preparação de nanopartículas de SnO₂ dopado com Cr com diferentes concentrações em forma de pó.

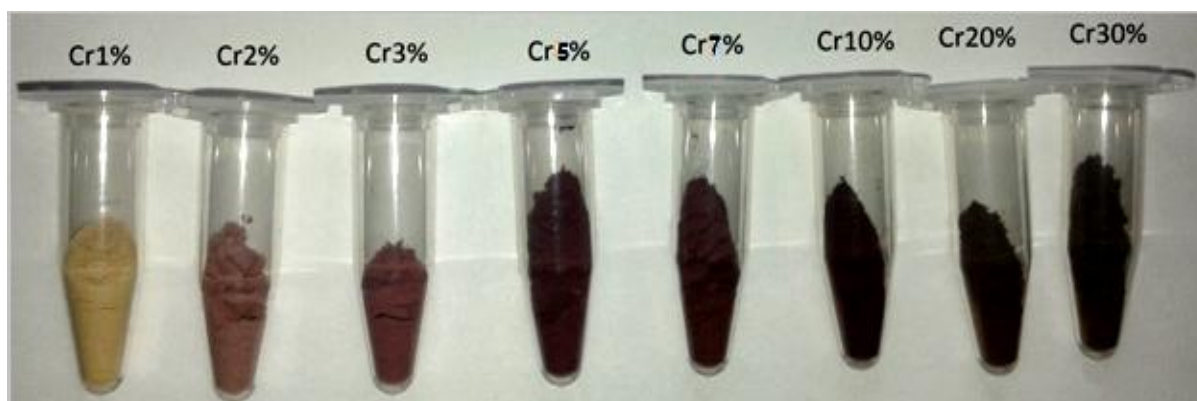


Figura 14: Amostras de SnO₂ dopadas com Cr com diferentes concentrações.

3.2. Caracterização estrutural.

A caracterização estrutural foi realizada usando um difratograma da marca Rigaku (ver Figura 15), que pertence ao Instituto de Geociência da UnB. Usou-se a radiação CuK α na configuração geométrica Bragg-Brentano e usando a faixa angular de difração 2θ entre 20 e 80°, com passo de 0.05° com uma velocidade de varredura de 0.5°/minuto.



Figura 15: Foto do equipamento de difração de Raios-X.

Após obtido, os difratogramas foram refinados usando o método Rietveld. No presente trabalho, os refinamentos utilizando o método de Rietveld foram realizados usando o software GSAS (General Structure Analysis System), através da interface EXPGUI [26]. Para o início

do refinamento é necessário saber quais fases estão presentes na amostra e as informações cristalográficas dessas fases, tais como: grupo espacial e posições dos átomos na célula unitária.

3.2.1 Estimativa do tamanho de partículas

O tamanho do cristalito pode ser estimado através da conhecida equação de Scherrer [27]:

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cdot \cos\theta_{\beta}} \quad (3.1)$$

Onde β é a largura a meia altura do pico de difração localizado e no ângulo θ_{β} , k é uma constante que para cristalitos de forma esférica tem um valor de $k = 0.9$ e λ é o comprimento de onda de raios-X. Este alargamento do pico de difração deve ser corrigido da contribuição instrumental, ou seja, o alargamento produzido numa amostra padrão (β_{ins}).

Na Figura 16 se esquematiza a contribuição instrumental e da amostra para o alargamento do pico de difração (β_{exp}).

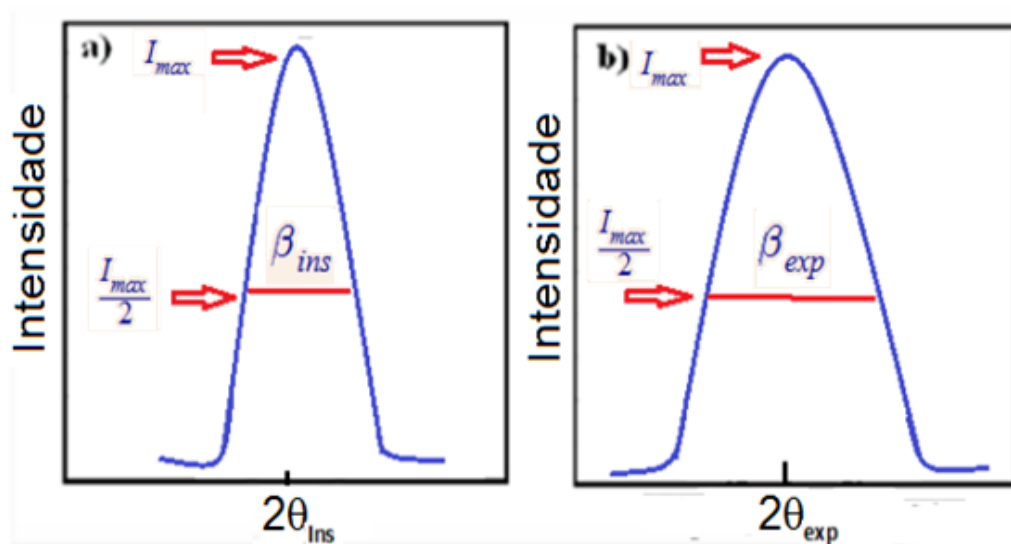


Figura 16: Representação do efeito do tamanho de cristalito na largura de linha de um pico de difração de raios X. a) Alargamento instrumental e b) Alargamento devido ao tamanho dos cristalitos.

No entanto, as microdeformações ou tensão residual (ξ) também podem ter uma contribuição no alargamento do pico. Esta tensão residual é definida como uma relação entre a variação média da distância interplanar num cristalito e a distância interplanar que o cristalito teria se fosse perfeito,

$$\xi = \frac{\delta d}{d}, \quad (3.2)$$

O alargamento do pico devido ao estresse residual apresenta uma dependência angular dada por:

$$\beta_\varepsilon = 4\xi \tan\theta. \quad (3.3)$$

As duas contribuições para o alargamento do pico podem ser discriminadas através do gráfico de *Williamson-Hall* (*W-H*) [28]. As correções que devem ser realizadas para excluir o alargamento instrumental dependem do perfil usado para modelar os picos de difração, sendo diferentes quando se trata de função Lorenziana ou Gaussiana. O detalhamento das relações que se usam é mostrado no apêndice A.

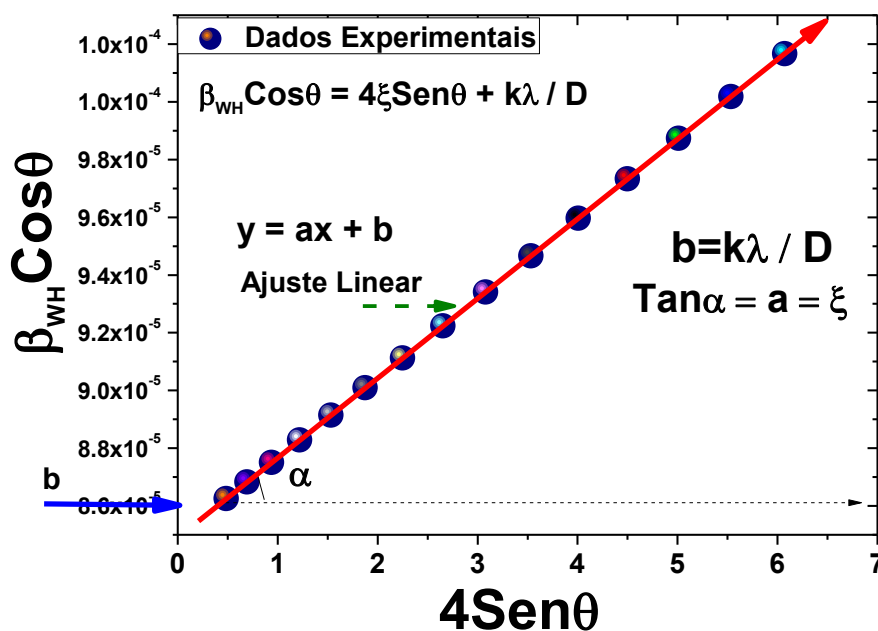


Figura 17: Gráfico de Williamson-Hall para obter o tamanho médio do cristalito e o estresse residual.

Desta forma, o valor médio do estresse residual foi determinado do coeficiente angular da reta e o tamanho médio do cristalito foi determinado do coeficiente linear.

Seja qual for a forma de pico usado, o alargamento após a correção da contribuição instrumental (β_{WH}) a equação de *Williamson-Hall* é dada por:

$$\beta_{W-H} \cos\theta_{\beta} = \frac{k\lambda}{D_{Sche}} + 4\xi \sin\theta_{\beta}. \quad (3.4)$$

Ao plotear $\beta_{WH} \cos\theta$ vs. $4 \sin\theta$ obtemos uma linha reta como se ilustra na Figura 17.

3.3. Caracterização Morfológica

3.3.1. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector EDS.

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) é composto basicamente de uma coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem como se mostra na Figura 18.

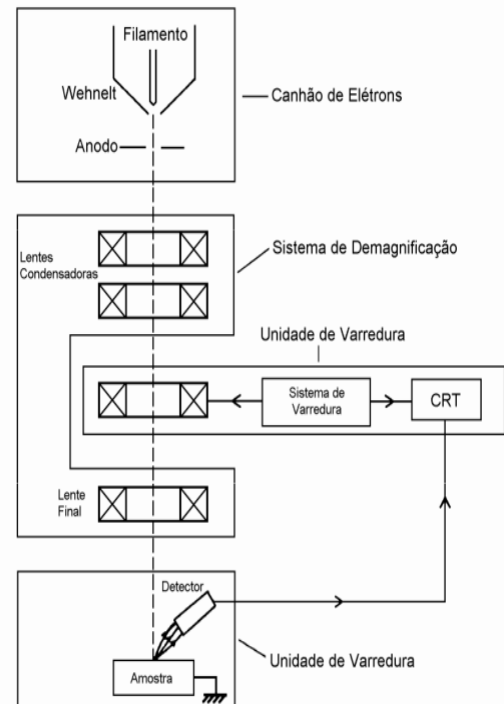


Figura 18: Representação esquemática das componentes da Microscopia Eletrônica de Varredura.

O canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é então

demagnificado por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra. As medidas foram realizadas utilizando-se um microscópio de varredura da marca JEOL, modelo JSM 840, do Instituto de Ciências Biológicas da UnB.

As amostras foram caracterizadas com espectroscopia dispersiva de raios X (EDS) usando o sistema MEV para confirmar a presença de Sn e Cr e assim garantir a dopagem desejada. As áreas espectrais destes picos foram usadas para estimar as porcentagens de dopante experimentais.

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As medidas foram feitas com um microscópio eletrônico de transmissão (MET) JOEL, modelo 1011, mostrado na Figura 19, operando em 80kV no Laboratório de Microscopia do Instituto de Ciências Biológicas da UnB.



Figura 19: Equipamento de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Também, foram obtidas imagens de amostras com um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (High Resolution Transmission Electron Microscopy - HRTEM) usando um microscópio JEOL modelo JEM-2100, operando em 200kV, no instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. Este equipamento de microscopia é utilizado para obter imagens com alta resolução. Conhecendo o tipo da estrutura cristalina, podem-se obter informações adicionais, como as distâncias interplanares (d_{hkl}).

Para o caso de uma célula unitária tetragonal (que é o caso do SnO₂ não dopado e dopado com Cr), a distância interplanar é dada por:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (3.5)$$

Onde h, k e l são os índices de Miller (que identificam o vetor \perp ao plano cristalino).

3.4. Espectroscopia UV-Vis

Visando caracterizar as propriedades ópticas das nanopartículas Sn_{1-x}Cr_xO₂ foram feitas medidas ópticas à temperatura ambiente no espectrômetro UV-Vis usando o equipamento marca SHIMADZU, modelo UV-2600/2700 mostrado na Figura 20. As medidas foram realizadas na região entre 200 e 1300 cm⁻¹. Estas medidas foram feitas no Laboratório de Caracterização Óptica do Núcleo de Física Aplicada do Instituto de Física da UnB.



Figura 20: Foto do espectrômetro UV-Vis usado para a caracterização óptica. b) O porta-amostras contendo Sn_{1-x}Cr_xO₂.

3.5. Caracterização vibracional

3.5.1 Espectroscopia no Infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR)



(a)



(b)

Figura 21: (a) Equipamento de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (b) Prensa hidráulica usada para obter as pastilhas para as medidas FTIR.

Os espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos num equipamento modelo VERTEX 70. Na Figura 21, mostra-se uma foto do equipamento usado. A resolução espectral usada foi de 3 cm^{-1} . A relação sinal/ruído foi otimizada por 64 varreduras na faixa de número de onda de 400 a 6000 cm^{-1} . Neste trabalho, as medidas foram feitas usando o equipamento de espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do Núcleo de Física Aplicada do Instituto de Física da UnB.

3.5.2 Espectroscopia Raman

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas usando como luz de excitação as linhas 488nm e 514.5 nm de um laser de Argônio, com uma potência de 200 mW e à temperatura ambiente. A faixa de números de onda usada foi de 400 a 1100 cm^{-1} e com 15 min de acumulação. Os espectros Raman foram obtidos utilizando-se o monocromador triplo Jobin-Yvon, modelo T64000 e no modo macro-Raman (ver Figura 22). A luz espalhada foi analisada por um detector CCD refrigerado com nitrogênio líquido. Os espectros foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia Raman do Núcleo de Física Aplicada do Instituto de Física da UnB.

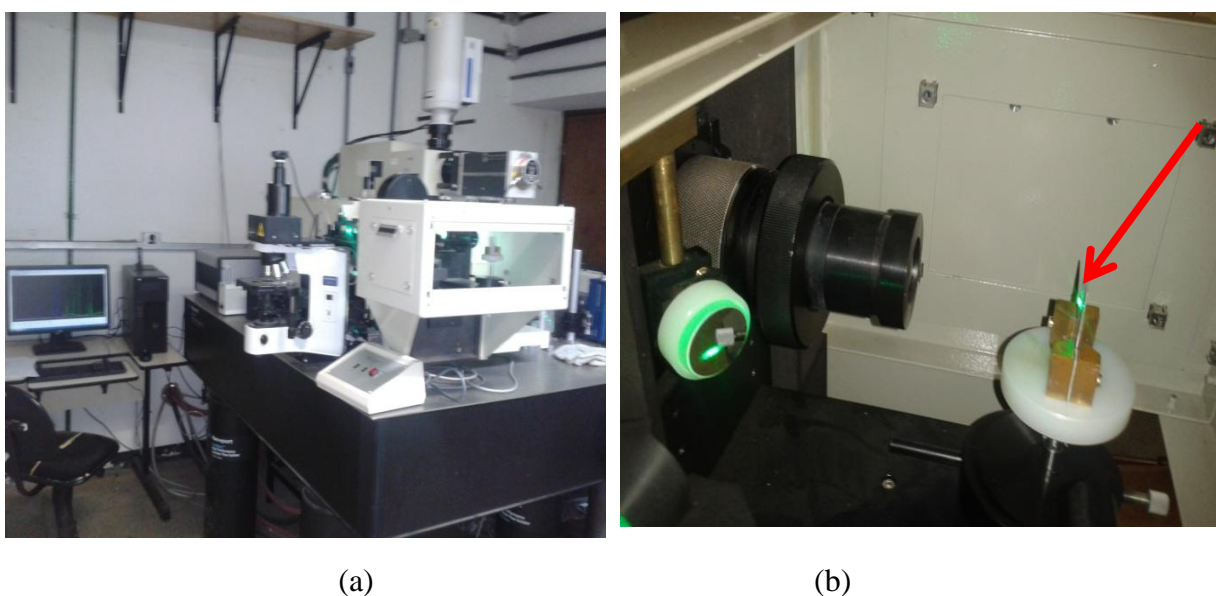


Figura 22: (a) Fotografia do Espectrômetro Raman. (b) A seta vermelha indica uma lâmina metálica junto com a amostra (pastilha) de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ para obter os espectros Raman.

3.6 Espectroscopias Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram obtidas à temperatura ambiente no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Instituto de Física da USP, com a colaboração do Prof. Luiz Nagamine. Estas medidas foram obtidas na configuração de transmissão e operando com aceleração constante. Na Figura 23, mostra-se um esquema da montagem do espectrômetro. A fonte usada foi $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ com uma atividade de ~ 10 mCi. Os espectros Mössbauer foram analisados utilizando-se o programa Normos, no qual os espectros foram ajustados usando o critério de mínimos quadrados.

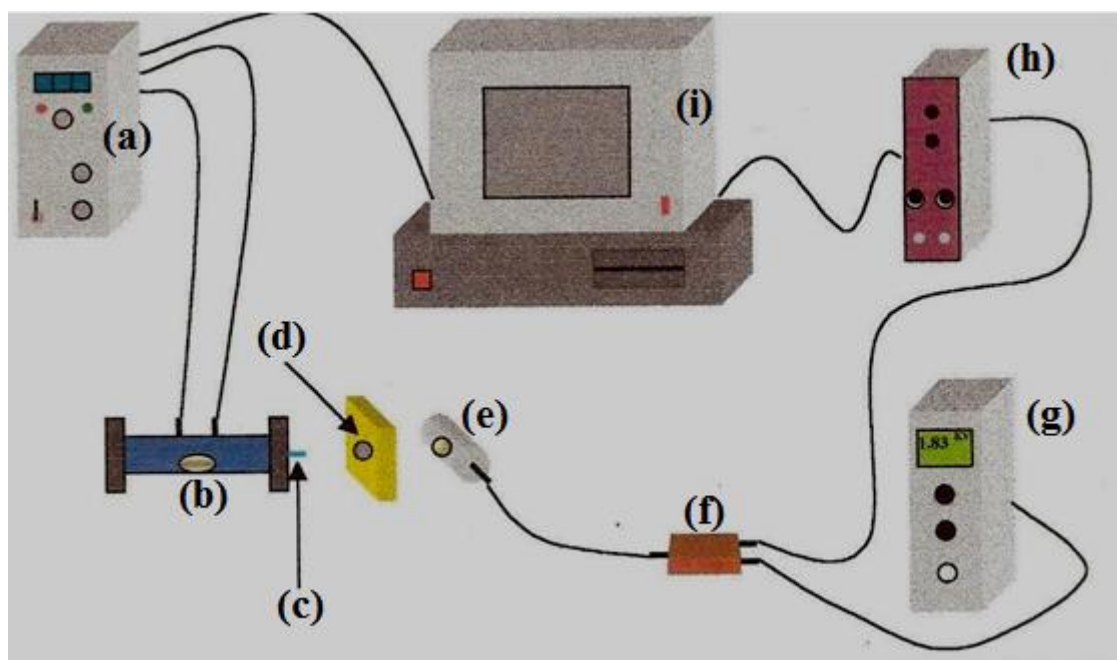


Figura 23: Componentes de um espectrômetro Mössbauer: (a) Gerador de onda para o transdutor. (b) Transdutor de velocidade. (c) Fonte emissora de raios gamma. (d) Absorvedor. (e) Detetor. (f) Pré-amplificador. (g) Fonte de alta tensão. (h) Amplificador. (i) Interface para um computador [29].

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Caracterizações EDS das amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$

Com a finalidade de determinar as concentrações de Cr com as que foram dopadas as amostras, foram feitas medidas de análise de composição química por EDS (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*). Na Figura 24, mostra-se alguns dos espectros obtidos para diferentes concentrações de Cr. Foram obtidos dez espectros EDS em diferentes regiões de cada amostra para calcular um valor médio. Os resultados para cada elemento químico são mostrados na Tabela 2.

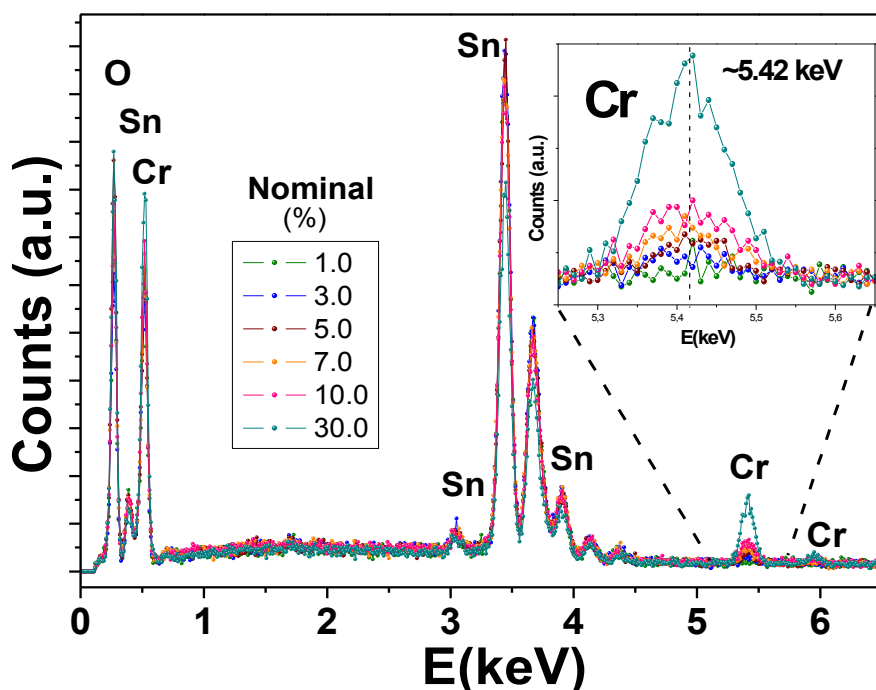


Figura 24: Espectros de EDS obtidos para as diferentes concentrações de Cr nas nanopartículas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$. Na figura inserida mostra-se a ampliação do pico posicionado em ~ 5.42 keV o qual corresponde ao Cr nas amostras.

Tabela 2: Médias aritméticas obtidas de dez espectros EDS para cada amostra de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$. O valor indicado corresponde à porcentagem atômica de cada elemento químico (Sn, Cr e O).

| Concentração-Cr | Sn | Cr | O |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|
| (%) | (% atômica) | (% atômica) | (% atômica) |
| 1.0 | 22.65 | 0.23 | 77.00 |
| 3.0 | 23.64 | 0.68 | 75.55 |
| 5.0 | 21.34 | 1.03 | 77.49 |
| 7.0 | 28.80 | 1.73 | 69.27 |
| 10.0 | 26.28 | 2.52 | 71.33 |
| 30.0 | 16.89 | 6.50 | 76.55 |

Estes dados da Tabela 2 foram usados para determinar a porcentagem molar de Cr e os valores obtidos por EDS, assim como os valores nominais que são listados na Tabela 3.

Tabela 3: Concentrações molares de Cr obtidas das medidas EDS para as nanopartículas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$. Os valores nominais também são listados para a comparação.

| Concentração de Cr | Cr (EDS) |
|--------------------|----------------|
| (%) | (%) |
| 1.0 | 1.1 ± 0.7 |
| 3.0 | 2.7 ± 0.6 |
| 5.0 | 4.8 ± 1.0 |
| 7.0 | 6.1 ± 1.0 |
| 10.0 | 8.8 ± 1.3 |
| 30.0 | 28.0 ± 0.8 |

Como se observa na Figura 25, a concentração de Cr obtido por EDS acompanha linearmente os valores nominais. Isto indica que a dopagem desejada foi atingida com sucesso até 30 % de Cr. A entrada de Cr deve modificar as propriedades estruturais, ópticas, vibracionais, magnéticas e hiperfinas.

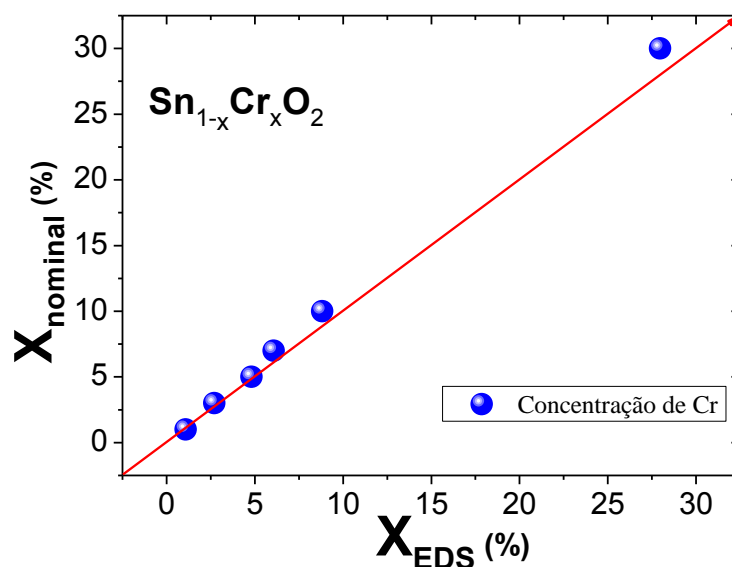


Figura 25: Dependência linear da concentração obtida das medidas de EDS na concentração nominal.

4.2 Caracterização estrutural por difração de raios-X

Os padrões de difração de raios-X das nanopartículas de SnO_2 dopado com Cr, são mostrados na Figura 26. As reflexões de Bragg observadas correspondem à fase tetragonal, do tipo rutilo, com grupo espacial $D_{4h}^{14}(P4_2/mnm)$. Os padrões obtidos foram comparados com o padrão de difração da base de dados ICSD [30]. Como pode observar-se, mesmo na amostra com 30% de Cr, se observam somente picos correspondentes à estrutura rutilo. Adicionalmente, estes difratogramas foram refinados usando o método Rietveld e as curvas calculadas juntamente com os dados experimentais são mostrados também na Figura 26.

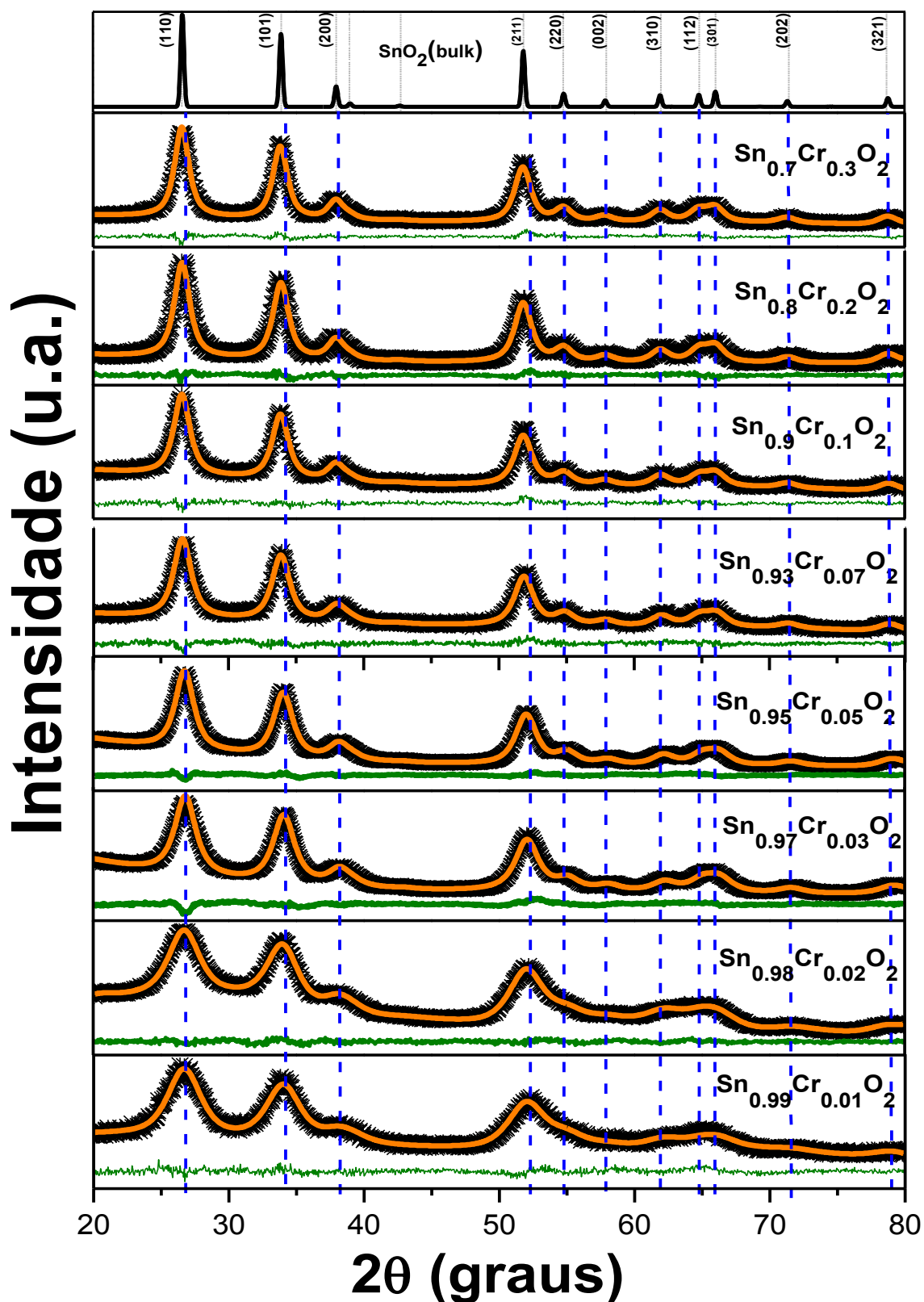


Figura 26: Difratoogramas de raios X das nanopartículas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ refinados pelo método de Rietveld utilizando o software GSAS. As linhas escuras representam os dados experimentais e as linhas de cor laranja representam os ajustes. A diferença entre os dados experimentais e calculados se mostra na parte inferior de cada difratograma (cor verde).

No refinamento, os picos foram modelados usando a função de Pseudo-Voigt [26]. Os padrões de difração das amostras estudadas mostram duas características importantes:

- A largura dos picos aumenta com a concentração do Cr.
- Os picos de difração sofrem um deslocamento para ângulos menores em relação à amostra sem Cr.

Isto sugere fortemente que a região de coerência estrutural esteja diminuindo em tamanho (cristalitos cada vez menores) e que os átomos de Cr estejam entrando na rede cristalina e substituindo átomos de Sn.

Analisemos primeiramente os efeitos da dopagem com Cr nas propriedades estruturais. Os parâmetros obtidos dos refinamentos são listados na Tabela 4. Na Figura 27, se mostra o gráfico do volume da célula unitária e dos parâmetros de rede em função da concentração de Cr. Observa-se claramente uma tendência a diminuir estes parâmetros. Esta diminuição é acentuada até aproximadamente 7% de Cr e tende a ser desacelerada para concentrações maiores. Para entender este comportamento, tanto do volume como dos parâmetros de rede, consideremos os tamanhos iônicos dos átomos que compõem as amostras. Assumindo que o estado de valência do Cr é (+3) seu raio iônico é de 0.62\AA . Este raio é menor que o raio iônico do Sn^{4+} (0.71\AA) [3,4]. Portanto, considerando o modelo de esferas rígidas, espera-se uma diminuição nos parâmetros de rede à medida que a concentração de Cr é aumentada, o que confirma o observado.

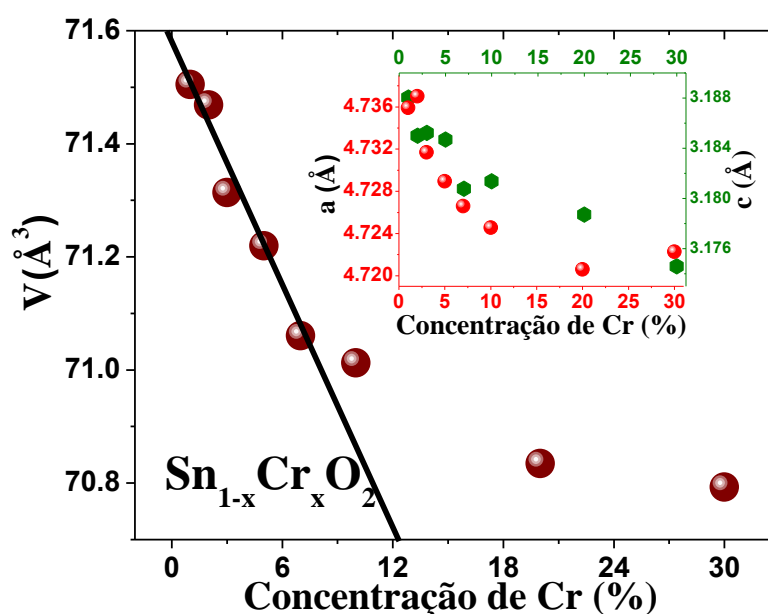


Figura 27: No painel principal mostra-se o volume e na figura inserida os parâmetros de rede em função da concentração de Cr para nanopartículas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$.

Podemos modelar o parâmetro da rede a usando a equação (2.11). Para isto, usando o raio estimado das vacâncias de oxigênio reportado na Ref. [12] para o sistema SnO₂ dopado com Er ($r_{v_o}=1.11$ Å) e assumindo um regime de solução substitucional entre Cr³⁺ e Sn⁴⁺ na estrutura rutilo de SnO₂, obtém-se o comportamento mostrado na Figura 28. Como se observa, o parâmetro de rede a decresce linearmente à medida que se aumenta a concentração de Cr, abaixo de 7%.

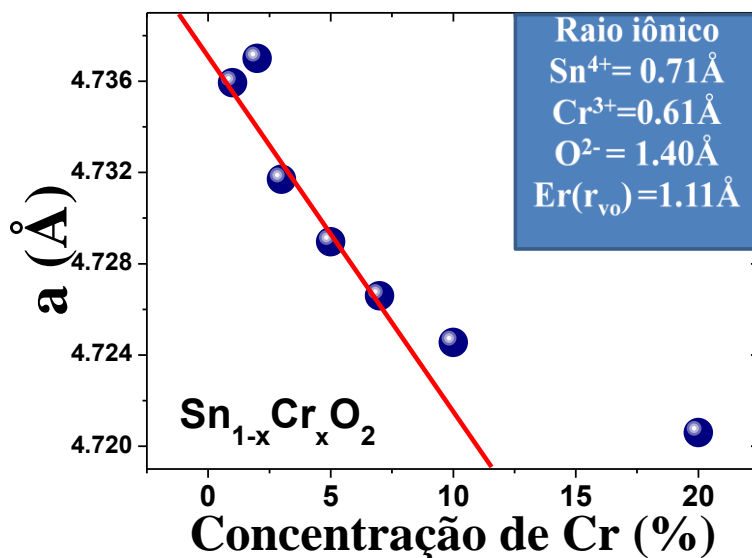


Figura 28: Dependência do parâmetro de rede a na concentração de Cr. Os pontos representam os dados obtidos dos refinamentos e a linha contínua o cálculo utilizando o modelo descrito em [12] e [31].

Estes resultados sugerem fortemente que os íons de Cr entram na estrutura substituindo os íons Sn. Este regime substitucional parece acontecer majoritariamente para as amostras dopadas com concentrações baixas de Cr até no máximo 7%.

A desaceleração observada acima de 7% de Cr foi associada com a entrada de íons de Cr em sítios intersticiais. Sabe-se que a entrada de íons de Cr em sítios localizados em (1/2,1/2,0) na célula unitária tetragonal [32] leva a um aumento do tamanho da célula unitária, devido principalmente à repulsão eletrostática exercida pelos íons de Sn localizados nos centros dos octaedros de sítios substitucionais. Portanto, os resultados experimentais sugerem que os dois regimes de dopagem, o substitucional e intersticial, acontecem para concentrações de Cr maiores que 7%.

Tabela 4: Mostra-se os resultados de parâmetros de rede **a** e **c**, a razão **c/a**, parâmetro interno da rede (**u**) e o volume obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld (utilizando o programa GSAS) para o sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$.

| Concentração Cr | a | c | c/a | u | Volume |
|--------------------|----------|----------|------------|----------|-------------------|
| (%) | (Å) | (Å) | | | (Å ³) |
| 1.0 | 4.736 | 3.188 | 0.673 | 0.301 | 71.505 |
| 2.0 | 4.733 | 3.186 | 0.673 | 0.304 | 71.389 |
| 3.0 | 4.732 | 3.185 | 0.673 | 0.301 | 71.314 |
| 5.0 | 4.729 | 3.185 | 0.674 | 0.299 | 71.219 |
| 7.0 | 4.727 | 3.181 | 0.673 | 0.297 | 71.062 |
| 10.0 | 4.722 | 3.180 | 0.673 | 0.307 | 70.924 |
| 20.0 | 4.721 | 3.179 | 0.673 | 0.281 | 70.858 |
| 30.0 | 4.722 | 3.175 | 0.672 | 0.260 | 70.794 |

Por outro lado, é possível realizar uma análise geométrica interessante sobre as distorções na rede cristalina provocadas pela entrada de Cr, usando os parâmetros estruturais (*a*, *c* e *u*) obtidos dos refinamentos (ver Tabela 4).

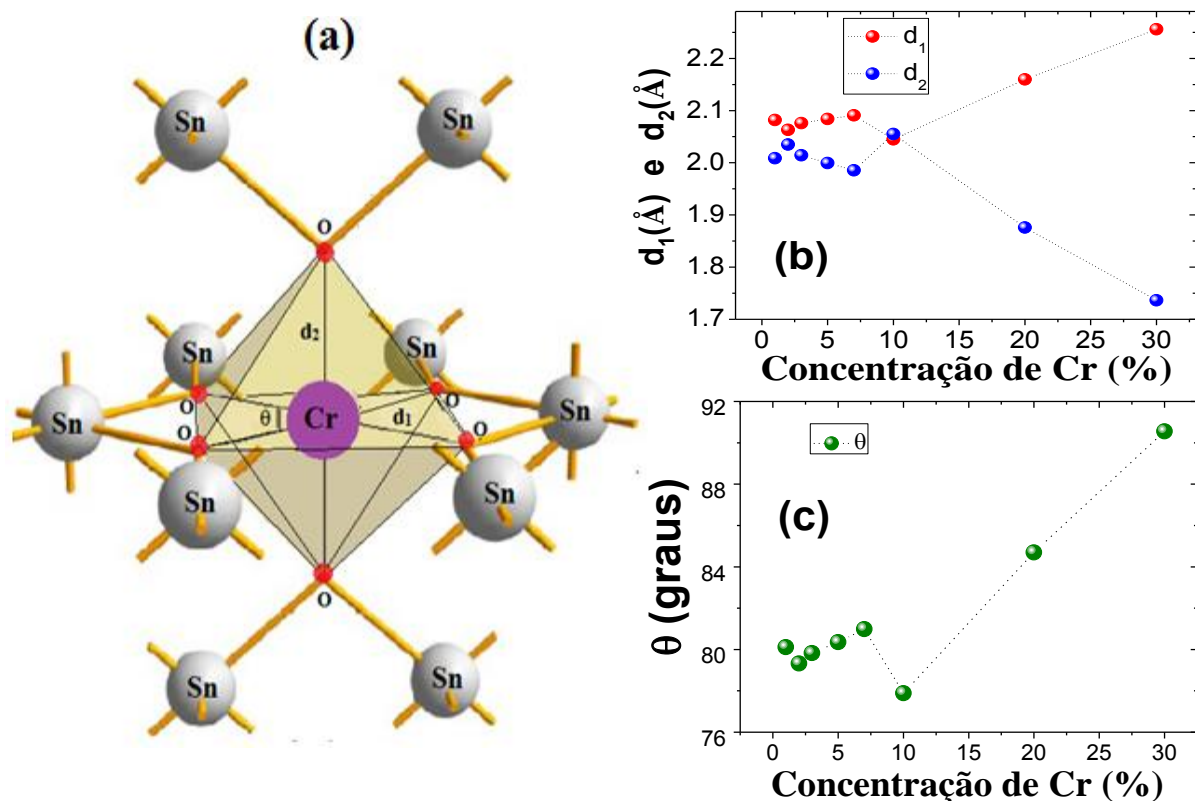


Figura 29: a) Octaedro ocupado por um íon de Cr (sítio substitucional) b) Distância d_1 e d_2 das ligações Cr-O c) O ângulo (θ) de ligações O-Cr-O [12] em função da concentração de Cr.

Na figura 29(a), mostra-se o sítio substitucional octaédrico que os íons de Cr podem ocupar. Os comprimentos das ligações Cr-O (d_1 e d_2) e o ângulo de ligação (θ) O-Cr-O, foram calculados usando as equações 2.2, 2.3 e 2.4, respectivamente.

Os dados experimentais mostram que as distâncias Cr-O no plano basal (d_1) do octaedro é ligeiramente maior que as distâncias apicais (d_2) na amostra com 1% de Cr. Como se pode observar na Figura 29(b), na região de concentrações de Cr abaixo de 7%, estas distâncias são pouco afetadas, apesar da diminuição do tamanho da célula unitária nesta região. Para concentrações maiores de Cr, observa-se que a distância apical d_2 fica cada vez menor, ao passo que a distância planar d_1 fica cada vez maior à medida que se aumenta a concentração de Cr; ou seja, o octaedro fica mais achatado à medida que os íons de Cr^{3+} são colocados na rede cristalina. O ângulo (θ) no plano basal mostra uma tendência a incrementar para concentrações acima de 7% de Cr (ver Figura 29(c)).

Também podem ser feitos cálculos similares para a ocupação intersticial dos íons de Cr. Na Figura 30(a), se mostra um íon de Cr ocupando esse sítio intersticial [13].

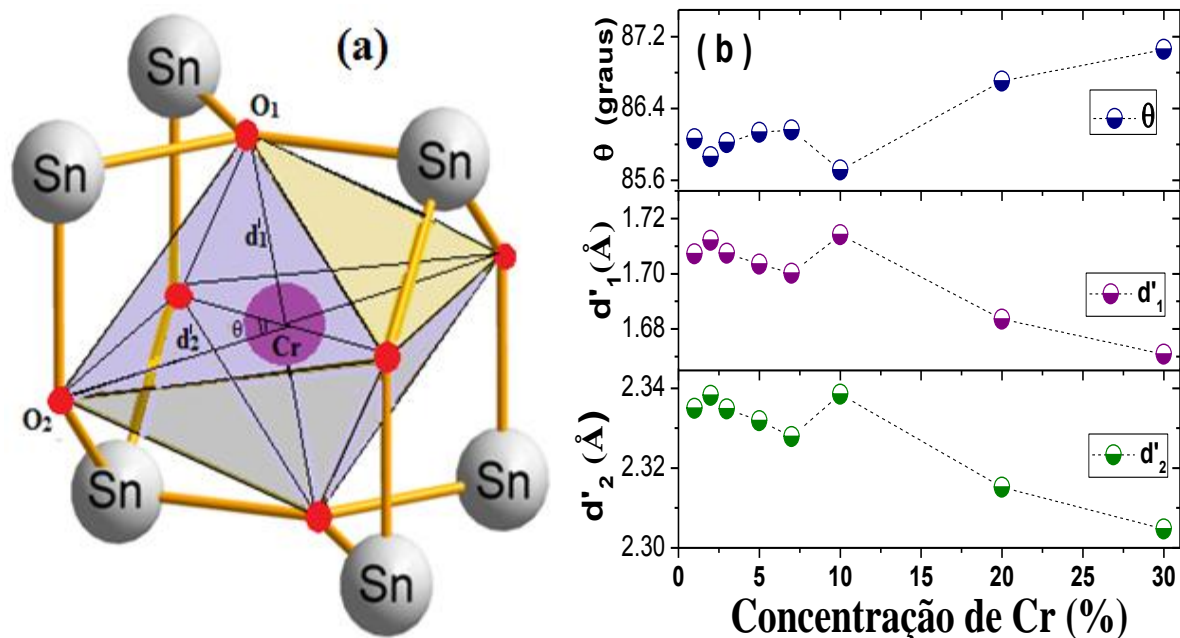


Figura 30: a) Mostra-se o sítio intersticial que também é octaédrico e pode ser ocupado por íons de Cr^{+3} . A posição intersticial é mostrada pela esfera lilás. Em b) mostra-se a dependência da distância interatômica apical (d_1'), a distância interatômica no plano basal (d_2') e o ângulo (θ) na concentração de Cr.

O cálculo das distâncias (d_1' e d_2') pode ser obtido utilizando os parâmetros a , c e u obtidos dos refinamentos e através das equações 2.5 e 2.6. Na Figura 30(b), mostra-se a dependência d_1' , d_2' e θ com o aumento da concentração de Cr. Como pode ser observado, tanto a distâncias d_1' como a distância d_2' que representam as ligações Cr-O ficam praticamente inalteradas para concentrações menores que 7%, sendo a distância apical menor do que a planar. Isto é consistente com o observado no sitio substitucional para esta região de concentrações de Cr. No entanto, para concentrações maiores, as duas distâncias mostram uma tendência a decrescer com o aumento de Cr. Este resultado parece ser coerente com o obtido anteriormente, uma vez que quando os íons de Cr começam a ocupar os sítios intersticiais, o efeito de repulsão dos íons Sn ou Cr que ocupam os sítios substitucionais mais próximos, que se encontram a uma distância de $\sim 2.36\text{Å}$ e que compartilham alguns ânions dos octaedros, fica mais acentuado ao aumentar-se a concentração de Cr. A ocorrência de vacâncias de oxigênio acentuaria ainda mais esta repulsão. O aumento do ângulo em

concentrações de Cr maiores que 7% parece ser uma indicação clara da ocupação intersticial dos íons de Cr na estrutura rutilo.

4.2.1 Determinação do tamanho dos cristalitos

Outra informação importante que pode ser obtida da análise dos dados experimentais de difração de raios X é o tamanho do cristalito. Como mencionado acima, o alargamento dos picos de reflexão pode trazer duas informações importante: o tamanho do cristalito e o estresse residual. Como estas duas contribuições do alargamento têm dependências diferentes no ângulo de difração, podem ser determinadas sem problemas. Uma metodologia bastante usada é através do gráfico de Williamson-Hall. Devemos ter presente que a relação entre o tamanho do cristalino, estresse residual e o ângulo de difração é diferente para formas de linha Gaussiana e Lorentziana (ver Apêndice A), ou seja, no caso da forma de linha Pseudo-Voigt (mistura de Lorentziana e Gaussiana) ambas as contribuições devem ser analisadas separadamente. Na Figura 31, mostram-se os gráficos de Williamson-Hall obtidos para várias amostras, tanto para a contribuição Gaussiana como para a Lorentziana. Os pontos experimentais para uma mesma amostra apresentam um comportamento linear, cuja inclinação está relacionada como estresse residual. Já o ponto de corte no eixo vertical está relacionado com o tamanho médio dos cristalitos equação (3.4).

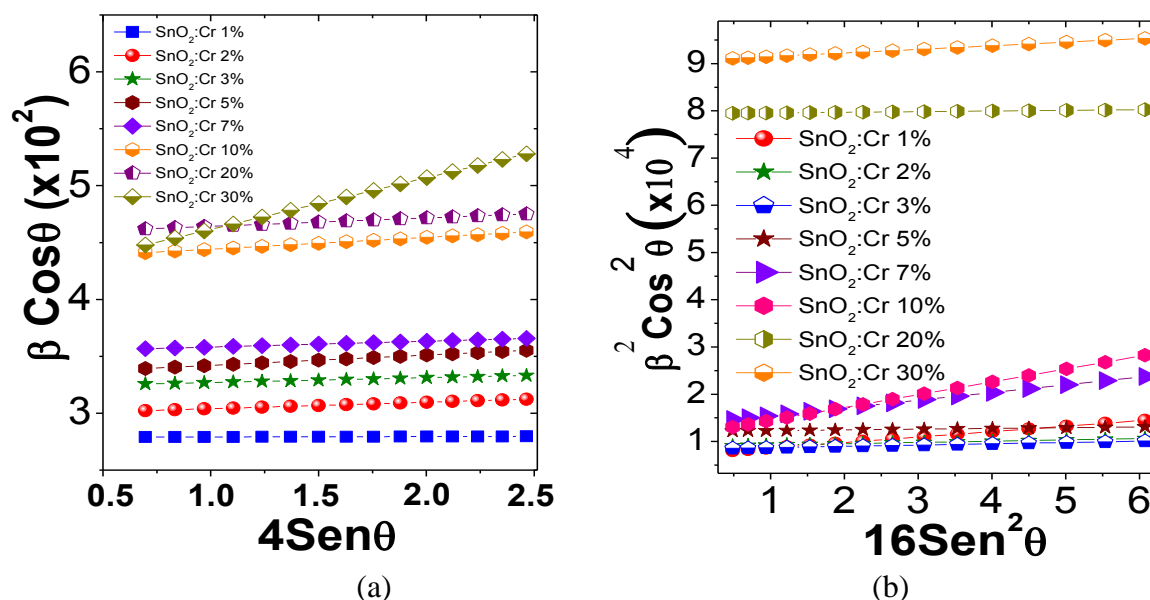


Figura 31: (a) Gráfico de Williamson-Hall para a contribuição Lorentziana, (b) Gráfico de Williamson-Hall para a contribuição Gaussiana.

Os valores obtidos de ambas as contribuições, tanto para o tamanho do cristalito como para o estresse residual são apresentados na Tabela 5. Na Figura 32, mostra-se a dependência do tamanho com a concentração de Cr. Como se pode observar, os tamanhos médios dos cristalitos obtidos por ambos os métodos são consistentes e mostram uma diminuição progressiva à medida que aumenta a porcentagem de Cr nas amostras.

O estresse residual determinado dos gráficos Williamson-Hall (W-H) mostram valores menores que o determinado pelo GSAS. No entanto, os valores determinados por W-H são menos ruidosos e mostram uma clara tendência a decrescer em baixas concentrações de Cr até ~7%. Acima desta concentração, o estresse residual tende a aumentar com a concentração de Cr. Acredita-se que este aumento no estresse residual esteja relacionado com a entrada de íons de Cr em sítios intersticiais, os que deixariam a estrutura cristalina com fortes deformações. Já a diminuição do tamanho dos cristalitos está de acordo com o reportado na literatura [3]. Esta diminuição foi associada à dependência dos coeficientes de difusão dos cátions sobre a concentração de dopante durante o processo de formação das partículas na estrutura rutilo [32]. Esta diminuição conduz à diminuição da energia de superfície a qual é mais acentuada à medida que se aumenta a concentração de Cr.

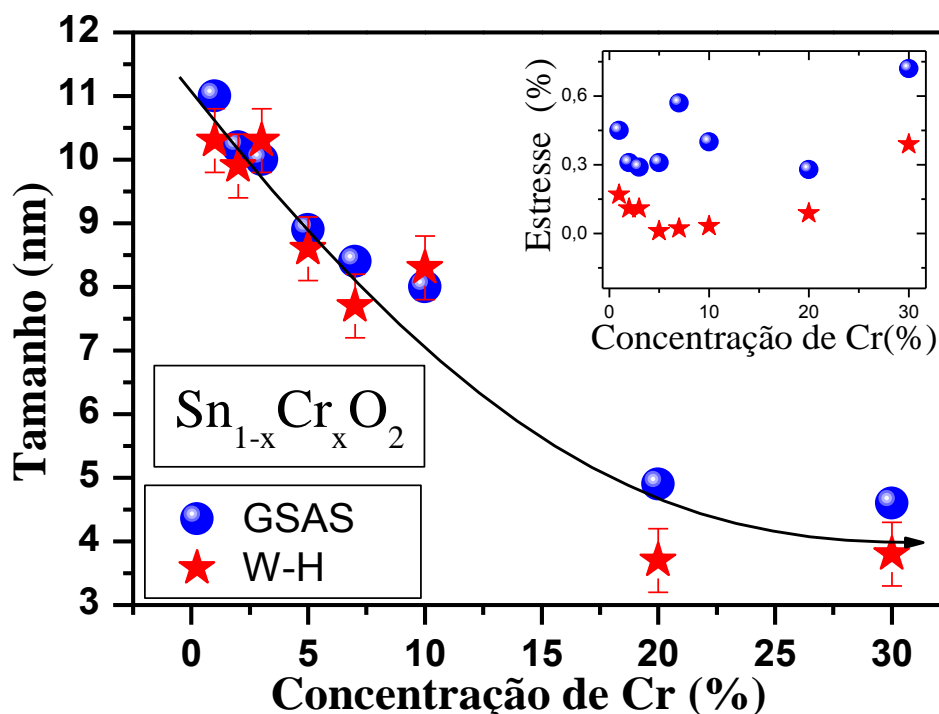


Figura 32: No painel principal mostra-se a dependência do tamanho médio dos cristalitos em função da concentração de Cr obtido pelos dois métodos. Na figura inserida mostra-se a dependência do valor médio das microdeformações (estresse residual) em função da concentração de Cr.

Tabela 5: Listas de valores de tamanhos médios dos cristalitos ($\langle D \rangle$) e microdeformações ($\langle \epsilon \rangle$) das amostras $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$, obtidos das contribuições Lorentziana e Gaussiana dos gráficos Williamson-Hall. Os valores obtidos diretamente do programa GSAS também são mostrados para comparação.

| Conteúdo Cr | GSAS | | | | | | WILLIAMSON HALL | | | | | |
|-------------|---------------------|----------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|--|--------------------|----------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------------|---|
| | $D_{\text{Gauss.}}$ | $D_{\text{Lorent.}}$ | ϵ_{Gauss} | $\epsilon_{\text{Lorent.}}$ | $\langle D \rangle_{\text{GSAS}}$ | $\langle \epsilon \rangle_{\text{GSAS}}$ | D_{Gauss} | $D_{\text{Lorent.}}$ | ϵ_{Gauss} | $\epsilon_{\text{Lorent.}}$ | $\langle D \rangle_{\text{W-H}}$ | $\langle \epsilon \rangle_{\text{W-H}}$ |
| | (%) | (nm) | (nm) | (%) | (%) | (nm) | (%) | (nm) | (nm) | (%) | (%) | (nm) |
| 1.0 | 17 | 7.8 | 1.27 | 0.01 | 11 | 0.45 | 16 | 5.0 | 0.0011 | 0.0032 | 10.3 | 0.002 |
| 2.0 | 15.5 | 7.3 | 0.61 | 0.14 | 10.2 | 0.31 | 14.6 | 4.7 | 0.0002 | 0.0569 | 9.9 | 0.027 |
| 3.0 | 16 | 6.8 | 0.62 | 0.10 | 10 | 0.29 | 15 | 4.3 | 0.0003 | 0.0424 | 10.3 | 0.019 |
| 5.0 | 13.3 | 6.5 | 0.46 | 0.23 | 8.9 | 0.31 | 12.5 | 4.2 | 0.0015 | 0.0897 | 8.6 | 0.043 |
| 7.0 | 12.5 | 6.2 | 1.38 | 0.13 | 8.4 | 0.57 | 11.7 | 3.9 | 0.0016 | 0.0424 | 7.7 | 0.028 |
| 10.0 | 13.5 | 5.0 | 0.65 | 0.26 | 8.0 | 0.4 | 12.8 | 3.3 | 0.0027 | 0.1034 | 8.4 | 0.049 |
| 20.0 | 5.2 | 4.8 | 0.44 | 0.19 | 4.9 | 0.28 | 5.0 | 3.3 | 0.0014 | 0.0740 | 3.7 | 0.048 |
| 30.0 | 5.0 | 4.5 | 1.95 | 0.56 | 4.6 | 0.72 | 4.6 | 3.3 | 0.0027 | 0.4536 | 3.8 | 0.29 |

4.2.2 Influência dos tratamentos térmicos nas propriedades estruturais

Para este estudo foram usadas três amostras. As amostras com 3 e 30% de Cr foram tratadas em temperaturas de 0, 650 e 900 °C e a amostra com 10% foi tratada a 0, 650, 800, 900 e 1050 °C.

Os difratogramas obtidos após os tratamentos térmicos foram refinados usando o método de Rietveld. Estes refinamentos são mostrados nas Figuras 33, 34 e 35. Nestas Figuras mostram-se as posições dos picos de difração da estrutura tipo rutilo de SnO₂ (linhas descontínuas de cor azul) para as amostras de 3,10 e 30% de Cr. Também foi possível observar a presença da fase óxido de Cr (Cr₂O₃) nas amostras de 10 e 30% de Cr calcinadas a 1050 e 900 °C, respectivamente, cujos picos são localizados pelas linhas pontilhadas de cor vermelha. Note-se que na Figura 34, para a amostra de 10% de Cr e tratada a 1050 °C, é difícil enxergar a fase Cr₂O₃ devido à baixa porcentagem desta fase. Na figura inserida, observa-se a presença do pico mais intenso.

Tabela 6: Parâmetros obtidos do refinamento do Rietveld dos difratogramas das amostras tratadas nas temperaturas indicadas. Tamanho médio, parâmetro de rede e volume da célula unitária. Para as amostra de 0, 650, 800, 900 e 1050 °C na mesma taxa de tempo de 2 horas.

| Concentração de | T. | <D> _{w-H} | a | c | c/a | Volume | |
|-----------------|-----------|--------------------|--------|---------|---------|-------------------|--------|
| (Cr) | (°C) | (nm) | (Å) | (Å) | | (Å ³) | |
| 3.0% | 0 | 10.3 | 4.7317 | 3.1852 | 0.6732 | 71.31 | |
| | 650 | 24.2 | 4.7318 | 3.1847 | 0.6731 | 71.31 | |
| | 900 | 47.6 | 4.7343 | 3.1822 | 0.6722 | 71.32 | |
| 10.0 % | 0 | 8.4 | 4.7245 | 3.1813 | 0.6737 | 71.01 | |
| | 650 | 11.4 | 4.7242 | 3.1765 | 0.6724 | 70.89 | |
| | 800 | 14.0 | 4.7311 | 3.1751 | 0.6711 | 71.07 | |
| | 900 | 30.3 | 4.7325 | 3.1770 | 0.6713 | 71.33 | |
| | Fase-1 | 1050 | 35.6 | 4.7325 | 3.1770 | 0.6713 | 71.14 |
| (*)Fase-2 | 1050 | 17.4 | 4.9530 | 13.5880 | 2.7433 | 333.35 | |
| 30.0 % | 0 | 3.9 | 4.7223 | 3.1746 | 0.6722 | 70.79 | |
| | 650 | 21.1 | 4.7386 | 3.1782 | 0.6707 | 71.37 | |
| | Fase-1 | 900 | 25.0 | 4.7326 | 3.1779 | 0.6715 | 71.18 |
| | (*)Fase-2 | 900 | 343.2 | 4.9665 | 13.6254 | 2.7435 | 336.10 |

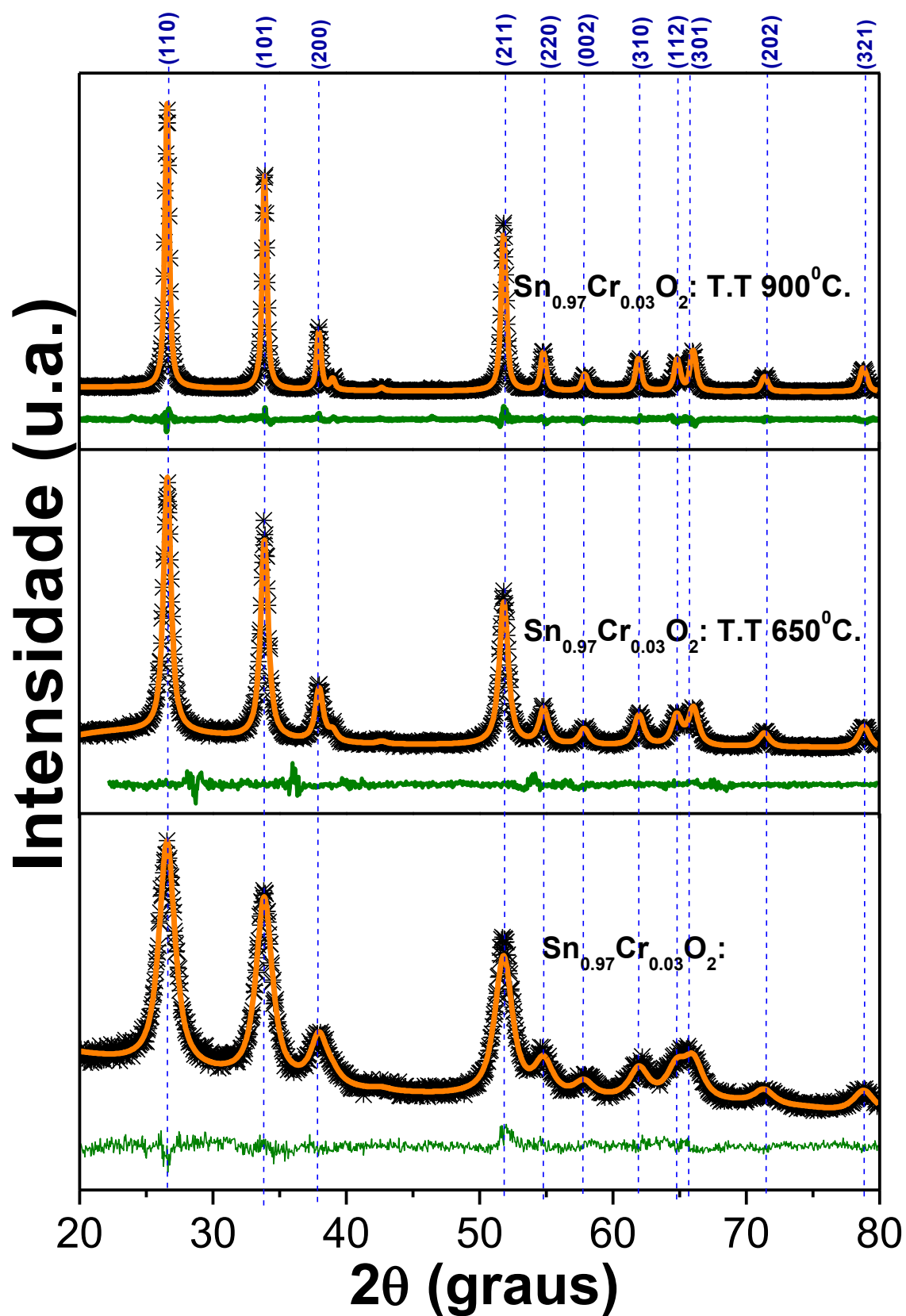


Figura 33: Difratogramas de raios X de nanopartículas de $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$ tratadas a 0, 650 e 900 °C. Os símbolos escuros representam os dados experimentais, a linha laranja é o refinamento e a linha verde é a diferença entre as duas linhas.

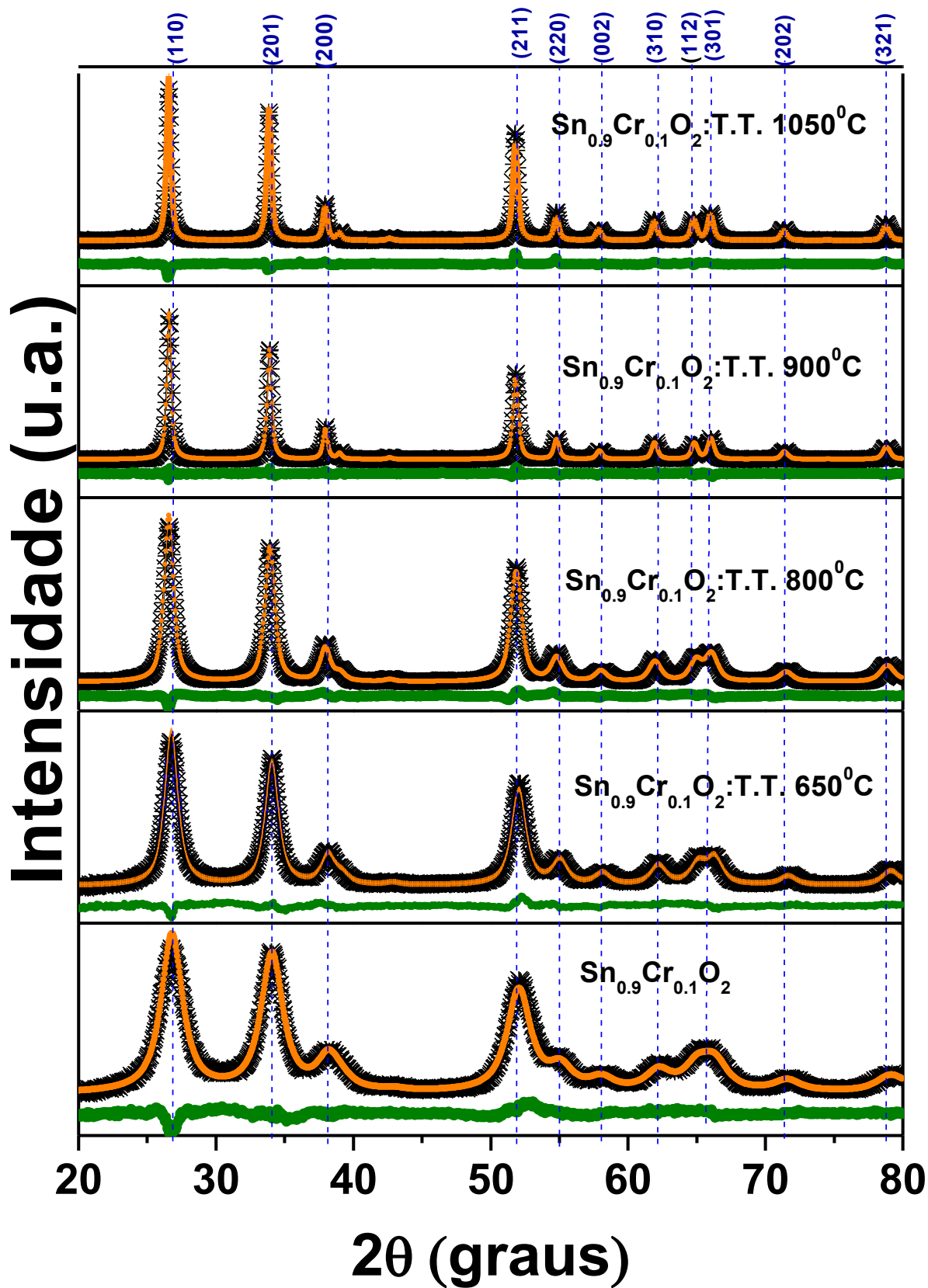


Figura 34: Difratogramas de raios X de nanopartículas de $\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ tratadas a 0, 650, 800, 900 e 1050°C . Os símbolos escuros representam os dados experimentais, a linha laranja é o refinamento e a linha verde é a diferença entre as duas linhas.

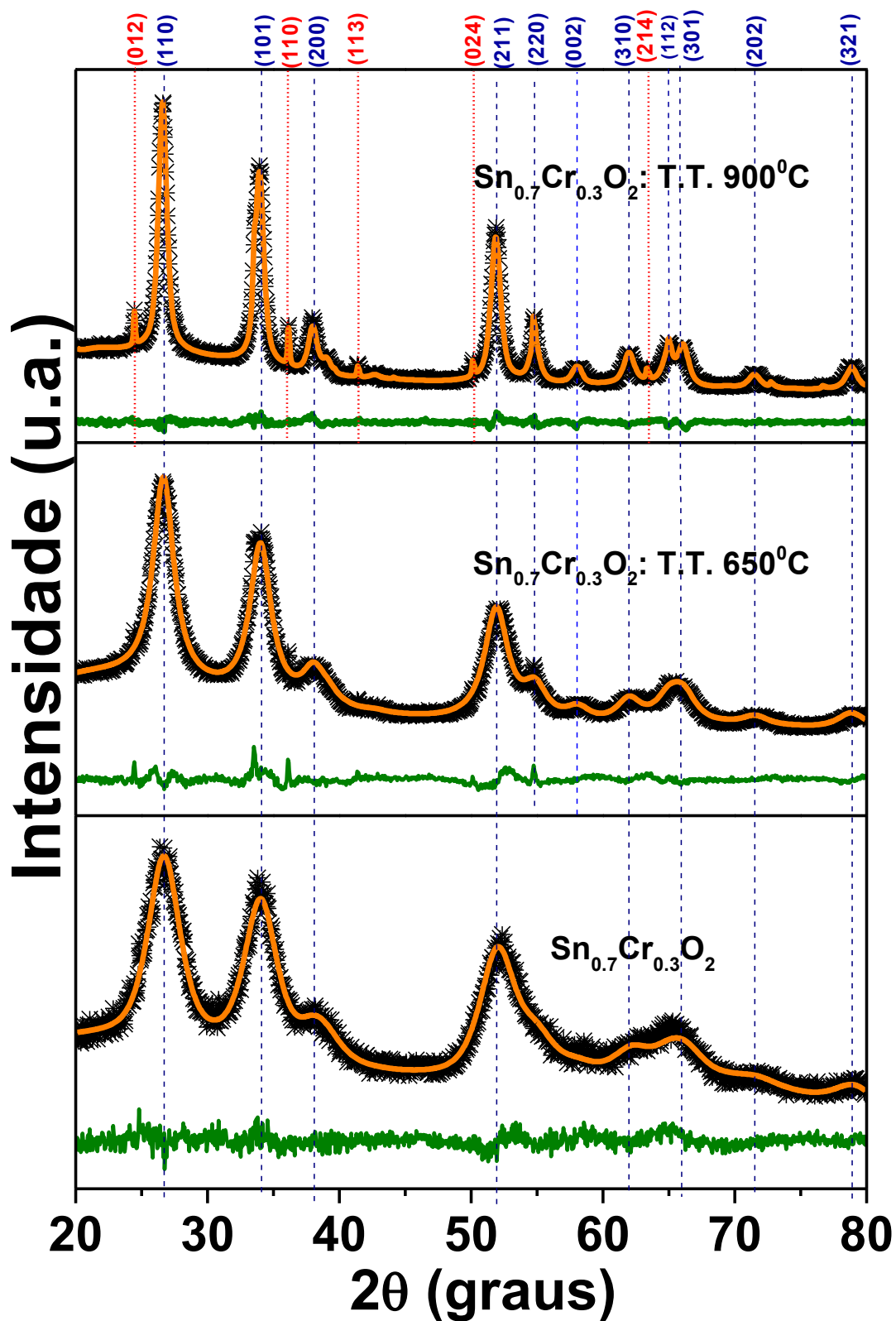


Figura 35: Difratogramas de raios X de nanopartículas de $\text{Sn}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$ tratadas a 0, 650 e 900 °C. Os símbolos escuros representam os dados experimentais, a linha laranja é o refinamento e a linha verde é a diferença entre as duas linhas.

Os parâmetros estruturais obtidos do refinamento assim como o tamanho do cristalito são listados na Tabela 6. Como pode observar-se, o volume da célula unitária não muda para a amostra com 3% de Cr mesmo a 900 °C. Já na amostra com 10%, observa-se um ligeiro aumento do volume para tratamentos térmicos com temperaturas acima de 650 °C. Na amostra com 30%, observa-se o aumento do volume já na temperatura de 650 °C. A diminuição do volume observada em altas temperaturas para as amostras com 10 e 30% de Cr foi associada com a formação da segunda fase (Cr_2O_3). Acredita-se que essa diminuição se deva à saída dos íons Cr da estrutura rutilo para formar a fase Cr_2O_3 , deixando menos íons de Cr na estrutura rutilo, o que implica numa recuperação do tamanho da célula unitária na direção do SnO_2 com menos conteúdo de Cr. Outra característica interessante é que a formação da fase Cr_2O_3 acontece a temperaturas menores em amostras com conteúdo de Cr maiores. Em 10% de Cr, essa fase se forma somente a 1050 °C, já na amostra com 30% de Cr, essa fase aparece em 900 °C.

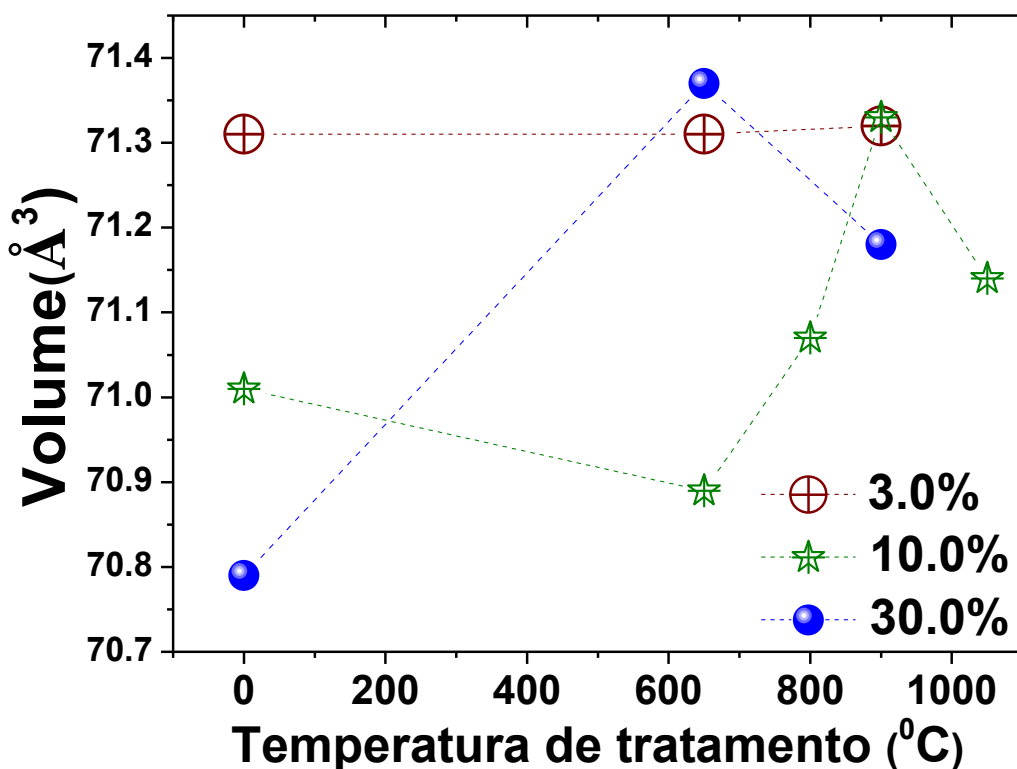


Figura 36: Variação do volume da célula unitária em função da temperatura de tratamento térmico para as amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ com 3, 10 e 30% de Cr.

Pode observar nos difratogramas mostrados nas Figuras 33, 34 e 35 que à medida que se aumenta a temperatura de tratamento observa-se uma diminuição da largura de linha dos picos de reflexão. Esta diminuição foi associada com o aumento do tamanho dos cristalitos e com o estresse residual. Estes parâmetros podem ser determinados usando o gráfico de Williamson-Hall como descrito na seção anterior. Na Tabela 6 mostram-se os resultados obtidos desta análise.

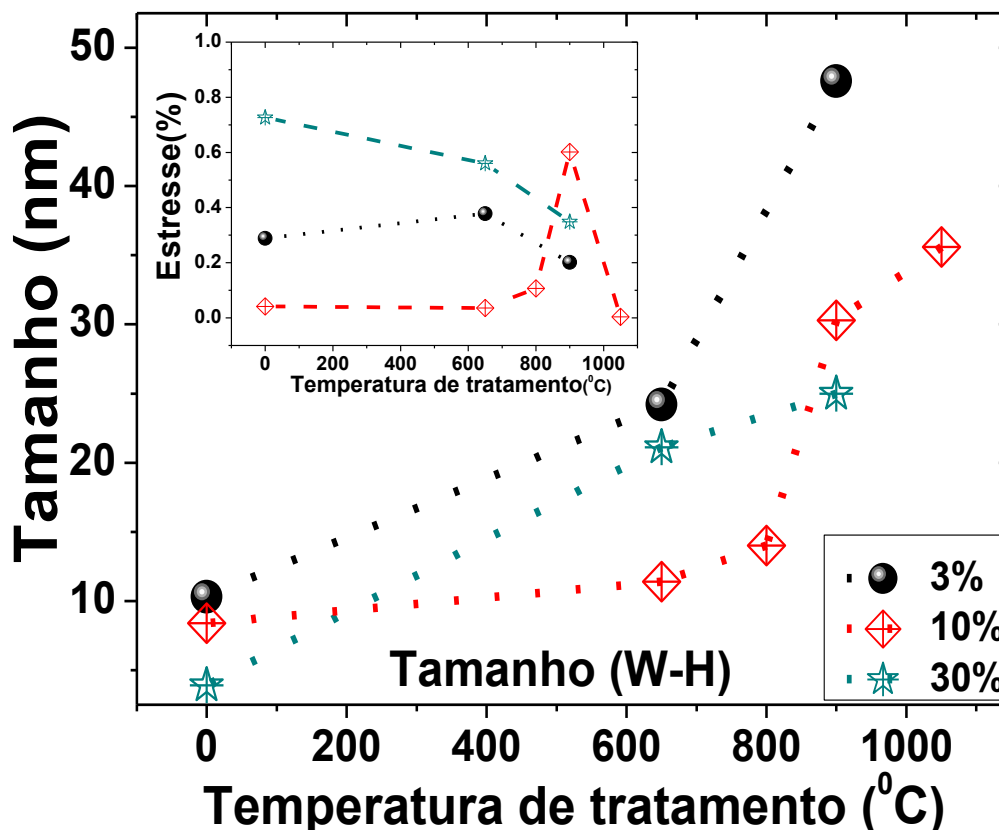


Figura 37: No painel principal mostra-se o tamanho médio dos cristalitos em função da temperatura. Na figura inserida mostra-se a variação do estresse residual nas amostras tratadas termicamente (3, 10 e 30%).

Como se observa na Figura 37, o tamanho médio dos cristalitos aumenta com a temperatura de calcinação; já o estresse residual não mostra uma tendência clara. O aumento do tamanho com a temperatura de tratamento térmico pode estar associado com a relaxação estrutural das componentes das interfaces [33]. Neste caso, se terá um reajuste dos comprimentos de ligação Sn-O e dos ângulos O-Sn-O. Outro mecanismo de crescimento que também pode explicar o crescimento de grão é o modelo de coalescência no qual as partículas menores coalescem com as maiores devido a uma força inversamente proporcional ao tamanho [34,35].

4.3 Medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Na seção anterior obtivemos o tamanho dos cristalitos por DRX. No entanto, esse método não fornece nenhuma informação sobre a polidispersão das partículas. Para obter informações, foram obtidas várias imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Na Figura 38(a), mostra-se uma imagem MET obtida para a amostra com 10% de Cr.

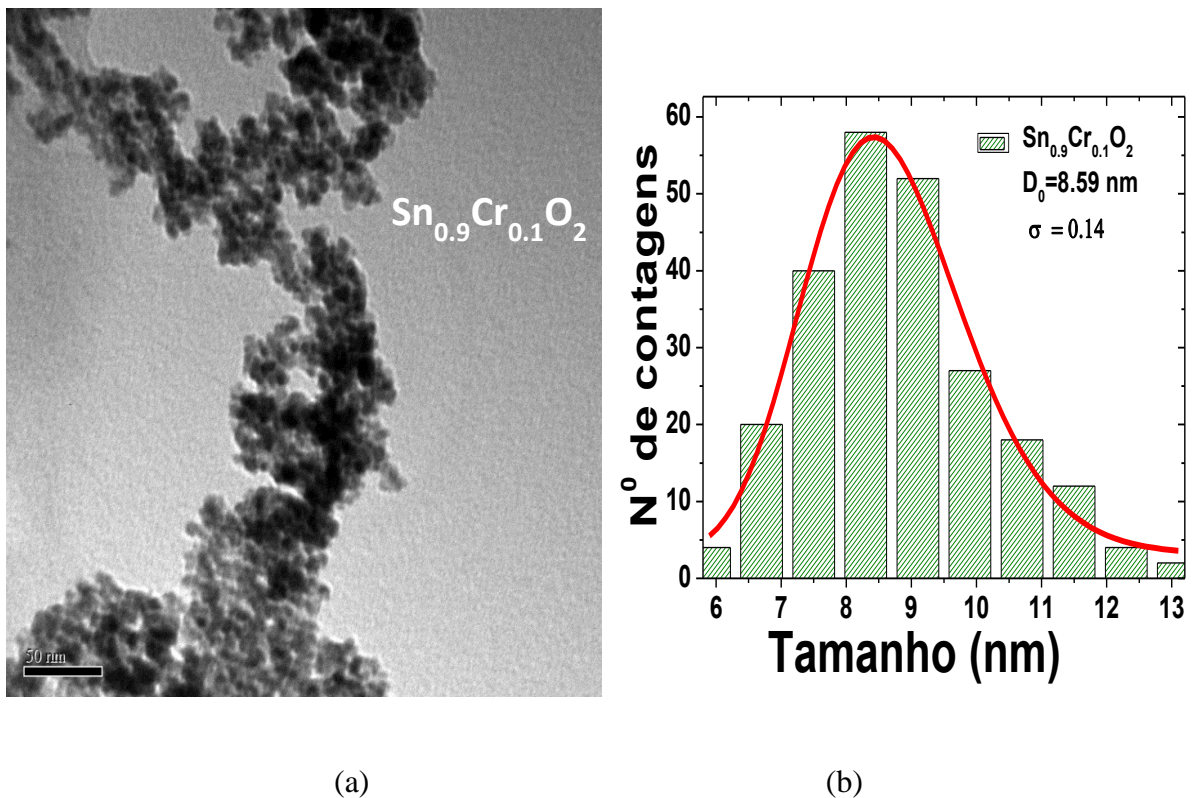


Figura 38: (a) Micrográfia obtida para as nanopartículas de $\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$. (b) Histograma da distribuição de tamanhos das nanopartículas. A linha de cor (vermelha) representa a curva de ajuste com a log-normal.

Com a ajuda do programa Imag-J foram contabilizados $n=200$ tamanhos de nanopartículas. Isto serviu para montar um histograma dos tamanhos das nanopartículas contabilizadas. Na Figura 38(b), mostra-se o histograma da distribuição. Esse histograma foi modelado com a função log-normal:

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D} \exp\left[-\frac{\ln^2\left(\frac{D}{D_0}\right)}{2\sigma^2}\right]. \quad (4.1)$$

Onde D_0 é o diâmetro médio da distribuição e σ representa a polidispersão da distribuição de tamanhos.

O diâmetro médio das partículas foi calculado usando a relação:

$$\langle D \rangle = D_0 \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right), \quad (4.2)$$

onde o desvio padrão pode ser calculado usando a relação:

$$\sigma_D = \langle D \rangle \sqrt{e^{\sigma^2} - 1}. \quad (4.3)$$

O ajuste dos dados proporcionou valores de $D_0 = (8.59 \pm 0.06)$ nm e o valor de $\sigma = (0.14 \pm 0.1)$. Usando estes valores na equação (4.3) encontrou-se um valor de $\langle D \rangle_{\text{MET}} = (8.7 \pm 0.5)$ nm. Este valor é consistente com o valor médio do tamanho dos cristallitos de $\langle D_{\text{W-H}} \rangle = 8.40 \pm 3.2$ nm obtido por difração de raios X. Isso indica que o tamanho cristalino das partículas é comparável ao tamanho físico, o que exclui a possibilidade de presença de regiões amorfas nas partículas.

4.3.1 Estudo da morfologia da nanopartícula por HRTEM dos pós de SnO₂ dopado com Cr.

Foram obtidas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) para as nanopartículas de SnO₂ dopadas com 3 e 30% de Cr sem tratamento térmico e tratadas a 900 °C.

Na Figura 39 (a), apresentam a imagem obtida para nanopartículas de SnO₂ dopada com 3% de Cr. Foram analisadas as distâncias interplanares observadas na micrográfias. Os valores obtidos em várias partes das imagens foram de ~ 3.31 e ~ 2.63 Å. Estas distâncias correspondem aos planos interatômicos (110) e (101), respectivamente. Isto confirma a ausência de outras fases cristalinas e indica que estas são as superfícies terminais mais favorecidas no processo de formação das nanopartículas. Isto está de acordo com os reportes na literatura [36,37,38] que indicam que do ponto de vista termodinâmico a terminação nestes planos é favorecida. Na Figura 39(b), apresenta a micrografia obtidas por HRTEM da amostra de SnO₂ dopado com 3% de Cr e tratada termicamente a 900 °C. Nesta imagem observa-se que algumas nanopartículas apresentam defeitos ou discordâncias. Além disso, foi possível determinar unicamente a distância interplanar de ~ 3.3 Å que corresponde ao

plano (110). Isto indica que mesmo com o tratamento térmico a 900 °C observa-se unicamente a fase cristalina tipo rutilo e que o único efeito é o crescimento do tamanho das partículas.

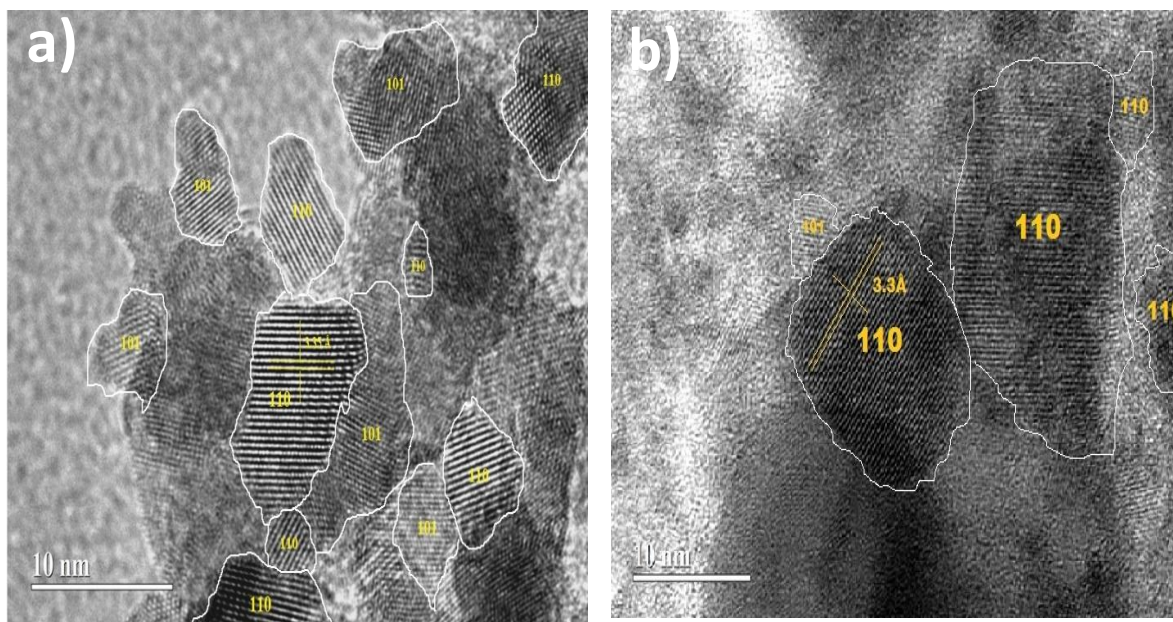


Figura 39: a) Micrografias MET de alta resolução das nanopartículas de $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$ sem tratamento térmico. b) Microscopia MET de alta resolução das nanopartículas de $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$ tratadas termicamente a 900 °C. Os números representam os planos interatômicos identificados.

Na figura 40(a), mostra-se a imagem obtida para as nanopartículas de SnO_2 dopadas com 30% de Cr. Neste caso, também observa-se somente os planos interatômicos (110) que correspondem à estrutura tetragonal rutilo. Na Figura 40(b), mostra-se a medida da amostra, de SnO_2 dopada com 30% de Cr e tratada termicamente a 900 °C. Nesta amostra tratada a 900 °C, verifica-se a presença de uma segunda fase que corresponde à fase Cr_2O_3 cuja distância interplanar, de $\sim 2.66 \text{ \AA}$, foi identificada com a família de planos (104).

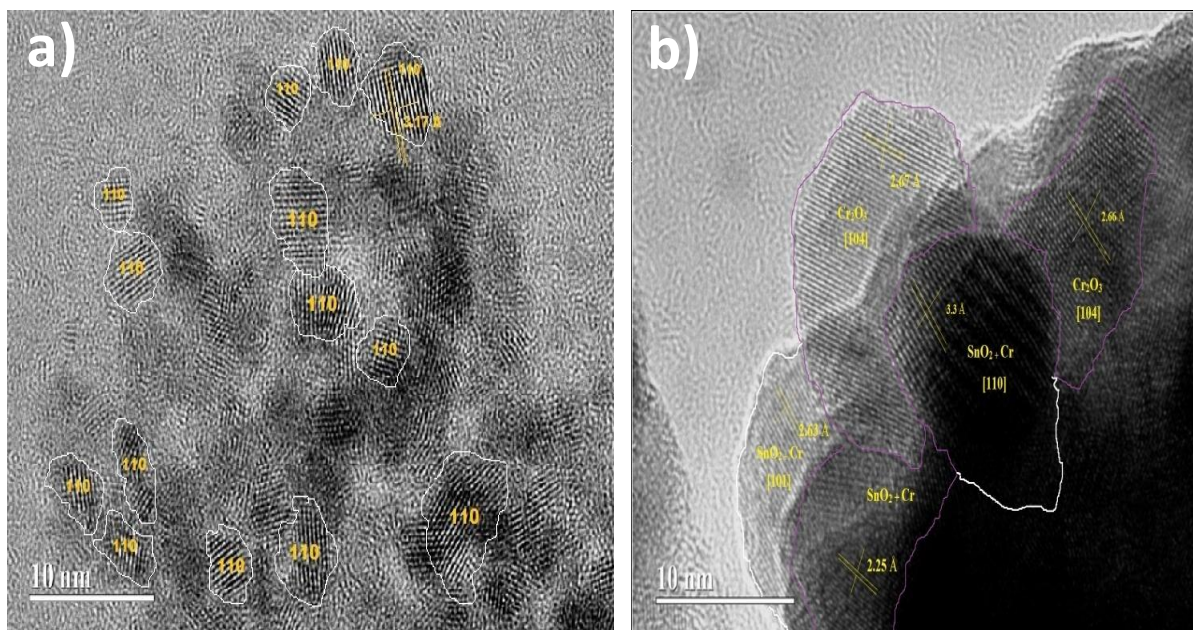


Figura 40: a) Imagem HRTEM de pós de $\text{Sn}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$ não tratadas, mostram planos (110) e (101) de SnO_2 com estrutura tetragonal . b) Imagem HRTEM de pó de $\text{Sn}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$ tratadas termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$, mostra uma segunda fase de planos (104) de Cr_2O_3 com estrutura romboédrica.

Também se determinou que o Cr_2O_3 forma-se em regiões independentes, ou seja, ambas as fases coexistem independentemente. Acredita-se que esta fase tenha se formado devido ao tratamento térmico que favorece a difusão de íons de Cr para fora da estrutura rutilo para formar a fase Cr_2O_3 .

4.4 Propriedades ópticas determinadas por UV-Vis

Para poder determinar o *gap óptico* de energia das amostras de SnO₂ dopadas com Cr foram feitas medidas de UV-Vis. Na Figura 41(a), mostra-se uma curva do coeficiente de absorção vs. comprimento de onda. Na Figura 41(b), mostra-se a análise dos dados utilizando o método de Tauc [39], que baseia-se na seguinte relação: $(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g^{opt})^{1/2}$, a qual é correspondente a um semiconductor com gap direto. Neste caso, o comportamento da região linear do gráfico em altas energias ($h\nu$) projetado até a intersecção com o eixo horizontal proporciona diretamente o valor do gap de energia (E_g^{opt}). O valor determinado para a amostra SnO₂ (bulk) foi de 3.78 eV, o qual está em concordância com o valor reportado na literatura [40].

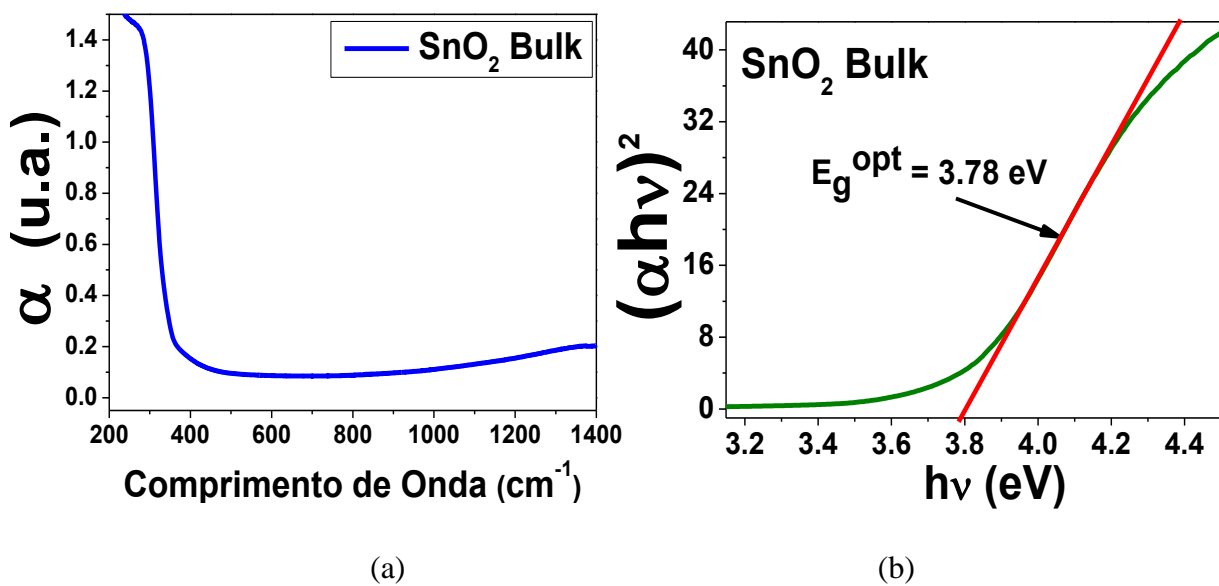


Figura 41: (a) Espectro UV-Vis de absorbância vs. comprimento de onda para a amostra de SnO₂ (bulk). (b) Aplicação do método de Tauc para obtenção do gap óptico para o SnO₂ (bulk).

Medidas similares foram obtidas para a série de amostras de Sn_{1-x}Cr_xO₂ ($x = 0.01$; 0.02; 0.03; 0.05; 0.07; 0.10; 0.20; e 0.30). Na Figura 42(a), mostra-se o gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs. a energia do fóton. Como pode observar, na região de baixas energias surgem bandas largas as quais ficam mais evidentes com o aumento da concentração de Cr. Na Figura 42(b), mostra-se a análise para a amostra com 5% de Cr usando a extrapolação linear. Os valores do *gap* de energia obtidos da análise são listados na Tabela 7.

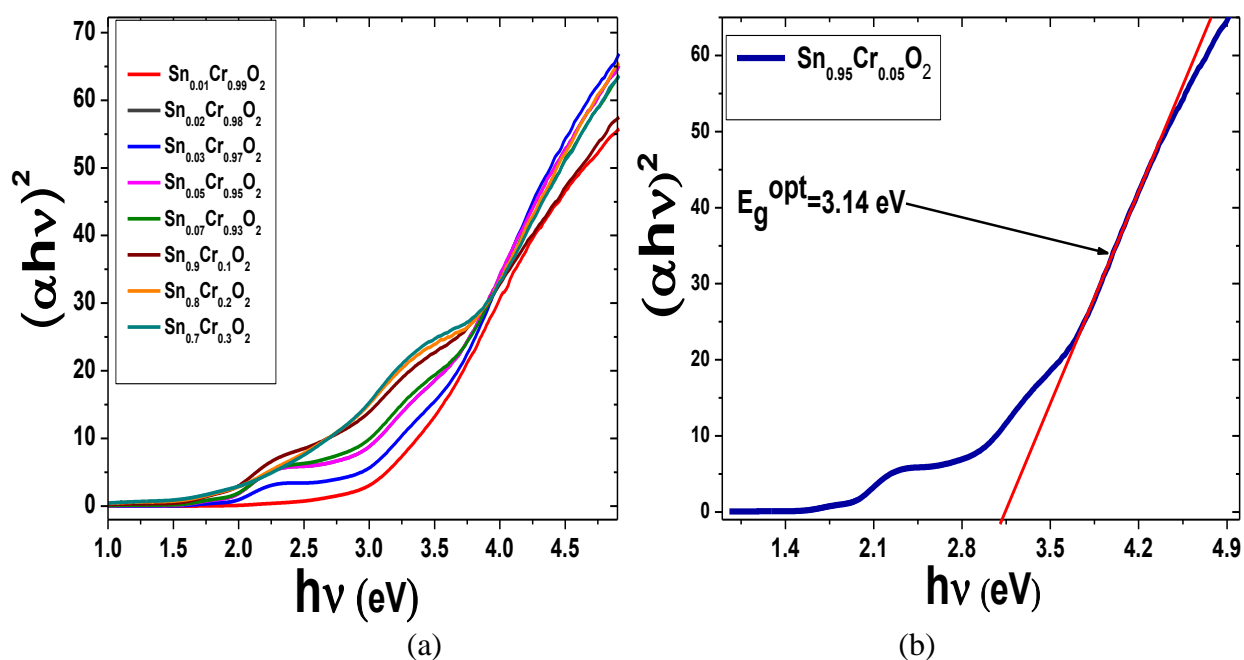


Figura 42: (a) Gráfico de $(\alpha hv)^2$ vs. a energia do fóton para as nanopartículas de SnO₂ dopadas com Cr em diferentes concentrações. Em (b) mostra-se a análise usando o método de Tauc.

Tabela 7: Tamanhos médios dos cristalitos e gap óptico de energia obtido pelo método de Tauc para as amostras com diferentes concentrações de Cr.

| Concentrações Cr | Tamanho | E_g^{opt} |
|---------------------|---------|-----------------|
| (%) | (nm) | (eV) |
| 1.0 | 11 | 3.18 ± 0.02 |
| 2.0 | 10.2 | 3.13 ± 0.01 |
| 3.0 | 10 | 3.12 ± 0.02 |
| 5.0 | 8.9 | 3.14 ± 0.01 |
| 7.0 | 8.4 | 3.10 ± 0.02 |
| 10.0 | 8 | 2.96 ± 0.08 |
| 20.0 | 4.9 | 3.09 ± 0.01 |
| 30.0 | 4.6 | 3.06 ± 0.03 |

Como pode ser observada na Tabela 7, o gap determinado para a amostra com 1% de Cr é de 3.18 eV. Este valor mostra uma tendência a diminuir à medida que se aumenta a concentração de Cr chegando a ser de 3.06 eV para amostra dopada com 30% de Cr. Na Figura 43, mostra-se o comportamento dos valores em função da concentração de Cr.

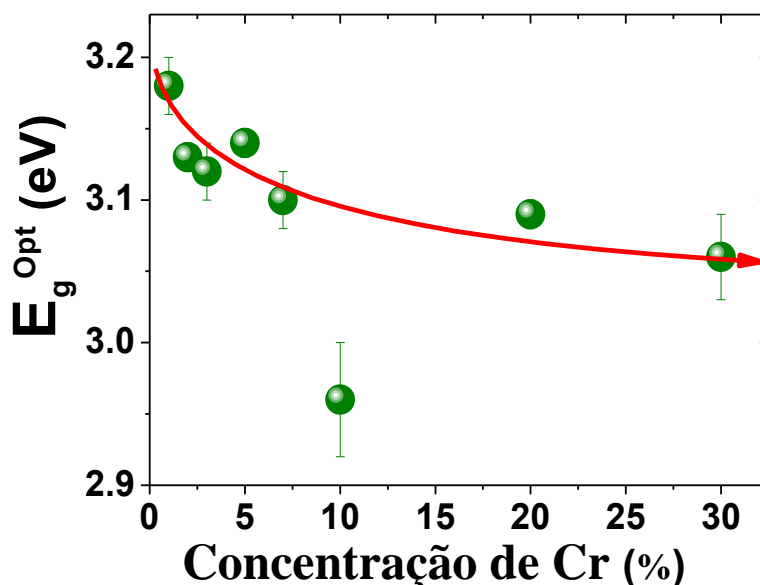


Figura 43: E_g^{opt} em função da concentração de Cr nas amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$.

Como podemos perceber, o *gap* óptico mostra uma ligeira diminuição com o aumento da concentração de Cr. Este comportamento está de acordo com o reportado na literatura [41].

No entanto, a determinação do gap de energia pelo método de Tauc pode ter sido afetada pela presença de bandas localizadas em energias abaixo do gap (ver Figura 43), as quais não foram observadas no espectro de nanopartículas de SnO_2 não dopadas. Dependendo da intensidade destas bandas a análise feita pelo método de Tauc pode proporcionar valores irrealistas ou explicar o baixo valor determinado para a amostra com 10 % de Cr.

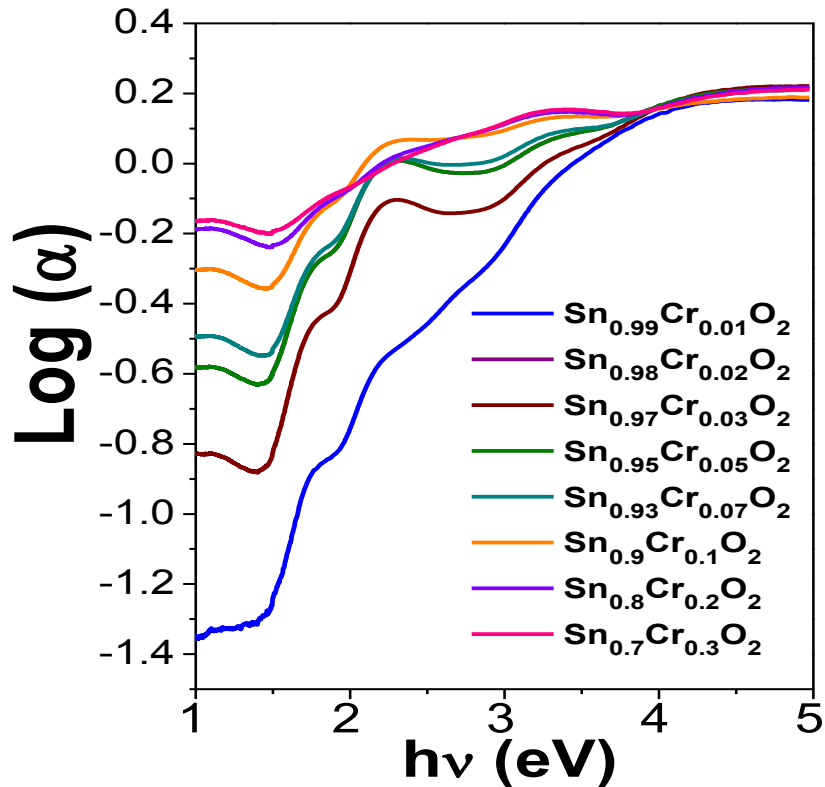


Figura 44: Gráfico da absorvância em função de energia do fóton em escala logarítmica.

Como podemos observar na Figura 44, os espectros mostram o surgimento de bandas abaixo do gap de energia foi associado com a ocorrência de defeitos na estrutura rutilo provocados pela dopagem com Cr. Estes defeitos podem se manifestar através da formação de níveis profundos dentro do gap. Os tipos de defeitos podem ser vacância de oxigênio ou de estanho, os que podem intermediar transições entre a banda de condução e valência. A presença de bandas na região abaixo do gap foi reportada na literatura [42,43,44]. A presença destas podem estar associada com a mudança de cor destes materiais [45].

Para determinar a posição destas bandas e a dependência com a concentração de Cr, os espectros de absorvância vs. o comprimento de onda foram ajustados com funções Lorentzianas com a ajuda do programa *PeakFit*, v. 4.12. Na Figura 45, mostra-se esta análise assumindo a presença de três bandas.

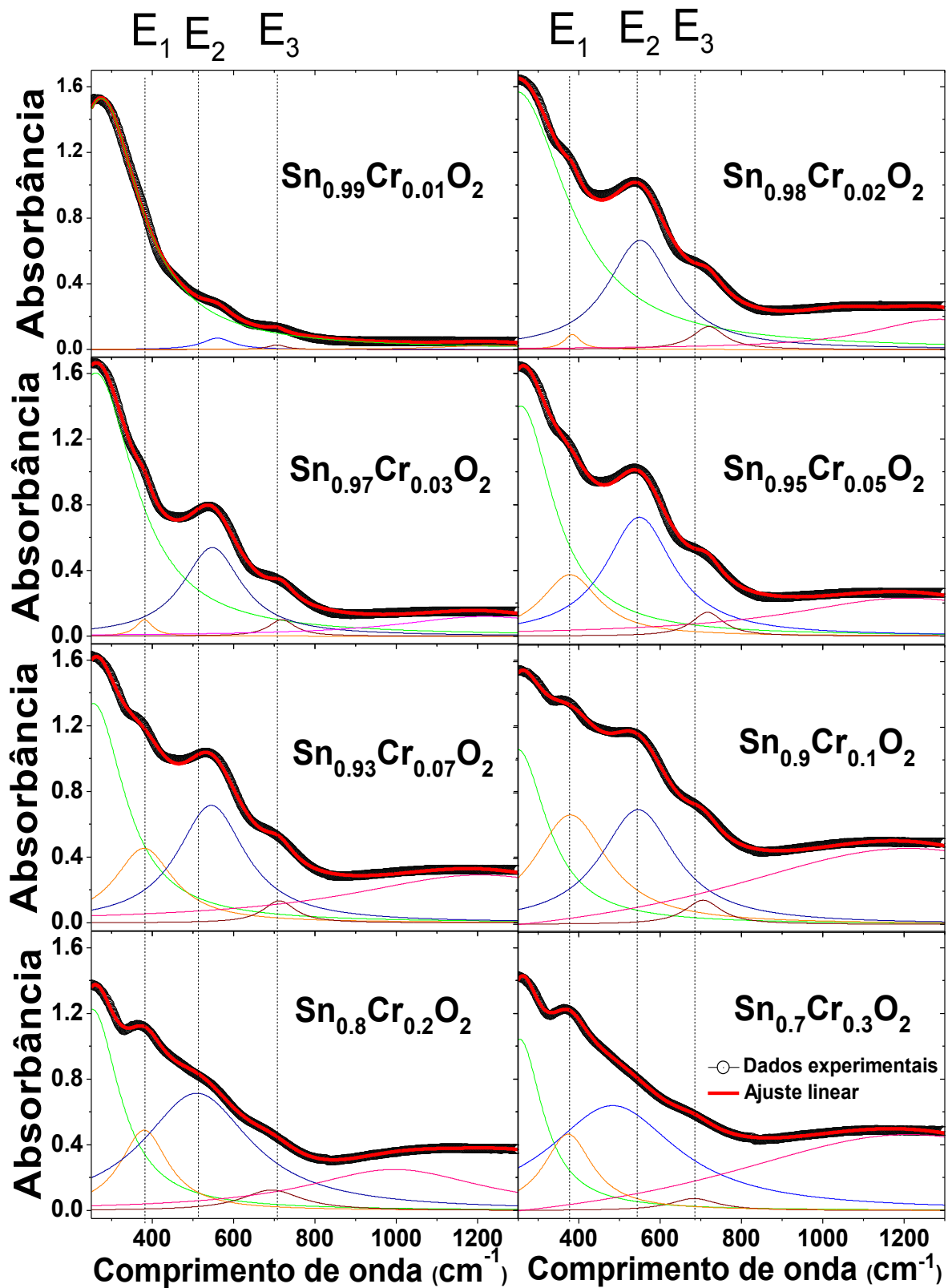


Figura 45: Espectros de absorvância vs. comprimento de onda da série de SnO_2 dopado com Cr ajustados três picos com o programa PeakFit, v.4.12.

Os valores das posições em energia ($E(\text{eV})=1240/\lambda(\text{nm})$) determinados da análise são listados na Tabela 8. A dependência com a concentração de Cr pode ser visualizada na Figura 46.

Tabela 8: Posições dos picos em comprimento de onda (nm) e em energia (eV) dos picos obtidos do ajuste dos espectros UV-Vis.

| Conteúdo Cr (%) | E_1 | | E_2 | | E_3 | |
|-----------------|----------------------|------|----------------------|------|----------------------|------|
| | (cm^{-1}) | (eV) | (cm^{-1}) | (eV) | (cm^{-1}) | (eV) |
| 1.0 | - | - | 559.64 | 2.22 | 706.11 | 1.76 |
| 2.0 | 383.48 | 3.24 | 550.48 | 2.26 | 718.98 | 1.73 |
| 3.0 | 379.69 | 3.27 | 576.83 | 2.16 | 718.01 | 1.73 |
| 5.0 | 377.88 | 3.29 | 548.43 | 2.27 | 716.28 | 1.74 |
| 7.0 | 379.12 | 3.28 | 544.34 | 2.28 | 711.81 | 1.75 |
| 10.0 | 379.07 | 3.28 | 545.36 | 2.80 | 705.04 | 1.76 |
| 20.0 | 379.58 | 3.27 | 508.88 | 2.44 | 692.78 | 1.79 |
| 30.0 | 373.1 | 3.33 | 482.69 | 2.58 | 682.60 | 1.82 |

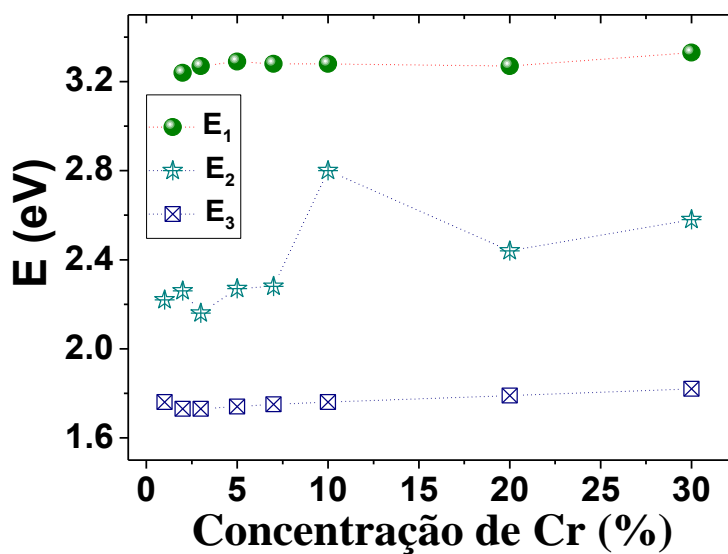


Figura 46: Posições dos picos obtido do ajuste dos espectros de UV-Vis para as nanopartículas de SnO_2 dopadas com Cr em função da concentração.

O pico E_1 , localizado em altas energias, apresenta um valor muito próximo do valor para o gap óptico. Esta banda mostra um ligeiro aumento com a concentração de Cr. Esta banda foi associada com níveis rasos perto de uma das bandas (valência ou condução). Se esse for o caso, estes níveis rasos estariam localizados em aproximadamente 0.3eV de uma das bandas. No entanto, níveis rasos doadores em SnO_2 foram reportados em 0.15 eV abaixo do fundo da banda de condução [46], o que sugere que esta banda pode estar associada com algum outro defeito formado devido à entrada de Cr na rede cristalina. Mas recentemente foram citados níveis abaixo da banda de condução localizados entre 0.15 a 0.3 eV, os quais foram assinados com níveis doadores rasos [47]. As bandas E_2 e E_3 mostram um ligeiro incremento com a concentração de Cr. Estas bandas foram associadas com níveis profundos devido a defeitos na rede cristalina os que foram provocados pela dopagem com Cr provavelmente com estado de valência +3. Segundo Prades et al. [47] bandas localizadas dentro do gap a 0.9 e 1.4 eV acima da banda de valência foram determinadas em nanofios de SnO_2 através de medidas de cátodo luminescência, as quais foram associadas a vacâncias de oxigênio na superfície dos nanofios.

Estes resultados nos levam a acreditar que as bandas observadas no nosso trabalho estejam associadas a defeitos provocados pela entrada de Cr (+3) com estado de valência menor que Sn (+4). Devido à menor energia de formação comparada a outros defeitos estruturais, as vacâncias de oxigênio seriam os defeitos mais prováveis. Neste caso, o diagrama energético no sistema SnO_2 dopado com Cr, pode ser representado na Figura 47.

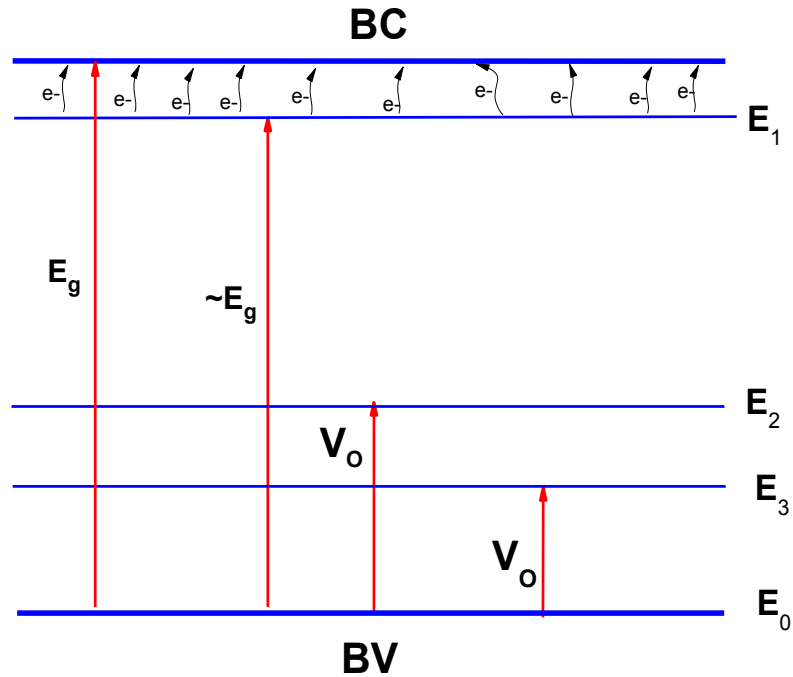


Figura 47: Diagrama das possíveis transições obtidas da análise de espectros UV-Vis para as nanopartículas de SnO₂ dopadas com Cr. E₁ foi associado com transições envolvendo níveis rasos. E₂ e E₃ foram associados com níveis profundos com vacâncias de oxigênio.

Outra explicação para o surgimento de bandas dentro do gap de energia do material poderia estar associada com transições eletrônicas nos íon Cr³⁺. Foram reportados trabalhos nos quais estes íons de Cr mostram transições eletrônicas com energias inferiores ao gap de energia, os quais foram encontrados por medidas de luminescência [48]. Isto poderia explicar o aparecimento de bandas posicionadas em energia inferior ao gap nas nossas amostras. Estas transições provocariam emissões luminescentes que poderiam ser observadas nos espectros Raman. Como mencionado na seção de medidas de espectroscopia Raman destas amostras, nenhuma evidência de picos luminescentes foram determinadas nas nossas amostras. Isto exclui a possibilidade de ocorrer transições intraiônicas nos íons de Cr³⁺ nas nossas amostras. No entanto, uma conclusão definitiva demandaria medidas de fotoluminescência nestas amostras.

4.5 Estudos das propriedades vibracionais

4.5.1 Resultados de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

As nanopartículas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ foram caracterizadas usando a técnica de FTIR. Para a análise foram preparadas pastilhas de KBr (*potassium bromide*) contendo $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01; 0.02; 0.03; 0.05; 0.07; 0.1; 0.2$ e 0.3) e os espectros obtidos são apresentados na Figura 48.

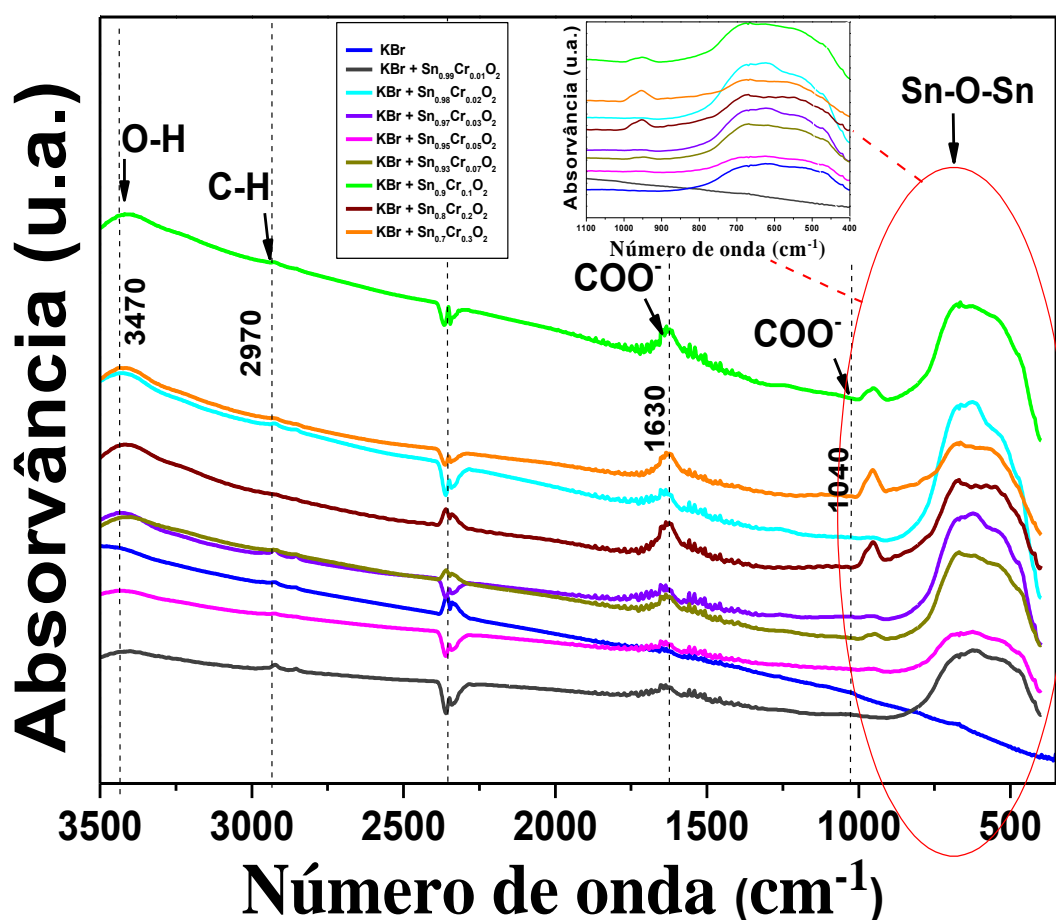


Figura 48: Espectros de FTIR obtidos à temperatura ambiente. O espectro de KBr (*pureza de 99.999%*) usado na preparação das pastilhas também é incluído.

Os espectros FTIR evidenciam a aparição de bandas características de absorção na região de 1000 a 3500 cm^{-1} para toda a série (Figura 48). A indexação destas bandas é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9: Principais bandas observadas nos espectros FTIR na região entre 1000 e 3500 cm^{-1} .

| Número de onda (cm^{-1}) | Tipo de vibração |
|-------------------------------------|--|
| 3470 | <i>Estiramento O-H da molécula de água</i> |
| 2970 | <i>Estiramento C-H</i> |
| 1630 | <i>Estiramento assimétrico COO^- do carboxilato ácido.</i> <i>Vibração (C=O do laser)</i> |
| 1040 | <i>Estiramento simétrico C-O-C</i> |

Observação: o pico localizado em $\sim 2400\text{cm}^{-1}$ é um erro instrumental relacionado com a lâmpada do espectrômetro.

Os espectros evidenciam a existência de algumas bandas de absorção comuns em toda a série associadas a traços residuais de matéria orgânica resultante da síntese, que permanecem no material mesmo após a dopagem e a calcinação. Algumas dessas bandas também foram associadas a impurezas presentes no KBr usado para obter as pastilhas. A banda em 2970 cm^{-1} são atribuídas às vibração C–H. A banda discreta em torno de 1040 cm^{-1} resulta dos modos de vibração C–O e a banda em aproximadamente 1630 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração C=O [2,45]. Segundo Harrison et. al, o surgimento de bandas de absorção em todas as amostras em torno de 1630 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} é atribuído aos modos de vibração das ligações O–H [49], devido a vibração da água absorvida no material. A banda em aproximadamente 2350 cm^{-1} resulta da absorção e interação do CO_2 atmosférico. Na Tabela 10, são listados os modos vibracionais observados para o composto SnO_2 [50,51].

Tabela 10: Absorções no infravermelho para o composto SnO₂ puro [52,53].

| $\nu(\text{cm}^{-1})$ | Vibrações | Overtones e combinações |
|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| 300; 312 | $\nu(\text{Sn-O})$ | |
| 526; 540; 556; 561 | $\nu(\text{Sn-O, T})$ | |
| 610 | $\nu(\text{Sn-O})$ | |
| 617; 648 | $\nu(\text{Sn-O})$ | |
| 650 | $\nu(\text{Sn-O})$ | |
| 665; 667; 680; 669 | $\nu(\text{O-Sn-O})$ | |
| 670; 690 | $\nu(\text{Sn-O})$ | |
| 737; 770 | $\nu(\text{Sn-O-Sn})$ | |
| 870 | $\nu(\text{Sn-OH})$ | |
| 934 | $\delta\text{OH}(\text{Sn-OH, T})$ | |
| 950 | $\delta\text{OH}(\text{Sn-OH, T})$ | |
| 960; 1000; 1060; 1120 | Sn-OH | |
| 1175; 1177; 1180; 1242; 1245-1250 | $\delta\text{OH}(\text{Sn-OH, T})$ | |
| 1370; 1520 | | Rede |
| 1378-1382 | | Rede |
| 1420-1436 | | $2\nu_{as}(\text{Sn-O-Sn})$ |
| 1520-1536 | | $2\nu_{as}(\text{Sn-O-Sn})$ |
| 1610-1623; 1636; 1640; 2442 | $\delta_{OH}(\text{H}_2\text{O})$ | |
| 2429-2442 | | $2\delta_{OH}(\text{Sn-OH,T})$ |
| 2900-3000 | $\nu_{OH}(\text{Sn-OH, B})$ | |
| 3000-3500 | $\nu_{OH}(\text{Sn-OH, B})$ | |
| 2900-3400 | $\nu(\text{OH...O, B})$ | |
| 3160-3400 | $\nu_{OH}(\text{Sn-OH, B})$ | |
| 3640; 3655; 3740; 3830 | $\nu_{OH}(\text{Sn-OH, T})$ | |

Observação: T: Terminal, B: Ligação de hidrogênio.

Como podemos observa na Tabela 10, é possível fazer as atribuições para as bandas. As bandas em torno de 3694-3820 cm^{-1} correspondem ao modo $\delta_{OH}(\text{Sn-OH, T})$, 3435-3449 cm^{-1} correspondem ao modo $\nu_{OH}(\text{Sn-OH, B})$ que está sobreposta à banda da água, 2917-

2932 cm^{-1} referente ao modo $\nu(\text{OH}\cdots\text{O}, \text{B})$ e 1630-1639 cm^{-1} correspondem ao modo de estiramento O-H da água.

As bandas em torno de 1425 -1433 cm^{-1} correspondem ao modo $2\nu_{\text{as}}(\text{Sn-O-Sn})$. A região de nosso interesse é a de 400 a 1100 cm^{-1} e as análises dos espectros nesta região são mostradas na Figura 49. Para efeitos de comparação, os espectros foram normalizados e as posições das bandas identificadas nas amostras são apresentadas na Tabela 11. Estas análises foram realizadas ajustando os picos com funções Lorentzianas com a ajuda do software *PeakFit*, v. 4.12. Os ajustes e a deconvolução dos picos são mostrados na Figura 49.

Tabela 11: Lista dos valores das posições dos modos infravermelhos ativos obtidos pelo ajuste dos espectros medidos a temperatura ambiente.

| Conteúdo Cr (%) | A_{2u^-} - (TO) (cm^{-1}) | S_1 (cm^{-1}) | S_2 (cm^{-1}) | $E_u^{(3)}$ -(TO) (cm^{-1}) | $E_u^{(3)}$ - (LO) (cm^{-1}) | X (cm^{-1}) |
|-----------------------|--|-------------------------------|-------------------------------|---|---|---------------------------|
| 1.0 | 462.3 | 521.9 | - | 614.7 | 700.7 | 831.8 |
| 2.0 | 462.0 | 521.6 | - | 616.9 | 690.5 | 961.4 |
| 3.0 | 463.4 | 519.3 | - | 620.9 | 700.8 | 969.4 |
| 5.0 | 459.8 | 523.1 | - | 608.7 | 693.6 | 956.8 |
| 7.0 | 464.4 | 522.2 | - | 596.9 | 684.3 | 934.8 |
| 10.0 | 462.0 | 522.2 | - | 592.2 | 685.1 | 951.9 |
| 20.0 | 475.9 | 518.2 | 547.5 | 608.3 | 678.9 | 955.9 |
| 30.0 | 468.8 | - | 538.5 | 612.6 | 686.7 | 955.2 |

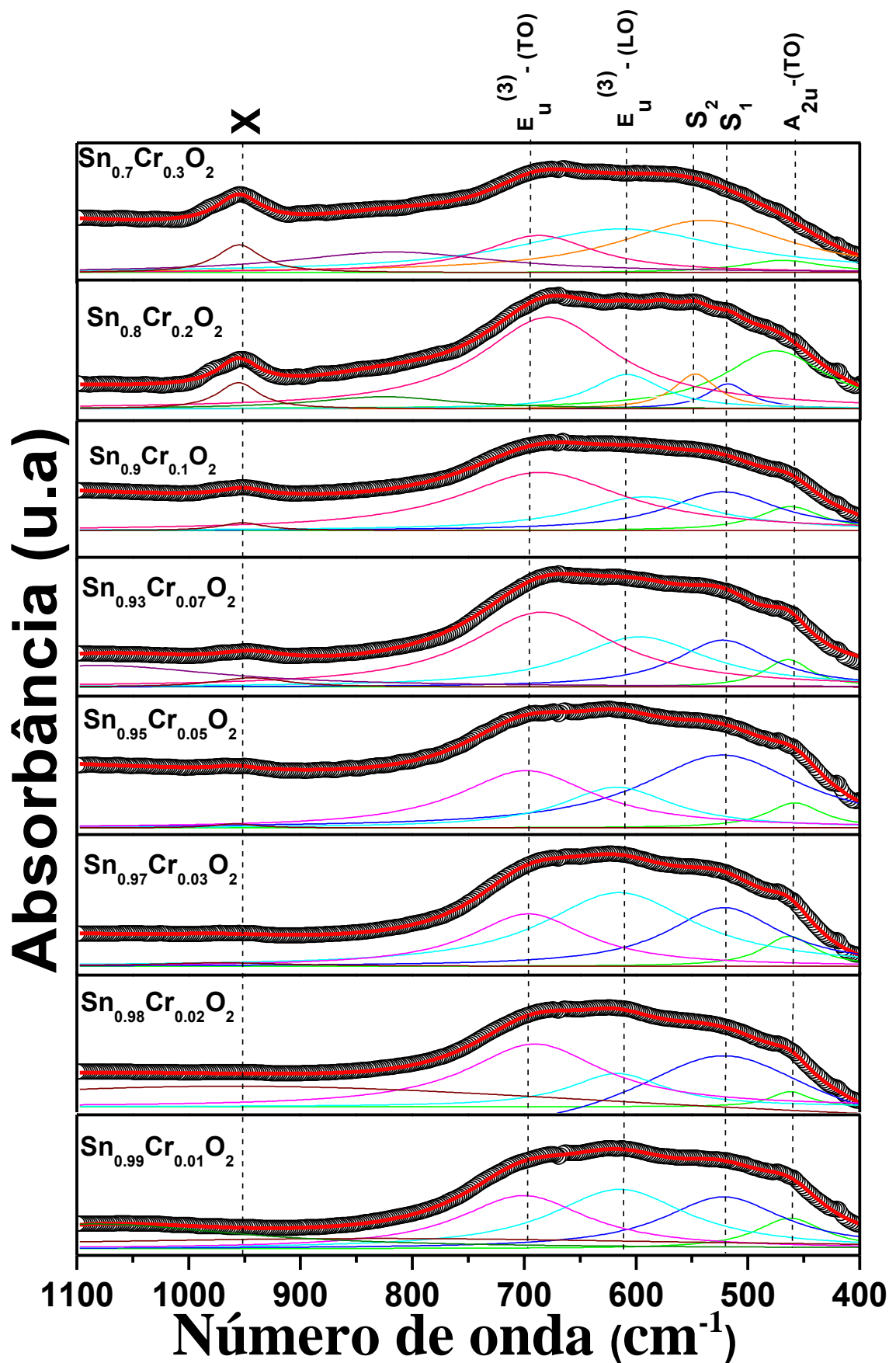


Figura 49: Ajuste dos espectros FTIR das amostras $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01; 0.02; 0.03; 0.05; 0.07; 0.10; 0.20; \text{ e } 0.30$). Os pontos representam os dados experimentais e a linha vermelha representa o ajuste com funções Lorentzianas.

Segundo trabalhos da literatura [50], as bandas localizadas entre 400 e 700 cm^{-1} são associadas a vibrações representativas das ligações (Sn-O) na estrutura rutilo.

Estes modos ativados no infravermelho foram identificados como os modos $E_u^{(3)}$ - (TO) posicionado em (600-614 cm^{-1}), $E_u^{(3)}$ -(LO), posicionado em (685-700 cm^{-1}) e A_{2u} -(TO) posicionado em (460-475 cm^{-1}) [19]. Determinou-se que a localização destes modos não mostra uma dependência bem definida na concentração de dopante. O modo identificado como X localizado entre 860 e 950 cm^{-1} não é reportado na literatura. Além disso, também foram determinadas duas bandas (S_1 e S_2), as que foram associadas com os modos vibracionais ativados pela desordem superficial segundo a literatura [4,20].

4.5.1.1 Efeitos introduzidos pelo tratamento térmico.

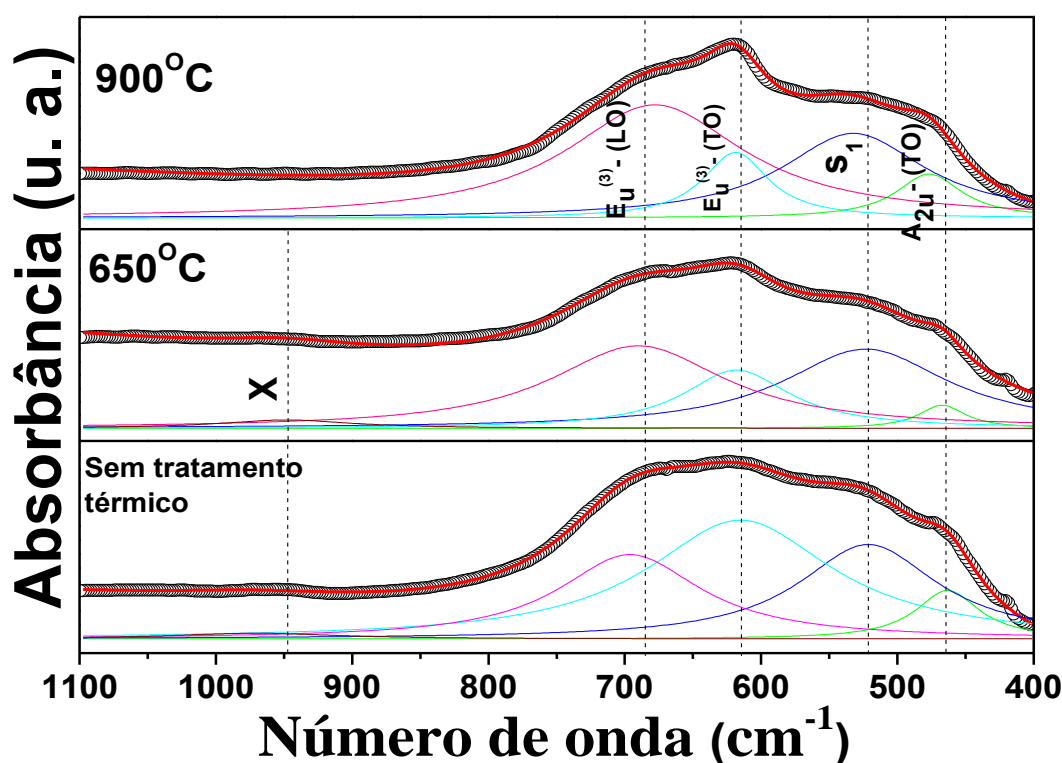


Figura 50: Espectro FTIR das nanopartículas de $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$ sem tratamento térmico e tratadas a 650 e 900 $^{\circ}\text{C}$. Os pontos representam os dados experimentais e a linha contínua o ajuste. As curvas inferiores representam os picos Lorentzianos usados no ajuste.

A Figura 50, mostra os espectros FTIR obtidos para a amostra $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$ sem tratamento e tratada termicamente a 650 e 900 $^{\circ}\text{C}$. As posições dos picos obtidos do ajuste com picos Lorentzianos são listadas na Tabela 12.

Tabela 12: Lista das posições dos modos obtidos da análise dos espectros FTIR para a amostra $\text{Sn}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_2$ sem tratamento e tratada termicamente.

| Conteúdo Cr | T. | A_{2u}-(TO) | S₁ | E_u⁽³⁾-(TO) | E_u⁽³⁾-(LO) | X |
|--------------------|-----------|----------------------------|----------------------|---|---|---------------------|
| (%) | (°C) | (cm ⁻¹) | (cm ⁻¹) | (cm ⁻¹) | (cm ⁻¹) | (cm ⁻¹) |
| 3.0 | Sem T. T. | 463.2 | 521.5 | 615.3 | 696.2 | 970.8 |
| 3.0 | 650 | 467.3 | 523.3 | 617.9 | 690.3 | 947.9 |
| 3.0 | 900 | 476.7 | 532.4 | 616.7 | 678.0 | - |

Como se observa a posição dos modos ativos no infravermelho não sofrem modificações determinantes com a temperatura de tratamento térmico. O modo A_{2u}-(TO) mostra um deslocamento para maiores números de onda ao aumentar a temperatura de tratamento, já os modos E_u⁽³⁾ mostram uma tendência contrária, principalmente o modo (LO). Isto provavelmente está relacionada com o aumento do tamanho da partícula ao aumentar-se a temperatura de tratamento térmico. O modo associado com desordem superficial sofre um deslocamento para números de onda positivos.

4.5.2 Resultado de espectroscopia Raman

4.5.2.1 Modos vibracionais das nanopartículas de SnO₂

O espectro Raman obtido à temperatura ambiente das nanopartículas SnO₂ sem dopagem e usando a linha laser de 488 nm é mostrado na Figura 51. Como se observa, o espectro revela a presença dos modos vibracionais canônicos da estrutura rutilo. As posições destes modos são listadas na Tabela 13. Os picos do espectro Raman foram ajustados usando funções Lorentzianas com o programa PeakFit v. 4.12.

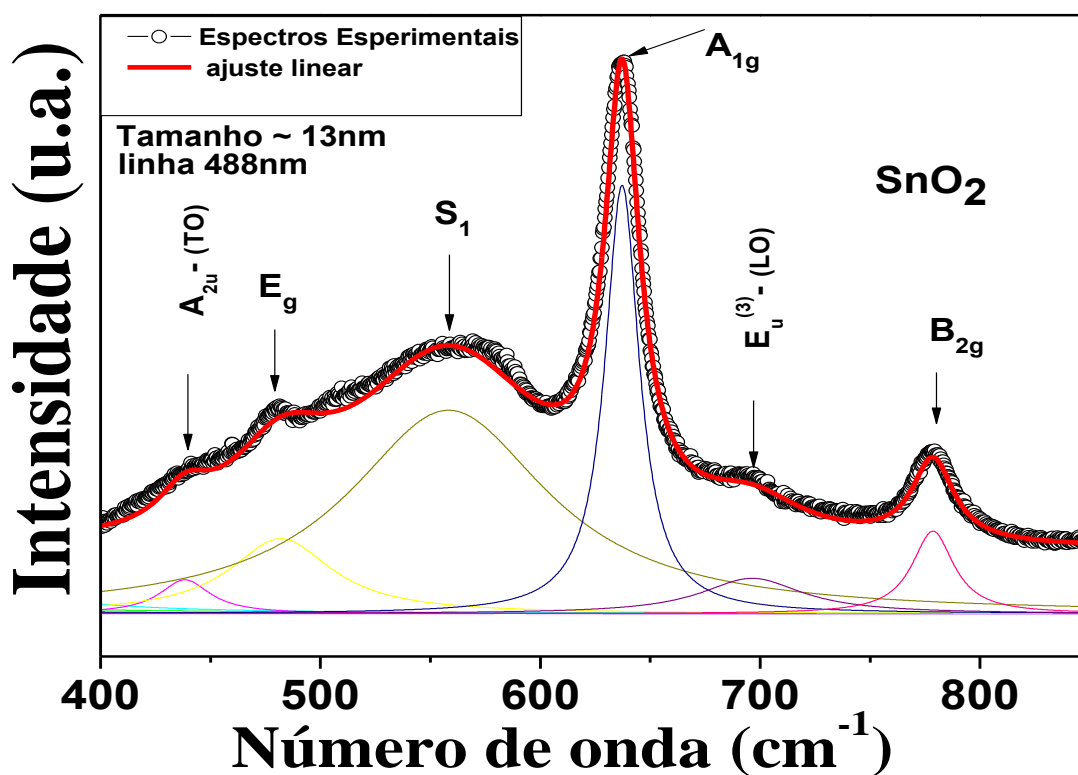


Figura 51: Espectro Raman das nanopartículas de SnO₂ sem dopagem obtido à temperatura ambiente.

Tabela 13: Posições dos modos vibracionais determinadas do espectro Raman das nanopartículas de SnO₂.

| A _{2u} -(TO) | E _g | S ₁ | A _{1g} | E _u ⁽³⁾ -(LO) | B _{2g} |
|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------|
| (cm ⁻¹) | (cm ⁻¹) | (cm ⁻¹) | (cm ⁻¹) | (cm ⁻¹) | (cm ⁻¹) |
| 438.3 | 481.9 | 558.3 | 637.2 | 696.3 | 778.5 |

O modo localizado em 637.2 cm^{-1} foi identificado como sendo o modo A_{1g} o qual é o pico mais pronunciado do espectro Raman da estrutura rutilo. A forte intensidade deste modo sugere que as nanopartículas apresentam uma boa qualidade cristalina [54,55]. O pico localizado em 778.5 cm^{-1} foi identificado como o modo B_{2g} e o pico posicionado em 481.9 cm^{-1} como o modo E_g , os quais são comumente observados no sistema SnO_2 [22]. Também foram identificados os modos não canônicos $A_{2u} - (\text{TO})$ e $E_u^{(3)} - (\text{LO})$, chamados de modos ativos no infravermelho [56]. Acredita-se que estes modos cheguem a ser ativados devido aos efeitos do tamanho manométrico das partículas, os quais também podem ser induzidos por desordem estrutural. Também foi observado um pico chamado de S_1 posicionado em 558.3 cm^{-1} o qual foi associado ao modo vibracional ativado por desordem em consistência com o reportado na literatura [4,20]. Este modo é observado devido à desordem introduzido pela quebra de ligações químicas dos átomos na superfície das nanopartículas, cuja influência é maior quanto menor foram a nanopartícula.

4.5.2.2 Efeitos da dopagem com Cr

Após a dopagem, observa-se a presença de vários outros modos, além dos modos canônicos Raman (E_g , A_{1g} , B_{2g}) e o modo S_1 , o qual é associado com o modo ativado por desordem superficial [20], também encontrado na amostra sem dopagem (ver Figura 51). Os outros modos observados após a dopagem com Cr foram chamados preliminarmente de (P_1 - P_5) não são comumente reportados na literatura. Para identificar a origem destes modos foram feitas medidas Raman com duas linhas laser para avaliar a possibilidade de serem picos luminescentes associados com a presença de íons de Cr^{3+} .

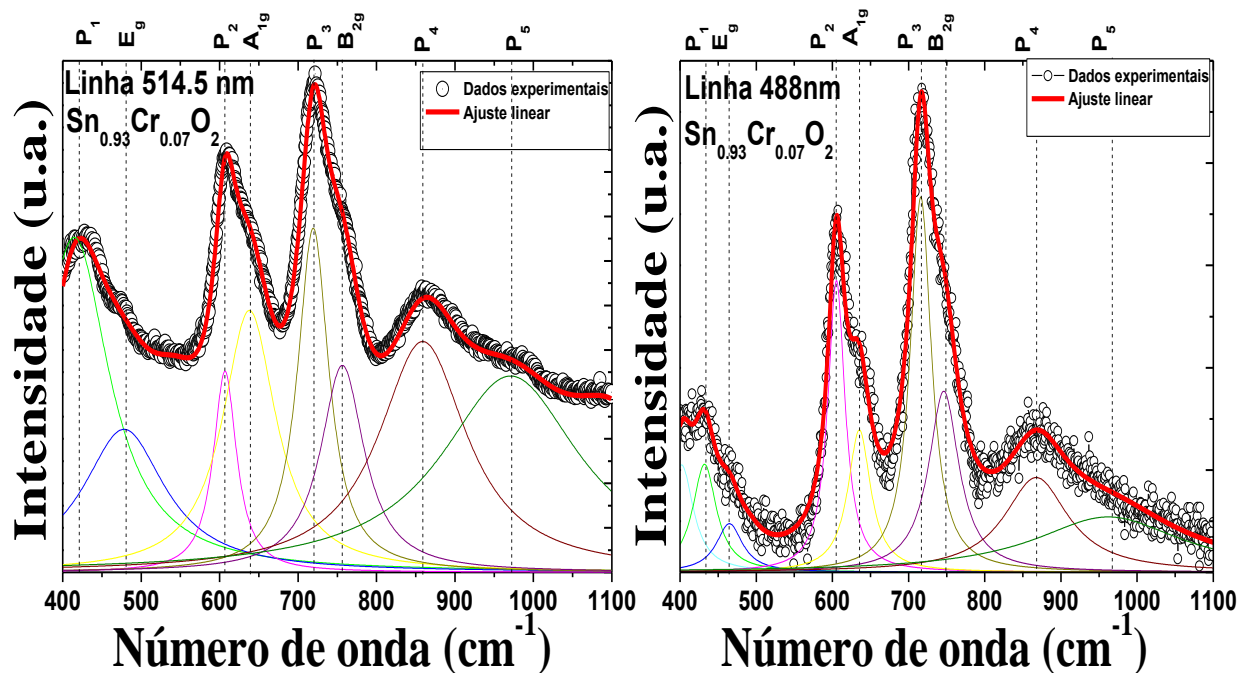


Figura 52: Espectros de espalhamento Raman obtidos à temperatura ambiente para a amostra $\text{Sn}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{O}_2$ usando as linhas 514.5 nm e 488 nm.

Como podemos observar na Figura 52, a posição dos modos P_1 a P_5 não mudam ao mudar a linha do laser. Isto exclui a possibilidade de serem luminescentes, pois que se fosse o caso, se observaria um deslocamento ou desaparecimento destes picos na janela experimental usada ao mudar de linha laser. No entanto, sabe-se que a presença de Cr na estrutura no estado de valência 3+ teria um pico luminescente posicionado em ~ 770 nm segundo a literatura [48,57]. Para confirmar a presença deste pico luminescente nas nossas amostras foi obtido um espectro fotoluminescente em função do comprimento de onda. Este espectro fotoluminescente foi obtido usando a espectrometria Raman. Na Figura 53(a), observa-se a presença de um pico luminescente posicionado em ~ 707.5 nm. Este pico foi associado com transições eletrônicas no íon de Cr^{3+} (transições intra-iônicas) na matriz nanoparticulada de SnO_2 . A posição energética deste pico é mostrada na Figura 53(b). Como se pode observar este pico luminescente está posicionado em ~ 1.76 eV e foi atribuído à transição ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$ [48,57]. O maior valor em energia (1.76 eV) desta transição com relação aos valores reportados na literatura (~ 1.6 eV) foi atribuído às peculiaridades do campo cristalino que os íons de Cr^{3+} sentem na estrutura rutilo. No entanto, um estudo sistemático das propriedades luminescentes destas amostras é necessário para esclarecer este assunto.

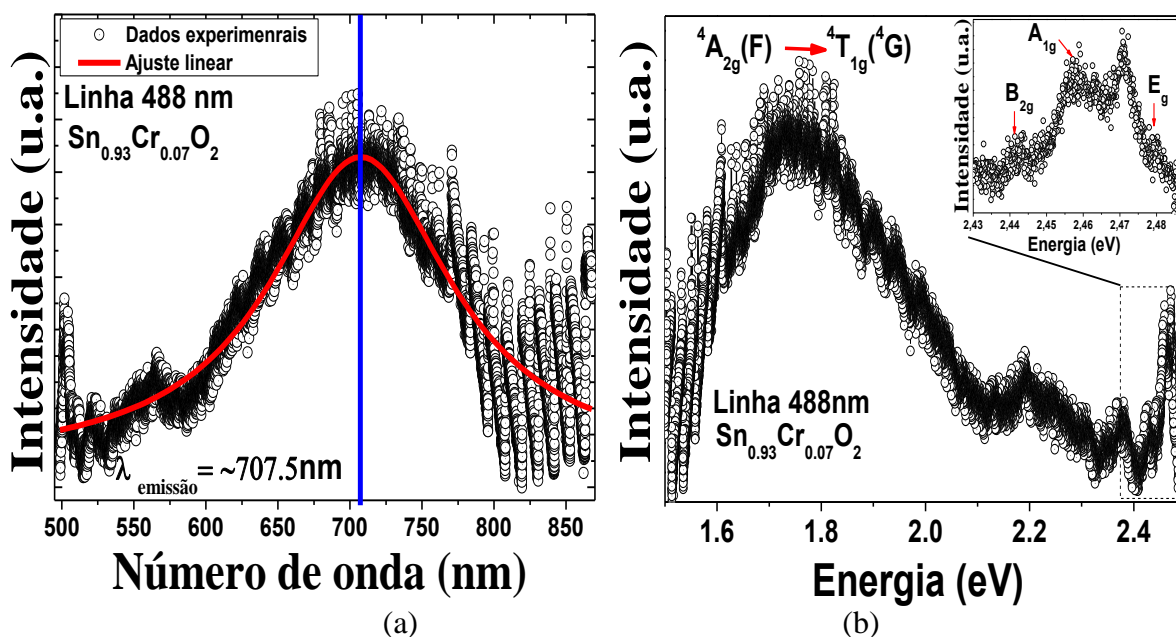


Figura 53: (a) Espectro fotoluminescente obtido à temperatura ambiente para a amostra de $\text{Sn}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{O}_2$ em função do número de onda. (b) Espectro fotoluminescente para amostra $\text{Sn}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{O}_2$ em função da energia. Os modos canônicos que correspondem à estrutura rutilo de SnO_2 são mostradas na figura inserida e ampliada na parte superior direita. A transição ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$ é indicada.

Estes resultados indicam que os picos (P₁-P₅) observados nos espectros Raman na Figura 52 são modos vibracionais dos átomos na estrutura rutilo. Baseados em reportes da literatura, o pico P₁ foi associado com o modo óptico transversal $A_{2u}(\text{TO})$, o pico P₂ foi associado com o modo óptico transversal $E_u^{(3)}(\text{TO})$ e o pico P₃ com o modo óptico longitudinal $E_u^{(3)}(\text{LO})$. Estes dois últimos modos, diferentes na direção de propagação transversal e longitudinal, respectivamente, são modos ativos no infravermelho [22]. Acredita-se que sejam Raman ativos devido aos efeitos que a entrada de Cr (efeito de dopagem) produz na estrutura cristalina. O pico P₄ foi identificado como um modo de vibração local dos íons de Cr [58] e foi nomeado de M_{Cr} . Foi difícil identificar a natureza do pico P₅, já que não existem reportes na literatura de modos Raman nesta região da estrutura rutilo. Este modo foi denominamos de modo X.

Os espectros obtidos à temperatura ambiente e usando a linha do laser de 488 nm para as nanopartículas de SnO_2 dopado com Cr para diferentes concentrações de Cr são mostrados na Figura 54 e 55 e, as posições dos parâmetros destes modos obtidos dos ajustes são listadas na Tabela 14.

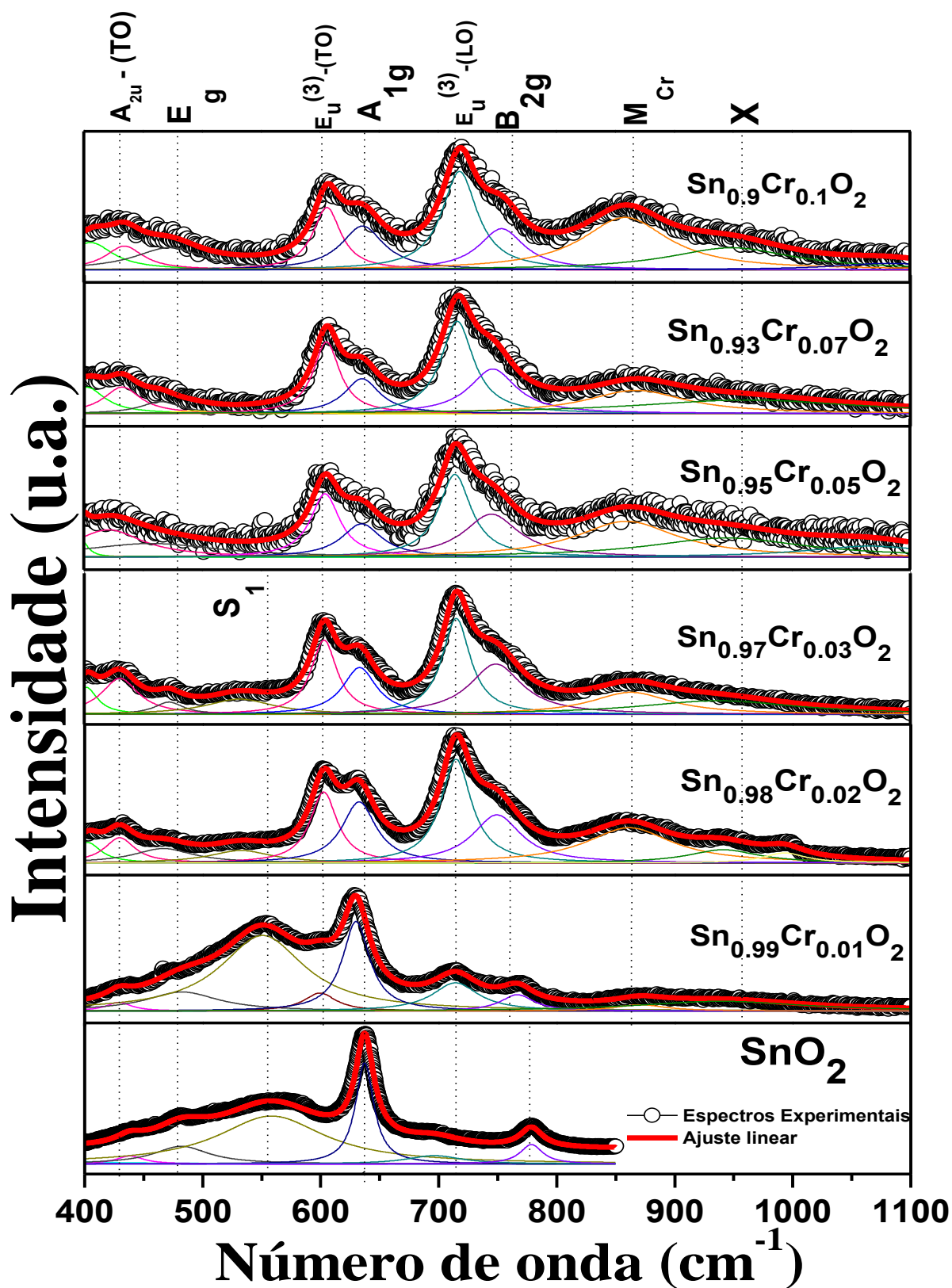


Figura 54: Espectro Raman obtidos à temperatura ambiente para as nanopartículas de $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ para diferentes concentrações de Cr usando a linha do laser de 488nm. Os pontos são os dados experimentais e as linhas contínuas em vermelho representam os ajustes. Os picos deconvoluídos são também mostrados na parte inferior de cada espectro.

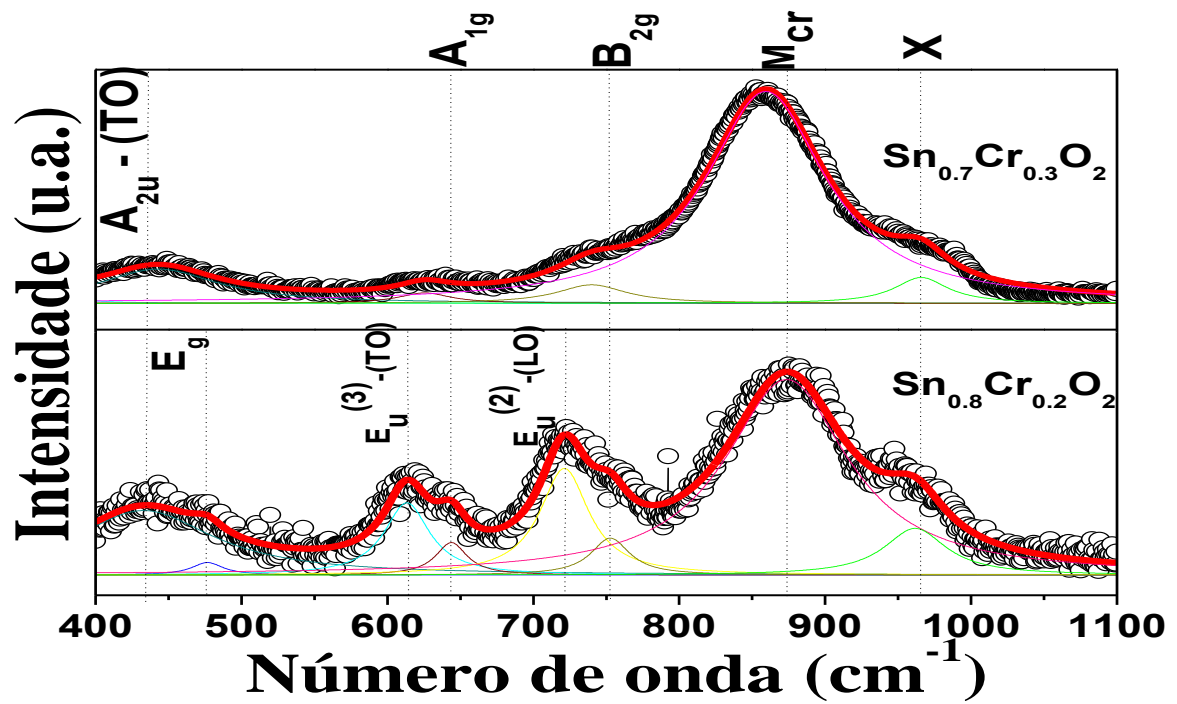


Figura 55: Espectros Raman para as amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ em ($x = 0.20$ e 0.30). Os pontos representam os dados experimentais e as linhas contínuas em vermelho representam os ajustes. Os picos deconvoluídos são também mostrados na parte inferior de cada espectro.

Tabela 14: Posições dos picos e áreas espectrais relativas obtidas dos ajustes dos espectros Raman das amostras $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$.

| Conteúdo Cr | $A_{2u(\text{TO})}$ | $\frac{A_{2u(\text{TO})}}{A_{1g}}$ | E_g | $\frac{E_g}{A_{1g}}$ | S_1 | $\frac{S_1}{A_{1g}}$ | $E_u^{(3)}(\text{TO})$ | $\frac{E_u^{(3)}(\text{TO})}{A_{1g}}$ | A_{1g} | $E_u^{(3)}(\text{LO})$ | $\frac{E_u^{(3)}(\text{LO})}{A_{1g}}$ | B_{2g} | $\frac{B_{2g}}{A_{1g}}$ | M_{Cr} | $\frac{M_{\text{Cr}}}{A_{1g}}$ | X | $\frac{X}{A_{1g}}$ |
|-------------|----------------------|------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|---------------------------------------|----------------------|------------------------|---------------------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------|--------------------|
| (%) | (cm^{-1}) | | (cm^{-1}) | | (cm^{-1}) | | (cm^{-1}) | | (cm^{-1}) | (cm^{-1}) | | (cm^{-1}) | | (cm^{-1}) | | (cm^{-1}) | |
| 0.0 | 438.3 | 0.117 | 481.9 | 0.505 | 558.3 | 2.528 | - | - | 637.2 | 696.3 | 0.232 | 778.5 | 0.227 | - | - | - | - |
| 1.0 | 428.7 | 0.091 | 482.6 | 0.549 | 550.7 | 2.504 | 599.3 | 0.240 | 629.9 | 714.2 | 0.530 | 766.6 | 0.225 | 870.7 | 0.128 | 939.1 | 0.552 |
| 2.0 | 429.6 | 0.365 | 466.7 | 0.396 | 532.4 | 0.362 | 602.5 | 0.932 | 632.5 | 714.7 | 1.536 | 749.3 | 1.111 | 861.3 | 1.378 | 941.1 | 0.416 |
| 3.0 | 430.2 | 0.827 | 471.9 | 0.226 | 531.7 | 0.627 | 603.2 | 1.234 | 633.4 | 715.2 | 1.726 | 748.8 | 1.644 | 863.2 | 1.065 | 937.1 | 1.146 |
| 5.0 | 420.8 | 1.222 | 457.1 | 1.125 | - | - | 604.4 | 1.413 | 635.4 | 714.4 | 2.041 | 745.3 | 1.744 | 859.7 | 2.538 | 945.1 | 1.890 |
| 7.0 | 432.2 | 0.751 | 464.8 | 0.378 | - | - | 605.3 | 1.547 | 635.3 | 716.0 | 2.444 | 746.2 | 1.678 | 867.5 | 1.741 | 962.0 | 1.861 |
| 10.0 | 434.6 | 0.457 | 472.6 | 0.772 | - | - | 605.9 | 0.943 | 636.2 | 718.4 | 1.869 | 754.0 | 0.989 | 858.1 | 2.309 | 948.8 | 1.293 |
| 20.0 | 433.0 | 7.050 | 476.7 | 0.382 | - | - | 613.3 | 3.180 | 643.8 | 721.2 | 5.076 | 752.8 | 1.395 | 873.6 | 21.68 | 961.6 | 2.702 |
| 30.0 | 442.0 | 7.122 | - | - | - | - | - | - | 625.6 | 739.9 | 2.336 | - | - | 859.3 | 44.22 | 965.8 | 2.461 |

A dependência dos modos canônicos foi determinada através da análise do comportamento do modo principal da estrutura rutilo, o modo A_{1g} . O modo A_{1g} mostra um deslocamento para maiores números de onda e a largura de linha fica maior à medida que a concentração de Cr é incrementada como pode-se observar na Figura 56. Por um lado, o deslocamento para números de onda maiores do modo canônico A_{1g} , está relacionado com o efeito produzido pela dopagem (efeito de liga). Em um cristal perfeito e devido à conservação de momento, apenas fônons no centro da zona de Brillouin ($q = 0$) podem sofrer espalhamento Raman. Quando os átomos de Sn são substituídos por átomos de Cr no cristal, os fônons podem sofrer um confinamento local devido a possíveis flutuações do potencial cristalino, o que dá origem a uma quebra parcial das regras de seleção do espalhamento Raman perto do centro da zona de Brillouin [59]. Por outro lado, o aumento no valor da largura de linha indica uma perda de cristalinidade nas amostras com o aumento da concentração Cr. Essa perda de cristalinidade pode ser causada pela geração de defeitos como vacância de oxigênios ou a presença de átomos em sítios intersticiais da estrutura [60]. Acima de 10%, a largura de linha parece ser constante, mas devido às fortes flutuações é difícil obter uma conclusão definitiva.

Além disso, também foi analisada a evolução das áreas espectrais dos modos canônicos E_g e B_{2g} com relação à área espectral do modo A_{1g} em função da concentração do Cr. A partir dos dados concluiu-se que estes modos não mostram uma tendência clara ao variar a concentração de Cr.

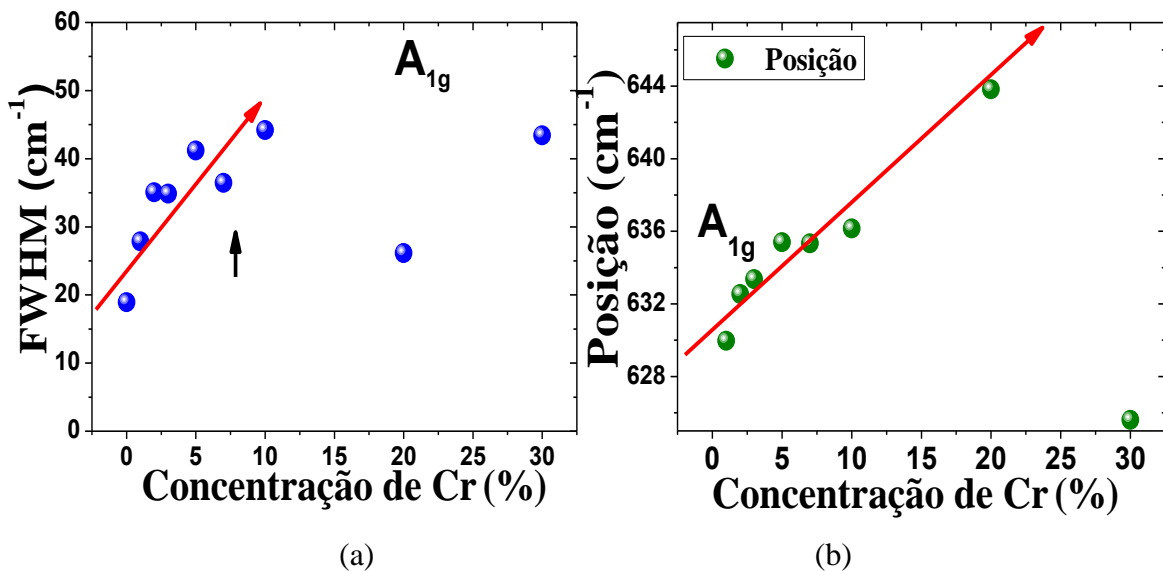


Figura 56: (a) Largura de linha (FWHM) em função da concentração de Cr. (b) Posição do modo A_{1g} em função da concentração de Cr.

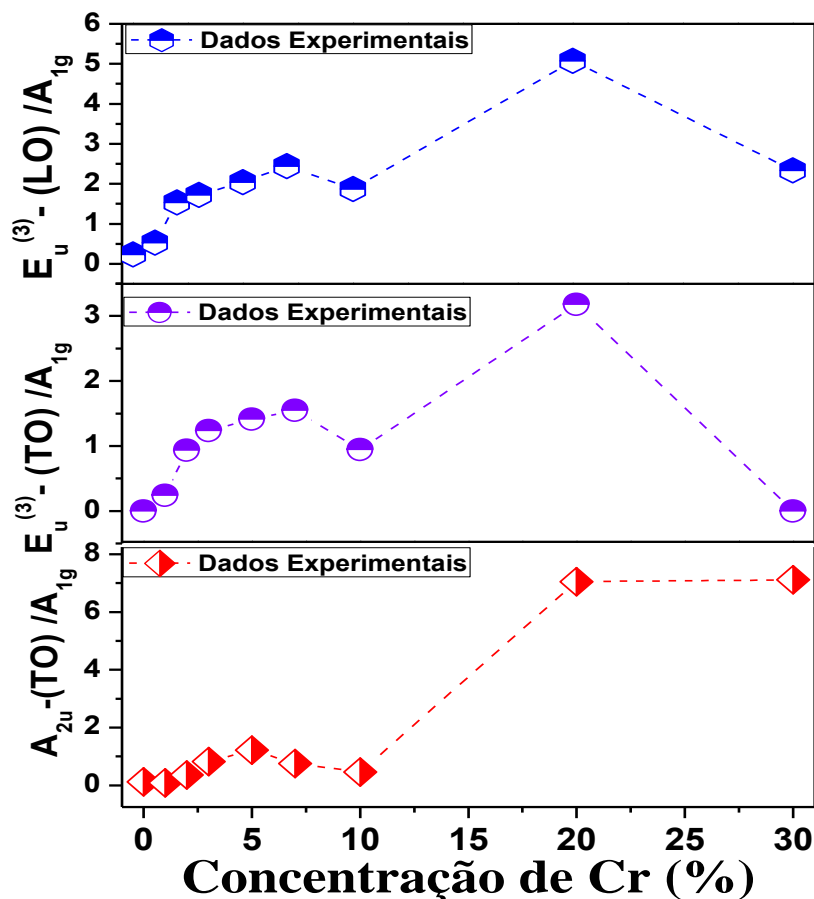


Figura 57: Áreas espectrais relativas dos modos $A_{2u}-(TO)$, $E_u^{(3)}-(TO)$ e $E_u^{(3)}-(LO)$ em função da quantidade de dopante.

Na Figura 57, mostra-se o comportamento das áreas espectrais relativas aos modos $A_{2u}-(TO)$, $E_u^{(3)}-(TO)$ e $E_u^{(3)}-(LO)$ com relação à área espectral do modo A_{1g} . Como podemos observar, as áreas espectrais destes modos mostram um comportamento muito parecido. Estas áreas crescem linearmente até ~5%. Acima desta concentração de Cr observa-se um comportamento quase constante afetado por fortes flutuações relacionadas com a incerteza. Na amostra com 20%, observa-se a maior área espectral para os três modos e uma queda para a amostra com 30% de Cr. Acredita-se que esta queda seja devido à limitação para observar este modo nesta amostra. À medida que se aumenta a concentração de Cr, a posição dos três modos se desloca para maiores números de onda como pode inferir-se dos dados listados na Tabela 14. Este resultado indica que à medida que aumentamos o dopante na estrutura rutilo, maior é a ativação destes modos observados em amostras “bulk”. Nós acreditamos que devido à dopagem com íons de Cr^{3+} de tamanho menor que íons de Sn^{4+} , a substituição produz tensões locais na rede e junto com defeitos para compensar a carga ou

complexos de defeitos podem criar um cenário adequado para a ativação Raman destes modos que em amostra “bulk” são silêncios Raman e ativos no infravermelho [61,62].

Na região de números de onda altos, observa-se o modo de vibração M_{Cr} . Assumindo que é um modo local, a posição deste modo pode ser estimada usando a seguinte equação [58]:

$$\omega = \omega_M \sqrt{\frac{1-f\epsilon}{1-\epsilon}}, \quad (4.4)$$

onde

$$\epsilon = 1 - \frac{m_{Cr}}{m_{Sn}} = 0.5,$$

onde ω_M é a posição de modo Raman mais intenso da estrutura rutilo ($A_{1g} = \sim 637.2 \text{ cm}^{-1}$ para a amostra não dopada), f é a fração relativa da densidade de estados vibracionais óticos e acústicos o qual pode ser tomada igual a 0.72 (válido para o sistema de TiO_2 que forma também na estrutura rutilo), m_{Cr} é a massa do Cr e m_{Sn} é a massa do Sn. Substituindo os valores, a posição do modo local é estimado em $\sim 801 \text{ cm}^{-1}$. Este valor está próximo da posição do modo M_{Cr} localizado na faixa entre 858.0 cm^{-1} e 870.7 cm^{-1} (ver Tabela 14). Apesar de não se observar uma posição fixa nas diferentes amostras, a posição deste modo não mostra uma tendência clara sobre a concentração de Cr.

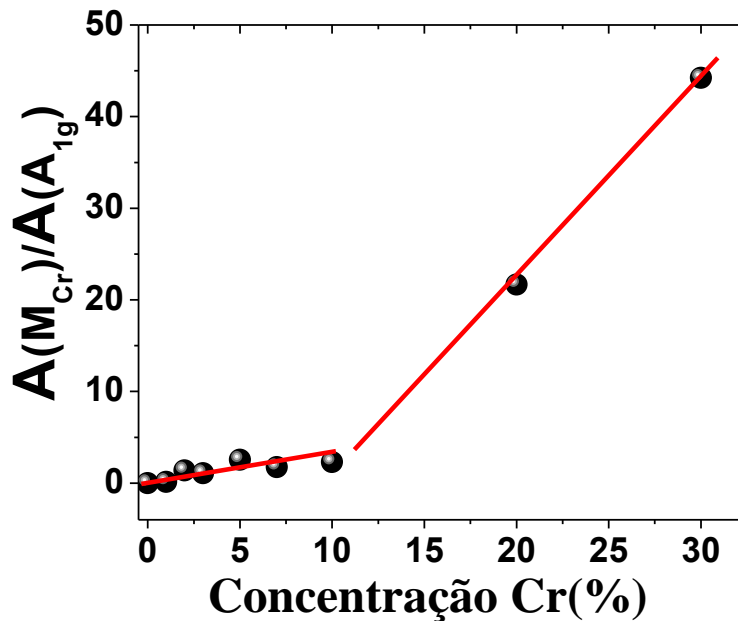


Figura 58: Dependência da área espectral relativa do modo local com relação ao modo canônico A_{1g} (M_{Cr}/A_{1g}) sobre a concentração de Cr.

Na Figura 58, mostra-se a dependência da área espectral do modo M_{Cr} sobre a concentração de Cr. Como podemos observar, a área espectral cresce quase linearmente para concentrações inferiores a 10% e mostra uma aceleração para concentrações maiores. A origem deste modo parece estar fortemente relacionada com a presença de íons de Cr na estrutura de SnO_2 . Assumindo que a origem deste modo é o modo local de íons de Cr na estrutura rutilo, em baixas concentrações (<10%), a entrada de íons de Cr em sítios substitucionais, produziria um aumento linear das ligações Cr-O. Acima de 10%, a entrada de íons de Cr em sítios substitucionais e intersticiais provaria um aumento na população destes modos produzindo uma taxa de crescimento da área espectral maior. Este resultado parece corroborar com o obtido por DRX que indica que os átomos de Cr entram substituindo átomos de Sn na região de concentrações abaixo de 7% e acima desta concentração, espera-se a presença de cátions em sítios intersticiais. No entanto, reportes na literatura indicam modos em torno de $830-840\text{ cm}^{-1}$ em complexos a base de CrO_4^{2-} [63]. Isto sugeriria que se estas unidades dariam origem aos modos M_{Cr} , os íons de Cr teriam um estado de valência (+6). Estas unidades podem ser estabilizadas devido à absorção de íons de oxigênio ou grupos oxidrilos do ambiente no qual as nanopartículas encontram-se. Para determinar a origem deste modo, foram feitos estudos submetendo as amostras a tratamentos térmicos, o que será discutido na continuação.

4.5.2.3 Efeitos dos tratamentos térmicos sobre as propriedades vibracionais.

Na Figura 59, mostra-se os espectros Raman obtidos para as nanopartículas de SnO₂ dopadas com 3% de Cr.

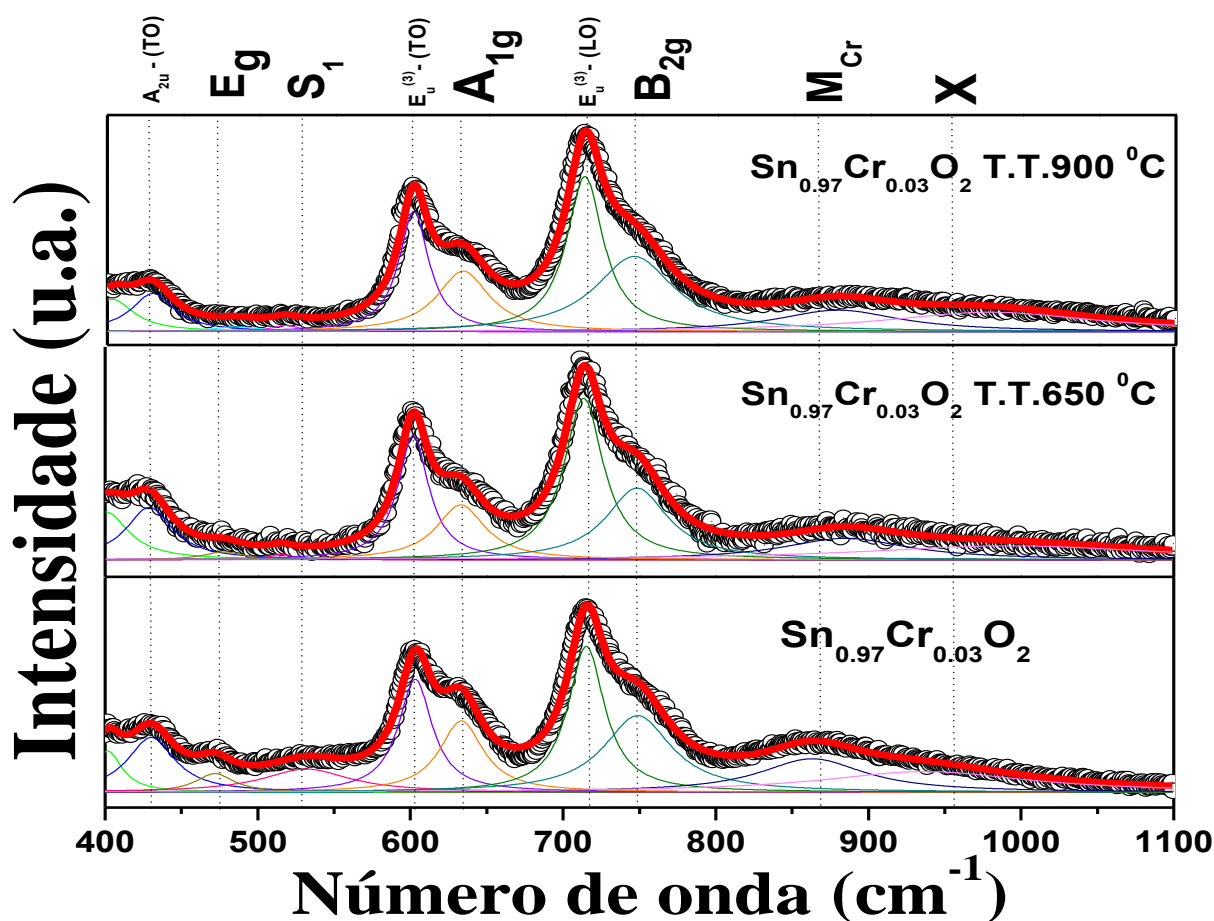


Figura 59: Espectros Raman obtidos com a linha laser de 488 nm para a amostra Sn_{0.97}Cr_{0.03}O₂ tratada a 0; 650 e 900 °C por 2 horas. Os pontos representam os dados experimentais e as linhas, contínuas em vermelho, representam o ajuste. Os picos deconvoluídos são também mostrados na parte inferior de cada espectro.

Tabela 15: Posições dos modos e áreas espectrais relativas obtidas dos ajustes dos espectros Raman das amostras de $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$ tratadas termicamente a 0; 600 e 900 °C.

| T. (°C) | A_{2u} (TO) | $\frac{A_{2u}(\text{TO})}{A_{1g}}$ | E_g (cm ⁻¹) | $\frac{E_g}{A_{1g}}$ | S_1 (cm ⁻¹) | $\frac{S_1}{A_{1g}}$ | $E_u^{(3)}$ (TO) | $\frac{E_u^{(3)}(\text{TO})}{A_{1g}}$ | A_{1g} (cm ⁻¹) | $E_u^{(3)}$ (LO) | $\frac{E_u^{(3)}(\text{LO})}{A_{1g}}$ | B_{2g} (cm ⁻¹) | $\frac{B_{2g}}{A_{1g}}$ | M_{Cr} (cm ⁻¹) | $\frac{M_{Cr}}{A_{1g}}$ | X (cm ⁻¹) | $\frac{X}{A_{1g}}$ |
|------------|------------------|------------------------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------|
| 0 | 430.2 | 0.827 | 471.9 | 0.827 | 531.7 | 0.627 | 603.2 | 1.234 | 633.4 | 715.2 | 1.726 | 748.8 | 1.644 | 863.2 | 1.065 | 937.1 | 1.146 |
| 650 | 428.9 | 0.767 | 477.9 | 0.114 | 515.5 | 0.049 | 601.8 | 1.447 | 632.9 | 713.5 | 2.384 | 748.4 | 1.642 | 884.9 | 0.933 | 993.2 | 1.071 |
| 900 | 429.8 | 0.450 | 485.1 | 0.071 | 516.9 | 0.057 | 600.8 | 1.155 | 633.0 | 712.8 | 1.836 | 745.3 | 1.772 | 878.7 | 0,787 | 978.7 | 1.034 |

Na Tabela 15, mostra-se os parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Raman da amostra dopada com 3% e tratada termicamente. Como podemos observar os modos canônicos observados na amostra sem tratamento térmico estão presentes nos espectros das amostras tratadas termicamente.

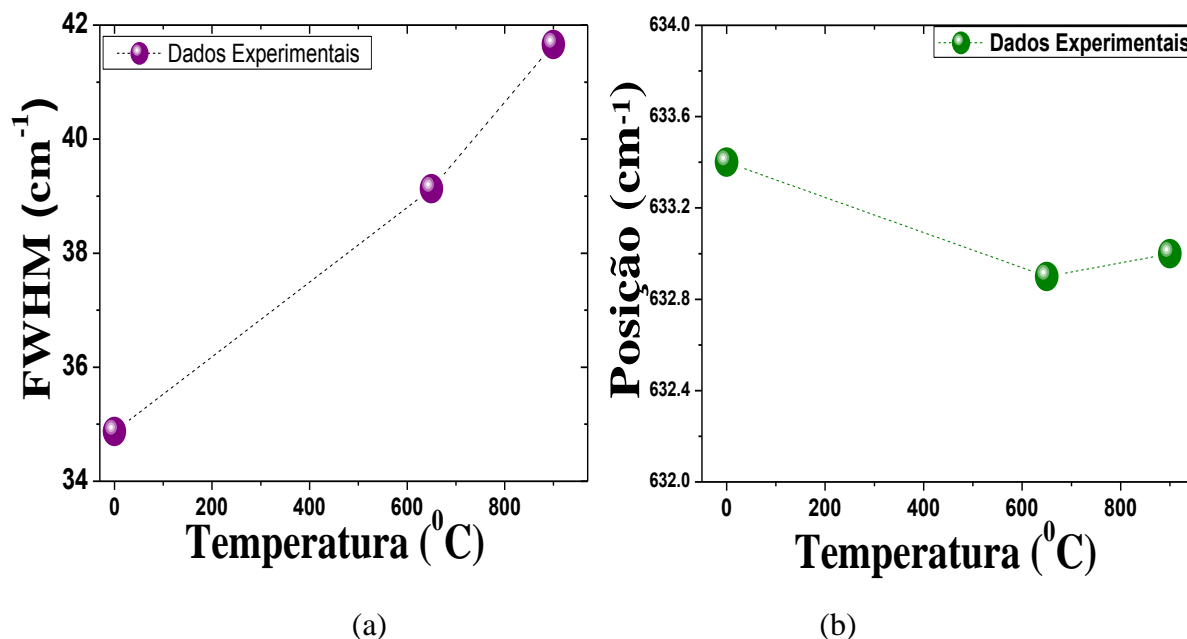


Figura 60: (a) Largura de linha (FWHM) do modo A_{1g} em função da temperatura de tratamento térmico. (b) Posição do modo A_{1g} em função da temperatura de tratamento.

Na Figura 60(a), a largura de linha do modo A_{1g} mostra uma tendência crescente com o aumento da temperatura de tratamento, o que indica uma diminuição na cristalinidade com o aumento da temperatura. Sugere-se que essa perda de cristalinidade pode ser causada pela difusão de íons de Cr dentro da estrutura rutilo, possivelmente entre os sítios substitucionais e intersticiais [60,64]. Como observamos na Figura 60(b), a posição do modo A_{1g} não muda consideravelmente com o tratamento térmico o que sugere que os tratamentos térmicos até 900 °C não afetam consideravelmente o grau de dopagem das amostras. Este resultado está em concordância com o resultado obtido por DRX discutido na seção (4.2.2), que mostra que a estrutura cristalina e parâmetros de rede permanecem praticamente inalterados sob a influência dos tratamentos térmicos.

Além disso, foi analisada a evolução das áreas espectrais dos modos canônicos E_g e B_{2g} com relação à área espectral do modo A_{1g} em função da temperatura. Como podemos inferir da Tabela 15, a área espectral do modo B_{2g} não muda notoriamente com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Já a área espectral do modo E_g tende a decrescer com a temperatura de tratamento térmico, o que indica a diminuição do grau de cristalinidade das amostras ao submeter-la a tratamentos térmicos em temperaturas elevadas em concordância com o obtido para o modo canônico A_{1g} .

Por outro lado, o pico S_1 , associado com modos vibracionais na superfície das partículas ativadas pela desordem perde intensidade ao submeter a amostra a tratamentos térmicos. Isto é esperado uma vez que com o tratamento térmico produz o crescimento do tamanho das nanopartículas (ver seção 4.2.2), o que diminui a razão superfície/volume provocando uma diminuição na intensidade do modo S_1 .

Outro resultado importante é que os modos identificados como $E_u^{(3)}-(TO)$, $E_u^{(3)}-(LO)$, $A_{2u}-(TO)$, não sofrem alterações após o tratamento térmico, ou seja, as suas posições e áreas espectrais relativas ao modo A_{1g} permanecem inalteradas após os tratamentos térmicos. Isto sugere que a natureza destes modos não é afetada pelos tratamentos térmicos, ou seja, as configurações locais dos íons de Cr e os complexos que provocam a ativação destes modos infravermelhos ficam estáveis sob a influência do tratamento térmico para amostras com dopagem com baixas concentrações de Cr.

Para determinar se estes resultados são válidos para qualquer nível de dopagem, foi estudado o efeito do tratamento térmico em amostras com alta concentração de Cr. Na Figura 61, mostram-se os espectros Raman das nanopartículas de SnO_2 dopadas com 30% de Cr.

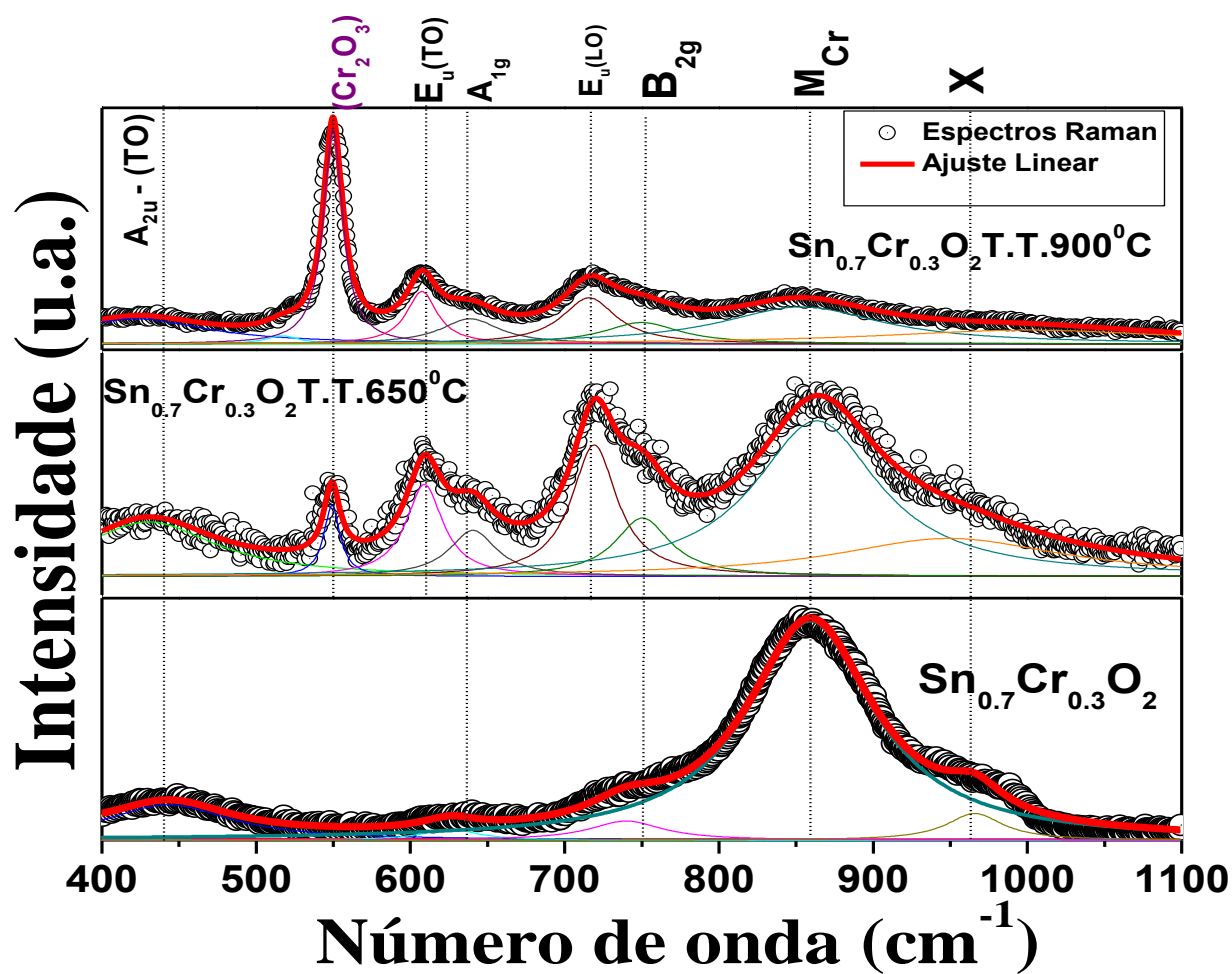


Figura 61: Espectros Raman obtidos usando a linha de laser de 488 nm para as nanopartículas $\text{Sn}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$ as quais foram tratadas termicamente a 0, 650 e 900°C por 2 horas. Os pontos escuros representam os dados experimentais e as linhas em vermelho representam os ajustes. Os modos deconvoluídos também são mostrados na parte inferior dos espectros.

Tabela 16: Posições dos modos obtidas dos ajustes dos espectros Raman das nanopartículas de $\text{Sn}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$ as quais foram tratadas termicamente a 0, 650 e 900 °C.

| T. | $A_{2u}(\text{LO})$ | $\frac{A_{2u}}{A_{1g}}$ | Modo do Cr_2O_3 | $\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{A_{1g}}$ | $E_u^{(3)}(\text{TO})$ | $\frac{E_u^{(3)}(\text{TO})}{A_{1g}}$ | A_{1g} | $E_u^{(3)}(\text{LO})$ | $\frac{E_u^{(3)}(\text{LO})}{A_{1g}}$ | B_{2g} | $\frac{B_{2g}}{A_{1g}}$ | M_{Cr} | $\frac{M_{\text{Cr}}}{A_{1g}}$ | X | $\frac{X}{A_{1g}}$ |
|------|----------------------|-------------------------|---------------------------------|--|------------------------|---------------------------------------|----------------------|------------------------|---------------------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------|--------------------|
| (°C) | (cm^{-1}) | | (cm^{-1}) | | (cm^{-1}) | | (cm^{-1}) | (cm^{-1}) | | (cm^{-1}) | | (cm^{-1}) | | (cm^{-1}) | |
| 0 | 442.0 | 7.122 | - | - | - | - | 625.6 | 739.9 | 2.336 | - | - | 859.3 | 44.22 | 965.8 | 2.461 |
| 650 | 430.3 | 2.779 | 549.1 | 0.539 | 609.1 | 1.572 | 640.5 | 719.1 | 2.781 | 750.5 | 1.477 | 863.3 | 8.383 | 949.2 | 3.207 |
| 900 | 422.3 | 1.917 | 549.8 | 2.876 | 607.4 | 1.107 | 638.7 | 715.8 | 1.705 | 749.9 | 1.090 | 853.4 | 3.668 | 1000 | 1.951 |

Na Tabela 16, listamos as posições e as áreas espectrais relativas dos modos Raman identificados. Nestas amostras também podem ser observados a presença de modos canônicos correspondentes à estrutura rutilo. A posição do modo mais intenso mostra um deslocamento para menores números de onda. Após o tratamento térmico de 650 °C, observa-se o surgimento de um modo que corresponde à fase Cr_2O_3 de acordo com a literatura [22,65]. A área espectral deste modo cresce com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o que indica que o grau de dopagem desta amostra é instável, ou seja, o tratamento térmico induz a difusão de íons de Cr para formar a fase Cr_2O_3 , e esta difusão é maior, quanto maior é a temperatura de tratamento térmico. A observação desta fase está de acordo com os resultados obtido por DRX e microscopia eletrônica de alta resolução (ver secções 4.2.2 e 4.3.1).

Por outro lado, a área espectral do modo M_{Cr} fica cada vez menor com o aumento da temperatura de tratamento térmico como pode-se inferir dos dados na Tabela 16. A diminuição da intensidade deste modo (área espectral relativa ao modo A_{1g}) também foi determinada na amostra com 3% de Cr, na qual determinou-se que o grau de dopagem não muda com o tratamento térmico. Isto exclui que a origem deste modo esteja nas vibrações do modo local de Cr na estrutura rutilo e sugere que a origem esteja nos complexos de Cr à base de CrO_4^{2-} [63], onde se espera um estado de valência (+6) dos íons de Cr. A perda de intensidade deste modo M_{Cr} ao aplicar-se tratamentos térmicos indica que estes modos estão localizados na região superficial das partículas, a que está exposta ao ambiente exterior. Ao aplicar-se o tratamento térmico, a área superficial das partículas diminui o que também diminui a densidade destes grupos à base de Cr. No entanto, para confirmar este resultado são necessários estudos adicionais que possibilitem determinar o estado de valência dos íons de Cr.

4.6 Estudo das propriedades hiperfinas de nanopartículas de SnO_2 dopadas com Cr

No presente capítulo, serão estudadas os efeitos de dopagem e tratamentos térmicos nas propriedades hiperfinas das nanopartículas de SnO_2 dopadas com Cr .

4.6.1 Efeitos do dopagem

Os espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente foram bem modelados com um dubleto quadrupolar. Na Figura 62(a), apresenta-se o espectro ajustado para a amostra de 7% de Cr . O resultado deste ajuste proporciona uma largura a meia altura (Γ) de $\Gamma \approx 2.2$ mm/s. Esta largura de linha diminui ligeiramente quando aumentamos a concentração de Cr , sendo de $\Gamma \approx 1.87$ mm/s para amostra com 30% de Cr . Estes valores de largura de linhas são bem superiores quando comparados aos valores reportados na literatura para SnO_2 bulk (0.87mm/s) [66].

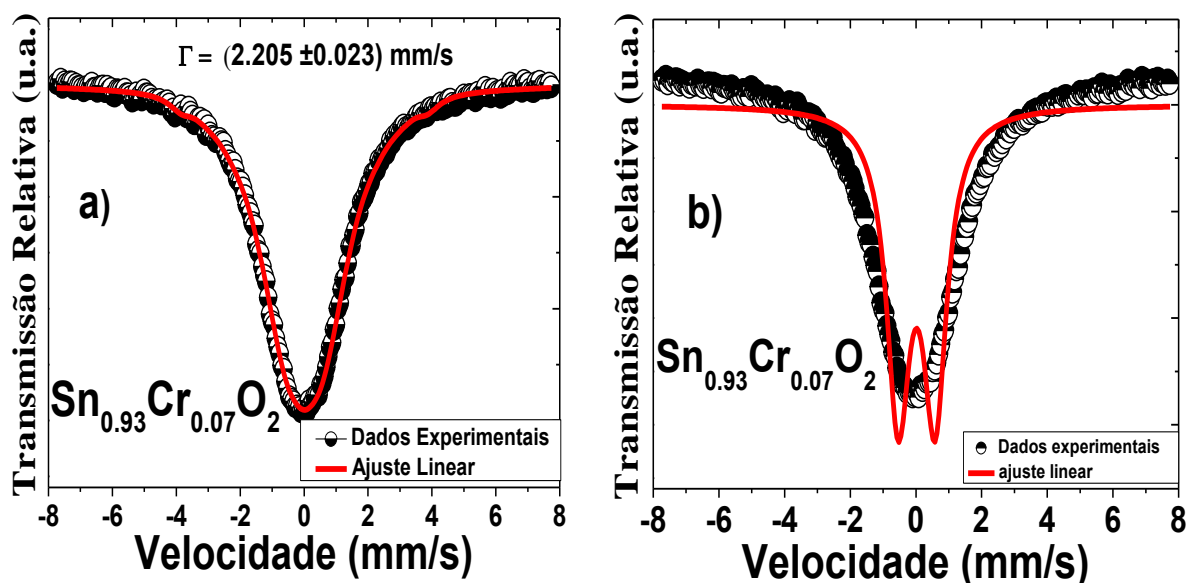


Figura 62: Espectros Mössbauer, (a) Espectro ajustado com uma largura a meia altura livre. (b) Espectro ajustado ao fixar a largura em $\Gamma = 0.87$ mm/s.

Estes resultados sugerem que os espectros estão compostos por um número grande de dubletos quadrupolares que podem ser bem representado através de uma distribuição de dubletos (QS's). Usando o programa NORMOS, os resultados foram obtidos utilizando-se a opção de histograma. Na Figura 63, mostram-se os ajustes com os histogramas para algumas das amostras medidas. Como podemos observar, a reprodução dos dados experimentais é

muito boa. Além disso, as distribuições são assimétricas, mostrando um lado da distribuição bem alongado para QS maiores. A presença de distribuição de QS's foi associada com as diferentes vizinhanças dos íons de Sn que surgem devido à substituição de íons de Sn por Cr. Isto fica favorecido pela ocorrência de vacância de oxigênio que produzem fortes distorções locais no octaedro dos íons Sn.

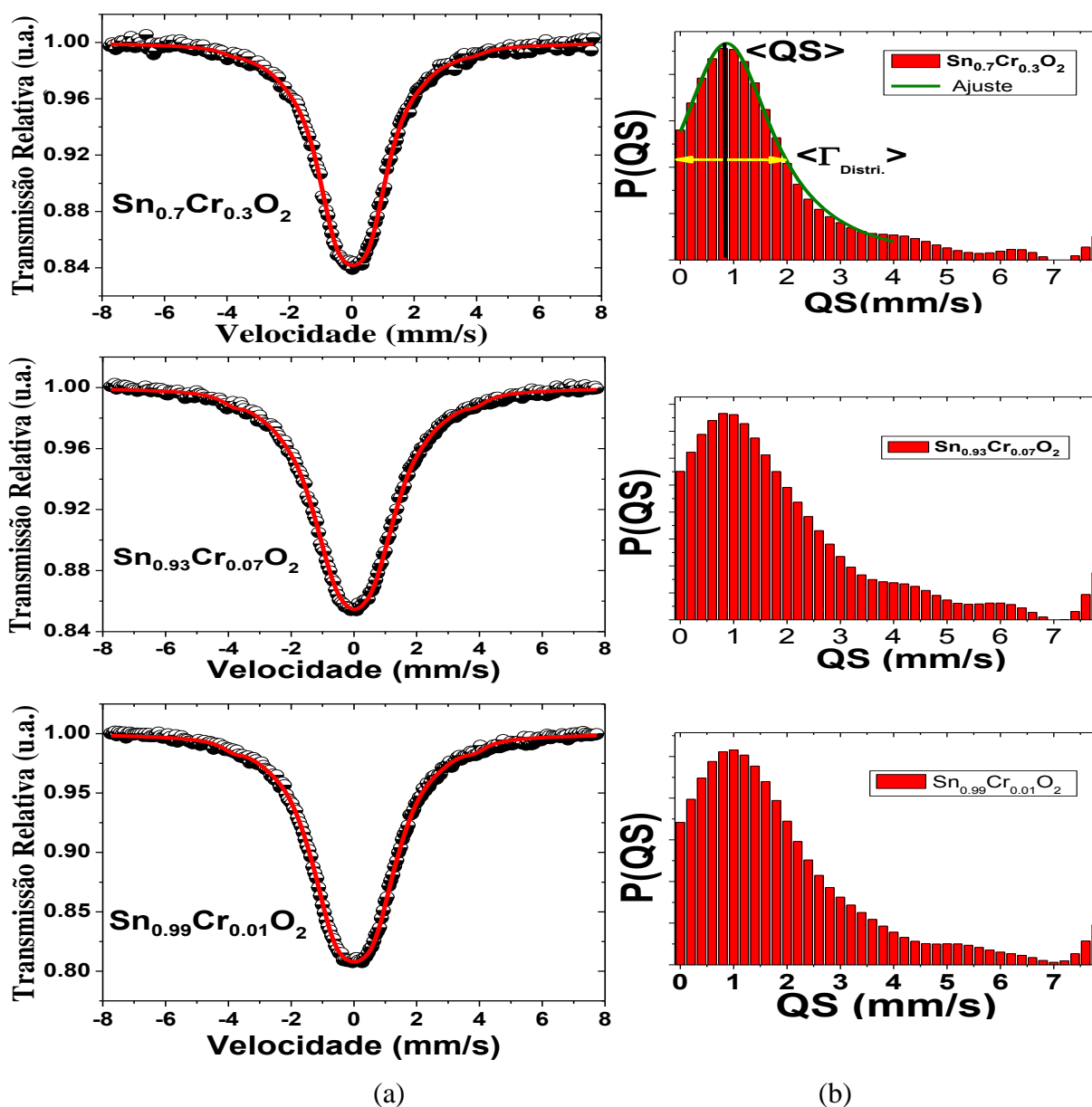


Figura 63: (a) Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente ajustados com distribuição de QS. Os pontos escuros são dados experimentais, a linha de cor vermelha, representa o ajuste. Em (b) estão representados os histogramas da distribuição.

Tabela 17: Parâmetros hiperfinos: deslocamento isomérico (IS), desdobramento quadrupolar (QS) e $\langle \Gamma_{\text{Distr.}} \rangle$ largura meia da distribuição QS obtidos do ajuste com distribuição de (QS's) usando o programa Normos.

| Conteúdo -Cr | IS | QS | $\langle \Gamma_{\text{Distr.}} \rangle$ |
|--------------|--------------|------------|--|
| (%) | (mm/s) | (mm/s) | (mm/s) |
| 1.0 | 0.006 ±0.002 | 1.92±0.02 | 2.88±0.04 |
| 2.0 | 0.004 ±0.004 | 1.98 ±0.03 | 2.97±0.06 |
| 3.0 | 0.012 ±0.003 | 2.00 ±0.02 | 2.82±0.09 |
| 5.0 | 0.013 ±0.003 | 1.90 ±0.02 | 2.85±0.04 |
| 7.0 | 0.015 ±0.003 | 1.96 ±0.02 | 3.05±0.08 |
| 20.0 | 0.028 ±0.004 | 1.71±0.03 | 2.55±0.12 |
| 30.0 | 0.032 ±0.003 | 1.66 ±0.03 | 2.12±0.06 |

Para quantificar a dependência dos parâmetros hiperfinos representativos do sistema, o pico da distribuição centrado na região de pequenos QS foi modelado com uma lorentziana (ver Figura 63(b)), de onde se obteve a posição do máximo (chamado de $\langle \text{QS} \rangle$) e a largura (chamada de $\Gamma_{\text{Distr.}}$). Na Tabela 17, listamos os parâmetros obtidos. Esta largura da distribuição ($\Gamma_{\text{Distr.}}$) permanece, dentro da faixa de incertezas, praticamente constante até 7% de Cr e acima desta concentração, observa-se uma tendência de diminuição (ver Figura 64(a)). O gráfico do valor médio da distribuição, $\langle \text{QS} \rangle$, em função do conteúdo de Cr é mostrada na Figura 64(b). Como podemos observar, o $\langle \text{QS} \rangle$ mostra um ligeiro aumento para baixas concentrações de Cr, sendo de ~ 0.08 mm/s para a amostra 3% com relação à amostra de 1% de Cr. Para concentrações superiores o $\langle \text{QS} \rangle$ mostra um decréscimo à medida que aumenta-se a concentração de Cr.

O regime substitucional de íons de Sn por Cr na região de baixas concentrações de Cr, determinado através do estudo das propriedades estruturais, favorece o aumento nas interações elétrica-quadrupolares. Como não se observou, em média, uma grande mudança nas distâncias interatômicas entre Sn e O no octaedro (ver seção 4.2) na região de concentrações abaixo de $\sim 7\%$ de Cr, podemos afirmar que as mudanças são de natureza eletrônica e devida às alterações introduzidas pelos íons de Cr, que poderiam se estabilizar no estado (+3), provocando o surgimento de vacâncias de oxigênio para compensar carga no sistema. Uma outra possibilidade é que a entrada de íons de Cr induzam à estabilização de

íons de Sn no estado de valência (+2) formando estruturas locais que se assemelhariam com o composto SnO. Neste caso, um valor médio alto do QS é esperado já que o composto SnO apresenta um QS bem maior que o composto SnO₂ [66]. Este cenário fica mais intenso à medida que aumenta-se o Cr no sistema.

Já em altas concentrações de Cr, (acima de 7%), onde se espera, além da ocupação substitucional, um aumento da ocupação intersticial dos íons de Cr, o comportamento de $\Gamma_{\text{Distri.}}$ sugere que as distintas vizinhanças de Sn tendem a ficar mais parecidas, o que leva a ter um sistema cada vez mais homogêneo, com favorecimento de vizinhanças que apresentam provavelmente distorções estruturais menores, o que leva a ter-se um valor médio do QS ($\langle \text{QS} \rangle$) cada vez menor à medida que aumenta-se o conteúdo de Cr nas amostras. Vale a pena mencionar que a diminuição de $\langle \text{QS} \rangle$ poderia ser provocado por alterações de origem eletrônica [68] relacionada com o novo regime de entrada dos íons de Cr na estrutura cristalina; isto provocaria mudanças no gradiente de campo elétrico na vizinhança de íons de Sn que encontra-se perto de íons de Cr ou complexos que contenham íons de Cr.

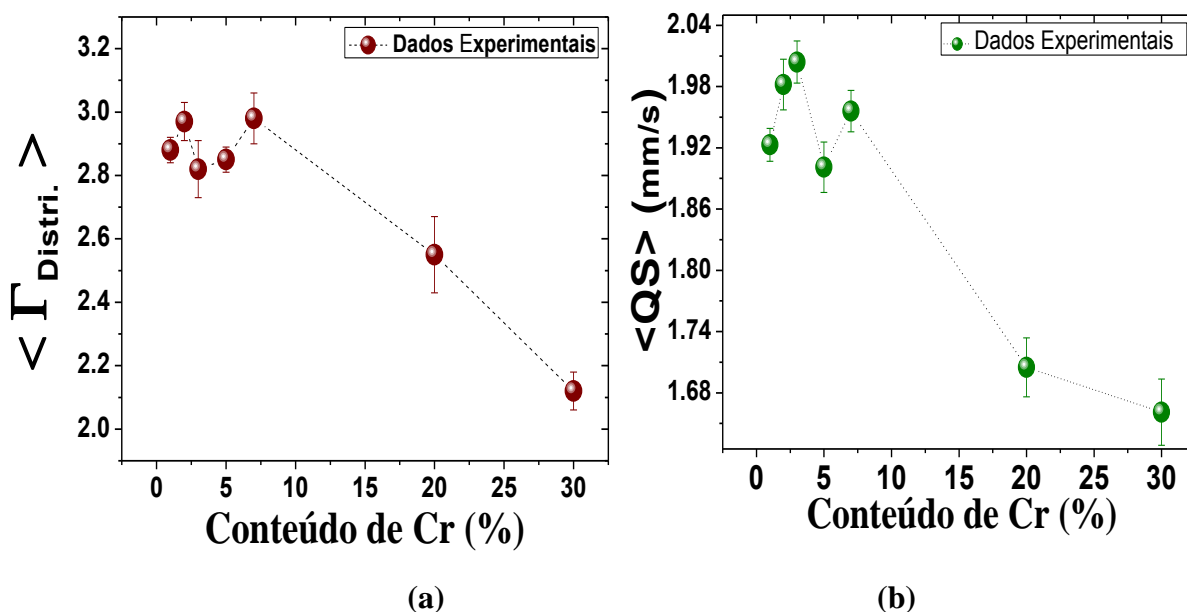


Figura 64: (a) Largura do histograma da distribuição de QS em função do conteúdo de Cr. (b) Valor médio do QS em função do conteúdo de Cr.

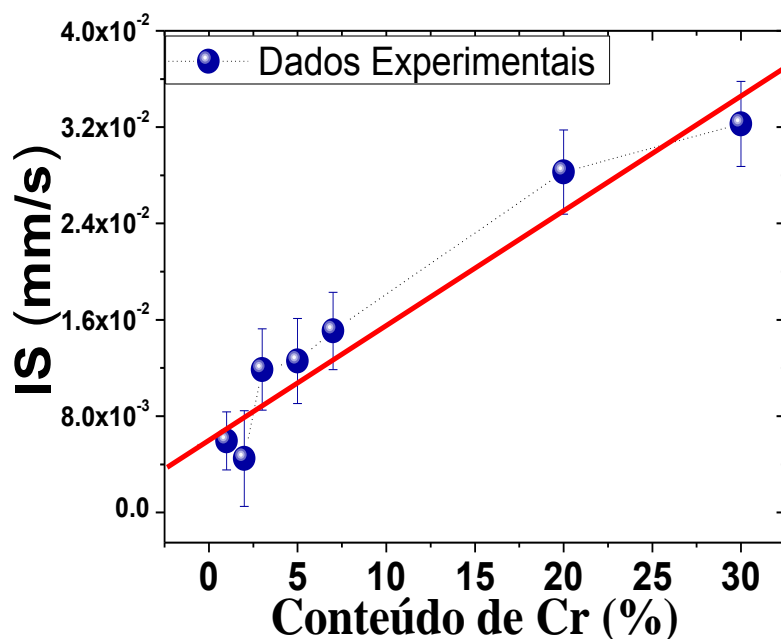


Figura 65: Deslocamento isomérico (IS) em função da concentração de Cr.

Na Figura 65, mostra-se a variação do deslocamento isomérico (IS) em função da concentração de Cr nas amostras. Como podemos observar, O IS mostra um aumento linear com a concentração de Cr com uma taxa de variação de $dIS/dx \approx (0.14 \pm 0.02) \text{mm/s}$. Esta variação pode ser atribuída ao efeito da diminuição do tamanho e a um efeito da dopagem com Cr. Como a diminuição do tamanho é da ordem ~ 2.00 , esta diminuição não provocaria uma alteração notória na mudança de IS como reportado na Ref. [67] para nanopartículas de SnO_2 puras. Isto implica que a origem do aumento do IS está relacionada com a dopagem, ou seja, com a entrada de íons Cr na rede o que provoca um aumento na densidade eletrônica tipo-s no núcleo de Sn [66]. Este incremento da densidade eletrônica tipo-s no núcleo pode estar sendo provocado ao aumentar-se a população de íons de cromo com um estado de valência +3 menor que o estado de valência dos íons de Sn (+4), o que traz como consequência o surgimento de vacância de oxigênio, que são considerados como os provedores de elétrons de condução na matriz SnO_2 [69].

4.6.2 Efeitos de tratamento térmico

Foi realizado um estudo do efeito térmico nos parâmetros hiperfinos para as amostras de SnO_2 dopadas com 3 e 30% de Cr à temperatura ambiente.

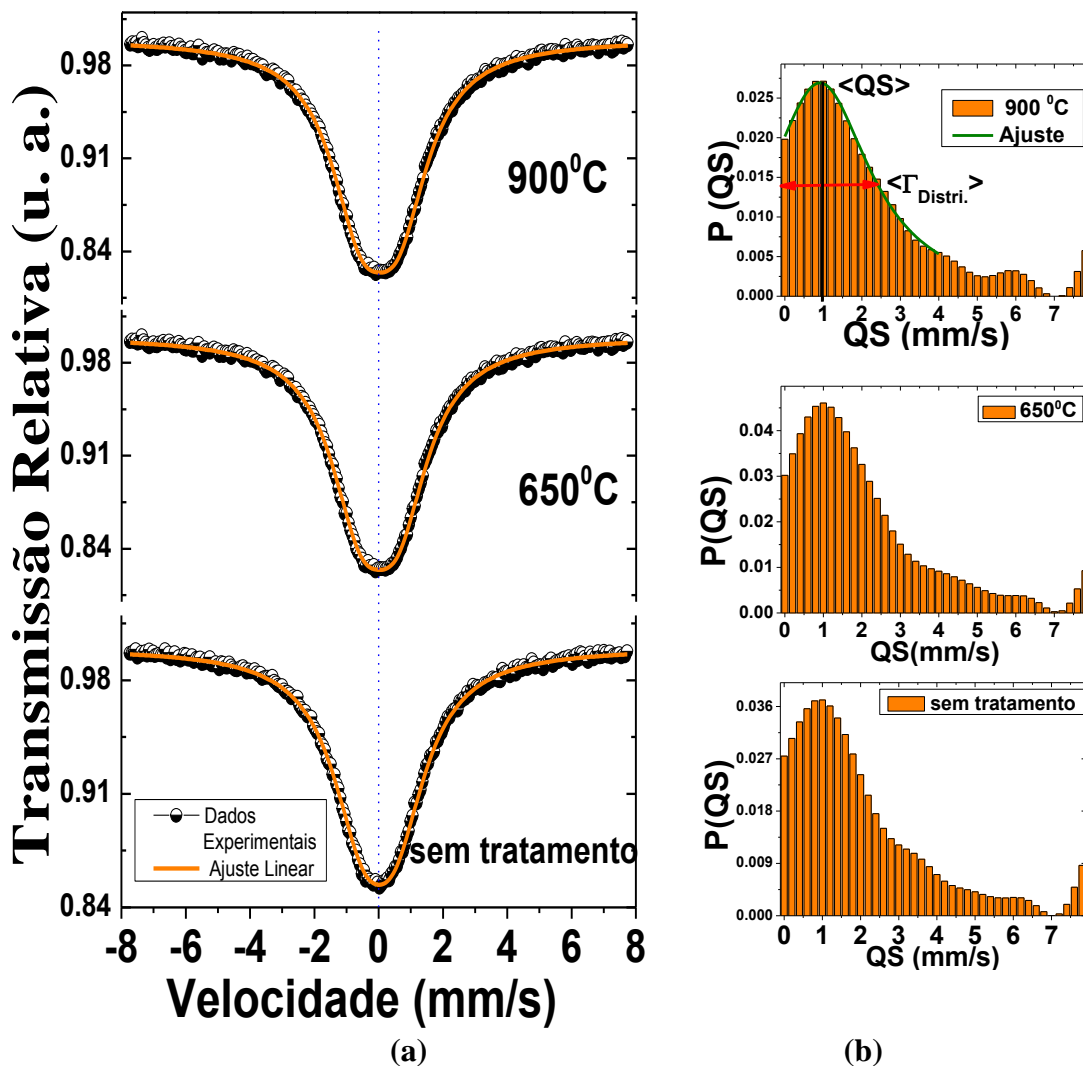


Figura 66: (a) Espectros Mössbauer obtidas à temperatura ambiente para as nanopartículas de SnO_2 dopadas com 3% de Cr e tratadas termicamente a 0, 650 e 900 °C. Os pontos escuros são os dados experimentais, a linha de cor laranja, representa o ajuste com a distribuição de dubletos. Em (b) apresentam os histogramas da distribuição de QS's.

Tabela 18: Parâmetros hiperfinos do sistema $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$ tratado termicamente: deslocamento isomérico (IS), desdobramento quadrupolar (QS) e largura da distribuição QS ($\langle \Gamma_{\text{Distr.}} \rangle$).

| Conteúdo-Cr | T. | $\langle D \rangle_{\text{W-H}}$ | IS | QS | $\langle \Gamma_{\text{Distr.}} \rangle$ |
|-------------|------------------------|----------------------------------|----------------------|-----------------|--|
| (%) | ($^{\circ}\text{C}$) | (nm) | (mm/s) | (mm/s) | (mm/s) |
| 3.0 | 400 | 10.3 | 0.0119 ± 0.0034 | 2.00 ± 0.02 | 2.82 ± 0.09 |
| 3.0 | 650 | 24.2 | 0.0112 ± 0.0029 | 2.03 ± 0.01 | 3.01 ± 0.08 |
| 3.0 | 900 | 47.6 | -0.0004 ± 0.0035 | 2.02 ± 0.02 | 3.18 ± 0.10 |

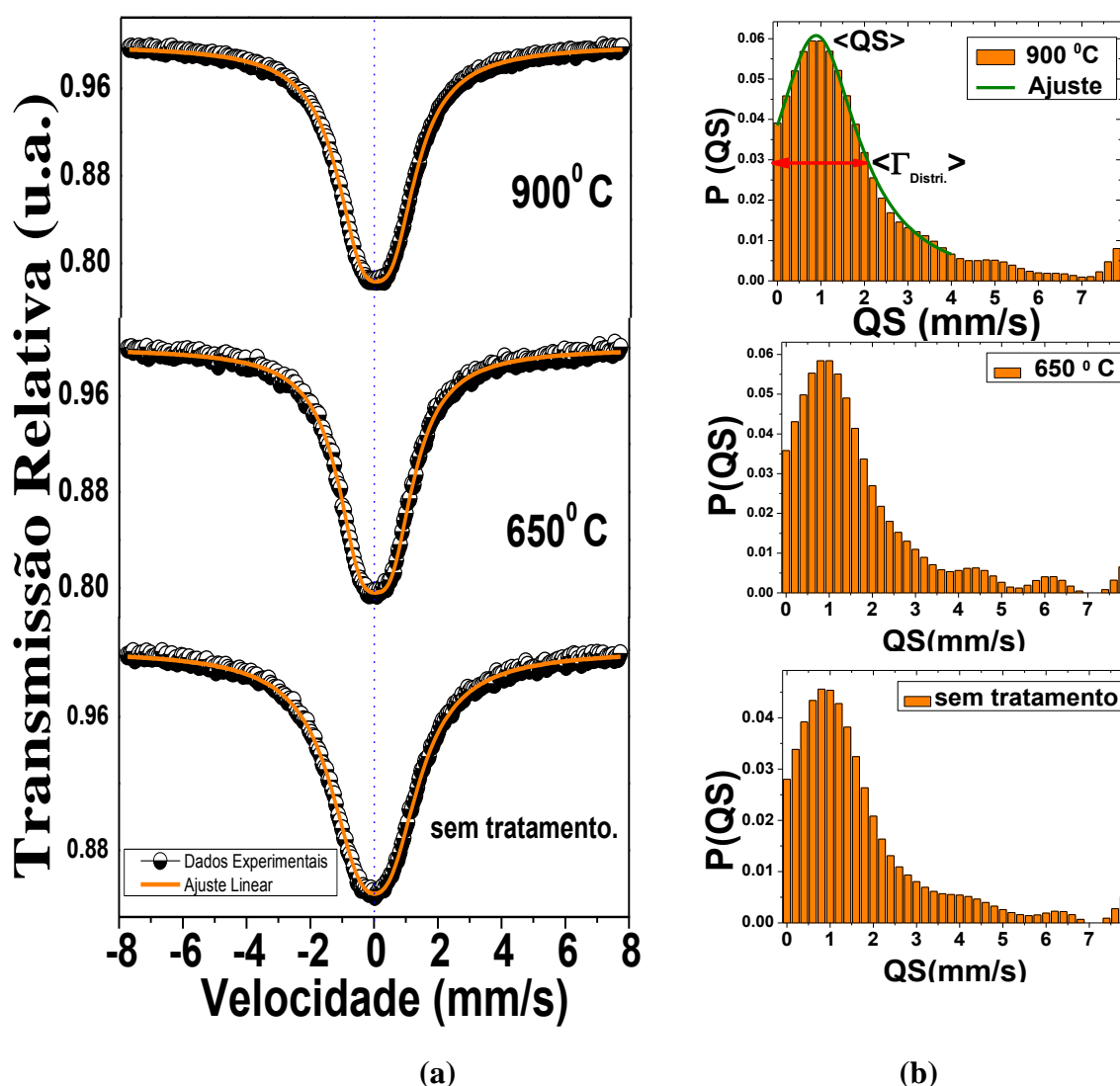


Figura 67: (a) Espectros Mössbauer obtidas à temperatura ambiente para as nanopartículas de SnO_2 dopadas com 30% de Cr e tratadas termicamente a 0, 650 e 900 $^{\circ}\text{C}$. Os pontos escuros são os dados experimentais, a linha de cor laranja, representa o ajuste com a distribuição de dubletos. Em (b) mostra-se o histograma da distribuição de QS.

Tabela 19: Parâmetros hiperfinos do sistema $\text{Sn}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$ tratadas termicamente: deslocamento isomérico (IS), desdobramento quadrupolar (QS) e largura meia altura ($\langle\Gamma_{\text{Distr.}}\rangle$) da distribuição QS.

| Conteúdo-Cr | Temp. | $\langle D \rangle_{\text{W-H}}$ | IS | QS | $\langle \Gamma_{\text{Distr.}} \rangle$ |
|-------------|------------------------|----------------------------------|-------------------|-----------------|--|
| (%) | ($^{\circ}\text{C}$) | (nm) | (mm/s) | (mm/s) | (mm/s) |
| 30.0 | 400 | 3.9 | 0.032 ± 0.004 | 1.66 ± 0.03 | 2.12 ± 0.06 |
| 30.0 | 650 | 21.1 | 0.043 ± 0.003 | 1.66 ± 0.03 | 2.19 ± 0.04 |
| 30.0(*) | 900 | 15.0 | 0.015 ± 0.002 | 1.75 ± 0.01 | 2.37 ± 0.07 |

O ajuste livre com um dubleto proporciona também larguras de linha bem superiores às esperadas para o SnO_2 bulk, mesmo após os tratamentos térmicos para ambas as concentrações. Neste caso, também usou-se uma distribuição de desdobramento quadrupolares (QS). Os ajustes podem ser vistos na Figura 66 e 67 para as duas concentrações de Cr.

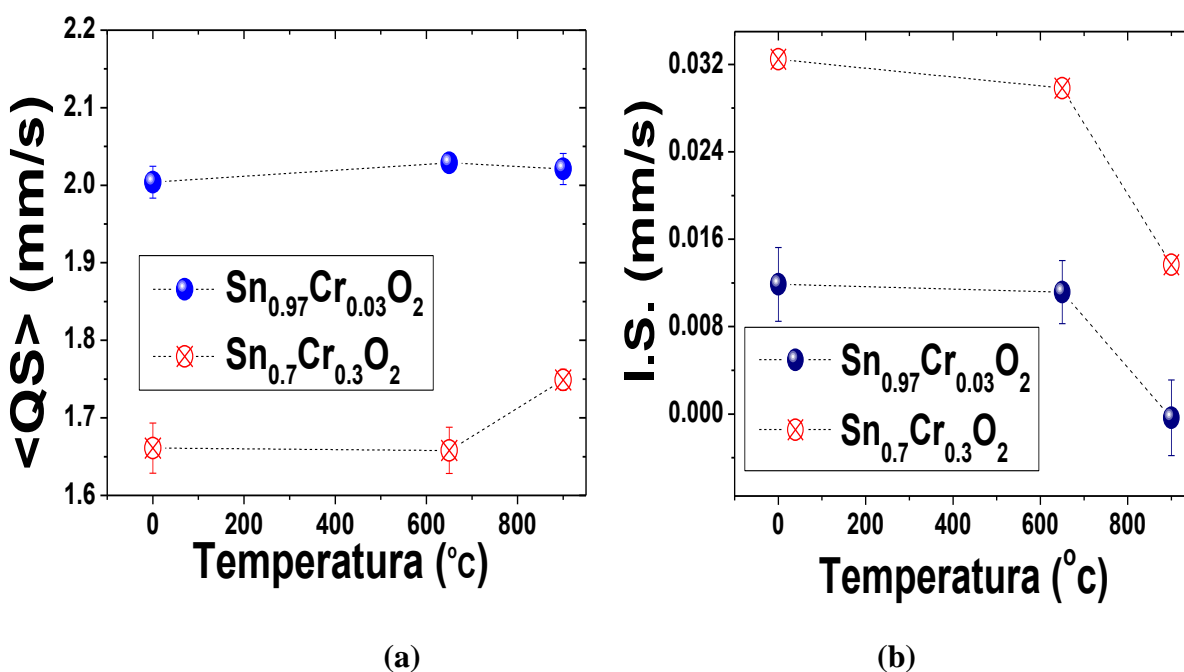


Figura 68: (a) Valores médios do QS como função da temperatura de tratamento térmico. (b) Dependência de deslocamento isomérico (IS) na temperatura de tratamento térmico.

Os resultados dos ajustes dos espectros são mostrados nas Tabelas 18 e 19. Como podemos observa-se na Figura 68 (a), o valor médio de QS não sofre variação para a amostra com 3% de Cr, mesmo a 900 °C. Similar resultado obtém-se para a amostra mais dopada (com 30% de Cr), a que mostra um ligeiro aumento no valor para a temperatura de tratamento maior (900 °C) como vemos na Figura 68(a). Isto implica que o grau de distorções estruturais provocadas pela entrada dos íons de Cr e/ou o gradiente de campo elétrico gerado pela presença dos íons dopantes não são alterados com os tratamentos térmicos, isto é, qual for a origem do alto valor médio do desdobramento quadrupolar, a mesma não está relacionado com o tamanho manométrico das partículas, já que com o tratamento térmico o tamanho médio dos cristalitos cresce umas ~5 vezes. O ligeiro aumento observado para a amostra com 30% de Cr em 900 °C foi associado com a formação da segunda fase (Cr₂O₃) determinado na discussão das propriedades estruturais. Ou seja, para a formação da segunda fase, alguns ions de Cr deixam a matriz SnO₂ diminuindo a concentração efetiva de Cr e portanto, aumentando o valor médio de QS (ver Figura 68(a)).

Na Figura 68(b), mostra-se como varia o desvio isomérico (IS) com a temperatura de tratamento. Como se observa, o IS mostra uma queda pronunciada somente a 900 C, sendo esta muito pequena para temperaturas menores. Uma vez que foi determinado um aumento no tamanho médio dos cristalitos com o aumento da temperatura de tratamento, esta diminuição do IS foi atribuída a um efeito do aumento do tamanho. Uma diminuição do IS ao aumentar o tamanho dos cristalitos foi reportada num estudo de nanopartículas de SnO₂ sem dopagem [67]. Isto indica fortemente que a fonte de elétrons tipo-s encontra-se na região da superfície das partículas, cuja região se espera uma forte interação das partículas com o meio ambiente, ou seja, uma alta concentração de vacâncias de oxigênio. Portanto, teria-se uma concentração menor de elétrons tipo-s ao aumentar-se o tamanho dos cristalitos, já que estaria diminuindo a área superficial do sistema.

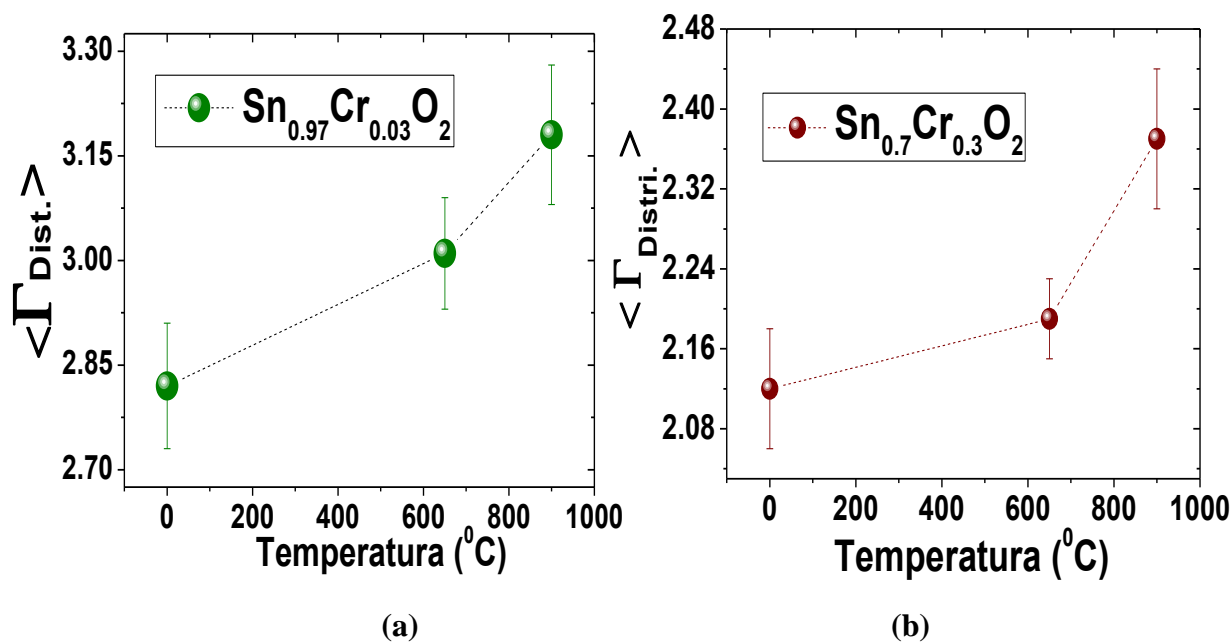


Figura 69: Largura da distribuição de dubletos quadrupolares (QS) em função da temperatura de tratamento térmico para as nanopartículas de SnO_2 dopadas com: (a) 3% e (b) 30% de Cr.

Por outro lado, na Figura 69, mostra-se a dependência da largura da distribuição ($\Gamma_{Dist.}$) na temperatura de tratamento térmico. Como se observa esta largura aumenta com a temperatura de tratamento em ambas as amostras. Isto implica que o grau de desordem estrutural perto dos íons de Sn aumenta. Este aumento da largura com a temperatura de tratamento é inesperado, já que esperava-se que a distribuição ficasse mais estreita uma vez que os cristalitos ficam maiores em temperaturas maiores. Este resultado foi associado a um efeito de remoção provocado pelo tratamento térmico, ou seja, o tratamento térmico deixaria os sítios octaédrais com íons de Cr por perto mais irregulares do que os sítios livres de íons de Cr. Esta irregularidade na amostra sem tratamento térmico seria amortecida pela presença de defeitos como vacâncias de oxigênio, íons intersticiais, os que após o tratamento térmico seriam removidos. Isto provocaria um aumento na largura da distribuição de QS, mas não uma mudança no seu valor médio.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Foram sintetizadas nanopartículas de SnO₂ dopadas com Cr com concentrações de até 30% usando o método de precursores poliméricos. Através da análise estrutural feita com difração de raios X (DRX) determinou-se que as nanopartículas se formam em fase cristalina única, a estrutura tipo rutilo. As variações nos parâmetros de rede em função da concentração Cr sugeriram a ocorrência de dois regimes de dopagem: abaixo de 7% de Cr, os íons de Cr entram na rede substituindo íons de Sn. Já para concentrações maiores, os íons de Cr entram substituindo assim como ocupando sítios intersticiais da rede cristalina. A análise detalhada das larguras dos picos de difração proporcionou informações do tamanho médio dos cristalitos e estresse residual. Este tamanho decresce com a concentração de dopante Cr, em quanto, o estresse residual não mostra uma tendência clara com a concentração. Após tratamento térmico, a fase cristalina permanece a mesma em temperaturas inferiores a 900 °C e o tamanho dos cristalitos crescem proporcionalmente ao valor de temperatura de tratamento. Em amostras dopadas com 10 e 30% de Cr observou a formação de uma segunda fase (Cr₂O₃) após tratamento em temperaturas acima de 1050 e 900 °C, respectivamente. O tamanho médio das partículas obtido por medidas de microscopia eletrônica para a amostra dopada com 10% de Cr é consistente com o tamanho médio do cristalito determinado por DRX. A formação da fase secundária foi confirmada através da determinação de distâncias interplanares de imagens de microscopia eletrônica de alta resolução.

A partir das medidas de espectroscopia UV-Vis determinou-se que o gap de energia mostra uma ligeira tendência a diminuir ao aumentar-se a concentração de Cr. Isto exclui a ocorrência de efeitos quânticos associados com o tamanho das partículas. Além disso, foram observadas bandas com energia inferior ao *gap* as quais foram associadas a transições

relacionadas com níveis de defeitos profundos tais como vacâncias de oxigênio. No entanto, não pode ser excluída a possibilidade de que estas bandas possam estar associadas com transições intraiônicas nos íons de Cr^{3+} . A formação da estrutura tipo rutilo foi confirmada a partir das medidas de espectroscopia Raman. Foram observados os modos canônicos desta estrutura (E_g , A_{1g} , B_{2g}). Além disso, foram determinados modos adicionais relacionados com a entrada de dopante na estrutura: os modos $E_u^{(3)}$ -(TO), $E_u^{(3)}$ -(LO) e A_{2u} -(TO), conhecidos por serem ativos no infravermelho, chegam a ser ativos Raman devido aos efeitos introduzidos pela dopagem. Também foi determinado um modo localizado em $\sim 860 \text{ cm}^{-1}$ nomeado de M_{Cr} e cuja área espectral aumenta ao aumentar-se a concentração de Cr. Após tratamentos térmicos, Os modos E_u e A_{2u} não mostram mudanças importantes nas suas posições e áreas espectrais. No entanto, a área espectral do modo M_{Cr} decresce ao aumentar-se a temperatura de tratamento térmico, o que se assumiu como evidência de ser um modo ativado pela desordem na região da superfície das partículas provocada pela dopagem. Na amostra com 30% de Cr, tratamentos térmicos acima de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ provocam o surgimento de novos modos consistentes com presença da fase Cr_2O_3 .

Por outro lado, experimentos de espectroscopia Mössbauer confirmam a entrada de íons de Cr na rede, que provocam valores elevados de desdobramento quadrupolar (QS) e um aumento no deslocamento isomérico (IS). O aumento no IS foi associado a um efeito da dopagem e implica num aumento na densidade eletrônica tipo-s provocado entrada de íons de Cr^{3+} substituindo íons de Sn^{4+} .

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Por último, deve-se mencionar que, após analisarmos os resultados obtidos neste trabalho de pesquisa, surgiram novas dúvidas para entender melhor as propriedades do sistema SnO₂ dopado com Cr. Os trabalhos futuros que sugerimos são:

- ✓ Estudar as propriedades magnéticas de toda a série de amostras, incluindo as tratadas termicamente, com a finalidade de conhecer melhor o comportamento magnético do sistema Sn_{1-x}Cr_xO₂.
- ✓ Realizar medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) com a finalidade de determinar o estado de valência do dopante no sistema Sn_{1-x}Cr_xO₂.
- ✓ Estudar as propriedades ópticas através de medidas UV-Vis nas amostras tratadas termicamente com o objetivo de determinar a natureza das bandas de energia profundas observadas nas amostras não tratadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **Atzeni, C.; Demurtas, G.; Massida, L.; Sanna, U.** Performance of an array of in dioxides based ceramic sensor for CO and SO₂ selective detecting. *Advanced Performance Materials*, v.4, p.127-134, 1997.
- [2] **Gouvêa, D.** Efeito da Segregação do Manganês na Morfologia dos pós e na sinterização do SnO₂. Teses (Doutorado), Universidade de São Carlos. São Paulo, p.48, 1995.
- [3] **Xu K. ; Li Z. ; Zhou X.** Structural and magnetic properties in the powder form of Sn_{1-x}Cr_xO₂ solid solution. *Physica B*, v.407, p.624-628, 2012.
- [4] **Aragón, F. F. H.** Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas de Nanopartícula de SnO₂ dopadas com Ni, Co e Cr. Brasília, *Dissertação de mestrado (Física) - Universidade de Brasília : UnB*, p.46. 2010
- [5] **Munnix, S. and Schmeits, M.** Electronic-structure of tin dioxide surface. *Phys. Rev. B*, v.27, n. 12, p. 7624 – 7635, 1983.
- [6] **Zhang, J. and Gao, L.** Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method. *J. Solid State Chem.*, v.177, p.1425–1430, 2004.
- [7] **Fitzgerald, C. B.; Venkatesan, M.; Douvalis, A. P.; Huber, S.** SnO₂ doped with Mn, Fe, Co: Room temperature dilute magnetic semiconductors. *J. Appl. Phys.*, v. 95, p.7390–7392, 2004.
- [8] **Oliveira, M. M.** Estudo da Influência dos Óxidos de Al, Pr, Ce nas propriedades varistoras do sistema SnO₂.CoO.Nb₂O₅ e um novo modelo de degradação, 2002, São Carlos, Tese (*Doutorado em Química*) - *Universidade Federal de São Carlos*, São Carlos, p.78, 2002.
- [9] **Rangell, G. J. H.; Santos, C. H. C.; Oliveira, M. M.; Longo, E.** Síntese e caracterização estrutural de SnO₂ dopado com Ni. *HOLOS*, v.4, p.27, 2011.
- [10] **Robertson, J.** Electronic structure of SnO₂, GeO₂, PbO₂, TeO₂ and MgF₂. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, v.12, p.4767, 1979.
- [11] **Sensato, F. R.; Custodio, R.; Longo, E.; Beltrán, A. and Andrés, J.** Electronic and structural properties of Sn_xTi_{1-x}O₂ solid solutions: a periodic DFT study. *Catalysis Today*, v.85, p.145-152, 2003.
- [12] **Aragón, F. H.; Coaquira, J. A. H.; Hidalgo, P. ; Cohen, R. ; Nagamine, L. C. C. M. ; SILVA, S. W. ; Morais, P. C. ; BRITO, H. F.** Experimental evidences of substitutional solution of Er dopant in Er-doped SnO₂ nanoparticles. *J. Nanopar. Res.*, v.15, p.1343, 2013.

- [13] **Freeman, C. M. and Catlow, C. R. A.** A Computer Modeling Study of Defect and Dopant States in SnO₂. *J. Phys. Chem. Sol.*, v.85, p.67, 1990.
- [14] **Hou, S. L.; Summitt, R. W.; and Tucker, R. F.** Electron-Paramagnetic Resonance and, Optical Spectra of Cr³⁺ in SnO₂ Single Crystals. *Phys. Rev.*, v. 154 n. 2, p. 258 - 265, 1966.
- [15] **Muccillo, R. and Cosentino, I. C.** Lattice parameters of thoria- yttria solid solutions. *Mater. Lett.*, v.48, p.253-257, 2001.
- [16] **Baur, W. and Khan, A.** Acta Crystal.: Sect. B, v.27, p.2133, 1971.
- [17] **Chang, E. and Graham, E. K.** The elastic constants of cassiterite SnO₂ and their pressure and temperature dependence, *J. Geophys. Res.*, v.80, p.2595-2599, 1975.
- [18] **Young, R. A.** *The Rietveld Method*. Oxford University Press, p. 2, 1993.
- [19] **Long, D. A.** *The Raman Effect*. John Wiley and Sons., p. 5, 2002.
- [20] **Diéguez, A.;Romano-Rodrigues, A; Vilá A. and Morante, J. R.** The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles. *J. Appl. Phys.*, v. 90, p.1550-1557, 2001.
- [21] **Aragón, F. H.; Coaquira, J. A. H.; Hidalgo, P.; da Silva , S. W.; Brito, S. L. M.; Gouvêa, D.** Evidences of the evolution from solid solution to surface segregation in Ni-doped SnO₂ nanoparticles using Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.*, v.42, p. 1081-1086, 2010.
- [22] **Batzill, M. and Diebold, U.**The surface and materials science of tin oxide. *Prog. Surf. Sci.*, v. 79, p. 47-154, 2005.
- [23] **Farzaneh, F. and Najafi, M.** Syntesis and Characterization of Cr₂O₃ Nanoparticles with Triethanolamine in water under Microwave Irradiation. *J. Sci. Islamic Rep. Iran*, v.22, n. 4, p.329-333, 2011.
- [24] **Pechini, M. P.** Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same form a capacitor. *US Pat. Office*, v.3, p.330-697, 1967.
- [25] **Besso, M. M.**Tin Salts of citric and method os preparation. US Pat., N^o 3.213.120. (1965).
- [26] **Larson, A. C. and Dreele, R. B. V.** GSAS (*General Structure Analysis System*). p. 156. (2004).

- [27] **Barret, C.** “Structure of metals”. McGraw-Hill book company. *Inc. New York* (1957)
- [28] **Williamson, G. K.** W.H. may. X-ray line broadening from field. Aluminum and wolfram. *Acta metallurgic.*, v.1, p22, 1953.
- [29] **Mössbauer, R.L.** The discovery of the Mössbauer effect. *Hyper. Inter.*, v.126, p.1-12, 2000.
- [30] **Baur, W. H. and Khan, A. A.** Rutile-Type Compounds. IV. SiO₂, GeO₂ and a Comparison with other Rutile-Type Structures. *Acta Crystal.*, v.27, p.2133-2139, 1971.
- [31] **Seong, J. H. and Virkar, A.V.** Lattice Parameter and Densities of Rare-Earth Oxide Doped Ceria Electrolytes. *Mater.Lett.*, v.78, p.433, 2005.
- [32] **Kilinç, C. and Zunger, C.**Origins of Conductivity and Transparency in SnO₂. *Phys. Rev. Lett.*, v.88, 095501, 2002.
- [33] **Lide, Z.; Chimei, M.; Tao, W.; Shuzhi, C. and Cunyi X.** Struture and bond properties of compacted and heat-treated silicon nitride particles. *Phys. Status Solidi a*, v.136, p.291, 1993.
- [34] **Michels, A.; Krill, C. E.; Ehrhardt, H.; Birringer, R. A and Wu, D. T.** *Acta Mater.*, v47, (2143), 1999.
- [35] **Ohno, H.** Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science.*,v.281, p.951, 1998.
- [36] **Chen, Y. J.; Nie, L; Xue, X.Y.; Wang Y.G. and Wang T. H.** Linear ethanol sensing of SnO₂ nanorods with extremely high sensitivity. *Appl. Phys.Lett.*, v.88, 083105, 2006.
- [37] **Trani, F.; Causa, M.; Ninno, D; Candete, G. and Barone.** Density functional study of oxygen vacancies at the SnO₂ surface ad subsurface sites. *Phys. Rev.*, v.77, (245410), 2008.
- [38] **Beltran, A.; Andrés, J.; Longo, E.; Leite, E.R.** Thermodynamic Argument About SnO₂ Nanoribon Growth, *Appl. Phys. Leet.*, v.83, p.635-637, 2003.
- [39] **J.Tauc.** Amorphous and Liquid Semiconductors, Chap 4, Ed. J. Tauc , *Plenum Press.*, London (1974).
- [40] **Sánchez-Zeferino, R.; Pal, U.; Barboza-Flores, M; Santiago, P; Rendón L., and Garibay F. V.** Hydrothermally Grown Ultra-Fine SnO₂ and SnO₂: Ag Nanoparticles and Their Optical Characteristics. *Sci.Adv.Mater.*, Vol. 4, p.591-596,

2012.

- [41] **Aydin, C.; Abd El-sadek, M. S.; Zheng, K.; Yahia, I.S.; Yakuphanoglu, F.** Synthesis, diffused reflectance and electrical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO via sol-gel calcinations technique. *Optics & Laser Technol.*, v.48, p.447-452, 2013.
- [42] **Marra, D. C.; Edelberg, E. A.; Naone, R. L. and Aydil, E. S.** “Silicon hydride composition of plasma-deposited hydrogenated amorphous and nanocrystalline silicon films and surfaces.” *J. Vac. Sci. Technol.*, p.3199-3210, 1998.
- [43] **Hossain, M.; Abu-Safe, H. H.; Naseem, H.; Brown, W. D.** “Characterization of hydrogenated amorphous silicon thin films prepared by magnetron sputtering.” *J. Non-Crystalline Solids*, v.352, p. 18-23, 2006.
- [44] **Matsuda, A.; Nakagawa, K.; Tanaka, K.; Matsumura, M.; Yamadaki, S.; Okushi, H. e Iizima, S.** “Plasma Spectroscopy Control and Analysis of a-Si-H Deposition.” *J. Non-Crystalline Solids*, p.183-188, 1980.
- [45] **Dondi, M.; Gruciani, G.; Guarini, G.; Matteucci, F.; Raimondo, M.** The Role Counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni-, and V-Doped Rutile Ceramic Pigments Part 2. Colour and Technological Properties, *Ceramics International*, v.32, p.393, 2006.
- [46] **Kate G.; Godinho, A. W. and Graeme W. W.** Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO₂. *J. Phys. Chem.*, v.113, p.439-448, 2009.
- [47] **Prades, J. D.; Jimenez-Diaz, R.; Hernandez-Ramirez, F.; Barth S.; Cirera, A.; Romano Rodriguez, A.; Mathur S. and Morante, J. R.** Ultralow power consumption gas sensors based on self-heated individual nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, v.93, 123110, 2008.
- [48] **Torchia G. A.; Schinca, D.; Khaidukov, N.M.; Tocho, J. O.** The luminescent quantum efficiency of Cr³⁺ ions in Cs₂NaAlF₆ single crystals. *Optical Materials*, v.20, p.301-304, 2002.
- [49] **Hidalgo, P.** Estudo nanoestrutural de pós à base de SnO₂ para construção de sensores de gases seletivos ao SnO₂. São Paulo. Tese de doutorado - Universidade de São Paulo : USP. p. 18 , 2005.
- [50] **Almalric-Popescu, D.; Bozon-Verduraz, F.** Infrared Studies on SnO₂ and Pd/SnO₂, *Catalysis Today*, v.70, 139-154, 2010.
- [51] **Rai, R.; Senguttuvan, T. D.; Lakshmikummar, S. T.** Study of the Electronic and Optical Bonding Properties of Doped SnO₂. *Comp. Mater. Sci.*, v.37, p.15, 2006.
- [52] **Sartori, C. S.** Dissertação de Mestrado, IF UNICAMP, CAMPINAS, (1990).

- [53] **Brancovic, G.; Brankovic, Z.; Davolos, M. R.; Cilense, M.; Varela, J. A.** Influence of the Common Varistor Dopants (CO,Cr₂O₃ and Nb₂O₃) on the Structural Properties of SnO₂ . *Ceramic: Materials Characterization.*, v.52, p.243, 2004.
- [54] **Hirata, T.; Ishioka, K.; Kitajima, M. and Doi, H.** Concentration dependence of optical phonons in the TiO₂-SnO₂ system. *Phys. Rev. B.*, v.53, p.8442, 1996.
- [55] **Dantas, N. O.; Damigo, L.; Qu, F; Cunha, J. F. R.; Silva, R. S.; Miranda, K. L.; Vilela, E. C.; Sartoratto, P. C. C.; Morais, P. C.** Raman investigation of ZnO and Zn_{1-x}Mn_xO nanocrystals synthesized by precipitation method. *J. Non-Crystalline Solids*, v.354, p.42-44, 2008.
- [56] **Peercy, P. S.; and Morosin, B.** Pressure and Temperature Dependences of the Raman-Active Phonons in SnO₂. *Phys. Rev. B*, v.7, p. 2779, 1973.
- [57] **Pedro S. S.; Sosman L. P.; Barthem, R. B.; Tedesco J. C.G.; Bordallo H. N.** Effects of Cr³⁺ concentration on the optical properties of Cs₂NaAlF₆ single crystals. *J. Luminescence*, v.134, p.100-106, 2013.
- [58] **Bouan , A. and Brihi. N.** Structural, Optical, and Magnetic Properties of Co doped SnO₂ Powders Synthesized by the Coprecipitation Technique. *J. Phys. Chem.*, v.111, p. 2924, 2007.
- [59] **Lin, L. Y.; Chang, C. W.; Chen, W. H.; Chen, Y. F.; Guo, S. P. and Tamargo. M. C.** Raman investigation of anharmonicity and disorder-induced effects in Zn_{1-x}Be_xSe epilayers. *Phys. Rev. B*, v.69, p.075204, 2004.
- [60] **Wang, J. B.; Huang, G. J.; Zhong, X. L.; Sun, L. Z. and Zhou, Y.C.** Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles. *Appl. Phys.Lett.*, v.88, p. 252502, 2006.
- [61] **Zhang, X.; Liu, Y. and Chen S.** Surface-enhanced Raman sensors: early history and the development of sensors for quantitative biowarfare agent and glucose detection, *J. Raman Spectrosc.*, v.36, p. 471-484, 2005.
- [62] **Lang, J.; Han, Q.; Li, C.; Yang, J.; Li, X.; Yang, L.; Wang, D.; Zhai, H.; Gao, M.; Zhang, Y.; Liu, X. and Wei, M.** Effect of Mn doping on the microstructures and photoluminescence properties of CBD derived ZnO nanorods. *Applied Surface Science*, v.256, p. 3365-3368, 2010.
- [63] **Frost, R. L.** Raman microscopy of selected chromate minerals. *J. Raman Spectrosc.*, v.35, p.153-158, 2004.
- [64] **Lai, J. K.L.; Shek, C. H.; Lin G. M.** Grain growth kinetics of nanocrystalline SnO₂ for log-term isothermal annealing. *Scripta Materialia*, v.49, p.441-446, 2003.
- [65] **Zuo, J. and Xu, C.** Raman Spectra of Nanophase Cr₂O₃. *J. Raman Spectrosc.*, v.27 p. 921-923, 1973.
- [66] **Stjerna, B.; Granqvist, C. G.; Seidel, A. and Haggström, L.** Characterization of rf-sputtered SnO_x thin films by electron microscopy, Hall-effect measurement, and

Mossbauer spectrometry. *J. Appl. Phys.*, v.68, p. 6241, 1990.

- [67] **Aragón, F. H.; Cohen, R.; Coaquira, J. A. H.; Barros, G. V.; Hidalgo, P.; Nagamine, L. C. C. M. and Gouvêa, D.** Effects of particle size on the structural and hyperfine properties of tin dioxide nanoparticles. *Hyper. Inter.*, v.202, p.73-79, 2011.
- [68] **Coaquira, J. A. H.** Espectroscopia Mössbauer. (Tópicos de Física), 2013.
- [69] **Aragón, F. H.; Coaquira, J. A.H.; da Silva, S. W.; Brito, S. L. M.; Gouvêa, D. and Morais, P. C.** Evidences of the evolution from solid solution to surface segregation in Ni-doped SnO₂ nanoparticles using Raman spectroscopy. *J. Raman Spectroscopy*, v.42, p.1081-1086, 2010.

Apêndice A

Considerações para o Refinamento pelo método Rietveld

O refinamento Rietveld consiste no ajuste dos dados obtidos por DRX baseado no método de mínimos quadrados. A quantidade a ser minimizada é expressa por:

$$S_y = \sum \omega_i (y_i - y_c)^2,$$

onde y_i é a intensidade observada, y_c é intensidade calculada e ω_i é igual $1/y_i$.

Existem diferentes funções para modelar o perfil dos picos de difração.

A função usada no refinamento dos dados neste trabalho foi a função *Pseudo-Voigt* modificada por Thompson-Cox-Hastings (pV-TCHZ). Esta função é conformada por uma mistura de funções Gaussiana (G) e Lorentziana (L) [18]:

$$\text{pV-TCHZ} = \eta L + (1 - \eta)G, \quad (\text{A.1})$$

onde:

- Se $\eta = 0$, a forma de linha dos picos será gaussiana;
- Se $\eta = 1$, forma de linha dos picos será lorentziana;
- Se $0 \leq \eta \leq 1$, a forma de linha será uma mistura das funções lorentziana e gaussiana.

A forma de linha lorentziana é expressa por:

$$L = \sqrt{\frac{C_1^{1/2}}{\pi H_h}} \left(\frac{1 + C_1 (\Delta 2\theta_{ih})^2}{H_h^2} \right)^{-1}, \quad (\text{A.2})$$

onde H_h é a largura a meia altura do pico $h = (h,k,l)$, $C_1 = 4$ é considerado como a constante de normalização, $\Delta 2\theta_{ih}$ é a distância em graus (2θ) da posição de pico de Bragg até o ponto onde a intensidade está sendo calculada, e pode ser negativa ou positiva se o ponto i está do lado mais baixo ou mais alto ângulo, respectivamente.

A forma de linha gaussiana é expressa por:

$$G = \sqrt{\frac{C_0}{\pi H_h^2}} \exp\left(\frac{-C_0(\Delta 2\theta_{ih})^2}{H_h^2}\right). \quad (\text{A.3})$$

Onde $C_0 = 4 \ln 2$ é considerado como uma constante de normalização, H_h é a largura a meia altura do pico $h = (h, k, l)$, $\Delta 2\theta_{ih}$ é a distância em graus (2θ) da posição de pico de Bragg até o ponto onde a intensidade está sendo calculada.

Em tanto, a largura total, H , é composta pelas duas componentes, uma Lorentziana (H_L) e a Gaussiana (H_G). O parâmetro de mistura η é modificado e passa a ser expressa por:

$$\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3, \quad (\text{A.4})$$

com

$$q = \frac{H_L}{H}, \quad (\text{A.5})$$

$$H = (H_G^5 + AH_G^4H_L + BH_G^3H_L^2 + CH_G^2H_L^3 + DH_GH_L^4 + H_L^5)^{1/5}, \quad (\text{A.6})$$

onde $A = 2.69269$, $B = 2.42843$, $C = 4.47163$ e $D = 0.07842$. são constantes de normalização [66]. Onde H é largura a meia altura (FWHM) da mistura Lorentziana e Gaussiana, cujas larguras são escritas, respectivamente, da seguinte forma [29]:

$$H_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta}, \quad (\text{A.7})$$

X e Y são coeficientes refináveis e descrevem contribuições para o alargamento devido ao tamanho de cristalito e microdeformação, respectivamente.

$$H_G = \left(U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta} \right)^{1/2}, \quad (\text{A.8})$$

Onde U , V e W são coeficientes refináveis [18,26], e P é a modificação realizada para o alargamento Gaussiano devido ao tamanho dos cristalitos. P é dados por [26]:

$$P = \frac{0.89 \lambda}{\beta_{hkl}} \frac{1}{\cos \theta}, \quad (\text{A.9})$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios X (0.154 nm para Cu-K α), β_{hkl} é o FWHM do pico, θ é ângulo de Bragg e K é a constante de Sherrer.

Desconsiderando o primeiro termo na equação. (A.7) e relacionada com a equação (A.9), vemos que o termo X na equação (A.7) é equivalente ao seguinte termo na equação (A.9)

$$P = \frac{0.89 \lambda}{X}, \quad (\text{A.10})$$

O termo X está diretamente ligado ao parâmetro LX refinável (FWHM lorentziana) da janela de comandos de ajustes “*Profile*” do programa GSAS. Portanto a equação A.10 é equivalente a:

$$P = \frac{0.89 \lambda}{LX}. \quad (\text{A.11})$$

Para obter o diâmetro meio e a microdeformação com mais precisão deve considerar-se as duas contribuições.

Apêndice B

Método de Rietveld

O método de Rietveld foi desenvolvido por H. M. Rietveld em 1960, sendo na atualidade o método mais usado para determinar as propriedades estruturais de materiais. Neste trabalho, o método de Rietveld foi utilizado para refinar dados experimentais obtidos por difração de raios X. Este método é utilizado pelos programas GSAS (General Structure Analysis System), DBWS, Fullprof e outros. Neste trabalho, se utilizou o programa GSAS com interface EXPGUI para refinar os padrões de difração de raios X, motivado pelo fato desde software ser livre e com uma interface gráfica fácil de utilizar.

O Gráfico de Williamson-Hall

Uma vez obtida a largura de linha das reflexões pode determinar-se a contribuição devido ao tamanho do cristalito e às microdeformações que sofre a rede cristalina. O método foi desenvolvido por Williamson-Hall, em 1953, para obter o tamanho médio do cristalito (D) e o estresse residual resultante das microdeformações (ξ).

Seja a microdeformação dada por [31]:

$$2\xi = \frac{\delta d}{d}, \quad (\text{B.1})$$

ou seja, uma variação de distância relativa provocada por tensões na rede. Lembrando-se da equação de Bragg, tem-se:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (\text{B.2})$$

Seja $n = 1$ e derivando a equação de Bragg com a condição de que não há dispersão no comprimento de onda, resultando

$$2\text{sen}\theta(\delta d) + 2d\text{cos}(\delta\theta) = 0, \quad (\text{B.3})$$

Como resultado teremos que:

$$\left| \frac{\delta d}{d} \right| = \delta\theta \cot\theta, \quad (\text{B.4})$$

A largura de linha provocada pela microdeformação dos cristais é dada por:

$$\delta(2\theta) = 2 \left| \frac{\delta d}{d} \right| \tan\theta, \quad (\text{B.5})$$

Sabemos que a largura de linha $\delta(2\theta)$ também representada por β_ε , ou seja, a largura de linha está relacionada com a microdeformação. Substituindo à equação (B.1) em (B.5) temos que:

$$\beta_\varepsilon = 4\xi \tan\theta. \quad (\text{B.6})$$

Por outro lado, o alargamento de linha observado experimentalmente está relacionado com outras contribuições, as quais devem ser consideradas na análise. Dependendo do perfil usado para modelar o pico de difração de raios X, a relação que deve usar-se para determinar as diferentes contribuições é diferente. Normalmente, na análise de um difratograma, se usa a função Lorentziana, Gaussiana ou uma mistura delas para representar o perfil. Neste caso, o alargamento da linha obtido experimentalmente é dado por:

$$\beta_{Exp.} = \beta_D + \beta_\varepsilon + \beta_{inst.} \quad (\text{Lorentziana}), \quad (\text{B.7})$$

$$\beta_{Exp.}^2 = \beta_D^2 + \beta_\varepsilon^2 + \beta_{inst.}^2 \quad (\text{Gaussiana}), \quad (\text{B.8})$$

Onde β_ε representa o estresse residual, β_D o tamanho médio do cristalito e $\beta_{inst.}$ o alargamento de linha provocado pelo arranjo experimental (alargamento instrumental). Este alargamento é estimado usando-se uma amostra padrão.

O alargamento da linha vindo da contribuição do tamanho do cristalito é estimado através da equação de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_D \cdot \cos\theta} \quad \rightarrow \quad \beta_D = \frac{k\lambda}{D \cdot \cos\theta} . \quad (\text{B.9})$$

Se considerarmos que o perfil do pico de difração é Lorentziano e substituindo a equação (B.6) e (B.9) em (B.7), temos:

$$\beta_{Exp.} = \underbrace{\beta_D}_{\beta_D = \frac{k\lambda}{D \cdot \cos\theta}} + \underbrace{\beta_\xi}_{\beta_\xi = 4\xi \tan\theta} + \beta_{inst.}, \quad (\text{B.10})$$

$$\underbrace{\beta_{Exp.} - \beta_{inst.}}_{\beta_{W-H}} = \frac{k\lambda}{D \cdot \cos\theta} + 4\xi \tan\theta , \quad (\text{B.11})$$

$$\cos\theta * (\beta_{W-H}) = \cos\theta * \left(\frac{k\lambda}{D \cdot \cos\theta} + 4\xi \tan\theta \right), \quad (\text{B.12})$$

Finalmente, a equação de Williamson-Hall (W-H) pode ser colocada num gráfico de $\beta_{W-H} \cdot \cos\theta$ vs. $4\xi \tan\theta$

$$\underbrace{\beta_{W-H} \cdot \cos\theta}_Y = \underbrace{\frac{k\lambda}{D}}_b + \underbrace{\xi}_{a} \underbrace{4 \tan\theta}_X . \quad (\text{B.13})$$

A equação (B.13), tem a forma de uma equação linear oblíqua $y = ax + b$, onde $a = \xi$ e $b = \frac{k\lambda}{D}$. No caso de um perfil **Gaussiano** temos,

$$\beta_{Exp.}^2 = \underbrace{\beta_D^2}_{\beta_D^2 = \frac{k^2 \lambda^2}{D^2 \cdot \cos^2\theta}} + \underbrace{\beta_\xi^2}_{\beta_\xi^2 = 16\xi^2 \tan^2\theta} + \beta_{int.}^2 , \quad (\text{B.14})$$

$$\underbrace{\beta_{Exp.}^2 - \beta_{int.}^2}_{\beta_{W-H}^2} = \frac{k^2 \lambda^2}{D^2 \cdot \cos^2\theta} + 16\xi^2 \tan^2\theta , \quad (\text{B.15})$$

$$\cos^2\theta * (\beta_{W-H}^2) = \cos^2\theta * \left(\frac{k^2 \lambda^2}{D^2 \cdot \cos^2\theta} + 16\xi^2 \tan^2\theta \right), \quad (\text{B.16})$$

Neste caso, a equação de W-H proporcionará uma reta se graficarmos $\beta_{W-H}^2 \cos^2 \theta$ vs. $16 \sin^2 \theta$

$$\underbrace{\beta_{W-H}^2 \cdot \cos^2 \theta}_Y = \underbrace{\frac{k^2 \lambda^2}{D^2}}_b + \underbrace{\xi^2}_a \underbrace{16 \sin^2 \theta}_X. \quad (\text{B.17})$$

onde $a = \xi^2$ e $b = \frac{k^2 \lambda^2}{D^2}$.

Apêndice C

Propriedades Ópticas

A diferença em energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução em semicondutores cristalinos se denomina *gap* de energia, parâmetro físico fundamental e que pode ser medido com precisão. Em semicondutores amorfos, o parâmetro também é útil, porém, as bandas de energia não são bem definidas e ainda há estados localizados entre as bandas de valência e condução [39]. Por isso, se dá o nome de pseudo *gap* à esta região. A técnica (UV-Vis) permite determinar o *gap* de energia, sendo então esta estimativa chamada de *gap* óptico (E^{Opt}).

Sabemos também que as propriedades ópticas estão muito relacionadas com as propriedades estruturais e elétricas dos sólidos. E são muito importantes em aplicações dos dispositivos. Neste sentido, duas propriedades muito importantes e relacionadas, são os coeficientes de absorção e a densidade de estado dos portadores de carga. Um conhecimento detalhado pode prover uma enorme quantidade de informações sobre o material.

Na Figura C.1 se observa um espectro de absorção típico, onde o coeficiente de absorção α , devido a transições interbandas próximas ao *gap*, é conhecido por ser bem descrito pela seguinte equação:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g^{\text{Opt}})^2. \quad (\text{C.1})$$

Onde $h\nu$ é considerada como energia do fóton e E_g^{Opt} é o *gap* ótico de energia.

Em muitos trabalhos reportados na literatura se utiliza o método tradicional para calcular o *gap* ótico (E_g^{Opt}), ou seja, o gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ vs. $h\nu$, conhecido como o método de Tauc, onde $n = 2$ para semicondutores de *gap* direto.

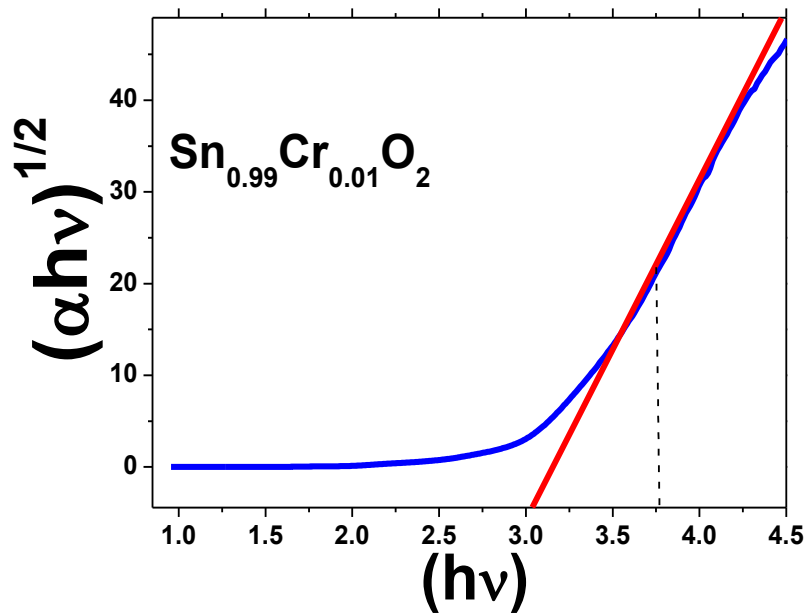


Figura C.1: Mostra-se uma interpolação na parte linear do espectro (Método de Tauc) para obter o *gap* de energia.

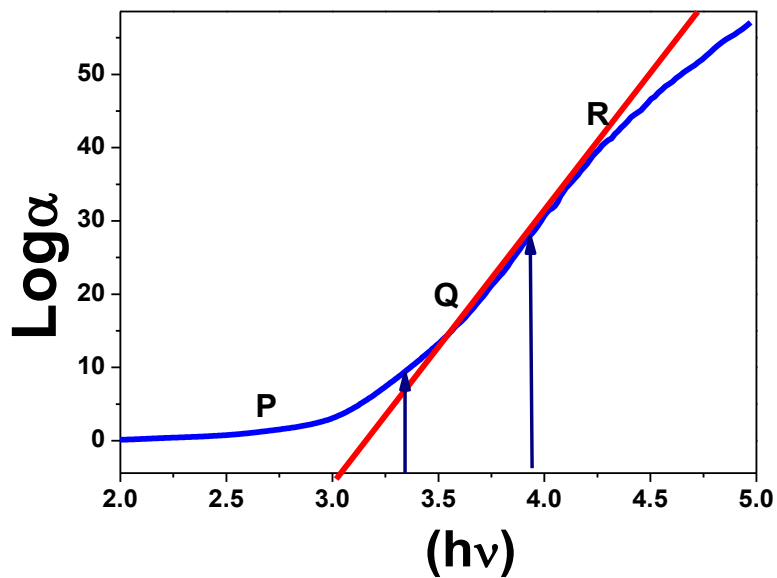


Figura C.2: Mostram-se as três regiões principais P, Q e R do espectro de absorção em semicondutores.

Na Figura C.2, mostram três regiões diferentes P, Q e R num espectro de absorção. Acima da borda de mobilidade, na região de forte absorção na região R, a dependência do coeficiente de absorção pode ser definida como:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g^{Opt})^2,$$

Sábe-se que na região R as propriedades óticas são muito sensíveis às propriedades morfológicas e estruturais do material [39].

Na região Q, a absorbância aumenta de forma exponencial com a energia. O coeficiente de absorção é dado por:

$$\alpha \propto \exp(-\hbar\nu/E_U),$$

onde E_U é a largura de estados localizados. A cauda exponencial na região Q é chamada também como cauda de Urbach.

Na região P, o coeficiente de absorção tem um comportamento também exponencial

$$\alpha \propto \exp(-\hbar\nu/E_d).$$

E_d é considerado como largura de banda de defeitos. É usual que $E_d > E_U$. Sabe-se que a região P é bastante sensível às propriedades estruturais do material.