

Universidade de Brasília
Instituto de Física

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE SnO_2 DOPADAS
COM Ni, Co e Cr

Fermín Fidel Herrera Aragón

Brasília

Fevereiro de 2010

Fermín Fidel Herrera Aragón

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE SnO_2 DOPADAS
COM Ni, Co e Cr**

Orientador: José Antonio Huamani Coaquira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos à obtenção do grau de Mestre em Física.

Brasília

Fevereiro de 2010

À Deus meu senhor, pela sua presença constante na minha vida, pelo auxílio nas horas mais obscuras da minha vida.

À minha esposa Sandra pelo amor, carinho, compreensão, companheirismo e amizade, que me alenta a seguir lutando cada dia.

Agradecimentos

Meus agradecimentos ao meu orientador, Prof. Dr. José Antonio Huamani Coaquira pela acolhida como estudante de mestrado, orientação, amizade e paciência durante as discussões e correções do presente trabalho.

À Prof. Dra. Maria del Pilar Falla pela sínteses e fornecimento das amostras utilizadas ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr José Alves Dias do Laboratório de Catálise do Instituto de Química pelas medidas de Raios X.

Ao Prof. Dr. Sebastião William da Silva e a Favio Nakagomi pelos ensinamentos e medidas de Espectroscopia Raman.

Ao meus colegas e amigos do curso de pós-graduação Regina Fonseca, Franciscarlos Gomes, André Telles, Eliane Silva, Anailde Ferreira e demais colegas que proporcionaram um ambiente amigável durante o curso.

Aos demais professores e funcionários do instituto de Física que de alguma forma contribuíram para a realização do presente trabalho.

À CAPES pela concessão de bolsa de estudos.

Resumo

Neste trabalho, pós nanoparticulados de SnO_2 contendo Ni, Co e Cr preparados pelo método de precursores poliméricos (método de Pechini) foram caracterizados estrutural e magneticamente. Através de um refinamento do Rietvel dos dados fornecidos por difração de raios-X, determinou-se a presença de uma única fase na amostra sem dopagem. Esta fase persistiu nas amostras dopadas com até 10% de metal. Nesta região de concentrações e nos três tipos de metais observou-se um decréscimo no tamanho da nanopartícula. Em amostras dopadas com concentrações de Ni e Co acima de 10%, observou-se a formação de duas fases: uma correspondente a SnO_2 e outra ao composto NiO ou Co_3O_4 , respectivamente. Medidas magnéticas na amostra de SnO_2 não dopada indicaram a ocorrência de ordem magnético, a qual pode ter a sua origem na interação ferromagnética de elétrons armadilhados em vacâncias de oxigênio, cuja densidade é muito alta neste sistema nanoparticulado. O ingresso de Ni e Cr favorecem o ferromagnetismo na região de concentrações menores que $\sim 3\%$. Já acima desta concentração, observou-se uma sinal paramagnética que cresce com a concentração de dopante. Nas amostras dopadas com Co, o ferromagnetismo desaparece já em concentrações de 0.4%. Para explicar estes resultados, se propôs um modelo tipo "Core-Shell". Em baixas concentrações de metal, o ingresso do dopante é principalmente no núcleo da partícula, já quando a concentração atinge o limite da solução sólida, começa a ocorrer segregação dos átomos de metal de transição na superfície da partícula, a qual seria responsável pela sinal paramagnética.

Medidas de espectroscopia Raman em amostras de SnO_2 dopadas com Ni, confirmaram a formação da fase tetragonal na região de concentrações abaixo de 7.5%. Foram determinados picos associados à desordem superficial cuja espessura estimada é de $d \sim 1.3nm$.

Através de medidas de magnetização DC foi determinado a ocorrência de relaxação térmica de momentos magnéticos na amostra de NiO . A natureza desta relaxação foi explorada por medidas de susceptibilidade AC, cujos resultados indicam uma possível fase de vidro de spin que coexiste com uma ordem antiferromagnética.

Abstract

In this work, the structural and magnetic characterization of Ni, Co and Cr doped SnO_2 nanoparticles prepared by the Pechini's method is presented. X-ray diffraction data have been analyzed by the Rietveld refinement method. The analysis indicates the formation of only the tetragonal phase for the undoped SnO_2 nanoparticles. After the doping, the tetragonal phase remains until 10% of metal. Disregarding the metal transition type the particle size shows a decreasing tendency with the metal concentration in the range below 10%. For Ni and Co doped SnO_2 nanoparticles, the formation of a second phase has been determined above 10%, which corresponds to the NiO and Co_3O_4 compound, respectively. Magnetic measurements of the undoped sample (SnO_2) indicate the occurrence of magnetic order, which was assigned to the ferromagnetic interactions between electrons trapped in oxygen vacancies, whose density is extremely high in nanoparticulated systems. It was determined that the doping with Ni and Cr favors the ferromagnetism in concentration below 3%. Above that concentration a paramagnetic behavior is observed, which signal increases with the increase of dopant concentration. In samples doped with Co, the ferromagnetism disappears even in concentrations of 0.4%. In order to explain those results a Core-Shell model type is proposed. In that framework and in lower doping concentrations the dopant diffuses mainly towards the core of the particle, but when the concentration is above the solid solution limit, a surface segregation starts to occur, which should be the responsible for the paramagnetic behavior.

Raman spectroscopy measurements carried out in Ni-doped SnO_2 nanoparticles confirm the formation of the tetragonal phase for Ni concentrations below 7.5%. By the analysis, peaks related to surface disorder have been determined, and the thickness of the layer has been estimated to be $d \sim 1.3nm$.

DC magnetic measurements of NiO nanoparticles help us to determine the occurrence of thermal relaxation in the magnetic moments of the nanoparticles. The nature of those relaxations has been explored carrying out AC susceptibility measurements. The obtained results indicate a possible formation of spin-glass phase that coexists with an antiferromagnetic order.

Sumário

1	Introdução Geral	1
1.1	Motivação do trabalho	1
1.2	Objetivo do trabalho	2
2	Revisão Teórica	3
2.1	Propriedades magnéticas dos materiais	3
2.1.1	Diamagnetismo	5
2.1.2	Paramagnetismo	7
2.1.3	Ferromagnetismo	10
2.1.4	Superparamagnetismo	12
2.2	Estrutura e propriedades do SnO_2	14
2.3	Aspectos teóricos da rede Cristalina	15
2.3.1	Rede Cristalina	15
2.3.2	Defeitos pontuais	18
3	Preparação das nanopartículas e métodos de caracterização	19
3.1	Pós de SnO_2 dopados com Metais de transição	19

3.2	Caracterização por raios X	21
3.3	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão	22
3.4	Caracterização magnética	22
3.5	Caracterização por espectroscopia Raman	23
4	Difração de Raios X e Refinamento pelo Método de Rietveld	24
4.1	Difração de raios X	24
4.2	Fórmula do Scherrer	25
4.3	Gráfico de Williamson - Hall	26
4.4	Técnica de medição	26
4.5	Resultados das medidas de difração de raios X	30
4.5.1	Nanopartículas de SnO_2 dopadas com Ni	30
4.5.2	Nanopartículas de SnO_2 dopadas com cobalto	36
4.5.3	Nanopartículas de SnO_2 dopadas com Cr	42
4.6	Microscopia Eletrônica de transmissão	45
5	Caracterização Magnética	47
5.1	Nanopartículas de SnO_2	47
5.2	Nanopartículas de SnO_2 dopada com Ni	51
5.3	Nanopartículas de SnO_2 dopada com Co	63
5.4	Nanopartículas de SnO_2 dopada com Cr	69
5.5	Modelo proposto para explicar os resultados de Magnetização (Modelo Core-Shell)	75

5.6	Nanopartículas de NiO	77
6	Caracterização por espectroscopia Raman	84
6.1	Breve introdução do efeito Raman	84
6.2	Resultados	87
6.2.1	Nanopartículas de SnO_2 sem dopagem	87
6.2.2	Resultados das amostras de SnO_2 dopadas com Ni	89
7	Conclusões	97
7.1	Considerações Finais	99
A	Método de Rietveld	103
A.0.1	Breve revisão do refinamento pelo Método de Rietveld	103
B	Caracterização por espectroscopia Mössbauer	106

Lista de Tabelas

4.1	Porcentagem de fases formadas em amostras de SnO_2 dopadas com níquel.	30
4.2	Variação do diâmetro médio, estresse residual e parâmetros de rede de nanopartículas de SnO_2 dopado com Ni.	35
4.3	Porcentagem de fases formadas em amostras de SnO_2 dopadas com cobalto.	38
4.4	Variação dos parâmetros de rede de SnO_2 dopado com Co	40
4.5	Variação dos parâmetros de rede de SnO_2 dopado com Cr.	42
5.1	Valores da magnetização de saturação M_S e do campo coercivo para a amostra de SnO_2	48
5.2	Campo coercivo e Magnetização de saturação para as amostras de SnO_2 dopadas com Ni.	54
5.3	Número efetivo de magnetons de Bohr (μ_{eff}) para SnO_2 dopada com Ni obtidos da análise da parte linear da curva M vs. H à temperatura ambiente pela análise de M vs.H a temperatura ambiente.	56
5.4	Valores da magnetização de saturação (M_S) e da temperatura (T_0) obtidos dos ajustes.	59
5.5	Valores obtidos do momento magnético efetivo por átomo de Ni e valores de θ em função da concentração.	62
5.6	Número efetivo de magnetons de Bohr μ_{eff} para SnO_2 dopada com Co obtidos pela análise de M vs.H a temperatura ambiente.	65

5.7	Valores obtidos para magnetização de saturação (M_S) e a temperatura (T_0).	66
5.8	Valores obtidos do momento magnético efetivo por átomo de cobalto e valores da temperatura de Curie-Weiss (θ) em função da concentração.	68
5.9	Campo coercivo e Magnetização de saturação para as amostras de SnO_2 dopadas com Cr.	70
5.10	Momentos efetivos (μ_{eff}) para SnO_2 dopada com Cr obtidos pela análise de Mvs.H obtidas a 300K.	71
5.11	Valores obtidos para magnetização de saturação (M_S) e a temperatura (T_0).	72
5.12	Valores obtidos do momento magnético efetivo por átomo de Cr e valores de θ em função da concentração.	74
6.1	Posições dos picos principais Raman (em cm^{-1}), (M_{Ni}) pico Raman atribuído ao ingresso do Ni^{2+}	91
B.1	Parâmetros obtidos pela espectroscopia Mössbauer, desvio isomérico (δ),FWHM (Γ) e desdobramento quadrupolar (Δ)	106

Lista de Figuras

2.1	Magnetização (M) versus campo magnético aplicado (H) representando o comportamento de substâncias paramagnéticas, superparamagnéticas e ferromagnéticas.	13
2.2	Estrutura do SnO_2 com parâmetros de rede $a = b = 4,737\text{Å}$ e $c = 3,185\text{Å}$ [6].	14
2.3	Micrografia de uma nanopartícula de SnO_2 sintetizada pelo método de Pechini, micrografia tomada da referência [7].	15
2.4	Tipos de rede cristalina: os 14 tipos de rede estão convenientemente agrupados em 7 sistemas cristalinos de acordo com os 7 tipos convencionais de células unitárias: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal, cúbica e hexagonal.	17
2.5	Defeitos pontuais: (a)vacância, (b) átomo intersticial, (c) átomo substitucional pequeno, (d) átomo substitucional grande, (e) Defeito Frenkel, (f) Defeito Schottky.	18
2.6	Defeito pontual produzido pela substituição de um íon de carga +1 por um de carga +2	18
3.1	Pós de SnO_2 sintetizados pelo método de Pechini	19
3.2	Rota de preparação do pó à base de SnO_2	20
3.3	Diagrama do magnetômetro de amostra vibrante (VSM).	22

4.1	Descrição da informação que proporciona a intensidade, a posição e a largura dos picos de um espectro de raios X.	25
4.2	Difração de raios X para a amostra de silício utilizada para a calibração do aparelho de raios X. Os pontos são os dados experimentais, a linha continua é o ajuste e a linha inferior é a diferença entre as duas.	27
4.3	Ajuste do FWHM da parte Gaussiana e Lorentziana com uma função polinomial de segundo grau.	28
4.4	Evolução do comportamento de SnO_2 dopado com níquel.	31
4.5	Ajuste pelo método de Rietveld com a função 7 para as amostras com 0.5% e 5% de Ni.	32
4.6	Difração de Raios X da amostra de SnO_2 dopado com 50% de Ni, onde pode observar-se a contribuição da fase de SnO_2 e a contribuição da fase de NiO	33
4.7	Gráfica de Williamson-Hall para SnO_2 dopado com níquel.	34
4.8	Diâmetro médio e a razão a/c em função da concentração para nanopartículas de SnO_2 dopado com níquel (as linhas tracejadas servem apenas de guia).	34
4.9	Ajuste pelo método de Rietveld para a amostra de NiO.	36
4.10	Evolução do comportamento de SnO_2 dopado com cobalto.	37
4.11	Ajuste pelo método de Rietveld com a equação 4.7 para as amostras de 5% de Co.	38
4.12	Gráfico de Williamson-Hall para SnO_2 dopado com cobalto.	39
4.13	Diâmetro médio e a/c em função da concentração para nanopartículas de SnO_2 dopado com cobalto (a linha tracejada serve apenas de guia).	39
4.14	Refinamento pelo método de Rietveld para a amostra de Co_3O_4	41
4.15	Evolução do comportamento de SnO_2 dopado com cromo.	43

4.16	Ajuste pelo método de Rietveld para a amostra de SnO_2 dopada com 5% de Cr.	44
4.17	Diâmetro médio e a razão a/c em função da concentração para nanopartículas de SnO_2 dopado com Cr (a linha tracejada serve apenas de guia).	44
4.18	Microscopia eletrônica de transmissão para uma amostra de SnO_2 dopado com 5% de Ni	45
4.19	Histograma para uma amostra de SnO_2 dopado com 5% de Ni	46
5.1	Curvas de M vs. H de nanopartículas de SnO_2 a) sem e b) com a correção do sinal diamagnético da cápsula.	48
5.2	Curvas de M vs. H do precursor e das nanopartículas de SnO_2	49
5.3	Curvas de ZFC e FC obtidas em campo magnético de 30 Oe para as nanopartículas de SnO_2	50
5.4	Cápsula onde colocou-se a mostra para realizar as medidas.	51
5.5	Medidas de magnetização (M) em função, a) do campo e b) da temperatura para a cápsula (a Figura inserida é a ampliação da curva Mvs.T em temperaturas < 40K).	52
5.6	Magnetização em função do campo obtidas a 300K e 5K para a amostra de SnO_2 dopado com 1% de níquel. Após a correção devido ao sinal da cápsula se observa que o comportamento da curva corrigida à temperatura ambiente é claramente ferromagnética.	53
5.7	Medidas de magnetização em função do campo obtidas em 300K mostram que o ingresso do níquel favorece o ordenamento ferromagnético até 1% de Ni. . .	54
5.8	Medidas de magnetização em função do campo obtidas em 300K para amostras com concentração de Ni acima de 3%.	55
5.9	Magnetização em função do campo magnético aplicado para a serie de amostras de SnO_2 dopado com níquel a) <10% e b) >10%.	57

5.10	Ajuste da curva de magnetização em função do campo usando a função de Brillouin para a amostra de SnO_2 dopado com 1% de níquel.	58
5.11	Medidas da susceptibilidade em função da temperatura para a serie de SnO_2 dopada com níquel para a) $\leq 10\%$ e b) $> 10\%$	60
5.12	Ajuste da susceptibilidade em função da temperatura pela lei de Curie-Weiss para a amostra de SnO_2 dopado com 1% de níquel.	61
5.13	Inversa da susceptibilidade vs. temperatura para a serie de SnO_2 dopados com Ni.	62
5.14	Evolução do momento magnético efetivo em função da concentração de Ni.	63
5.15	Comparação do ordenamento ferromagnético de SnO_2 com SnO_2 dopado com 0.4% de cobalto.	64
5.16	Medidas de M vs.H a 300K para amostras de SnO_2 dopadas com cobalto.	65
5.17	Medidas de magnetização a 5K para as amostras de SnO_2 dopadas com cobalto.	66
5.18	Medidas da susceptibilidade em função da temperatura para as amostras de SnO_2 dopadas com cobalto.	67
5.19	Medidas da inversa da susceptibilidade para a serie de SnO_2 dopadas com cobalto	67
5.20	Momento magnético efetivo em função da concentração de Co.	69
5.21	Medidas de magnetização em função do campo magnético obtidas a 300K.	70
5.22	Medidas da magnetização em função do campo magnético obtidas a 300K para amostras de SnO_2 dopadas com cromo.	71
5.23	Medidas de magnetização a 5K para as amostras de SnO_2 dopadas com cromo.	72
5.24	Medidas da susceptibilidade em função da temperatura para as amostras de SnO_2 dopadas com cromo.	73
5.25	Medidas da inversa da susceptibilidade para a serie de SnO_2 dopadas com Cr	73

5.26	Momento magnético efetivo em função da concentração de Cr.	74
5.27	Modelo de Core-Shell, <i>a</i>) representação das vacâncias de oxigênio nas nanopartículas de SnO_2 , <i>b</i>) Ingresso majoritário do MT no núcleo (solução sólida), <i>c</i>) acontece a segregação majoritária dos MT na superfície.	76
5.28	Medidas de M vs.H obtidas a 5 e 300K. A Figura inserida mostra uma ampliação do campo coercivo.	77
5.29	Medidas para a amostra de NiO apresenta irreversibilidade entre as medidas ZFC e FC.	78
5.30	Medidas da susceptibilidade AC <i>a</i>) parte real e <i>b</i>) parte imaginária para a amostra de NiO (as frequências são em Hz), campo aplicado de 19 Oe. . . .	79
5.31	Dependência lineal de $\ln(\tau)$ vs $1/T_B$, segundo a lei de Néel-Arrhenius.	80
5.32	Ajuste mediante a lei de Vogel-Fulcher.	81
5.33	Medidas da susceptibilidade DC variando o campo para a amostra de NiO .	82
5.34	Comportamento de <i>a</i>) $T^{1/2}$ vs H e <i>b</i>) T vs $H^{2/3}$	83
6.1	Espalhamento de um fóton de energia $\hbar\omega_E$	86
6.2	Espectro Raman Stokes e anti-Stokes de um monocristal de silício. A intensidade do sinal Stokes é perto de 12 vezes maior que o anti-Stokes.	87
6.3	Comparação de espectros Raman obtidos com comprimento de onda 488 e 514nm.	88
6.4	Espectro Raman obtidos à temperatura ambiente para nanopartículas de tamanhos médios de 13nm e 56nm SnO_2	89
6.5	Espectro Raman de nanopartículas de SnO_2 dopadas com Ni.	90
6.6	Ilustração de um ajuste do espectro Raman, obtido a temperatura ambiente para a amostra de SnO_2 dopado com 3% Ni.	91

6.7	Resultados obtidos por espectroscopia Raman: a) variação da posição em função da concentração e b) variação de FWHM em função da concentração, as linhas tracejadas servem apenas de guia.	92
6.8	Razão entre as áreas das bandas S_1 e S_2 e a área do pico mais intenso A_{1g} . .	94
6.9	Ajuste do espectro Raman, obtido a temperatura ambiente para SnO_2 dopado com 0.4% Co. observa-se os principais picos A_{1g} , E_g , A_{2g} e B_{2g} na faixa de 450 a 850 cm^{-1} . Além disso, as bandas S_1 , S_2 , S_3 e o modo de vibração local M_{Co}	96
B.1	Espectro Mössbauer obtidos em temperatura ambiente para a serie de SnO_2 dopado com Cr.	107
B.2	Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer a temperatura ambiente. Desvio isomérico (δ),FWHM (Γ) e desdobramento quadrupolar (Δ). .	108

Capítulo 1

Introdução Geral

1.1 Motivação do trabalho

Materiais semicondutores com "gap" de energia (banda proibida) larga, tais como SnO_2 , TiO_2 , ZnO dopados com metal de transição (Mn, Fe, Co, Cr, Ni, etc.) são de crescente interesse tanto do ponto de vista tecnológico quanto de pesquisa fundamental [1].

Tal dopagem é realizada com o objetivo de produzir os chamados semicondutores magnéticos diluídos com temperatura ferromagnética (T_C) acima da temperatura ambiente. Estes novos materiais são de interesse para aplicações na área da eletrônica que combina as características de bons condutores elétricos com a ordem dos momentos magnéticos do metal de transição (spintrônica).

Reportes indicam que a dopagem de SnO_2 com concentrações de Co inferiores a 10% é suficiente para obter-se ordem ferromagnética a temperatura ambiente [2]. No entanto, cálculos de primeiros princípios indicam que quando o semicondutor é dopado com Mn, o sistema se comporta como um paramagneto [1].

Apesar da intensa pesquisa sobre os semicondutores magnéticos diluídos existem ainda muitas controvérsias, principalmente sobre a origem intrínseca ou extrínseca do magnetismo observado nestes materiais.

Por outro lado, quando se reduz as dimensões do material para produzir sistemas nanoscópicos (nanopartículas) espera-se que estas propriedades mudem em comparação às do material "bulk". O sistema SnO_2 em dimensões nanométricas apresenta propriedades catalíticas e sensoriais muito interessantes. Neste caso, a dopagem com Ni, por exemplo,

muda drasticamente a resposta sensorial do sistema por conta da redução do tamanho da partícula induzida pela presença do metal de transição [3]. Sabe-se que quando se produz nanopartículas de SnO_2 dopadas com metal de transição, a distribuição dos íons metálicos não é uniforme, mas acontece de forma tal que uma concentração maior de íons metálicos se localiza na superfície das partículas. Esta peculiar distribuição de íons magnéticos pode estar relacionada com o método de preparação e deve ter efeitos profundos nas propriedades magnéticas do sistema de SnO_2 :MT (MT=metal de transição).

1.2 Objetivo do trabalho

Os objetivos do presente trabalho são:

Estudar as propriedades magnéticas e estruturais de nanopartículas de SnO_2 , sintetizadas pelo método de precursores poliméricos (Método de Pechini).

Estudar a evolução das propriedades magnéticas e estruturais das nanopartículas de SnO_2 dopadas com metais de transição (Ni, Co e Cr), em função da quantidade de dopante.

Propor um modelo fenomenológico para explicar a evolução das propriedades magnéticas e estruturais, em nanopartículas de SnO_2 dopadas com metais de transição.

Estudar as propriedades estruturais, magnéticas estáticas e dinâmicas de nanopartículas de NiO.

Estudar as propriedades vibracionais de nanopartículas de SnO_2 não dopada e dopada com Ni, com a finalidade de interpretar as medidas magnéticas obtidas.

Capítulo 2

Revisão Teórica

2.1 Propriedades magnéticas dos materiais

A origem das propriedades magnéticas dos materiais pode ser descrita por modelos baseados no movimento do elétron como será explicado a seguir:

O Hamiltoniano para um átomo com Z elétrons:

$$H_0 = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{P_i^2}{2m} + V_i \right) \quad (2.1)$$

Onde $\frac{P_i^2}{2m} + V_i$ é a energia cinética do elétron i , V_i é a energia potencial desse elétron.

Aplicando um campo de indução magnética \mathbf{B} que atuará sobre os elétrons do átomo.

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (2.3)$$

Assim

$$\mathbf{A}_{(\mathbf{r})} = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \quad (2.4)$$

A energia cinética se altera pois o momento agora é o momento generalizado:

$$E_c = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r}))^2 \quad (2.5)$$

$$E_c = \frac{1}{2m}(\mathbf{p}^2 + e(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + e^2 \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}) \quad (2.6)$$

como (gauge de coulomb):

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = 0 \quad (2.7)$$

$$E_c = \frac{1}{2m}\mathbf{p}^2 + \frac{e}{m}\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2m}\mathbf{A} \cdot \mathbf{A} \quad (2.8)$$

Agora

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} = \frac{1}{2}(\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{B} = \frac{\hbar}{2}\mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \quad (2.9)$$

$$\frac{e^2}{2m}\mathbf{A} \cdot \mathbf{A} = \frac{e^2}{2m}\left(\frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}\right)^2 = \frac{e^2}{8m}(\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 \quad (2.10)$$

$$H_i = \frac{P_i^2}{2m} + V_i + \mu_B \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m}(\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 \quad (2.11)$$

onde $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$. Considerando que o elétron tem um momento angular intrínseco (\mathbf{S}), podemos adicionar um termo $\mu_B g_s \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$.

$$H = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{P_i^2}{2m} + V_i \right) + \mu_B (\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} + \sum_{i=1}^Z \left(\frac{e^2}{8m} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 \right) \quad (2.12)$$

$$H = H_0 + H_1 \quad (2.13)$$

H_1 contem os termos de interação com o campo externo e é dado por:

$$H_1 = \mu_B (\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} + \sum_{i=1}^Z \left(\frac{e^2}{8m} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 \right) \quad (2.14)$$

O primeiro termo descreve a contribuição Paramagnética e o segundo a contribuição Diamagnética.

2.1.1 Diamagnetismo

Da equação 2.14, assumindo que:

$$\mathbf{L} = \mathbf{S} = 0 \quad (2.15)$$

$$\mu_B(\mathbf{L} + g\mathbf{S}) = 0 \quad (2.16)$$

temos unicamente a contribuição diamagnética

$$H_1 = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{e^2}{8m} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 \right) \quad (2.17)$$

Assumindo que o campo seja aplicado na direção \hat{z} , $\mathbf{B} = (0,0,B)$.

$$\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i = (Bx\hat{j} - By\hat{i}) \quad (2.18)$$

$$(\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 = (Bx\hat{j} - By\hat{i}) \cdot (Bx\hat{j} - By\hat{i}) \quad (2.19)$$

$$(\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 = B^2(x^2 + y^2) \quad (2.20)$$

Assim, o termo diamagnético do Hamiltoniano se torna:

$$H_1 = \frac{e^2}{8m} \sum_{i=1}^Z (B^2(x^2 + y^2)) \quad (2.21)$$

O valor esperado para a energia de interação para o átomo no seu estado fundamental seria:

$$E_0 = \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | x^2 + y^2 | 0 \rangle \quad (2.22)$$

Para o caso de densidades de probabilidade eletrônica de uma distribuição esfericamente simétrica, tem-se:

$$\langle x_i^2 \rangle = \langle y_i^2 \rangle = \langle z_i^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r_i^2 \rangle \quad (2.23)$$

Assim:

$$E_0 = \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_{i=1}^Z \frac{2}{3} \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle \quad (2.24)$$

Usando a anergia livre de Helmholtz

$$F = E - TS \quad (2.25)$$

$$F = \frac{e^2 B^2}{12m} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle - TS \quad (2.26)$$

portanto, a magnetização e susceptibilidade são dadas por:

$$M = -\frac{dF}{dB} = -\frac{e^2 B}{6m} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle \quad (2.27)$$

$$\chi = -\frac{d^2 F}{dB^2} = -\frac{e^2}{6m} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle \quad (2.28)$$

Os momentos magnéticos que produzem essa magnetização induzida serão direccionados opostamente ao campo aplicado, desta forma a susceptibilidade magnética será negativa. Em materiais diamagnéticos a susceptibilidade é geralmente muito pequena ($\approx 10^{-5}$) e independente da temperatura.

2.1.2 Paramagnetismo

Substâncias que, embora não apresentando magnetização espontânea (a campo nulo), magnetizam-se no mesmo sentido do campo aplicado, isto é, têm uma susceptibilidade magnética positiva, são chamadas paramagnéticas, como será visto a seguir:

O primer termo da equação 2.14 descreve o hamiltoniano para a contribuição paramagnética:

$$H_1 = \mu_B (\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} \quad (2.29)$$

O valor médio do Hamiltoniano nos da a energia esperada

$$E = \langle jls | H_1 | jls \rangle = \langle H_1 \rangle \quad (2.30)$$

$$E = \mu_B \langle \mathbf{L} + g_s \mathbf{S} \rangle \cdot \mathbf{B} \quad (2.31)$$

Utilizando o teorema da projeção [4], projetamos na direção \mathbf{J} .

$$E = \mu_B \langle (\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}) \cdot \frac{\mathbf{J}}{\hbar^2 j(j+1)} \rangle \langle \mathbf{J} \rangle \cdot \mathbf{B} \quad (2.32)$$

$g_s=2$ para o spin eletrônico

$$E = \mu_B \langle \frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{J} + 2\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}}{\hbar^2 j(j+1)} \rangle \langle \mathbf{J} \rangle \cdot \mathbf{B} \quad (2.33)$$

temos que:

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \quad (2.34)$$

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2) \quad (2.35)$$

substituindo 2.34 e 2.35 em 2.33, temos:

$$E = \mu_B \left\langle \frac{3\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2}{2\hbar^2 j(j+1)} \right\rangle \langle \mathbf{J} \rangle \cdot \mathbf{B} \quad (2.36)$$

$$E = \mu_B \left[\frac{3j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \right] \langle \mathbf{J} \rangle \cdot \mathbf{B} \quad (2.37)$$

$$E = \mu_B \left[1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \right] \langle \mathbf{J} \rangle \cdot \mathbf{B} \quad (2.38)$$

onde g é chamado fator de lande

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \quad (2.39)$$

$$\langle \mathbf{J} \rangle \cdot \mathbf{B} = j_z B \quad (2.40)$$

$$E = \mu_B g B j_z \quad (2.41)$$

Onde j_z é a projeção de \mathbf{J} na direção \hat{z} . A função de partição é dada por:

$$Z = \sum_{j_z=-j}^j \exp(\beta g \mu_B B j_z) \quad (2.42)$$

$$Z = \sum_{j_z=-j}^j \exp(\beta g \mu_B B j_z) \quad (2.43)$$

utilizando a relação:

$$\sum_{k=-n}^n x^k = x^{-k} \sum_{l=0}^{2n} x^l = \frac{x^{n+1/2} - x^{-n-1/2}}{x^{1/2} - x^{-1/2}} \quad (2.44)$$

$$Z = \frac{e^{\beta g \mu_B B \frac{2j+1}{2}} - e^{\beta g \mu_B B \frac{-2j-1}{2}}}{e^{\frac{1}{2} \beta g \mu_B B} - e^{\frac{-1}{2} \beta g \mu_B B}} = \frac{\sinh(\frac{2j+1}{2} \beta g \mu_B B)}{\sinh(\frac{1}{2} \beta g \mu_B B)} \quad (2.45)$$

para N partículas, a função de partição total é:

$$Z_T = \left(\frac{\sinh(\frac{2j+1}{2}\beta g\mu_B B)}{\sinh(\frac{1}{2}\beta g\mu_B B)} \right)^N \quad (2.46)$$

$$\log Z_T = N \log \left(\frac{\sinh(\frac{2j+1}{2}\beta g\mu_B B)}{\sinh(\frac{1}{2}\beta g\mu_B B)} \right) \quad (2.47)$$

$$M = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \log Z_T \quad (2.48)$$

$$M = \frac{1}{\beta} N \beta g\mu_B \left(\frac{2j+1}{2} \coth\left(\frac{2j+1}{2}\beta g\mu_B B\right) - \frac{1}{2} \coth\left(\frac{1}{2}\beta g\mu_B B\right) \right) \quad (2.49)$$

Fazendo $x = \beta g\mu_B j B$ e $j = J$:

$$M = N g\mu_B J \left(\frac{2J+1}{2} \coth\left(\frac{2J+1}{2}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}J\right) \right) \quad (2.50)$$

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

chamada função de Brillouin, portanto a magnetização é dada por:

$$M = N g\mu_B J B_J(x) \quad (2.52)$$

para $x \ll 1$

$$B_J(x) = \frac{J+1}{3J} x \quad (2.53)$$

$$M = \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3kT} B \quad (2.54)$$

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (2.55)$$

A última equação é conhecida como Lei de Curie, onde C é a constante de Curie. O gráfico do inverso da susceptibilidade em função da temperatura descreve uma reta, com inclinação $1/C$, passando pela origem.

$$C = \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3k} = \frac{Np^2\mu_B^2}{3k} \quad (2.56)$$

onde p é o número efetivo de magnetons de Bohr, e é dado por:

$$p^2 = g^2 J(J+1) \quad (2.57)$$

Experimentalmente é conveniente determinar o valor de μ_{eff} , onde o momento magnético efetivo μ_{eff} , em unidades gaussianas, é dado por:

$$\mu_{eff} = p\mu_B = \sqrt{\frac{3K_B}{N\mu_B^2}C} = \sqrt{8C}(\mu_B) \quad (2.58)$$

Nos materiais reais, há muitas situações em que a lei de Curie não é estritamente obedecida. Portanto, é necessário uma expressão mais geral para susceptibilidade magnética, conhecida como a lei de Curie-Weiss.

2.1.3 Ferromagnetismo

Considerando o Hamiltoniano para um sistema de muitos elétrons interagentes na presença de um campo magnético é dado por:

$$H = \sum_i \frac{1}{2m}(\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}))^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_1 v(\mathbf{r}_i) \quad (2.59)$$

onde os termos representam a interação dos elétrons com o campo magnético, a interação elétron-elétron e as interações dos elétrons com um potencial externo, respectivamente. O valor médio do Hamiltoniano quantifica a energia do sistema como um todo, o segundo termo determina o termo de interação de troca entre os elétrons (J) [5].

Por outro lado, uma maneira clássica de considerar essas interações é através da aproximação de campo médio desenvolvida por P. Weiss. Nesta aproximação, a existência de um campo médio (H_m) é proporcional à magnetização

$$H_m = \lambda M \quad (2.60)$$

onde, a interação de cada momento magnético atômico entre todos os outros vizinhos é substituída por um campo médio dado por λM , adicionado ao campo externo aplicado.

Para altas temperaturas, podemos, então, substituir o campo externo por este campo total e usar as relações descritas na seção anterior Assim,

$$M = \chi_p(H_{ext} + \lambda M) \quad (2.61)$$

Como,

$$M(1 - \lambda\chi_p) = \chi_p H_{ext} \quad (2.62)$$

temos que,

$$\frac{M}{H_{ext}} = \frac{\chi_p}{1 - \lambda\chi_p} = \chi \quad (2.63)$$

Logo, a partir da lei de Curie obtemos a expressão

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (2.64)$$

onde, $\theta_{CW} = \lambda C$ é conhecida como temperatura de Curie-Weiss.

A equação 2.64 é conhecida como a lei de Curie-Weiss e descreve o comportamento no estado paramagnético de compostos que apresentam interações magnéticas entre os momentos magnéticos.

A partir de θ_{CW} é possível determinar a interação de troca J através da equação

$$\theta_{CW} = \lambda C = 2zJC \quad (2.65)$$

onde z é o número dos primeiros vizinhos.

Quando:

- $\theta_{CW} > 0$ temos uma interação ferromagnética com $\lambda > 0$, caracterizado por um deslocamento da lei de Curie em um gráfico de χ em função da temperatura para a direita.
- $\theta_{CW} < 0$ temos uma interação antiferromagnética com $\lambda < 0$, caracterizado por um deslocamento da lei de Curie em um gráfico de χ em função da temperatura para a esquerda.

Experimentalmente o θ_{CW} pode-ser obtido do gráfico do recíproco da susceptibilidade em função da temperatura.

A intersecção da reta com o eixo da abscissa não é exatamente na origem, como no paramagnetismo, mas sim em θ_{CW} . Seu valor é melhor avaliado quando $T \geq 10\theta_{CW}$ dado que a curvatura de χ^{-1} usualmente se torna aparente em baixos valores de T.

Quando essas interações magnéticas tornam-se mais fortes que a agitação térmica, o sistema de spins passa de um estado paramagnético para um estado ordenado magneticamente.

Materiais ferromagnéticos se distinguem por exibir uma ordem de longo alcance que alinha paralelamente os momentos magnéticos, ou seja, uma magnetização espontânea não nula a campo zero para $T < T_C$ (T_C temperatura de Curie).

A medida que a temperatura decresce, aproximando-se de θ_{CW} , a curva de χ^{-1} afasta-se da reta, cortando o eixo T numa temperatura T_C ($< \theta_{CW}$). A susceptibilidade diverge nessa temperatura, indicando o estabelecimento de ordem ferromagnético.

Para temperaturas menores que T_C , a magnetização do material tende a sua magnetização de saturação, quando todos os momentos magnéticos presentes no material apontam na mesma direção.

2.1.4 Superparamagnetismo

Nanopartículas com dimensões pequenas (próximas de 10 nm), apresentam monodomínios magnéticos como consequência do predomínio das interações de troca sobre a energia magnetostática. Monodomínios magnéticos suficientemente diluídos possuem comportamento magnético análogo ao comportamento paramagnético de um conjunto de momentos magnéticos atômicos sem interação. Assim, na ausência de um campo magnético as

nanopartículas estão aleatoriamente orientadas e não apresentam magnetização. Na presença de um campo magnético constante, as nanopartículas magnéticas se alinham paralelamente ao campo aplicado e adquirem magnetização não nula. Quando cessa a ação do campo, essas partículas relaxam num tempo característico ou tempo de relaxação. Desse modo, o conjunto de nanopartículas se comporta como uma entidade paramagnética, analogamente à relaxação de momentos magnéticos nos materiais paramagnéticos, mas com momentos magnéticos gigantes.

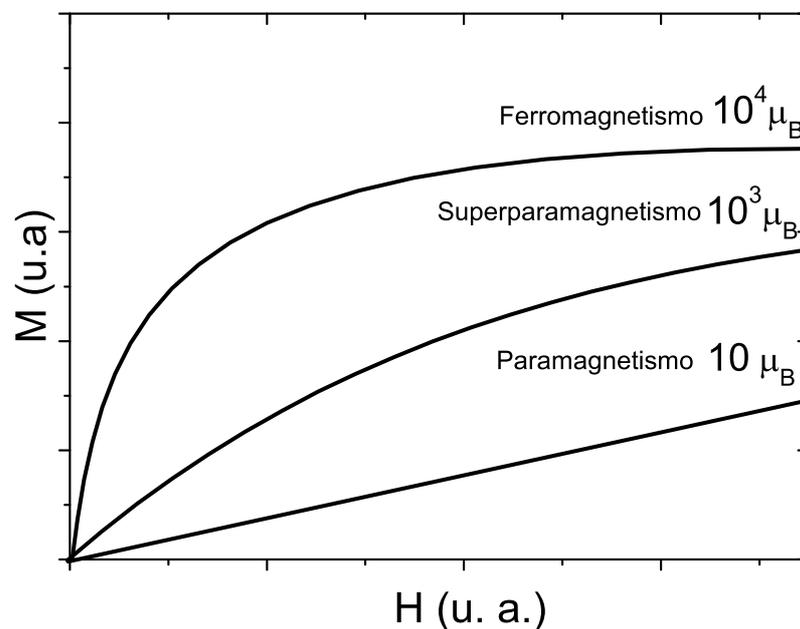


Figura 2.1: Magnetização (M) versus campo magnético aplicado (H) representando o comportamento de substâncias paramagnéticas, superparamagnéticas e ferromagnéticas.

O momento magnético total de uma nanopartícula superparamagnética é da ordem de $\mu \cong 10^3 \mu_B$ que está entre o valor de um paramagneto ($\mu \cong 10 \mu_B$) e de um ferromagnético ($\mu \cong 10^4 \mu_B$), onde μ_B é o magneton de Bohr¹ (ver Figura 2.1).

¹onde $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} J/T$.

2.2 Estrutura e propriedades do SnO_2

O dióxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor que tem uma estrutura cristalina tetragonal tipo rutilo com grupo espacial D_{4h}^{14} ($P4_2/mnm$) e que em sua célula unitária tem dois átomos de estanho e quatro átomos de oxigênio, tendo no total seis átomos por célula unitária. A estrutura é ilustrada na Figura 2.2.

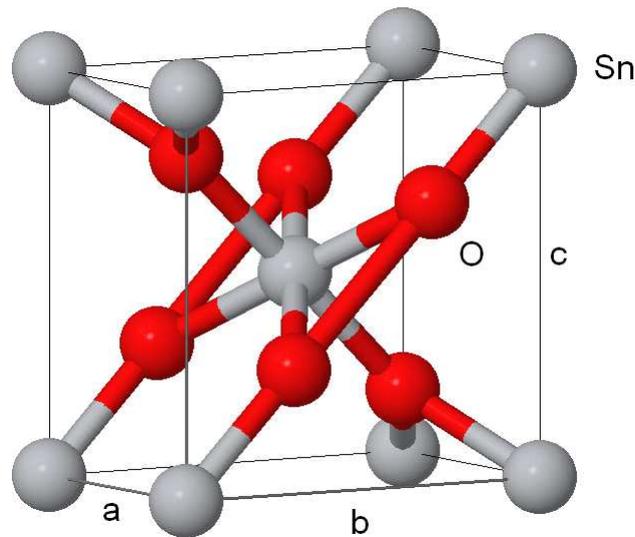


Figura 2.2: Estrutura do SnO_2 com parâmetros de rede $a = b = 4,737\text{\AA}$ e $c = 3,185\text{\AA}$ [6].

Cada átomo de estanho está ao centro de seis átomos de oxigênio localizados aproximadamente nos vértices de um octaedro regular, e todo átomo de oxigênio é rodeado por três átomos de estanho, que estão aproximadamente nos vértices de um triângulo equilátero. Os parâmetros de rede são $a = b = 4,737\text{\AA}$ e $c = 3,185\text{\AA}$ [6]. O radio iônico para o O^{2-} e Sn^{4+} são $1,40\text{\AA}$ e $0,71\text{\AA}$, respectivamente. A forma mais simples deste cristal é conhecida em mineralogia como cassiterita.

O SnO_2 é geralmente um semicondutor do tipo n com uma banda proibida de transição direta, com energia de aproximadamente $3,7\text{eV}$. A condução elétrica do SnO_2 na sua forma natural ocorre devido à existência de defeitos pontuais provenientes de átomos do próprio material (vacâncias) ou de outros átomos, que agem como centros doadores ou aceitadores. Dentro dos vários óxidos condutores transparentes, o SnO_2 é um dos mais estudados. A utilização do SnO_2 em diferentes aplicações exige principalmente o conhecimento de seus métodos de preparação, bem como de suas propriedades óticas e elétricas na forma de monocristal, policristal e filme fino. Compostos baseados em nanopartículas de SnO_2 têm

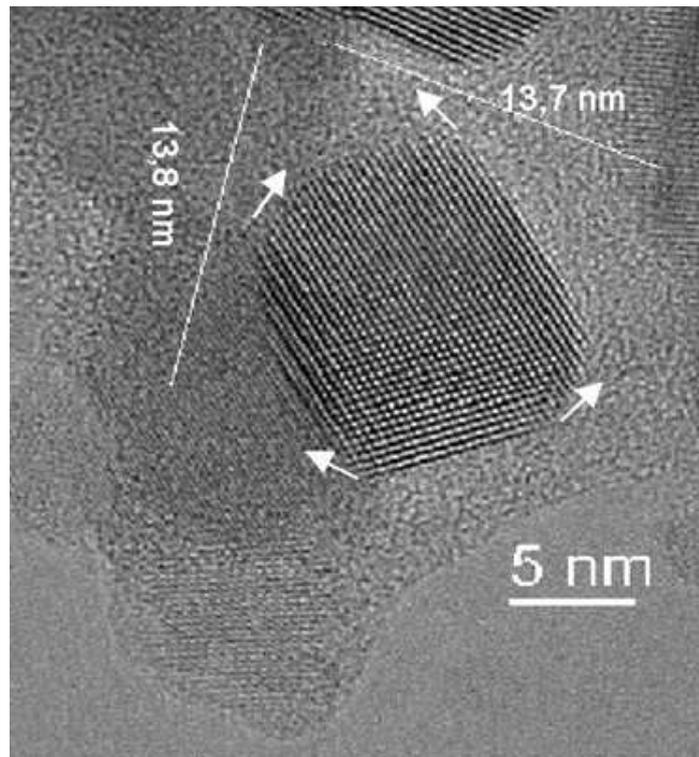


Figura 2.3: Micrografia de uma nanopartícula de SnO_2 sintetizada pelo método de Pechini, micrografia tomada da referência [7].

sido utilizados em larga escala na pesquisa de métodos de implementação de sensores devido à importância desse material [7].

2.3 Aspectos teóricos da rede Cristalina

A rede cristalina tem uma importância fundamental na determinação das características dos materiais. Nos cristais naturais, alguns átomos são substituídos por impurezas, dando a cada cristal características distintas de forma e cor. Estas impurezas têm uma importância nas características dos cristais naturais, em particular dos minerais, determinando as propriedades eléctricas e ópticas, a temperatura de fusão e a reactividade química.

2.3.1 Rede Cristalina

Um cristal ideal é caracterizado por ter uma repetição espacial (3D) de uma estrutura básica (célula unitária), a qual pode conter um ou vários átomos, íons ou moléculas com uma

disposição bem ordenada dentro da célula. Isto fornece a estrutura simétrica, sólida, rígida e bem definida, observada nos sólidos cristalinos.

Nos cristais mais simples tais como o cobre, prata, ferro, ou alumínio e os metais alcalinos, a unidade estrutural é representada unicamente por um átomo. Em muitos cristais a unidade é representada por grupos de átomos ou moléculas.

Uma rede de Bravais é um arranjo infinito de pontos dispostos regularmente no espaço, tal que qualquer ponto desta pode ser localizada por um vetor do tipo:

$$\vec{R} = n_1\hat{a} + n_2\hat{b} + n_3\hat{c} \quad (2.66)$$

Onde n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros e \hat{a} , \hat{b} e \hat{c} são chamados vetores unitários. Variando os valores de n podemos descrever todos os pontos da rede. A estrutura cristalina é uma das importantes propriedades dos minerais. A rede de Bravais constitui somente a geometria da estrutura periódica subjacente, sem considerar o que contém as unidades reais (Kittel, 1986) [8].

Os grupos de simetria pontuais necessitam de 14 tipos de rede (uma geral e 13 especiais Figura 2.4). Os 14 tipos de rede estão convenientemente agrupados em 7 sistemas cristalinos de acordo com os 7 tipos convencionais de células unitárias: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbica, trigonal e hexagonal. Os eixos a, b e c denominam-se parâmetros de rede.

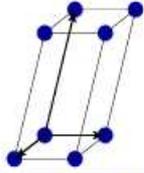
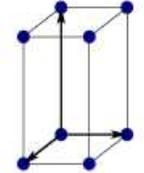
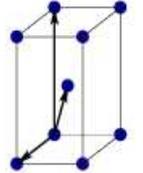
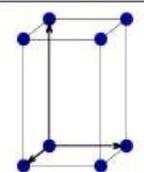
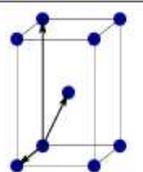
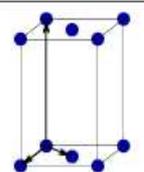
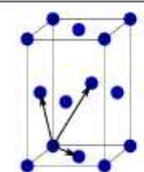
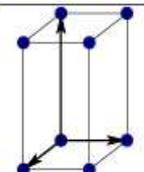
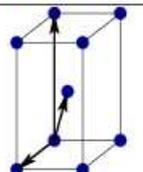
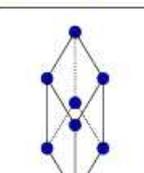
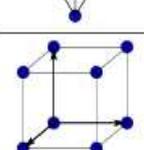
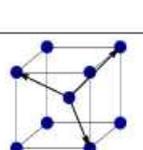
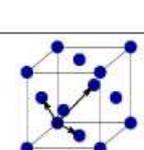
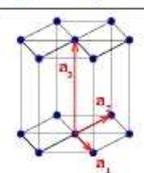
Bravais lattice	Parameters	Simple (P)	Volume centered (I)	Base centered (C)	Face centered (F)
Triclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
Monoclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ $\alpha_{12} \neq 90^\circ$				
Orthorhombic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120^\circ$				
Cubic	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = 120^\circ$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				

Figura 2.4: Tipos de rede cristalina: os 14 tipos de rede estão convenientemente agrupados em 7 sistemas cristalinos de acordo com os 7 tipos convencionais de células unitárias: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal, cúbica e hexagonal.

2.3.2 Defeitos pontuais

São interrupções no arranjo atômico de uma estrutura cristalina, normalmente estas imperfeições são introduzidas pelo movimento de átomos ou íons quando eles ganham energia por aquecimento durante o processamento do material, introduzindo impurezas ou dopantes ², produzindo deformações da rede e introduzindo tensões internas.

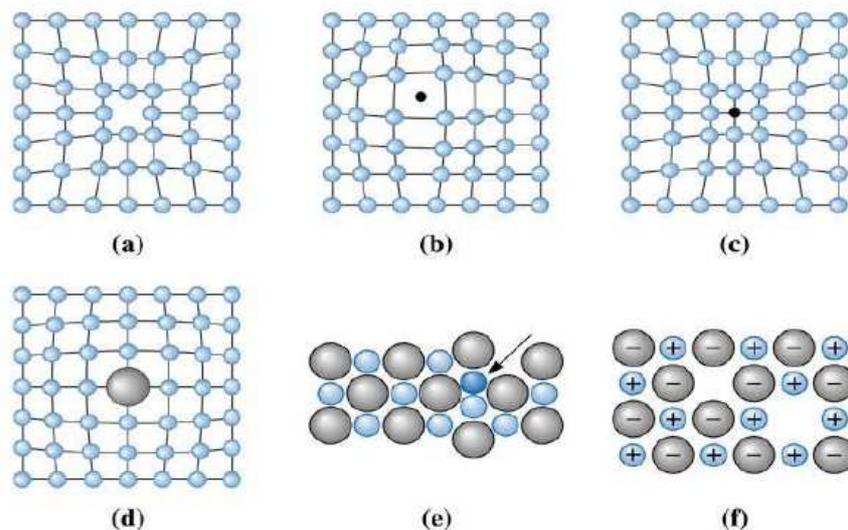


Figura 2.5: Defeitos pontuais: (a) vacância, (b) átomo intersticial, (c) átomo substitucional pequeno, (d) átomo substitucional grande, (e) Defeito Frenkel, (f) Defeito Schottky.

Um defeito pontual substitucional importante ocorre quando um íon de uma determinada carga substitui um íon de carga diferente, por exemplo quando o Sn^{4+} é substituído pelo Ni^{2+} .

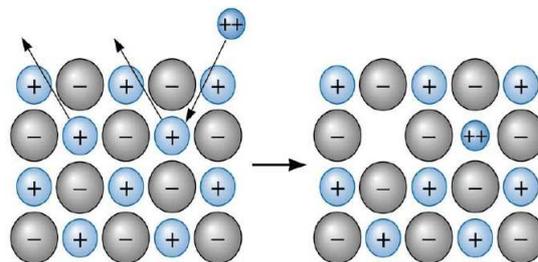


Figura 2.6: Defeito pontual produzido pela substituição de um íon de carga +1 por um de carga +2

²Dopantes são elementos que são acrescentados durante o processamento com o objetivo de melhorar as propriedades .

Capítulo 3

Preparação das nanopartículas e métodos de caracterização

3.1 Pós de SnO_2 dopados com Metais de transição

No presente trabalho utilizou-se o método de precursores poliméricos (método de Pechini) [9] para preparar dióxido de estanho contendo metais de transição, sendo eles: Co, Ni e Cr

Figura 3.1

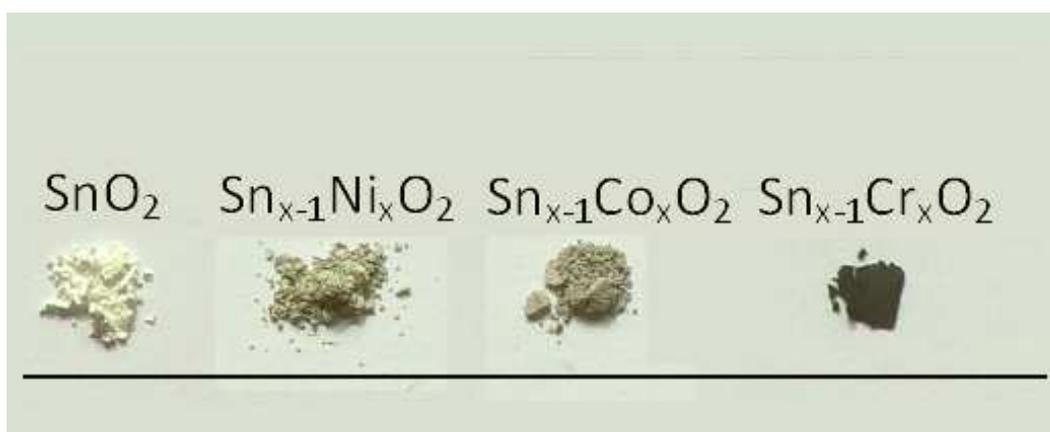


Figura 3.1: Pós de SnO_2 sintetizados pelo método de Pechini

Os produtos químicos utilizados foram: etileno glicol $HOCH_2CH_2OH$ (Synth, PA, ACS), ácido cítrico $HOC(CH_2CO_2H)$ (Synth, PA, ACS), diclorato de estanho dihidratado $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (Synth, PA, ACS), solução de amônia NH_3H_2O (Synth, PA, ACS 13.8 mol/L), ácido nítrico HNO_3 (Synth, PA, ACS), nitrato de níquel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck PA), nitrato de cobalto $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck PA) e nitrato de cromo $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Merck

PA).

Primeiramente foi preparado citrato de estanho introduzindo gota a gota 50 cm^3 de uma solução de amônia (2 mol/L) a temperatura ambiente em 100 cm^3 de uma solução aquosa contendo ácido cítrico (0.25 mol/L) e diclorato de estanho (0.5 mol/L), quando o PH da solução atingiu o valor de 3.0 precipitou-se o citrato de estanho. O último foi filtrado e lavado abundantemente para retirar o cloreto (3L de água por 100g de sólido), nesse ponto se obtém o citrato de estanho livre de cloro. O precipitado branco foi então secado em uma estufa a 60°C durante 24h.

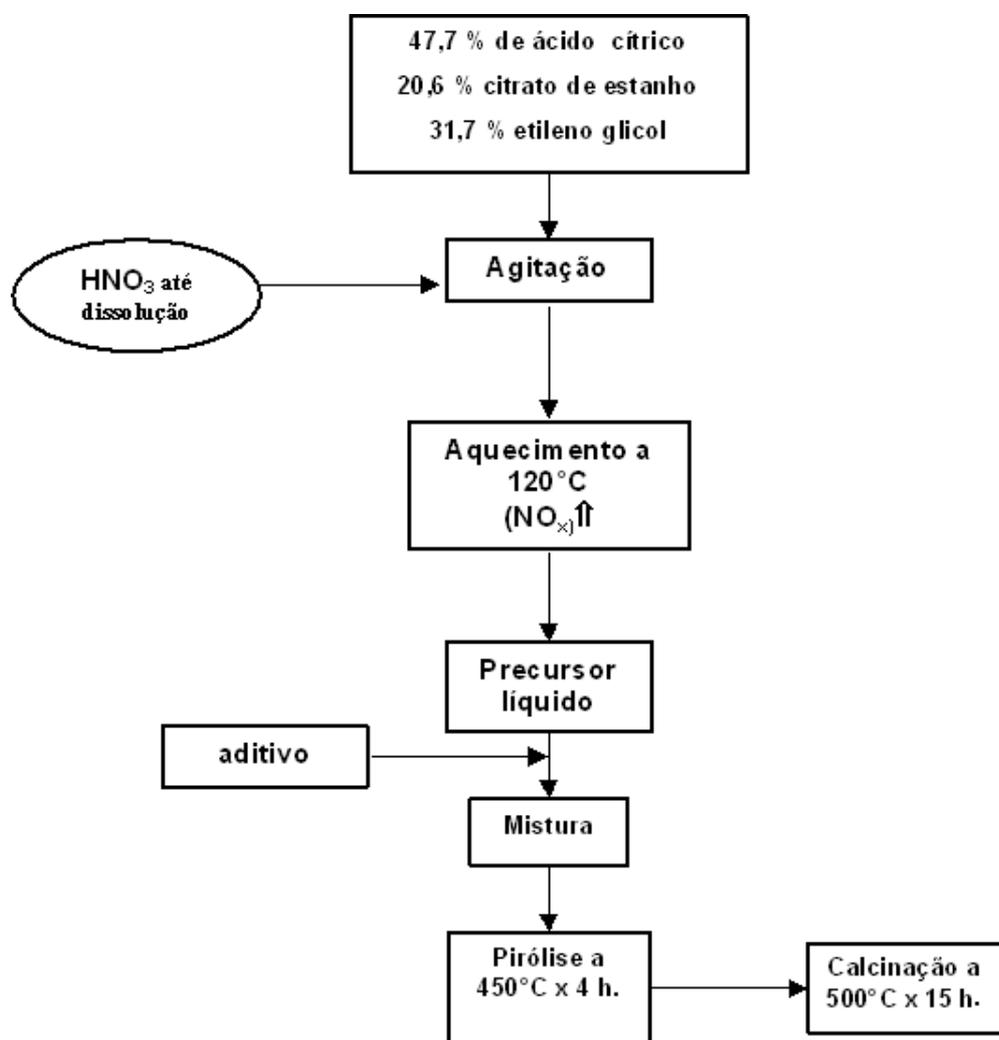


Figura 3.2: Rota de preparação do pó à base de SnO_2

O ácido cítrico foi introduzido lentamente no etileno glicol misturado com o citrato de estanho aquecido a 70°C (Figura 3.2). Nesta temperatura, a dissolução foi completa, mas sem o início da polimerização. Logo, uma solução concentrada de HNO_3 foi adicionada para obter uma dissolução completa do citrato do estanho. Neste ponto, vapores de gás NO_2 foram

observados, sendo a emissão gasosa associada à oxidação de estanho (II) em estanho (IV) pelo ácido nítrico. A solução aquosa de HNO_3 foi introduzida lentamente devido às reações serem fortemente exotérmicas. A temperatura foi mantida a $120^\circ C$ após de introdução de ácido cítrico. Quando foi necessário, pequenas quantidades de água foram adicionadas para controlar a temperatura da solução orgânica durante a introdução do HNO_3 enquanto a reação continuava até a formação de um polímero viscoso e transparente. As outras etapas subsequentes são apresentadas na Figura 3.2.

Cabe mencionar que as amostras foram sintetizadas no departamento de Metalurgia e Engenharia dos Materiais da Universidade de São Paulo com a finalidade do estudo de pós a base de SnO_2 para a construção de sensores de Gases seletivos ao SO_2 em 2005 [7].

3.2 Caracterização por raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda na ordem de alguns ângstroms, a mesma ordem do espaçamento entre os átomos em um cristal, sendo portanto muito utilizada na determinação da estrutura cristalina dos sólidos.

Os difratogramas obtidos nas medidas de DRX (medidos em amostras em pó), foram feitos usando o equipamento de raios X, difratômetro da Bruker, com radiação K_α de ânodo de cobre, do Instituto de Química da UnB.

Os difratogramas obtidos para as amostras de Cr foram feitas no laboratório de raios X no departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da USP, usando o equipamento marca Philips X'Pert e radiação K_α de ânodo de cobre.

A partir do difratograma os picos de difração são comparados com valores encontrados em fichas cristalográficas como Inorganic Crystal Structure Database (ICSD-for-WWW) obtidos da internet. Também foi utilizado o programa Powdercell para comparar os dados experimentais com os valores obtidos das fichas cristalográficas. Além disso, se usou o programa Math!, que é um banco de fichas cristalográficas, para analisar os dados experimentais e encontrar possíveis formações de fases adicionais.

3.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão

Com a finalidade de comparar os resultados obtidos por XRD foi feita medidas de microscopia eletrônica de transmissão. As medidas foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão, Jeol modelo 1011, no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia - Universidade de Brasília.

3.4 Caracterização magnética

No presente trabalho as medidas magnéticas foram feitas utilizando o método da amostra vibrante (método indutivo) que consiste basicamente em colocar a amostra em vibração dentro de um criostato, onde um campo magnético a magnetiza. A vibração da amostra produz um fluxo magnético induzido e captado por bobinas de detecção, onde a magnetização da amostra é proporcional à voltagem produzida nas bobinas (observe-se a Figura 3.3).

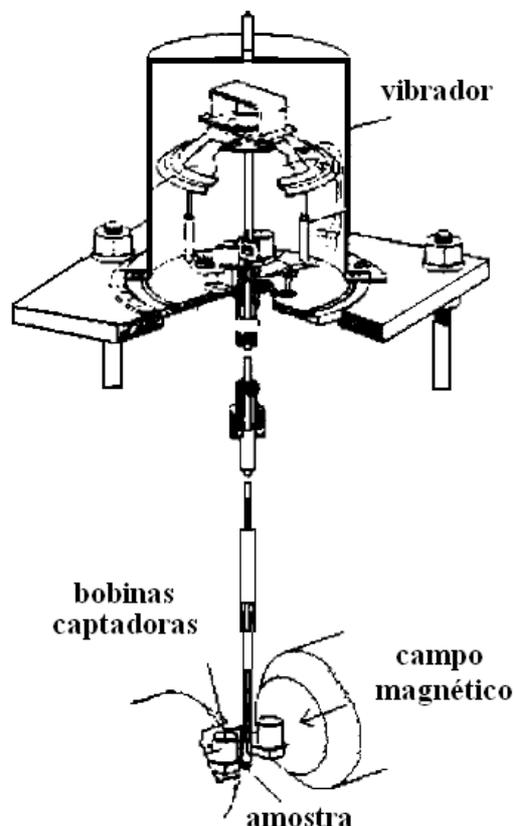


Figura 3.3: Diagrama do magnetômetro de amostra vibrante (VSM).

Medidas de magnetização em função do campo aplicado, medidas de susceptibilidade

magnética DC e AC em função da temperatura assim como medidas Zero Field Cooled (ZFC) e Field Cooled (ZFC) foram realizados para as amostras estudadas.

As medidas foram realizadas usando o magnetômetro de amostra vibrante (VSM) do Laboratório de caracterização magnética do Instituto de Física da UnB (IF-UnB) para concentrações $> 10\%$.

Medidas que requereram maior sensibilidade, devido ao pequeno momento magnético de amostras com concentrações $\leq 10\%$, foram feitas em colaboração do grupo experimental do Centro Internacional da Matéria Condensada (CIFMC-UnB) que conta com um sistema comercial PPMS (Physical Property Measurement System) da Quantum Design, usando o módulo VSM.

3.5 Caracterização por espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman o espalhamento Raman é basicamente troca de energia entre os fótons incidentes e os átomos da amostra, esta energia absorvida pelos átomos é transformada em vibrações (modos vibracionais) observadas no espectro Raman.

As medidas de espectroscopia Raman (micro-Raman) foram realizadas utilizando o espectrómetro triplo Jobin-Yvon modelo T64000, utilizando um microscópio óptico (objetiva 50X). O sinal raman foi detectado utilizando um detector CCD refrigerado com nitrogênio líquido. A excitação da amostra foi realizada através de um laser sintonizado na linha de 488nm e 514nm com potência de 100mW sobre a amostra. Todos os espectros foram obtidos a temperatura ambiente. Essas medidas foram feitas no laboratório de espectroscopia Raman do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

Capítulo 4

Difração de Raios X e Refinamento pelo Método de Rietveld

4.1 Difração de raios X

Através da difração de raios X pode-se determinar os parâmetros estruturais das nanopartículas de SnO_2 não dopadas e dopadas, fornecendo informação da localização, forma e simetria dos átomos dentro da célula unitária (observe-se a Figura 4.1). O tamanho e deformações microestruturais afetam a forma e a largura das reflexões de Bragg. Nesse sentido, a largura a meia altura das reflexões (FWHM) pode ser atribuída à soma de contribuições associadas a efeitos intrínsecos da amostra e a efeitos instrumentais, isto é:

$$FWHM = FWHM_{intrinsic} + FWHM_{instrumental} \quad (4.1)$$

O alargamento intrínseco é considerado como a soma dos alargamentos devido aos tamanhos dos cristalitos e às deformações do reticulado [10].

$$FWHM_{intrinsic} = FWHM_{tam} + FWHM_{def} \quad (4.2)$$

Toda essas informações estruturais são obtidas mediante o refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld (Apêndice A).

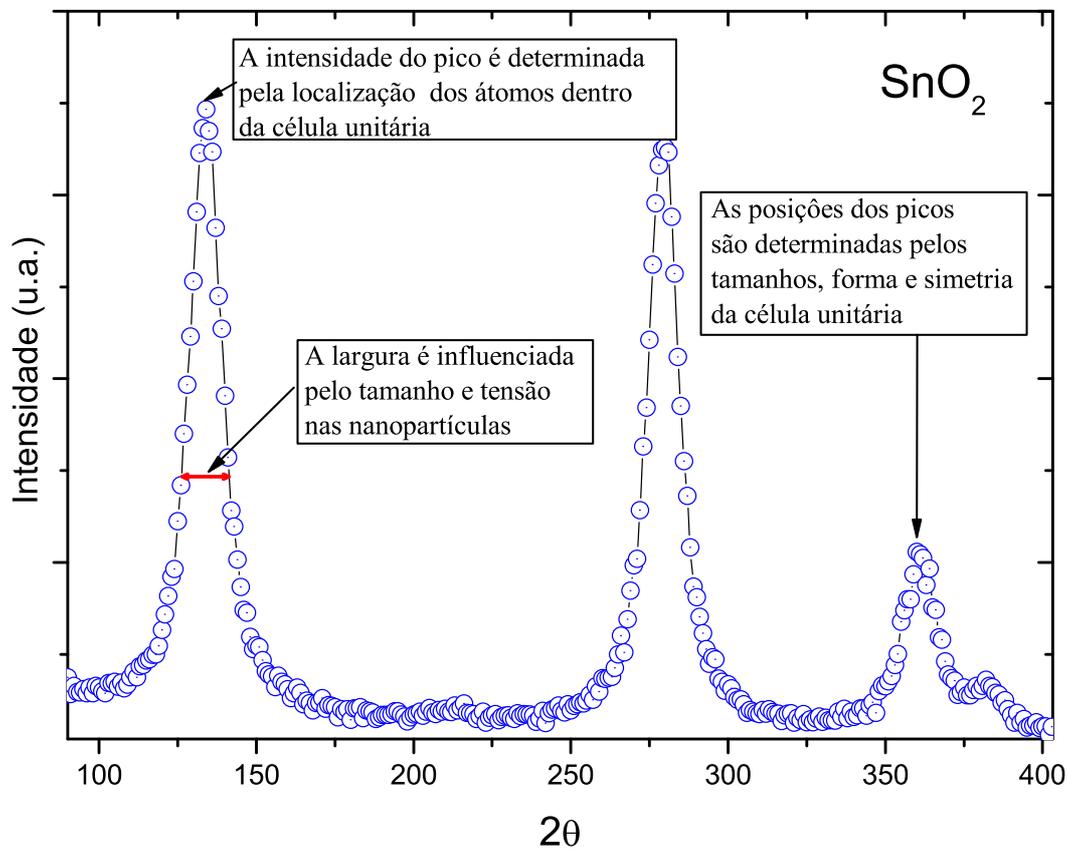


Figura 4.1: Descrição da informação que proporciona a intensidade, a posição e a largura dos picos de um espectro de raios X.

4.2 Fórmula do Scherrer

A estimativa do diâmetro médio (D) das nanopartículas pode ser obtida pela determinação da largura à meia altura da reflexão mais intensa, usando a relação de Scherrer [11].

$$D = 0.9\lambda / B \cos\theta \quad (4.3)$$

Onde λ é o comprimento de onda de raios X, θ é o ângulo onde se produz a reflexão e B é a largura integrada corrigida (em relação a uma amostra padrão) como será discutido mais em diante [12].

4.3 Gráfico de Williamson - Hall

Uma vez obtida a largura de linha das reflexões pode determinar-se a contribuição devido ao tamanho e às deformações na rede cristalina. O método foi desenvolvido por Williamson e Hall, em 1953, para obter o diâmetro médio (D) e avaliar as microdeformações. A relação é representada pela seguinte equação:

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda k}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (4.4)$$

onde ε é a microdeformação (estresse residual).

4.4 Técnica de medição

Primeiramente para fazer medidas de difração de raios X é necessário realizar uma calibração ao aparelho de raios X, esta calibração foi feita com uma amostra de Si amplamente utilizada para este fim. O silício apresenta uma célula unitária cúbica com grupo espacial $FD\bar{3}M$ e parâmetro de rede $a=b=c=5.4064 \text{ \AA}$ ¹. O refinamento foi feito com a função Pseudo-Voigt modificada por Thompson-Cox-Hastings e utilizando o programa DBWS9411 (ver apêndice A).

Uma vez ajustado os dados para a amostra padrão de Si (ver Figura 4.2), o programa fornece valores de FWHM para a parte Gaussiana e Lorentziana. A variação em função de 2θ desta largura foi ajustada com uma função polinomial de segundo grau (ver Figura 4.3). Os resultados obtidos são os seguintes.

$$FWHMG. = 0.04482 - 9,50256E^{-5}(2\theta) + 7,06878E^{-6}(2\theta)^2 \quad (4.5)$$

$$FWHML. = 0.03267 + 1.2223E^{-4}(2\theta) + 4.80689E^{-6}(2\theta)^2 \quad (4.6)$$

Com estas equações se realizará a correção para as FWHM da parte Gaussiana e Lorentziana.

¹Informação obtida do ICSD disponível na internet, <http://icsd.ill.eu/icsd/index.php> (ICSD for WWW)

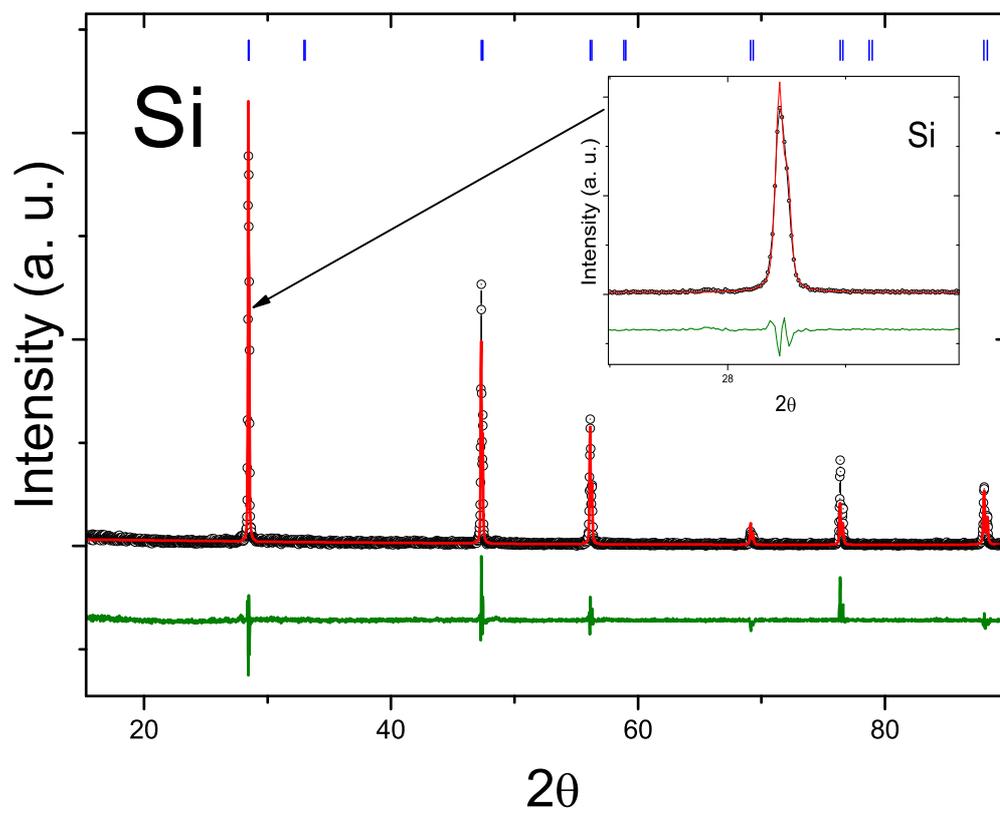


Figura 4.2: Difração de raios X para a amostra de silício utilizada para a calibração do aparelho de raios X. Os pontos são os dados experimentais, a linha contínua é o ajuste e a linha inferior é a diferença entre as duas.

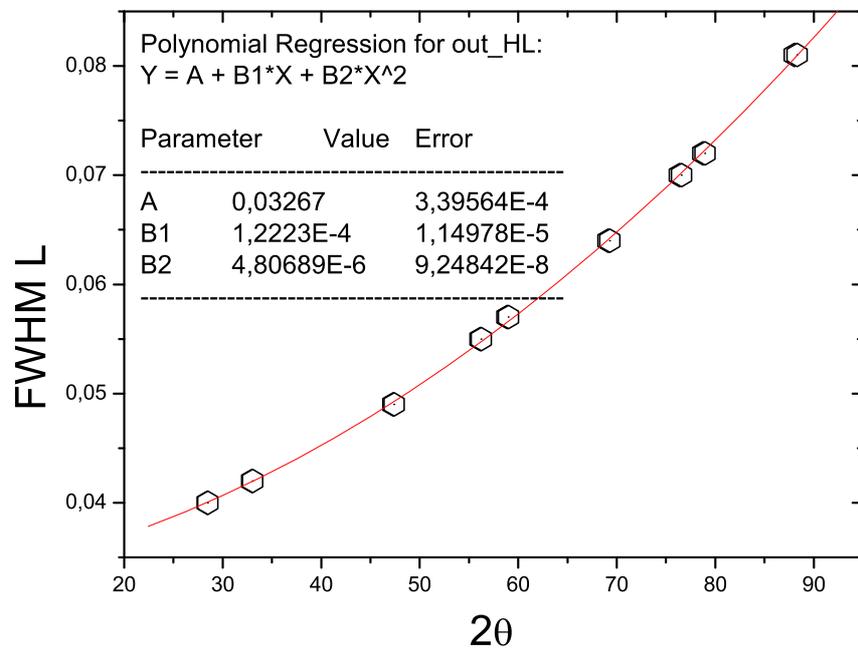
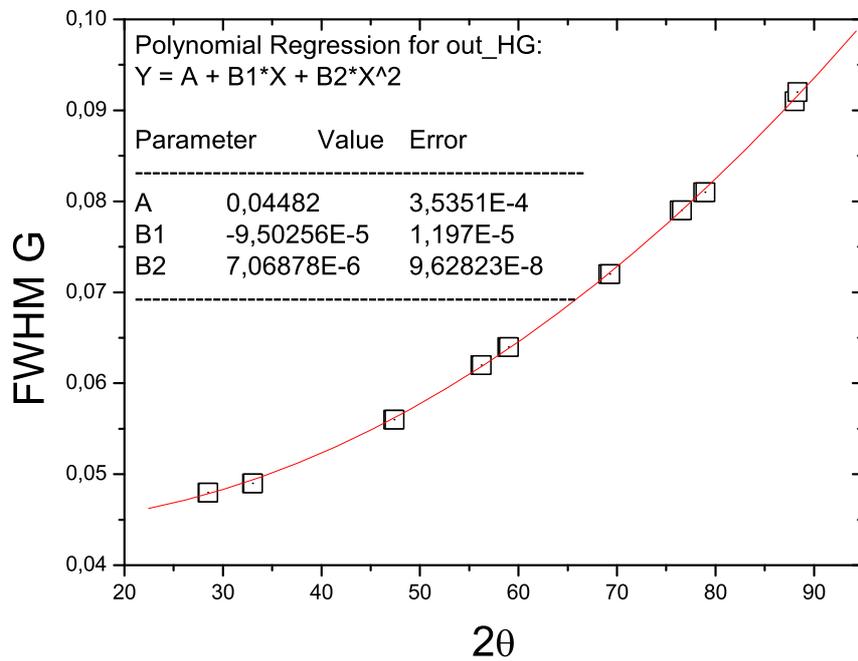


Figura 4.3: Ajuste do FWHM da parte Gaussiana e Lorentziana com uma função polinomial de segundo grau.

Na literatura revisada aparecem diferentes métodos para determinar valores do tamanho e microdeformações[13] [14], para o presente trabalho utilizaremos medidas de raios X na faixa de $20^\circ - 80^\circ$, $\Delta 2\Theta = 0.05^\circ$ e com um tempo de 6 seg por ponto (*velocidade = 0.5°/min*). O refinamento foi feito considerando a função 7 do programa DBWS (Pseudo-Voigt modificada por Thompson-Cox-Hastings) uma mistura de Gaussiana e Lorentziana dada por:

$$TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G \quad (4.7)$$

com

$$\eta = 1.3660q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3 \quad (4.8)$$

e

$$q = H_L/H \quad (4.9)$$

O FWHM (H) é dada por Thompson, Cox and Hastings.

$$H = [H_G^5 + AH_G^4H_L + BH_G^3H_L^2 + CH_G^2H_L^3 + DH_GH_L^4 + H_L^5]^{0.2} \quad (4.10)$$

onde $A = 2.69269$, $B = 2.42843$, $C = 4.47163$, $D = 0.07842$ e H_G , H_L são dadas pelas equações A.6 e A.7 descritas no apêndice A. A correção da largura integrada ² devido à contribuição instrumental é dada por:

para o termo Lorentziana,

$$\beta_{obs.} - \beta_{inst.} = \beta_{tamanho} + \beta_{esstrese} \quad (4.11)$$

entanto que para o termo Gaussiana,

$$\beta_{obs.}^2 - \beta_{inst.}^2 = \beta_{tamanho}^2 + \beta_{esstrese}^2 \quad (4.12)$$

Uma vez obtida as larguras integradas corrigidas dos termos Lorentziana e Gaussiana utilizamos a equação 4.10 e o gráfico de Williamson - Hall para obter o tamanho médio dos cristalitos e avaliar o estresse residual.

²A conversão de FWHM o Γ para a largura integrada é: *Lorentziana* $\rightarrow \beta = (\pi/2)\Gamma$ e *Gaussiana* $\rightarrow \beta = [\pi/(4\ln 2)]^{1/2}\Gamma$

4.5 Resultados das medidas de difração de raios X

4.5.1 Nanopartículas de SnO_2 dopadas com Ni

Os padrões de difração das amostras indicam a formação de uma fase única para concentrações de Ni abaixo de 10%. A estrutura corresponde à fase tetragonal similar à esperada de SnO_2 (bulk). No entanto, para concentrações de Ni superiores, acima de 30% o surgimento de um pico adicional em $2\theta \approx 44^\circ$ é evidente (Figura 4.4).

Em concentrações maiores a presença de outras reflexões adicionais foram identificadas como reflexões correspondentes a uma fase associada a NiO, como será discutido mais em diante. A evolução dos padrões de difração é mostrada na Figura 4.4.

Uma análise mais detalhada dos padrões de difração usando o método de Rietveld, confirmou a formação da fase tetragonal para as amostras de baixas concentrações de Ni como é mostrado na Figura 4.5.

A presença das duas fases associadas (fase tetragonal de SnO_2 e fase cúbica de NiO) é mostrada na Figura 4.6 para a amostra com 50% de Ni. A formação da fase cúbica de NiO é mostrada na Figura 4.9 para as nanopartículas com 100% de Ni. Estes refinamentos serviram para quantificar as fases que se formaram quando o Ni é introduzido nos compostos.

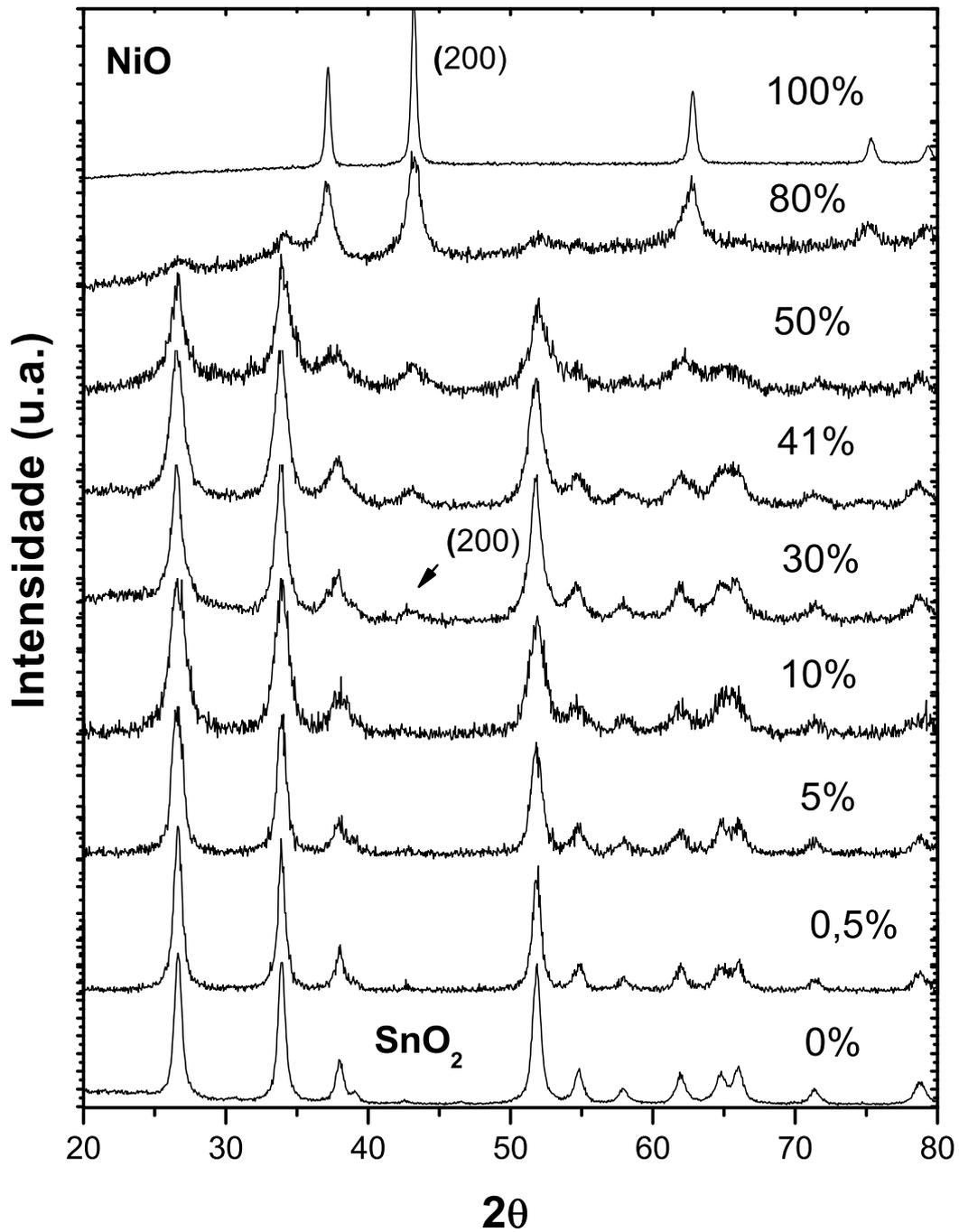
Na Tabela 4.1 mostra-se as porcentagens obtidas dos refinamentos. Acima de 30% de Ni observa-se um aumento da fase associada à estrutura tipo NiO quando se incrementa a concentração de Ni nas amostras.

Tabela 4.1: Porcentagem de fases formadas em amostras de SnO_2 dopadas com níquel.

Fase	0%	0.5%	5%	10%	30%	41%	50%	80%	100%
SnO_2	100%	100%	100%	100%	82%	80%	58%	14%	0%
NiO	0%	0%	0%	0%	18%	20%	42%	86%	100%

Por outro lado, as larguras de linha obtidas dos refinamentos serviram para determinar o tamanho médio dos cristalitos e avaliar o estresse residual.

Este estudo foi realizado nas amostras que apresentaram fase única, ou seja para concentrações de Ni menores que 10%.

Figura 4.4: Evolução do comportamento de SnO_2 dopado com níquel.

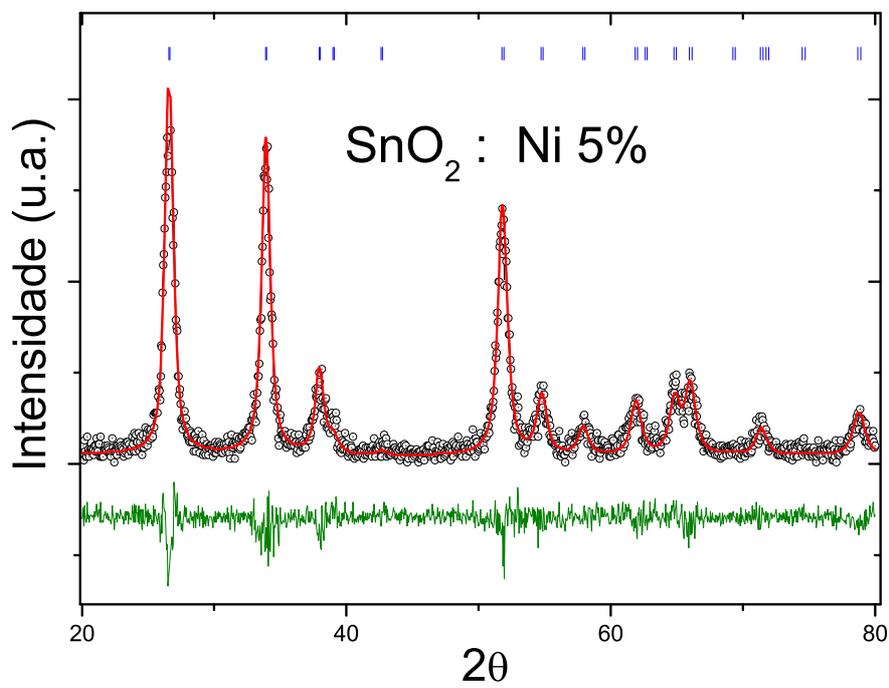
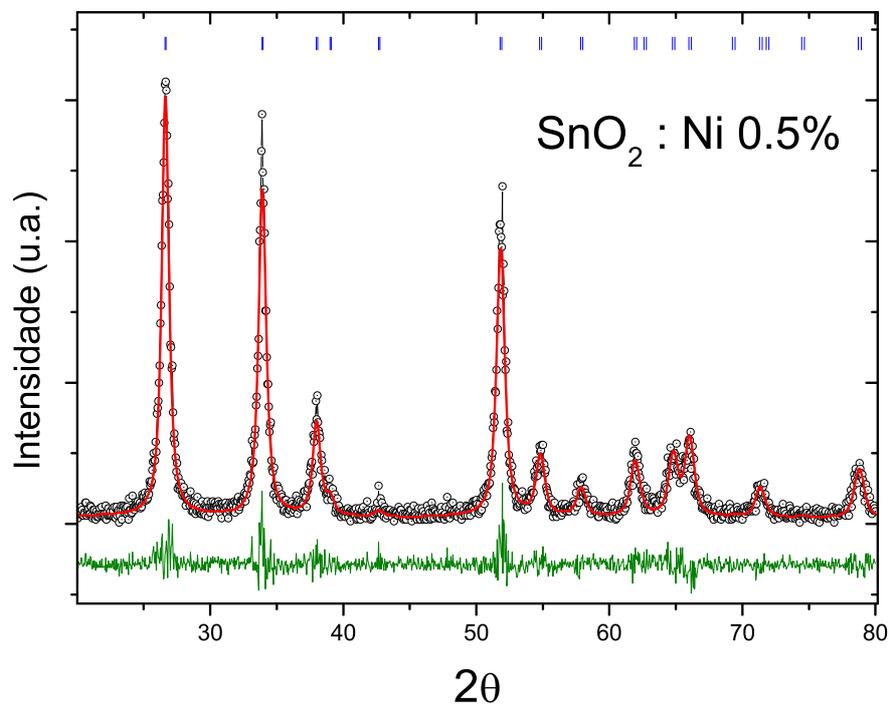


Figura 4.5: Ajuste pelo método de Rietveld com a função 7 para as amostras com 0.5% e 5% de Ni.

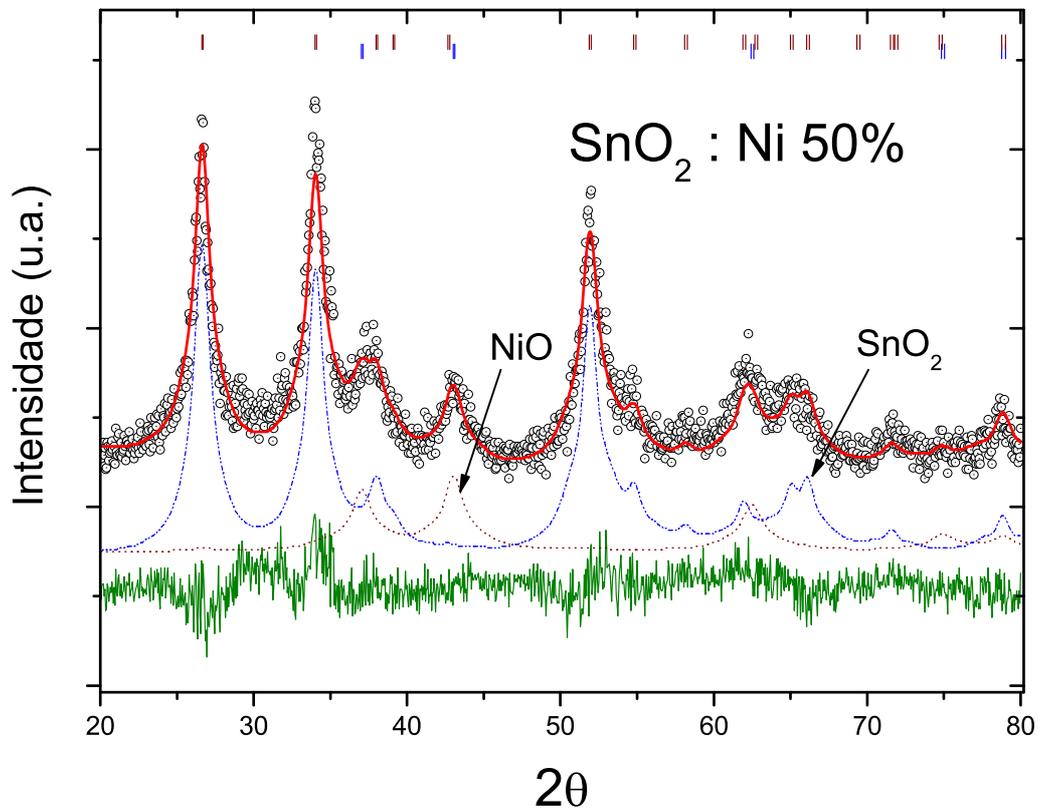


Figura 4.6: Difração de Raios X da amostra de SnO_2 dopado com 50% de Ni, onde pode observar-se a contribuição da fase de SnO_2 e a contribuição da fase de NiO .

Na Figura 4.7 mostra-se o gráfico de Williamson-Hall, os pontos experimentais descrevem uma reta, cuja pendente nos proporciona informação das microdeformações e o ponto que intercepta o eixo vertical nos proporciona a informação do tamanho médio segundo a equação 4.4. Os resultados obtidos desta análise são apresentados na Tabela 4.2.

O tamanho médio das nanopartículas mostra uma tendência decrescente a medida que a concentração de níquel é incrementada (observe-se a Figura 4.8).

O decrescimento do tamanho médio dos cristalitos é consistente com o reportado na literatura [15]. No modelo de análise que usamos neste trabalho, além de poder determinar o tamanho, determinamos o grão de estresse presente na estrutura. Outra informação importante obtida da análise é a evolução do valor de a/c , mostrando que o ingresso de níquel

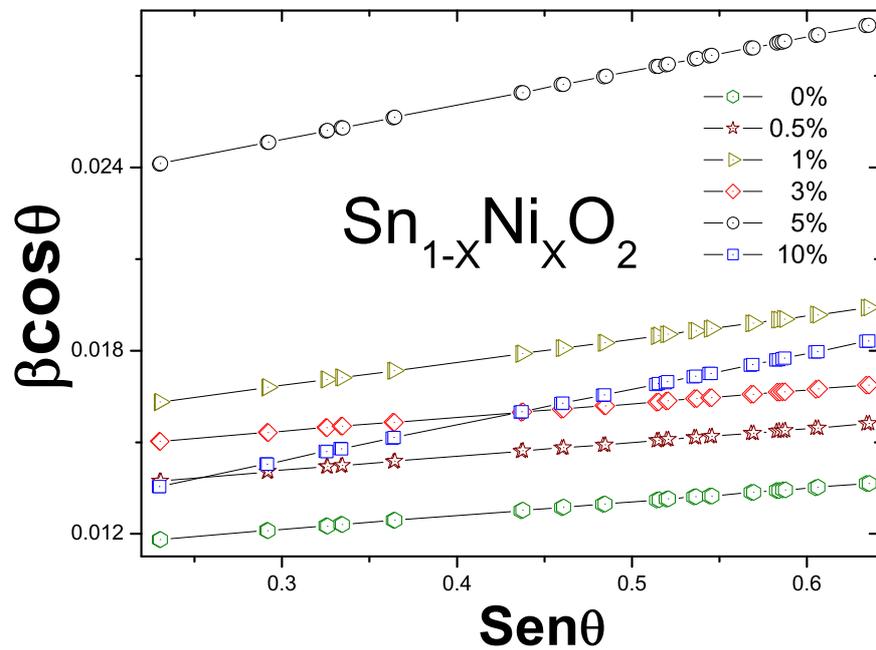


Figura 4.7: Gráfica de Williamson-Hall para SnO_2 dopado com níquel.

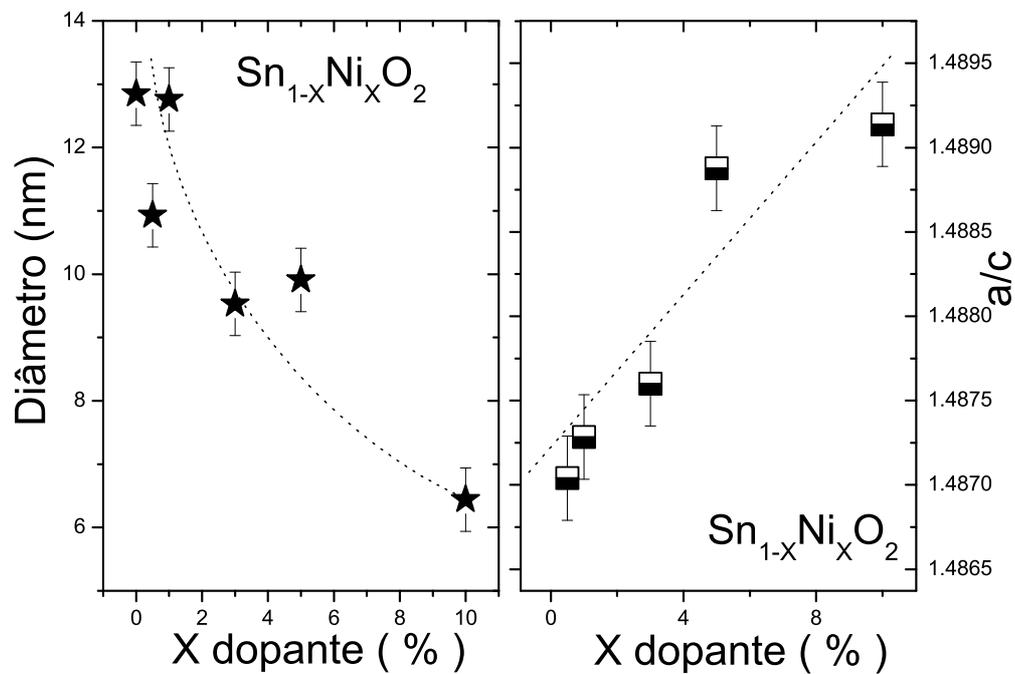


Figura 4.8: Diâmetro médio e a razão a/c em função da concentração para nanopartículas de SnO_2 dopado com níquel (as linhas tracejadas servem apenas de guia).

Tabela 4.2: Variação do diâmetro médio, estresse residual e parâmetros de rede de nanopartículas de SnO_2 dopado com Ni.

Porcentagem	Diâmetro (nm)	estresse (%)	a (Å)	c (Å)	a/c
SnO_2	12.85	0.1125	4.7371	3.1867	1.4865
SnO_2 : Ni 0.5%	10.93	0.1145	4.7389	3.1868	1.4870
SnO_2 : Ni 1%	12.76	0.2928	4.7370	3.1850	1.4873
SnO_2 : Ni 3%	9.53	0.1905	4.7389	3.1856	1.4876
SnO_2 : Ni 5%	9.91	0.1128	4.7388	3.1828	1.4889
SnO_2 : Ni 10%	6.44	0.2798	4.7435	3.1854	1.4891

provoca deformações na célula unitária ³ (observe-se a Figura 4.8).

O valor médio do estresse residual determinado para a amostra sem dopagem de Ni é pequeno e positivo ($\sim 0.11\%$). Quando se introduz níquel na estrutura, o estresse residual mostra uma tendência a aumentar em baixas concentrações de Ni e, apesar de ser sempre positivo, mostra um comportamento flutuante em altas concentrações de níquel como é mostrado na Tabela 4.2. As flutuações determinadas para o estresse residual são associadas ao grau de resolução dos padrões de difração. Uma avaliação mais precisa implica na obtenção de padrões de difração com maior resolução de sinal (maior sinal/ruído).

A amostra do extremo rico em Ni (NiO) apresentou a fase cúbica com grupo espacial $Fm\bar{3}m$ e com parâmetros de rede $a = b = c = 4.1789\text{Å}$ que são compatíveis com valores para o material "Bulk".

O refinamento do difratograma proporcionou um tamanho médio dos cristalitos de 22nm. Os valores fornecidos pelo programa (DBWS) que representam a qualidade do ajuste foram R-expected=2.24 e R-wp=3.46 ⁴ (ver Figura 4.9). O estresse residual calculado é de $\varepsilon=0.0693\%$ menor que o valor obtido para nanopartículas de SnO_2 devido à diferença de tamanhos.

³Estas deformações foram corroboradas por medidas preliminares de espectroscopia Mössbauer (apêndice B)

⁴Quanto mais próximo o valor de R-wp este do R-expected melhor é a qualidade do ajuste [16]

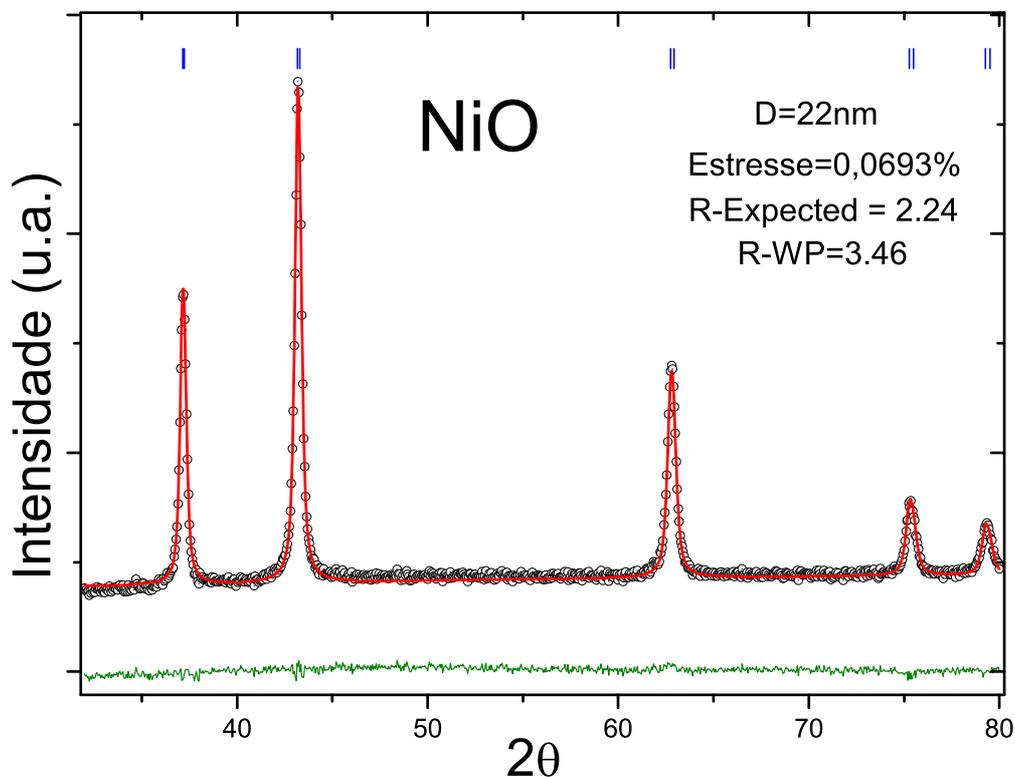


Figura 4.9: Ajuste pelo método de Rietveld para a amostra de NiO.

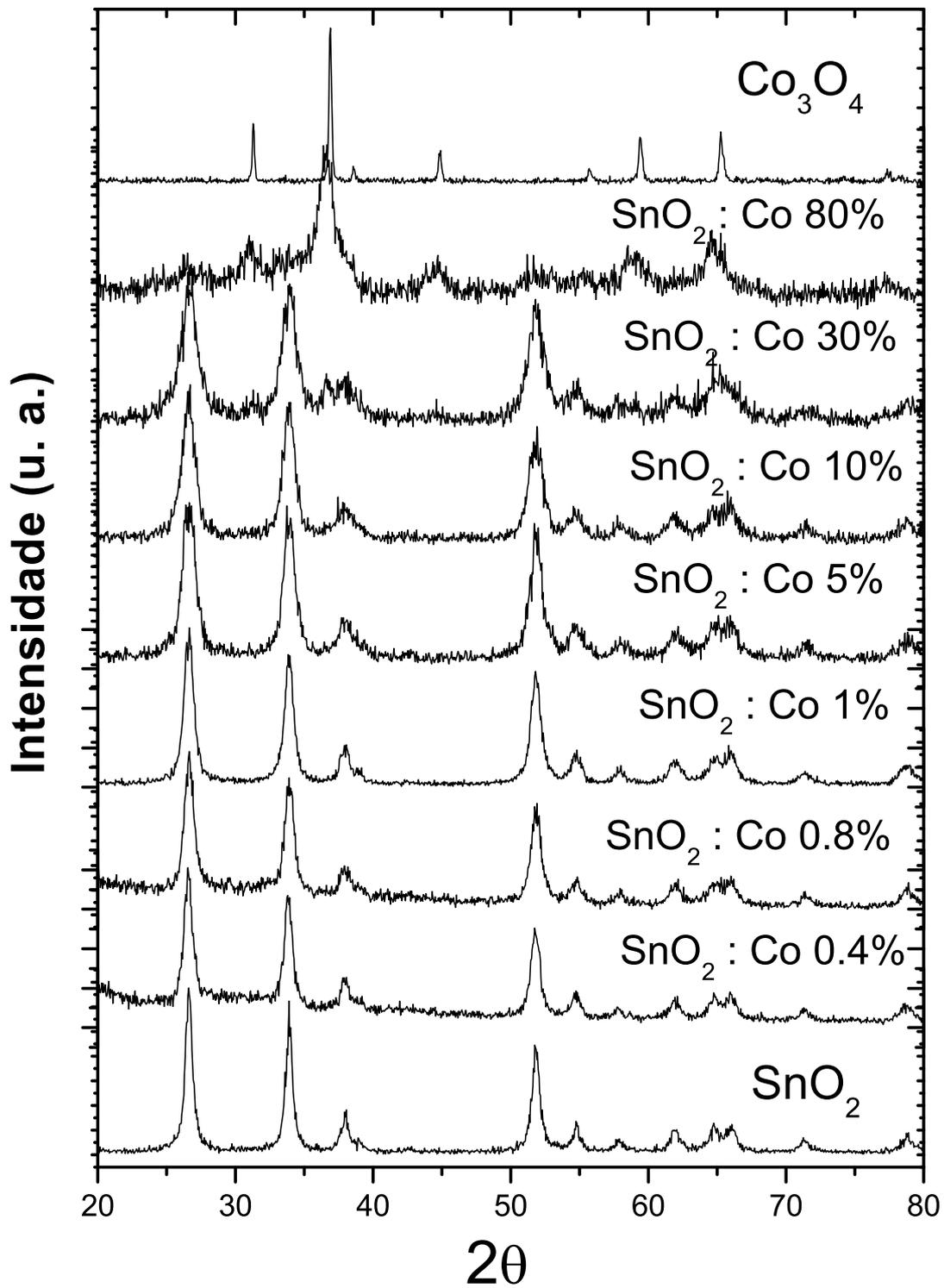
4.5.2 Nanopartículas de SnO_2 dopadas com cobalto

Agora apresentaremos os resultados das amostras de SnO_2 dopadas com cobalto em diferentes concentrações.

Do mesmo modo que para a serie dopada com Ni foi observada somente a presença de uma fase tetragonal de (SnO_2) até 10% de Co a presença de uma segunda fase cúbica (Co_3O_4) foi observada acima de 30% de Co (observe-se a Figura 4.10).

O refinamento pelo método de Rietveld dos padrões de difração confirmou a formação da fase tetragonal de óxido de estanho para baixas concentrações de Co como é mostrado na Figura 4.11, onde mostramos os dados observados, os dados calculados e a diferença.

Na Tabela 4.3 são apresentados as porcentagens obtidas dos refinamentos. Observa-se um aumento da fase associada à estrutura de Co_3O_4 (acima de 30%) quando se incrementa a

Figura 4.10: Evolução do comportamento de SnO_2 dopado com cobalto.

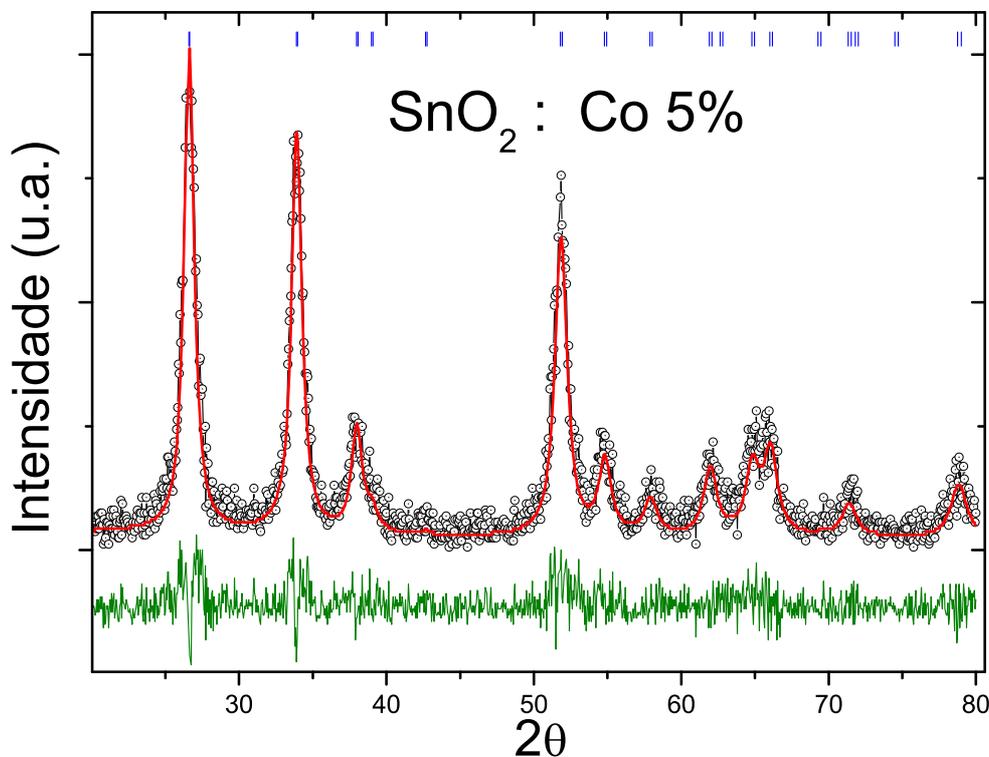


Figura 4.11: Ajuste pelo método de Rietveld com a equação 4.7 para as amostras de 5% de Co.

concentração de Co nas amostras.

Tabela 4.3: Porcentagem de fases formadas em amostras de SnO_2 dopadas com cobalto.

Fase	0%	0.4%	0.8%	1%	5%	10%	30%	80%	100%
SnO_2	100%	100%	100%	100%	100%	100%	76%	6%	0%
Co_3O_4	0%	0%	0%	0%	0%	0%	24%	94%	100%

Na Figura 4.12 mostra-se o gráfico de Williansom-Hall, onde se observa uma evolução na intersecção com o eixo e que nos proporciona a evolução no tamanho médio das nanopartículas.

Com uso da equação 4.4 e do mesmo modo que para a serie dopada com Ni foram obtidos os valores do tamanho médio dos cristalitos e o estresse residual. Os resultados obtidos desta análise são apresentados na Tabela 4.4.

A evolução dos tamanhos é decrescente (Figura 4.13) a medida que o cobalto ingressa nas

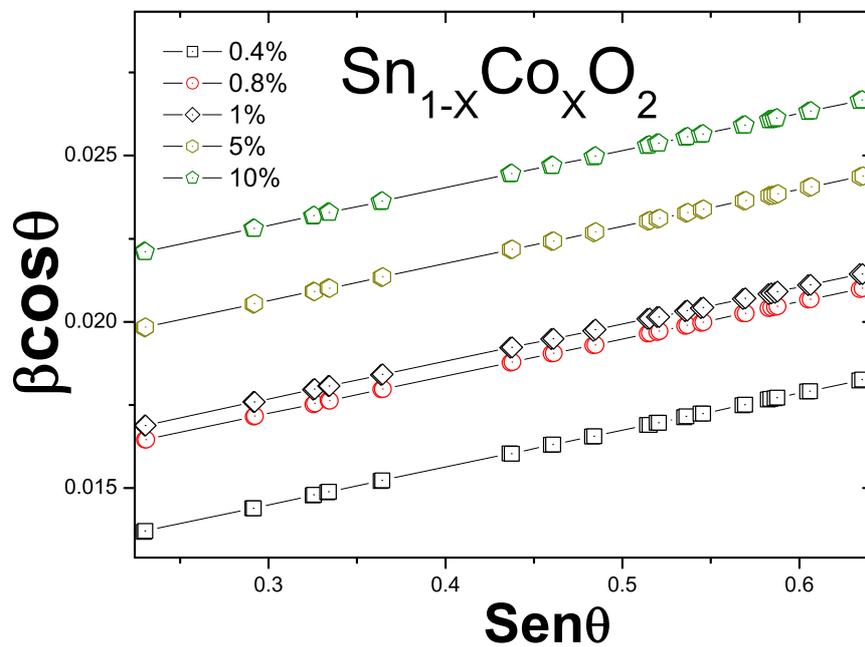


Figura 4.12: Gráfico de Williamson-Hall para SnO_2 dopado com cobalto.

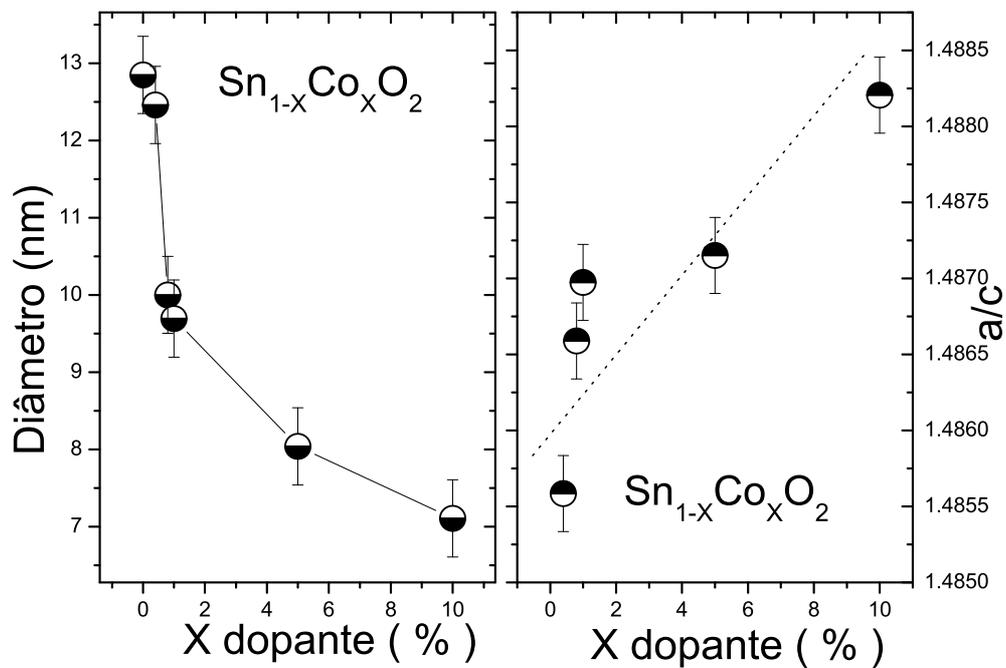


Figura 4.13: Diâmetro médio e a/c em função da concentração para nanopartículas de SnO_2 dopado com cobalto (a linha tracejada serve apenas de guia).

Tabela 4.4: Variação dos parâmetros de rede de SnO_2 dopado com Co

Porcentagem	Diâmetro (nm)	estresse (%)	a (Å)	c (Å)	a/c
SnO_2	12.85	0.1125	4.7371	3.1867	1.4865
SnO_2 : Co 0.4%	12.46	0.2803	4.7356	3.1877	1.4856
SnO_2 : Co 0.8%	10.00	0.2803	4.7388	3.1877	1.4866
SnO_2 : Co 1%	9.69	0.2800	4.7375	3.1860	1.4870
SnO_2 : Co 5%	8.04	0.2803	4.7339	3.1832	1.4872
SnO_2 : Co 10%	7.10	0.2803	4.7383	3.1839	1.4882

nanopartículas de SnO_2 do mesmo modo que para o Ni. Por isso pode falar-se que o tamanho médio decresce com a quantidade de dopante na região de concentrações de Co onde se forma uma fase única.

Na Figura 4.13 é também apresentada a variação dos parâmetros de rede "a" e "c", melhor representadas na variação da relação "a/c" para amostras dopadas com Co na faixa de 0% a 10%. É observado uma tendência a crescer em valor, podendo ser atribuídas a distorções e estresse residual na rede, relacionada com a adição de Co.

Note-se que o estresse residual da amostra de SnO_2 é menor comparado com das amostras dopadas. Este comportamento é esperado devido a que o ingresso de cobalto na rede origina tensões internas, o comportamento parece ter certa saturação para amostras dopadas, como foi falado anteriormente é preciso ter difratogramas de melhor qualidade um melhor análise destes resultados.

A amostra dopada com 100% de cobalto apresentou a fase cúbica correspondente a Co_3O_4 com grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e parâmetros de rede $a = b = c = 8.0833\text{Å}$.

Do refinamento mostrado na Figura 4.14 se determinou um tamanho médio de 67nm.

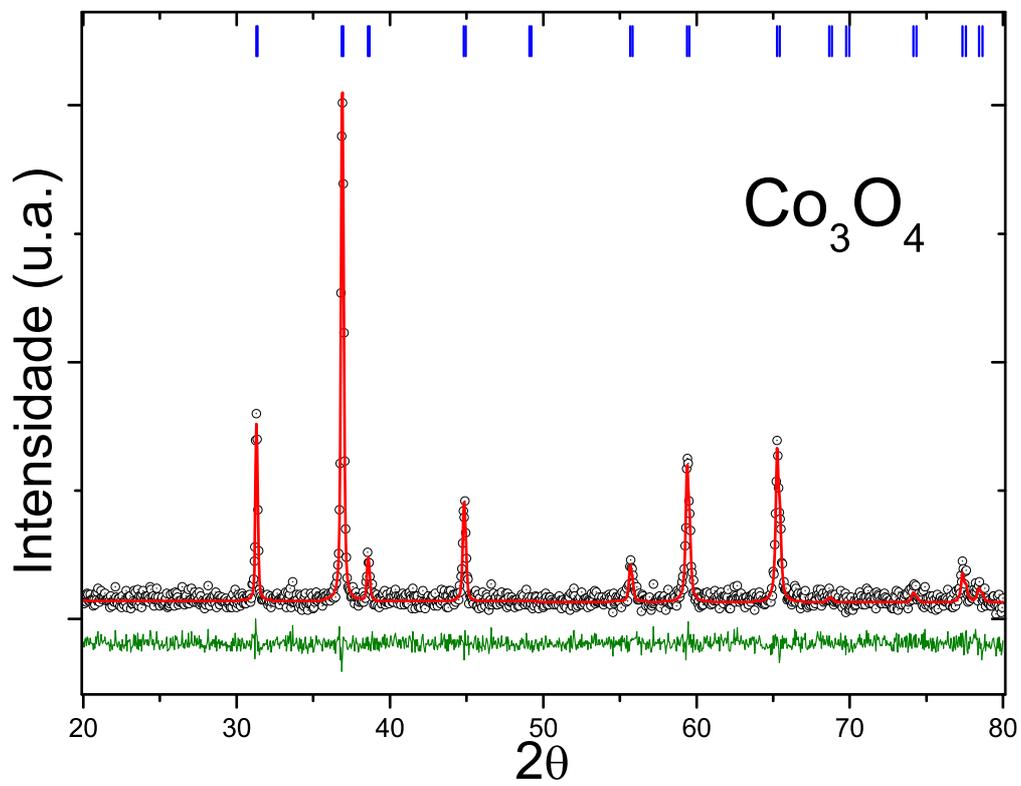


Figura 4.14: Refinamento pelo método de Rietveld para a amostra de Co_3O_4 .

4.5.3 Nanopartículas de SnO_2 dopadas com Cr

Nesta seção mostraremos os resultados obtidos para a serie de SnO_2 dopadas com cromo. As amostras foram sintetizadas unicamente até 10%, observando a presença de uma fase tetragonal de SnO_2 . A evolução dos padrões de difração é mostrada na Figura 4.15.

Na Figura 4.16, apresenta-se o refinamento de Rietveld para a amostra de SnO_2 dopado com 5% de cromo, onde mostramos os dados observados, os dados calculados e a diferença.

Com o refinamento Rietveld se determinou a evolução do tamanho médio das nanopartículas e a evolução dos parâmetros de rede. Os resultados são apresentados na Tabela 4.5.

O tamanho médio diminui com a quantidade de dopante, e o valor de a/c tende a crescer mostrando uma deformação da célula unitária tal como foi visto para as amostras de SnO_2 dopadas com níquel e cobalto.

Tabela 4.5: Variação dos parâmetros de rede de SnO_2 dopado com Cr.

Porcentagem	Diâmetro (nm)	a(Å)	c(Å)	a/c
SnO_2	12.85	4.7371	3.1867	1.4865
SnO_2 : Cr 1%	10.21	4.7359	3.1872	1.4859
SnO_2 : Cr 3%	9.09	4.7326	3.1845	1.4861
SnO_2 : Cr 4%	8.67	4.7316	3.1832	1.4864
SnO_2 : Cr 5%	8.51	4.7315	3.1839	1.4861
SnO_2 : Cr 10%	6.95	4.7269	3.1793	1.4868

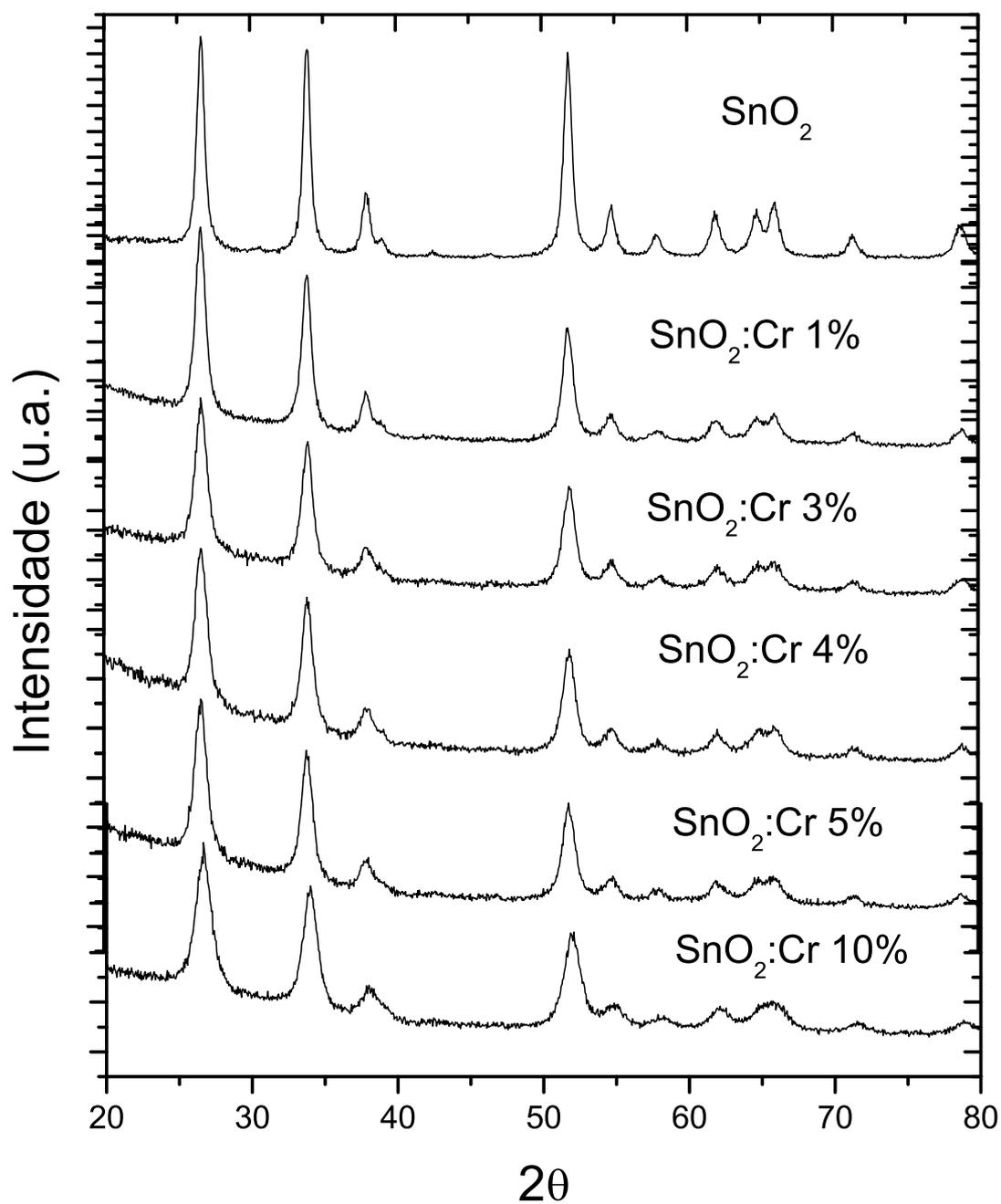


Figura 4.15: Evolução do comportamento de SnO_2 dopado com cromo.

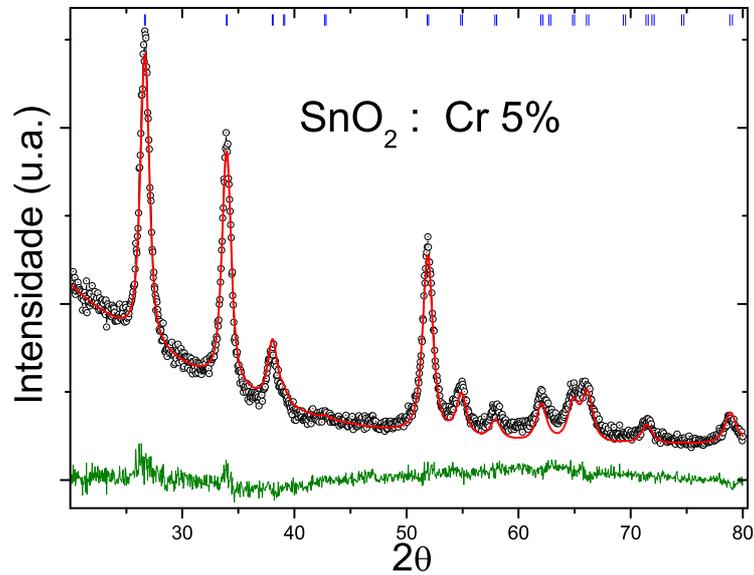


Figura 4.16: Ajuste pelo método de Rietveld para a amostra de SnO_2 dopada com 5% de Cr.

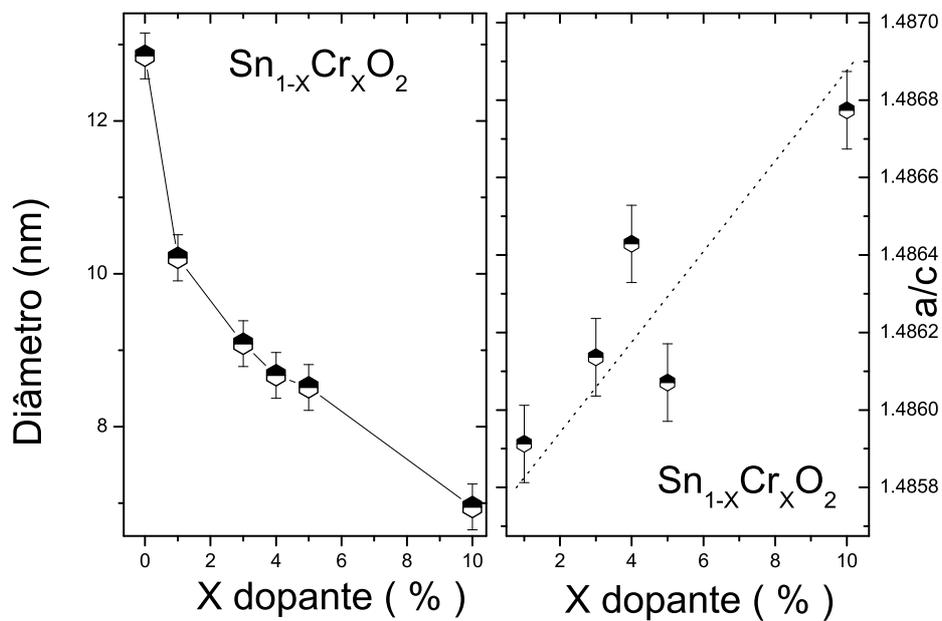


Figura 4.17: Diâmetro médio e a razão a/c em função da concentração para nanopartículas de SnO_2 dopado com Cr (a linha tracejada serve apenas de guia).

4.6 Microscopia Eletrônica de transmissão

Mostramos anteriormente que o tamanho das nanopartículas (tamanho cristalino) pode ser obtido a-partir da análise dos espectros de raios X. Entretanto, esse método fornece um tamanho médio e nenhuma informação sobre a polidispersão. O conhecimento deste parâmetro é muito importante para entender as propriedades das nanopartículas, e é a microscopia eletrônica de transmissão que permite complementar esta informação.

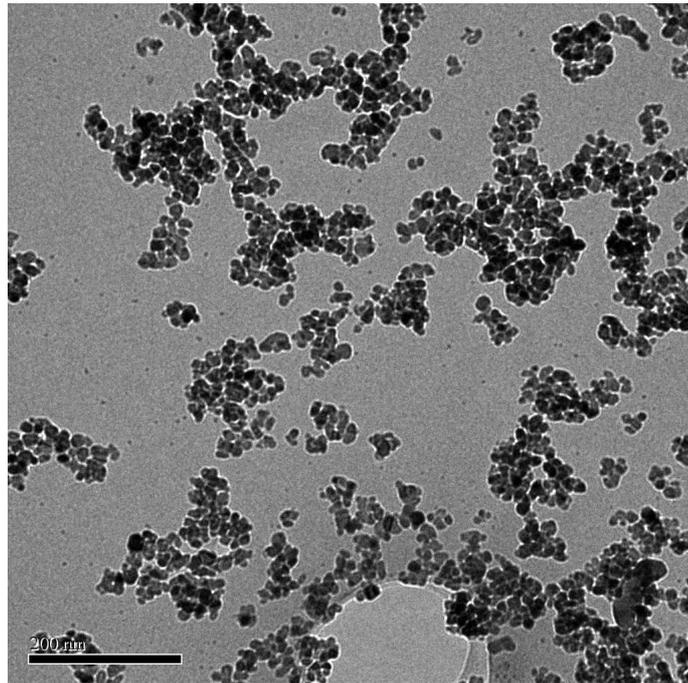


Figura 4.18: Microscopia eletrônica de transmissão para uma amostra de SnO_2 dopado com 5% de Ni

Medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), que permitem a visualização direta das nanopartículas foram feitas para algumas amostras. Previamente à obtenção das micrografias foi necessário preparar as amostras como se descreve a seguir:

- Inicialmente a amostra foi dispersa em água destilada, em seguida esta foi agitada utilizando um equipamento de ultra-som por 30min.
- Depois uma gota da dispersão final foi depositada sobre um uma tela de cobre de 100 mesh, deixando-se secar a temperatura ambiente.
- A tela de cobre contendo amostra é colocado dentro do porta-amostra do microscópio para finalmente obter as imagens.

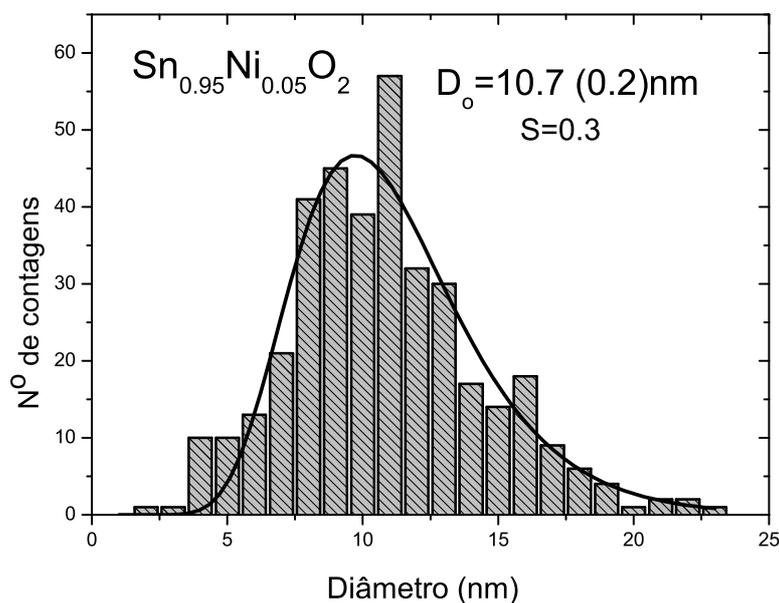


Figura 4.19: Histograma para uma amostra de SnO_2 dopado com 5% de Ni

A Figura 4.18 mostra a micrografia de uma amostra de SnO_2 dopada com 5% de Ni. A Figura 4.19 apresenta o histograma da distribuição de tamanho correspondente às partículas da micrografia. O histograma foi modelado com uma distribuição do tipo log-normal, dada pela expressão:

$$P(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sD} \exp\left[-\frac{1}{2s^2}\left(\ln\frac{D}{D_0}\right)^2\right] \quad (4.13)$$

Onde D_0 é o diâmetro característico e s é a largura característica da polidispersão relacionada à distribuição. O diâmetro mais provável para a distribuição é dado por $D_{mp} = D_0 \exp(-s^2/2)$ e o diâmetro médio $\langle D \rangle = D_0 \exp(-s^2)$. Observe-se que o valor obtido do diâmetro médio por difração de raios X é ligeiramente menor à obtida por microscopia ($\langle D \rangle$).

D_{DRX}	D_{mp}	$\langle D \rangle$
9.9nm	$9.7 \pm 0.2\text{nm}$	$10.2 \pm 0.2\text{nm}$

Capítulo 5

Caracterização Magnética

Neste capítulo, com a finalidade de conhecer o comportamento magnético de nanopartículas de SnO_2 dopadas com metais de transição, serão apresentados os resultados das medidas magnéticas.

5.1 Nanopartículas de SnO_2

Dedicamos uma seção separada para a amostra de SnO_2 devido a que ela apresenta propriedades interessantes merecendo ser estudada por separado. O SnO_2 como foi mencionado anteriormente, tem uma estrutura cristalina tetragonal com grupo espacial $P4_2/mnm$, com parâmetros de rede $a = b = 4.737\text{\AA}$ e $c = 3.186\text{\AA}$, e o tamanho médio determinado por medidas de difração de raios X é de $\sim 13nm$ (ver cap. 4).

Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado obtidas a 5 e 300K são mostradas na Figura 5.1. Ambas curvas mostram características de ordenamento dos momentos magnéticos (saturação e histerese). A clara tendência da magnetização a decrescer linearmente com o campo é observada na curva a 300K ¹ para campos acima de $\sim 1.2kOe$ é compatível com o sinal diamagnético da cápsula. Assumindo que esta ordem magnética é ferromagnética, foi feita uma estimativa da magnetização de saturação e do campo coercivo. Os valores são mostrados na Tabela 5.1

Este sinal de ordenamento magnético, observado nas nanopartículas de SnO_2 é inesperado

¹Curvas sem a correção da cápsula, correção que será discutida mais em diante.

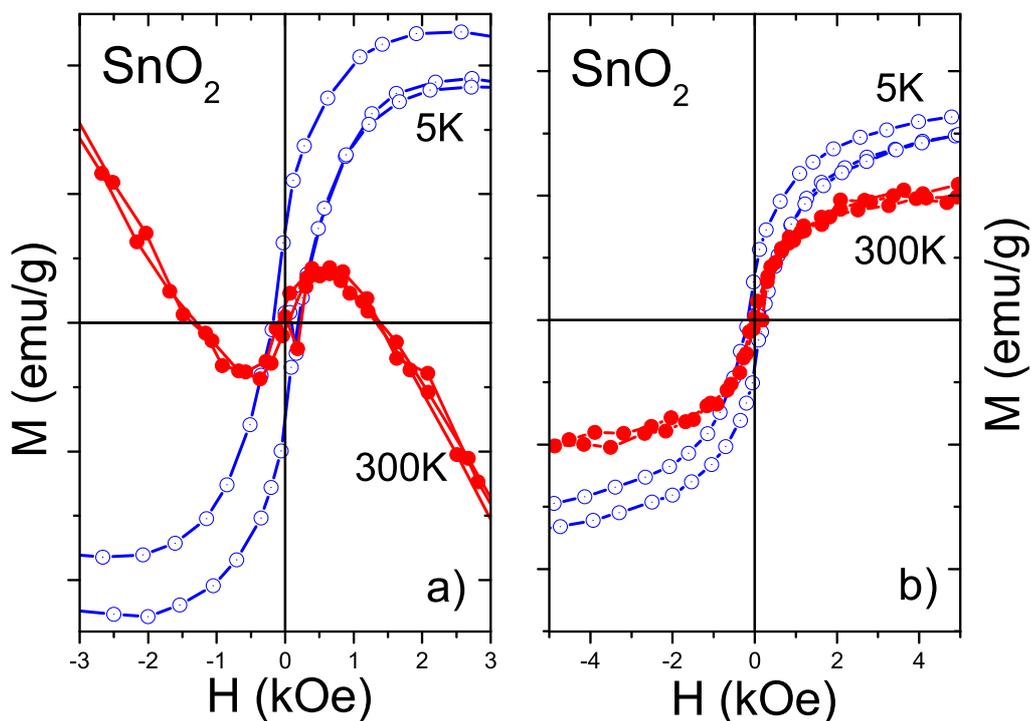


Figura 5.1: Curvas de M vs. H de nanopartículas de SnO_2 a) sem e b) com a correção do sinal diamagnético da cápsula.

Tabela 5.1: Valores da magnetização de saturação M_S e do campo coercivo para a amostra de SnO_2 .

Temperatura (K)	Campo Coercivo (Oe)	M_S ($\times 10^{-3}$ emu/g)
300	38 ± 2	1.13 ± 0.10
5	18 ± 2	-

e a origem poderia ser própria do sistema nanoparticulado (intrínseca) ou estar relacionada com alguma dopagem não intensional, ou seja, impurezas nos precursores usados para obter as nanopartículas.

Para esclarecer este dilema, foram feitas medidas de magnetização M vs. H de citrato de estanho, que é o precursor usado (não nanoparticulado). Como se mostra na Figura 5.2, o sinal do precursor é essencialmente diamagnético, o que exclui a possibilidade da sua origem ser devido a impurezas magnéticas. Este resultado está de acordo com as medidas de fluorescência de raios X das nanopartículas de SnO_2 , em cujo resultado não foi detectado rastros de material magnético.

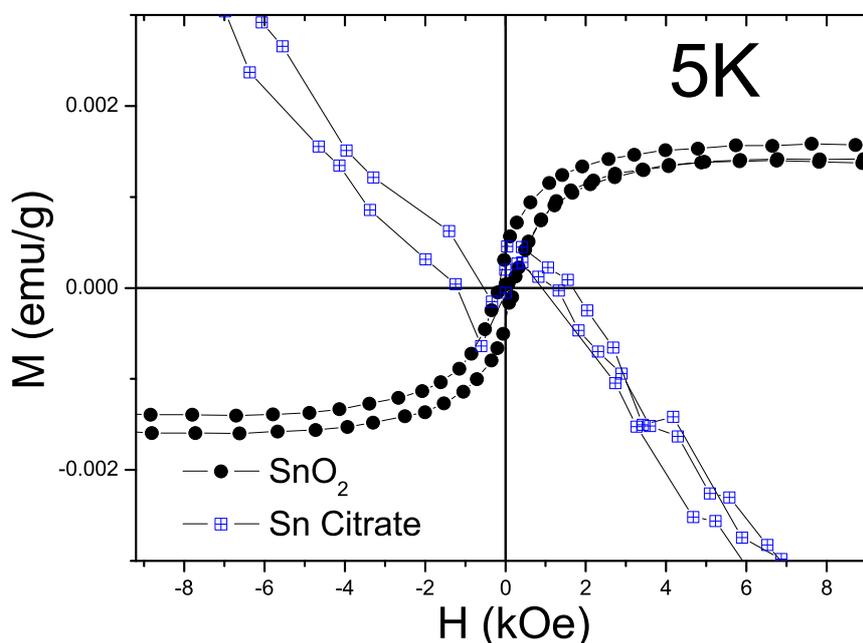


Figura 5.2: Curvas de M vs. H do precursor e das nanopartículas de SnO_2 .

Isto reforça a ideia de que o magnetismo observado nas nanopartículas de SnO_2 é de origem intrínseco. Por outro lado, existem reportes de ordenamento ferromagnético em nanopartículas ² como CeO_2 , Al_2O_3 , ZnO , InO_3 [17]. Nesse trabalho (Ref. [17]), não foi determinado ordem magnético no sistema SnO_2 . No entanto, ferromagnetismo à temperatura ambiente foi reportado para filmes finos de SnO_2 [18]. Isto sugere que o surgimento de ordem magnética nestes sistemas não convencionais é fortemente dependente do processo de crescimento ou preparação e do tratamento térmico após o crescimento.

Como estamos trabalhando com nanopartículas com ordenamento ferromagnético, efeitos térmicos influenciando a resposta magnética das nanopartículas devem ser observados. Para testar esse efeito foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura em campo magnético baixo ($\sim 30Oe$). Essas medidas são mostradas na Figura 5.3.

A curva ZFC foi obtida esfriando a amostra desde 300K a 2K sem a aplicação de campo magnético, logo se aplicou um $H=30$ Oe para obter a curva subindo a temperatura. A curva FC foi obtida da mesma forma com a diferença que o esfriamento de 300K a 2K foi feita sob a ação do campo de 30 Oe.

²Nanopartículas de 7 a 30nm de diâmetro)

Como pode observar-se na Figura 5.3 acima de 20K essas curvas mostram um comportamento próprio de um sistema superparamagnético o máximo na curva ZFC foi determinado em $\sim 135K$, que representaria a temperatura de bloqueio do sistema. A subida da magnetização em baixas temperaturas deve estar relacionada com algum sinal advindo do porta-amostra. Um estudo mais detalhado deste efeito de relaxação em nanopartículas de SnO_2 está sendo realizado atualmente.

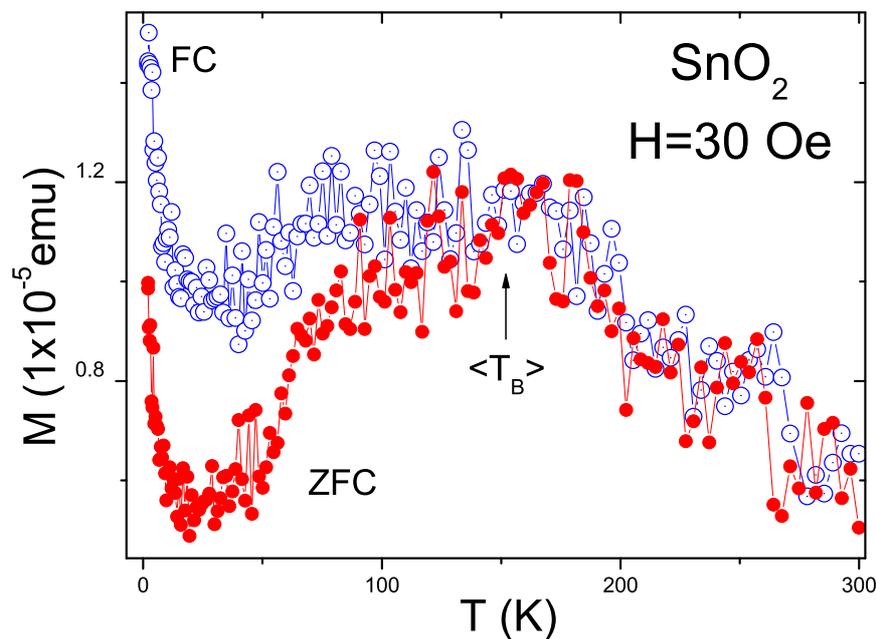


Figura 5.3: Curvas de ZFC e FC obtidas em campo magnético de 30 Oe para as nanopartículas de SnO_2 .

O magnetismo observado nas nossas nanopartículas é fraco quando é comparado ao sinal magnético obtido em filmes finos [18]. No entanto, a magnetização de saturação determinada à temperatura ambiente ($\sim 1.1 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$) é comparável à magnetização de saturação reportada para nanopartículas de Al_2O_3 ($\sim 3 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$) [17]. A origem do ordenamento magnético nestes sistemas, em particular, no sistema SnO_2 , tem sido relacionado à ocorrência de defeitos pontuais. Uma das explicações é que a ocorrência de vacâncias de oxigênio na superfície das nanopartículas atuam como armadilhas para elétrons, os quais podem interagir diretamente dando origem ao ferromagnetismo [17]. No entanto, através de cálculos numéricos, tem-se reportado que o ferromagnetismo nestes semicondutores está associado à ocorrência de vacâncias de Sn [19].

5.2 Nanopartículas de SnO_2 dopada com Ni

Para o estudo das propriedades magnéticas dividimos nosso estudo da seguinte forma:

- A) Medidas de M vs.H a temperatura ambiente.
 - A.1) Para amostras com concentrações de Ni $\leq 3\%$.
 - A.2) Para amostras com concentrações de Ni $> 3\%$.
- B) Medidas de M vs.H a 5°K .
- C) Medidas de susceptibilidade em função da temperatura.

Na Tabela seguinte apresetamos os diferentes porcentagens de dopante de Ni em óxido de estanho utilizadas no presente trabalho.

Porcentagem (%)	0,5	1	3	5	10	30	50	80
-----------------	-----	---	---	---	----	----	----	----

Primeiramente, observou-se que nas medidas de magnetização a cápsula (Figura 5.4) onde é colocada a amostra posicionada no interior de um canudo plástico que fica preso no final de uma vareta, apresenta propriedades diamagnéticas com sinal importante para porcentagens baixas de níquel (observe a Figura 5.5). Para porcentagens altos, esse mesmo sinal da cápsula é desprezível quando comparado ao sinal da amostra. Na análise dos dados experimentais, o sinal das amostras foi corrigido do sinal diamagnético da cápsula.

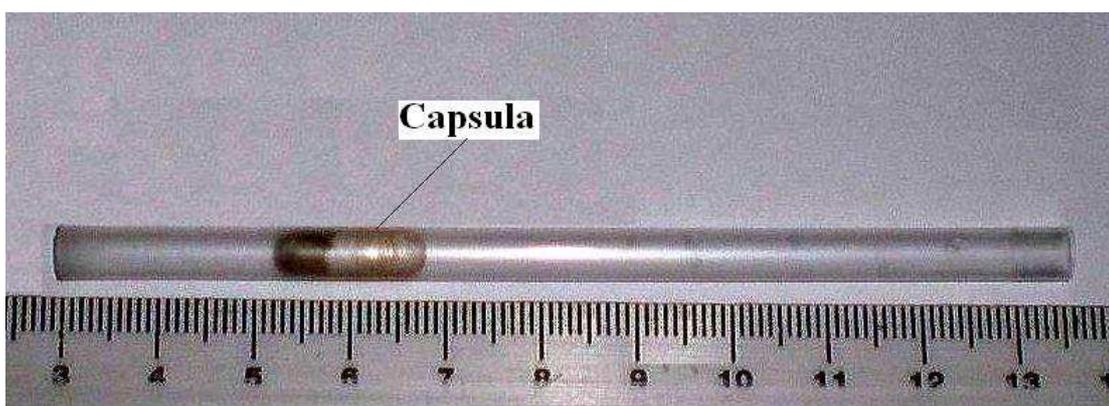


Figura 5.4: Cápsula onde colocou-se a mostra para realizar as medidas.

As correções foram feitas para todas as amostras, uma correção típica para a amostra de SnO_2 dopado com 1% de Ni é mostrado na Figura 5.6. Uma vez feita essa correção é possível analisar com maior confiança os resultados obtidos.

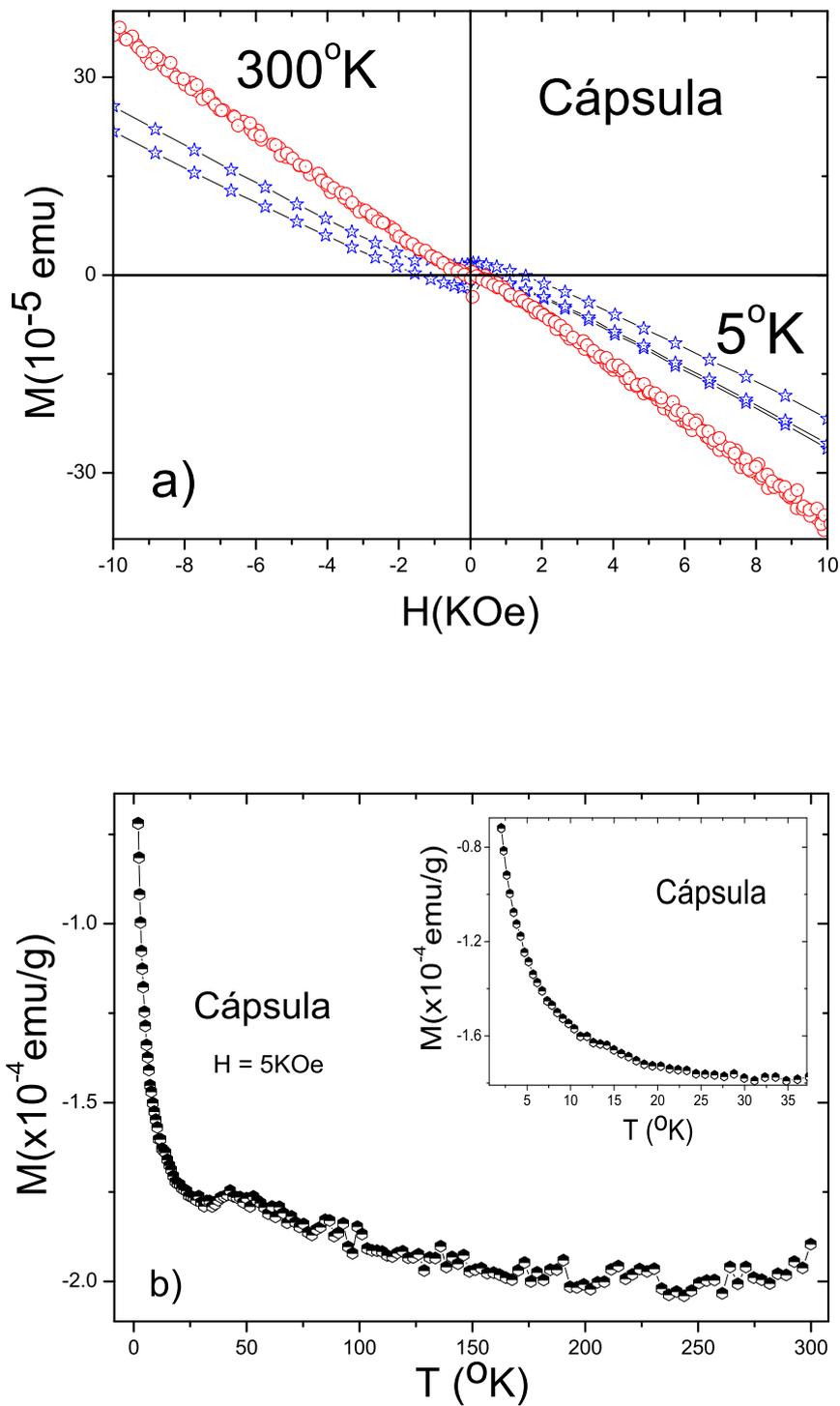


Figura 5.5: Medidas de magnetização (M) em função, a) do campo e b) da temperatura para a cápsula (a Figura inserida é a ampliação da curva M vs. T em temperaturas $< 40\text{ K}$).

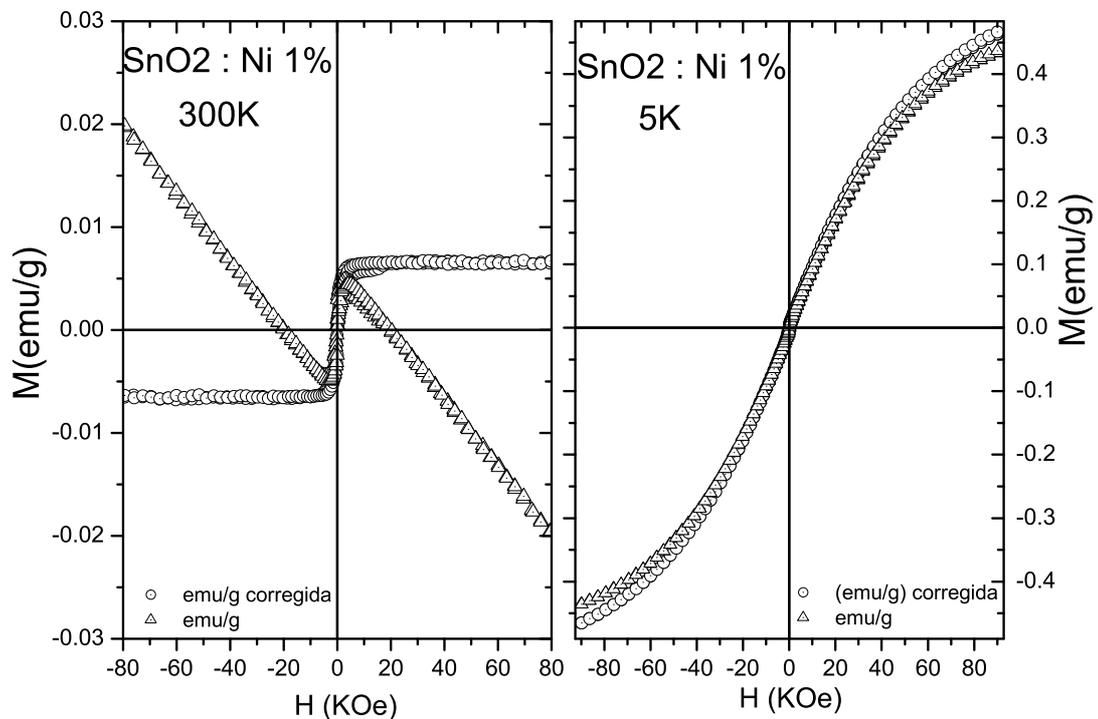


Figura 5.6: Magnetização em função do campo obtidas a 300K e 5K para a amostra de SnO_2 dopado com 1% de níquel. Após a correção devido ao sinal da cápsula se observa que o comportamento da curva corrigida à temperatura ambiente é claramente ferromagnética.

A) Medidas de M vs.H a temperatura ambiente

A.1) Para amostras com concentrações de Ni $\leq 3\%$

Na Figura 5.7 mostra-se as curvas de M vs.H após a correção. Observa-se um ordenamento ferromagnético das amostras estudadas, com uma clara magnetização de saturação e com a ocorrência de um campo coercivo. A magnetização de saturação cresce com o crescimento da concentração de Ni até 1%. Acima dessa concentração, a magnetização de saturação das amostras começa a decrescer (observe-se a Figura 5.7). Colocou-se o resultado de SnO_2 como referencia.

Na Tabela 5.2 apresenta-se os resultados obtidos. Observe-se que o campo coercivo aumenta e decresce, tendo um máximo de 349Oe para SnO_2 dopado com 0.5% de Ni e a maior magnetização de saturação foi de 6.57×10^{-3} emu/g para SnO_2 dopado com 1% de Ni.

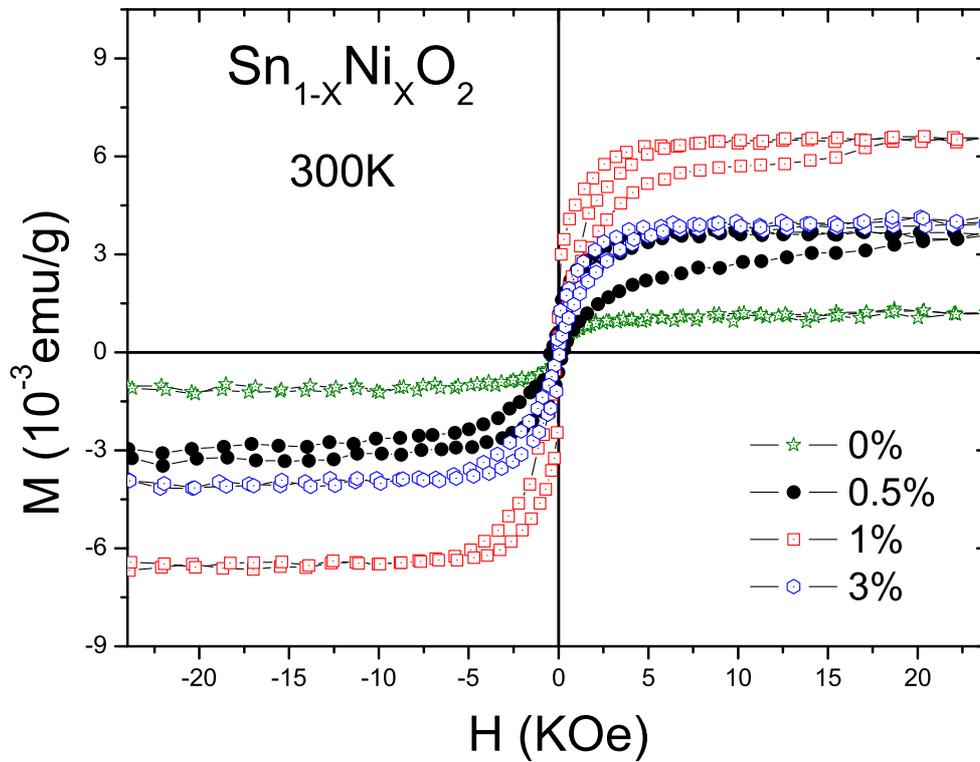


Figura 5.7: Medidas de magnetização em função do campo obtidas em 300K mostram que o ingresso do níquel favorece o ordenamento ferromagnético até 1% de Ni.

Tabela 5.2: Campo coercivo e Magnetização de saturação para as amostras de SnO_2 dopadas com Ni.

Porcentagem (%)	0	0.5	1.00	3.0
Campo coercivo (Oe)	38 ± 1	349 ± 1	105 ± 1	100 ± 1
M_S ($\times 10^{-3}$)emu/g	1.13 ± 0.20	3.41 ± 0.20	6.57 ± 0.20	4.06 ± 0.20

A.2) Para amostras com concentrações de Ni > 3%

Para as amostras maiores a 3% de Ni observou-se um comportamento paramagnético como é mostrado na Figura 5.8.

Os resultados podem ser interpretados assumindo que a magnetização é descrita por:

$$M = NgJ\mu_B B_J(x) \quad (5.1)$$

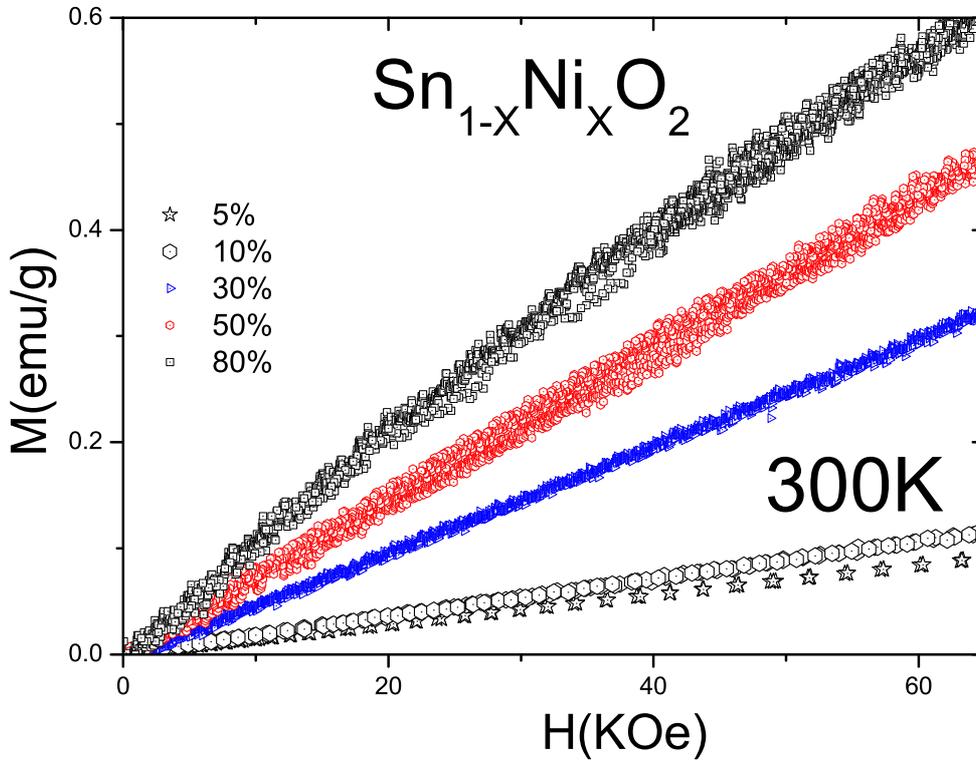


Figura 5.8: Medidas de magnetização em função do campo obtidas em 300K para amostras com concentração de Ni acima de 3%.

$$x = g\mu_{\beta}JH/K_{BT} \quad (5.2)$$

onde para $g\mu_{\beta}JH \ll K_{BT}$, o valor da magnetização fica determinada por:

$$M = \frac{Np^2\mu_B^2}{3k_B T} B \quad (5.3)$$

$$p = g(J(J+1))^{1/2} \quad (5.4)$$

onde p é o número efetivo de magnetons de Bohr. Observe-se que o comportamento da equação 5.3 é linear com relação ao campo. Isto é coerente com os resultados obtidos para estas amostras como é mostrado na Figura 5.8.

O número efetivo de magnetons de Bohr por átomo de níquel pode ser determinado de:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3Ak_BTC}{XN_A\mu_B^2}} \quad (5.5)$$

Onde A é a massa molecular, k_B é a constante de Boltzman, T é a temperatura, X é a quantidade de níquel, N_A é o número de Avogadro, μ_B é o magneton de Bohr e C é a constante obtida do ajuste das retas M vs. H (coeficiente linear).

Na Tabela 5.3 se apresenta os valores obtidos para o número efetivo de magnetons de Bohr.

Tabela 5.3: Número efetivo de magnetons de Bohr (μ_{eff}) para SnO_2 dopada com Ni obtidos da análise da parte linear da curva M vs. H à temperatura ambiente pela análise de M vs. H a temperatura ambiente.

Concentração de Ni (%)	$\mu_{eff}(\mu_B)$
5	3.15 ± 0.1
10	2.50 ± 0.1
30	2.31 ± 0.1
50	2.04 ± 0.1
80	1.76 ± 0.1

B) Medidas de M vs. H a 5K

As medidas de M vs. H obtidas a 5K mostram um comportamento diferente ao observado a 300K como pode observar-se na Figura 5.9.

Cada uma das curvas foram modeladas (ajustadas) usando a função modificada de Brillouin dado pela Eq. 5.6 [20] :

$$M = M_s \left(\frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right) \right) + K.H \quad (5.6)$$

onde

$$x = g\mu_\beta JH / K_B(T + T_0)$$

O termo T_0 é incluído como uma medida das interações magnéticas entre os spins de Ni. Um valor grande T_0 indica uma forte interação antiferromagnética entre os spins desordenados de Ni [20].

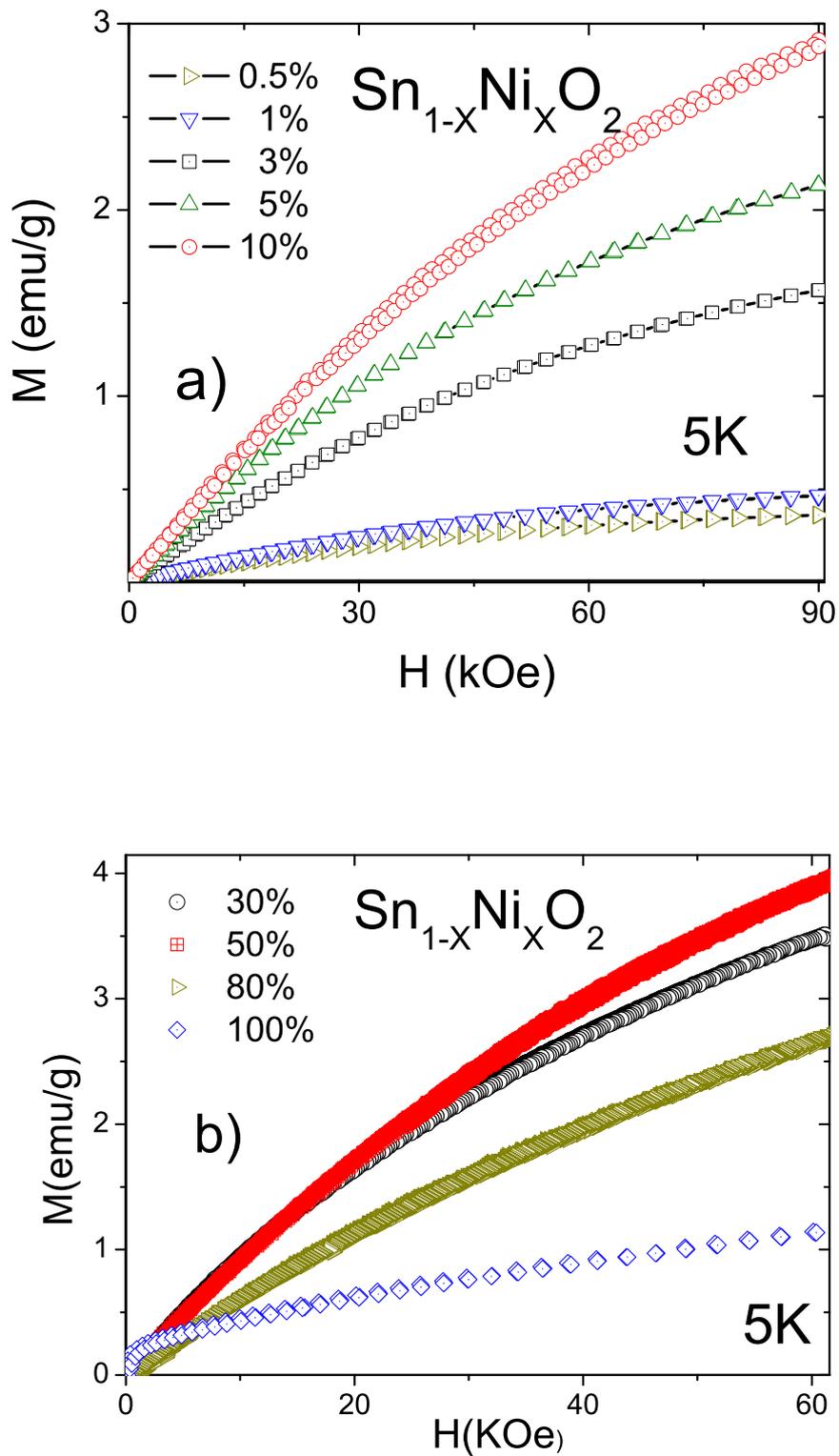


Figura 5.9: Magnetização em função do campo magnético aplicado para a série de amostras de SnO_2 dopado com níquel a) $<10\%$ e b) $>10\%$.

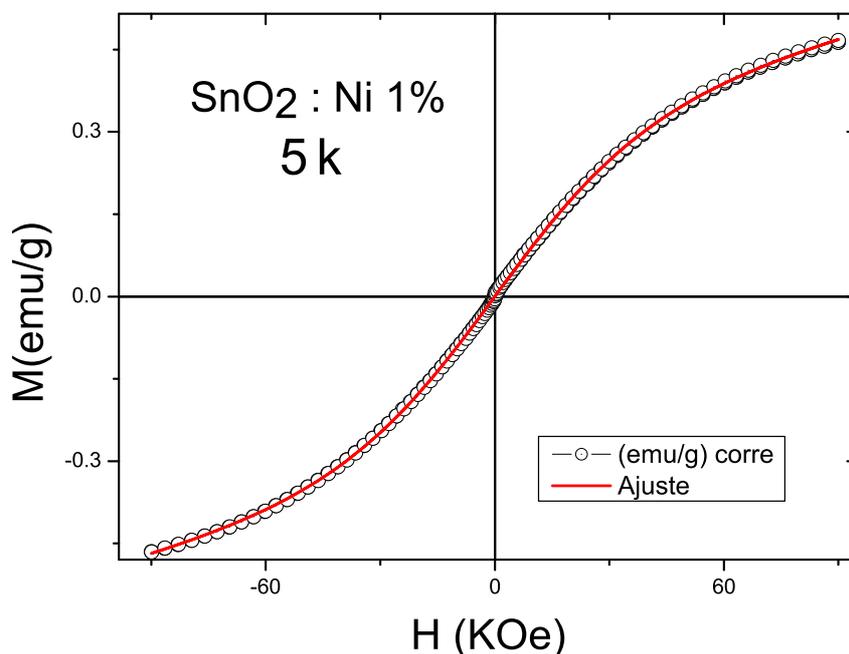


Figura 5.10: Ajuste da curva de magnetização em função do campo usando a função de Brillouin para a amostra de SnO_2 dopado com 1% de níquel.

Nesta análise, foi considerado $J = 1$ assumindo que o estado de valência do níquel é Ni^{2+} (ver Ref. [8]). Um exemplo destes ajustes é mostrado na Figura 5.10.

Os resultados obtidos são compilados na Tabela 5.4. Vale a pena mencionar que as amostras com conteúdo de Ni abaixo de 5% mostram histerese magnética fraca na região de campos baixos, algo que não foi observado nas amostras com maior conteúdo de Ni. Isto claramente indica a presença de duas fases magnéticas: Uma fase ferromagnética misturada com uma fase paramagnética para amostras com $Ni < 5\%$ e somente uma fase paramagnética para as amostras com $Ni > 5\%$.

Observe-se que, os valores obtidos da magnetização de saturação (M_s) apresentam uma tendência a aumentar (até 50%) a medida que aumenta a concentração de Ni, o que é compatível com o aumento na população de íons magnéticos nas amostras.

Os valores obtidos de T_0 são negativos e pequenos, o que sugere a ocorrência de interações antiferromagnéticas fracas, embora não apresentem uma tendência clara ao variar a concentração de Ni.

Tabela 5.4: Valores da magnetização de saturação (M_S) e da temperatura (T_0) obtidos dos ajustes.

Concentração de Ni (%)	M_S ($\times 10^{-2}$ emu/g)	T_0 ($\times 10^{-2}$ K)
0.5	29.6 ± 0.4	76.1 ± 3.7
1	33.0 ± 0.7	11.7 ± 6.0
3	103.5 ± 1.1	91.6 ± 28.2
5	155.6 ± 1.3	143.3 ± 2.9
10	159.9 ± 5.2	58.9 ± 9.1
30	144.9 ± 0.9	213.6 ± 1.2
50	164.3 ± 2.4	164.5 ± 3.2
80	98.3 ± 1.8	175.3 ± 3.8

C) Medidas de susceptibilidade DC em função da temperatura

Medidas de susceptibilidade magnética χ_{DC} como função da temperatura para o conjunto das oito amostras foram feitas com um campo aplicado de $H = 5kOe$.

Na Figura 5.11 mostra-se as curvas obtidas para todas as amostras. Como se pode observar, as curvas χ_{DC} vs. T mostram um comportamento descrito pela lei de Curie-Weiss [2] dada por:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta} \quad (5.7)$$

onde C é a constante de curie, χ_0 representa uma contribuição independente de T e θ é a temperatura de Curie-Weiss [20].

Os ajustes foram realizados considerando a região de temperatura 20-300K, com a finalidade de excluir qualquer contribuição advinda da cápsula (ver Figura 5.5 b). Um ajuste típico da susceptibilidade em função da temperatura é apresentada na Figura 5.12.

Observe-se que o recíproco da susceptibilidade mostra o comportamento típico de uma reta descrita pela inversa da equação modificada de Curie-Weiss. Para conferir os resultados foram montados gráficos de χ_{DC}^{-1} vs. T os quais devem ser descritos por:

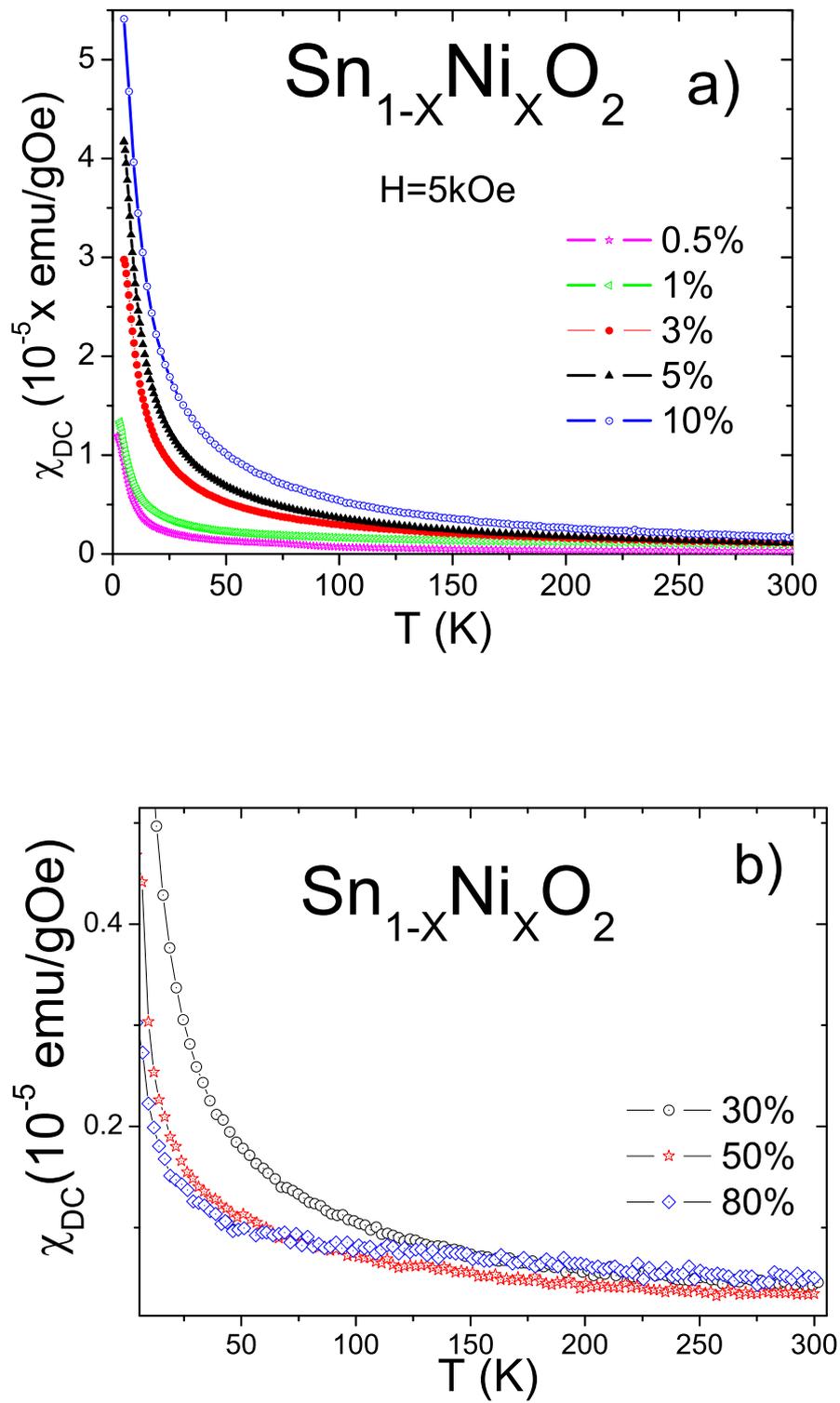


Figura 5.11: Medidas da susceptibilidade em função da temperatura para a serie de SnO_2 dopada com níquel para a) $\leq 10\%$ e b) $> 10\%$.

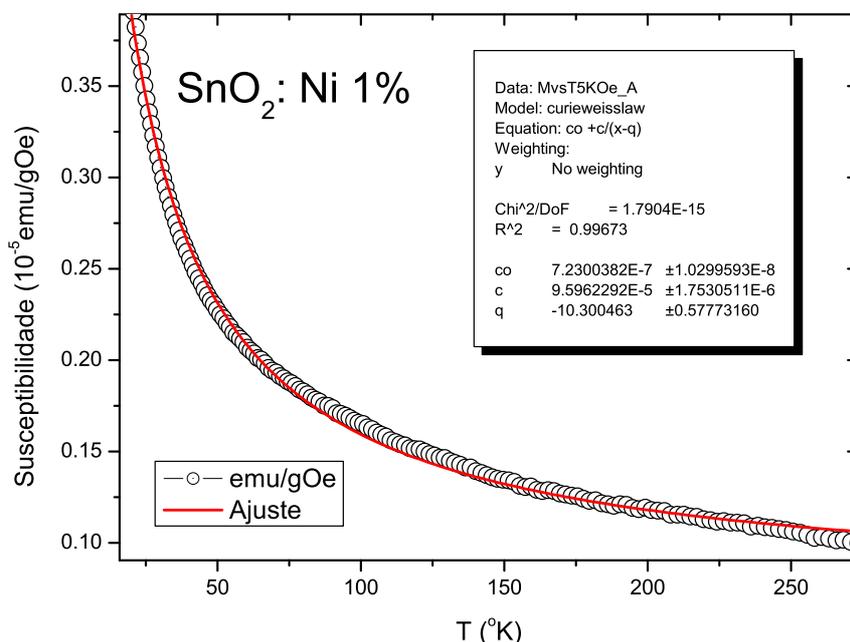


Figura 5.12: Ajuste da susceptibilidade em função da temperatura pela lei de Curie-Weiss para a amostra de SnO_2 dopado com 1% de níquel.

$$(\chi - \chi_0)^{-1} = \frac{T}{C} - \frac{\theta}{C} \quad (5.8)$$

Essas curvas são mostradas na Figura 5.13. Devemos mencionar que as amostras com concentração abaixo de 3% não foram incluídas já que elas apresentam desvios deste comportamento linear a temperaturas baixas devido a contribuição magnética.

Os valores de C e θ determinados dos ajustes são apresentados na Tabela 5.5. Estes valores de C podem ser usados para determinar o momento magnético efetivo (μ_{eff}) por meio da relação 5.9.

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{\frac{CA}{X}} \quad (5.9)$$

Onde C é a constante de Curie, A é a massa molecular e X é a quantidade de dopante.

Os valores de μ_{eff} são também apresentados na Tabela 5.5.

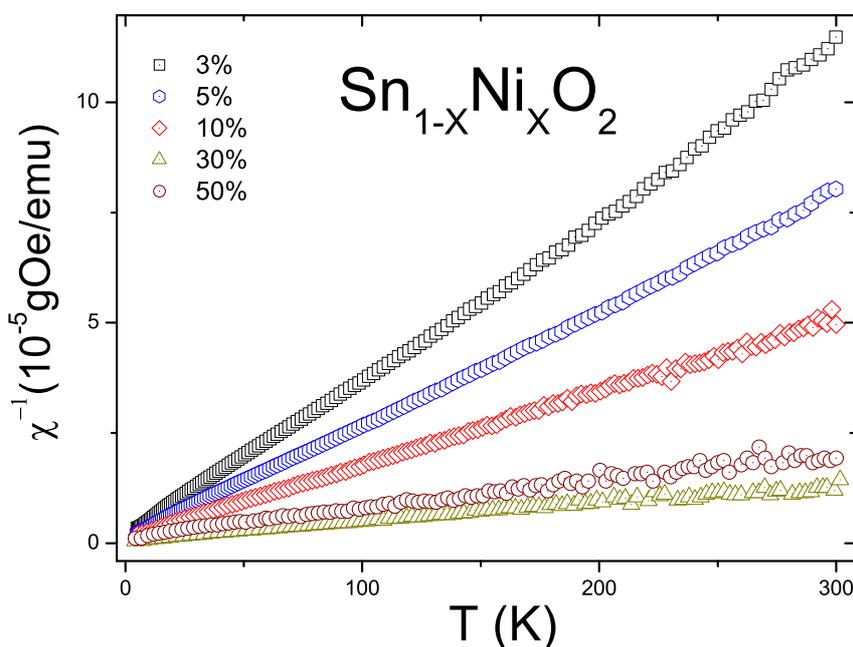


Figura 5.13: Inversa da susceptibilidade vs. temperatura para a serie de SnO_2 dopados com Ni.

Tabela 5.5: Valores obtidos do momento magnético efetivo por átomo de Ni e valores de θ em função da concentração.

Concentração de Ni (%)	$\mu_{eff}(\mu_B)$	$\theta(^{\circ}\text{K})$
0.5	4.58 ± 0.05	-14.5 ± 0.8
1	3.37 ± 0.05	-9.7 ± 0.5
3	3.35 ± 0.05	-6.2 ± 0.1
5	3.05 ± 0.05	-6.2 ± 0.1
10	2.65 ± 0.05	-8.2 ± 0.1
30	2.71 ± 0.05	-10.6 ± 0.5

Como pode observar-se na Tabela 5.5, todos os valores de θ são pequenos e negativos e mostram uma tendência a descrever em módulo com maiores concentrações de Ni. O sinal negativo indica a ocorrência de uma interação antiferromagnética fraca entre os spins do sistema da fase "paramagnética". Por outro lado, como se mostra na Figura 5.14, os momentos magnéticos efetivos encontram-se perto do valor esperado para íons de Ni no estado de valência Ni^{2+} . Os valores relativamente altos para as concentrações abaixo de 3% de Ni devem estar relacionados com os desvios da lei de Curie-Weiss observados para estas

amostras. Isto se deve a que para estas amostras, na região de temperaturas altas, onde a lei de Curie-Weiss é válida, a fase ferromagnética é mais forte que a fase paramagnética.

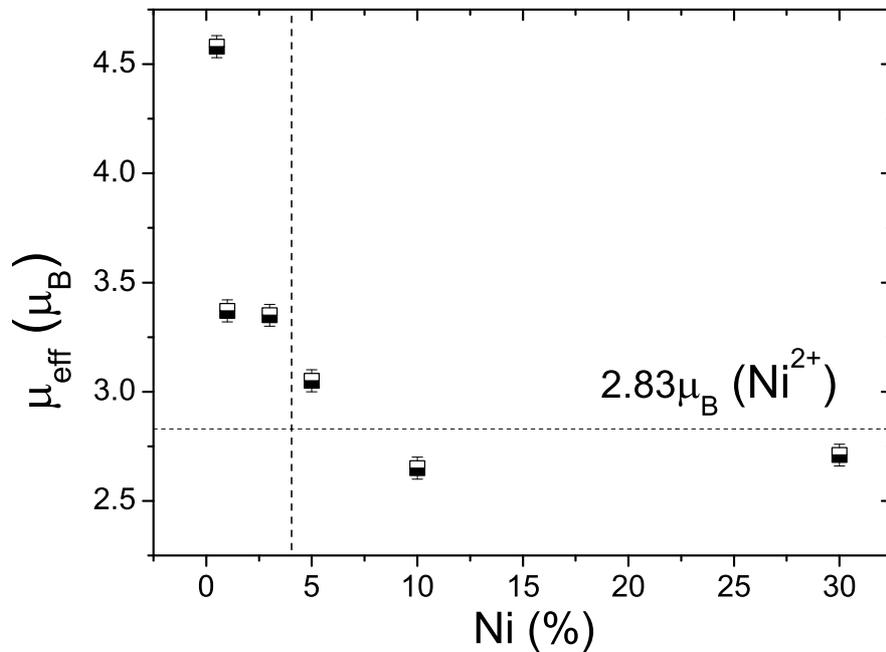


Figura 5.14: Evolução do momento magnético efetivo em função da concentração de Ni.

5.3 Nanopartículas de SnO_2 dopada com Co

Para as amostras de SnO_2 dopadas com cobalto o procedimento da análise realizado foi feito de maneira similar que para a serie de níquel. As amostras analisadas foram:

Concentração de Co (%)	0,4	1,0	5,0	10,0
------------------------	-----	-----	-----	------

A) Medidas de M vs.H a temperatura ambiente

A.1) Para amostras com concentrações de Co $\leq 0.4\%$

A amostra que se encontra em este grupo é a de 0.4%, uma comparação com a amostra de SnO_2 não dopado é mostrado na Figura 5.15.

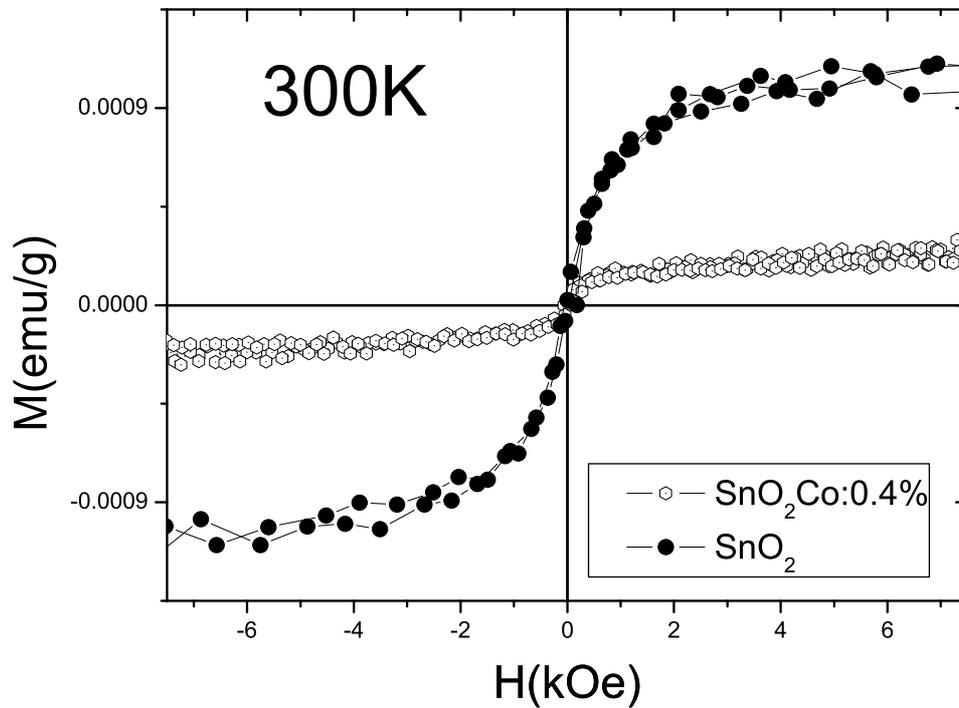


Figura 5.15: Comparação do ordenamento ferromagnético de SnO_2 com SnO_2 dopado com 0.4% de cobalto.

Observe-se que o ordenamento ferromagnético existente na amostra de SnO_2 não dopada é destruído com a dopagem feita com cobalto. Além disso o ordenamento magnético observado na amostra de SnO_2 dopada com 0.4% de Co foi comparada com a produzida pela cápsula utilizada para fazer as medidas (ver Figura 5.4) sendo elas semelhantes. Isso nos levou a concluir que dito comportamento é produzido pela cápsula e não pela dopagem com cobalto.

A.2) Para amostras com concentrações de Co $> 0.4\%$

Nesta região de concentrações, as amostras mostram um comportamento paramagnético como pode observar-se na Figura 5.16.

Os resultados podem ser interpretados sabendo que é descrita pela equação 5.3, onde a magnetização é linearmente proporcional ao campo (H).

O número efetivo de magnetons de Bohr por átomo de cobalto (μ_{eff}/Co) pode ser deter-

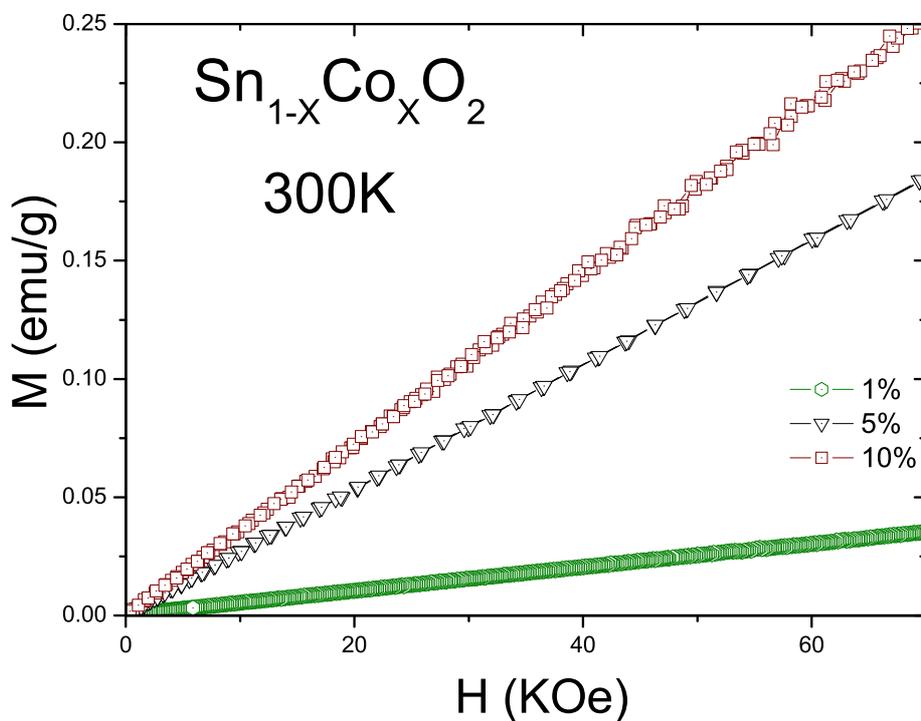


Figura 5.16: Medidas de M vs. H a 300K para amostras de SnO_2 dopadas com cobalto.

minado a partir da inclinação das retas que as curvas descrevem (ver Figura 5.16). Os resultados são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Número efetivo de magnetons de Bohr μ_{eff} para SnO_2 dopada com Co obtidos pela análise de M vs. H a temperatura ambiente.

Concentração de Co (%)	$\mu_{eff}(\mu_B)$
1	4.3 ± 0.1
5	4.3 ± 0.1
10	3.5 ± 0.1

B) Medidas de M vs. H a 5K

Na Figura 5.17 são apresentadas as curvas de M vs. H . Como pode observar-se na Figura a magnetização de saturação cresce com a concentração de Co. Foi realizado um ajuste utilizando a função modificada de Brillouin equação 5.6 [20], devido a que se observa unicamente um comportamento paramagnético. Para nossa análise foi considerado S igual a 1.5

assumindo que o cobalto se encontra no estado de valência Co^{2+} . Os resultados obtidos do ajuste são apresentados na Tabela 5.7

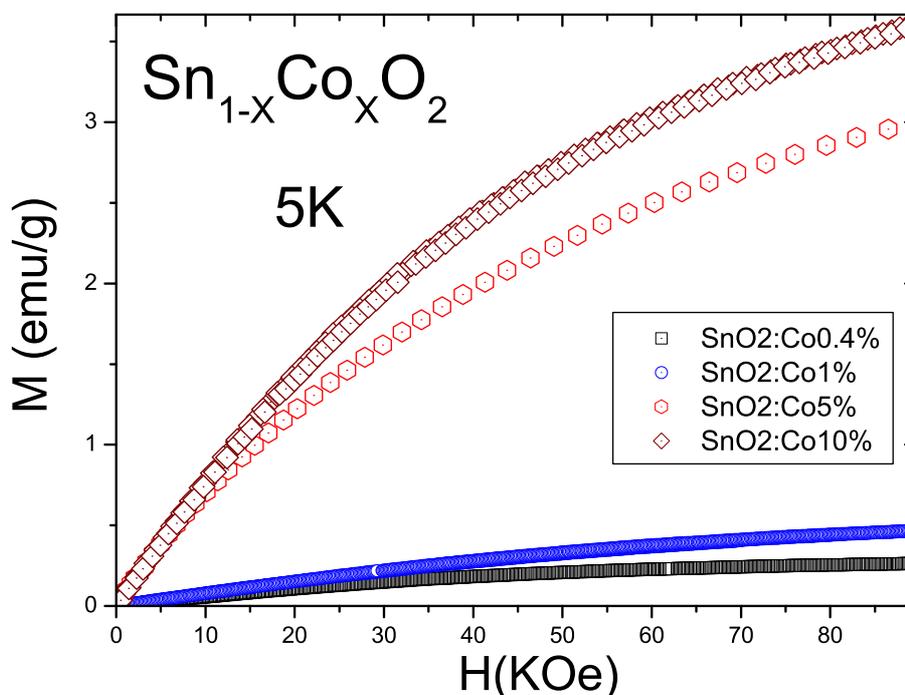


Figura 5.17: Medidas de magnetização a 5K para as amostras de SnO_2 dopadas com cobalto.

Tabela 5.7: Valores obtidos para magnetização de saturação (M_S) e a temperatura (T_0).

Concentração de Co (%)	M_S (emu/g)	T_0 (K)
0.4	0.242 ± 0.003	-0.67 ± 0.07
1	0.416 ± 0.008	-2.00 ± 0.08
5	1.755 ± 0.100	1.85 ± 0.18
10	2.590 ± 0.018	0.45 ± 0.02

C) Medidas de susceptibilidade DC em função da temperatura

A evolução das medidas da susceptibilidade para toda a serie de SnO_2 dopadas com cobalto são apresentadas na Figura 5.18.

Os ajustes da susceptibilidade foram feitas pela lei modificada de Curie-Weiss equação 5.7. O comportamento do recíproco da susceptibilidade pode ser observado na Figura 5.19. Observe

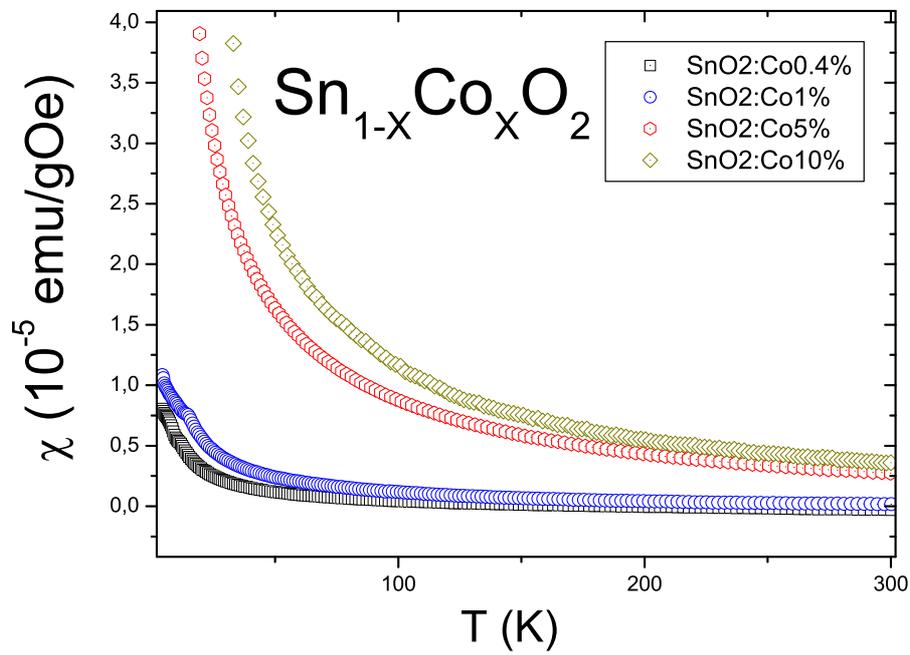


Figura 5.18: Medidas da susceptibilidade em função da temperatura para as amostras de SnO_2 dopadas com cobalto.

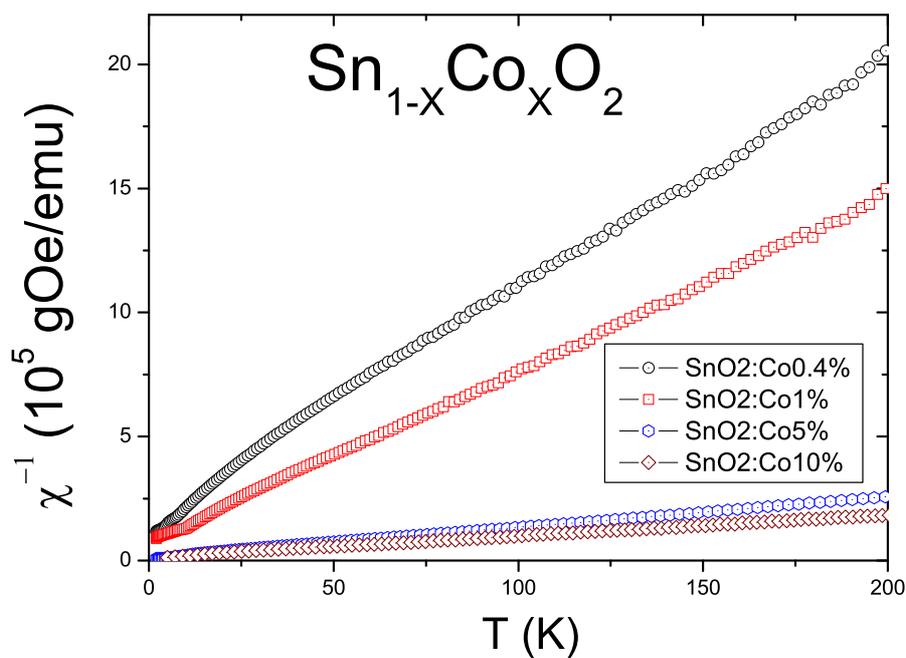


Figura 5.19: Medidas da inversa da susceptibilidade para a serie de SnO_2 dopadas com cobalto

que para a amostra de 0.4% e 1% a baixos valores de temperatura, o comportamento tem certo desvio da reta. Este desvio é devido a que para estas amostras o comportamento esta sendo ainda influenciado pela presença de alguma contribuição ferromagnética.

Através do ajuste dos dados experimentais da susceptibilidade como função da temperatura pode obter-se valores experimentais para o momento magnético efetivo por átomo de Co (μ_{eff}/Co).

Outra informação obtida das curvas da susceptibilidade como função da temperatura é a estimativa da temperatura de Curie-Weiss (θ) em função da concentração. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Valores obtidos do momento magnético efetivo por átomo de cobalto e valores da temperatura de Curie-Weiss (θ) em função da concentração.

Concentração de Co (%)	$\mu_{eff}(\mu_B)$	$\theta(^{\circ}K)$
0.4	5.55 ± 0.05	-14.5 ± 0.8
1	4.19 ± 0.05	-9.7 ± 0.5
5	4.41 ± 0.05	-6.2 ± 0.1
10	3.72 ± 0.05	-8.2 ± 0.1

Como se pode observar na Tabela 5.8, todos os valores de θ são pequenos e negativos. O sinal negativo indica a ocorrência de uma interação antiferromagnética fraca entre os spins do sistema da fase "paramagnética". Na Figura 5.20 é apresentado o momento magnético efetivo em função da concentração. Observe-se que a medida que a concentração aumenta o valor de $\mu_{eff}(\mu_B)$ aproxima-se ao valor esperado para o cobalto Co^{2+} ($3.87\mu_B$).

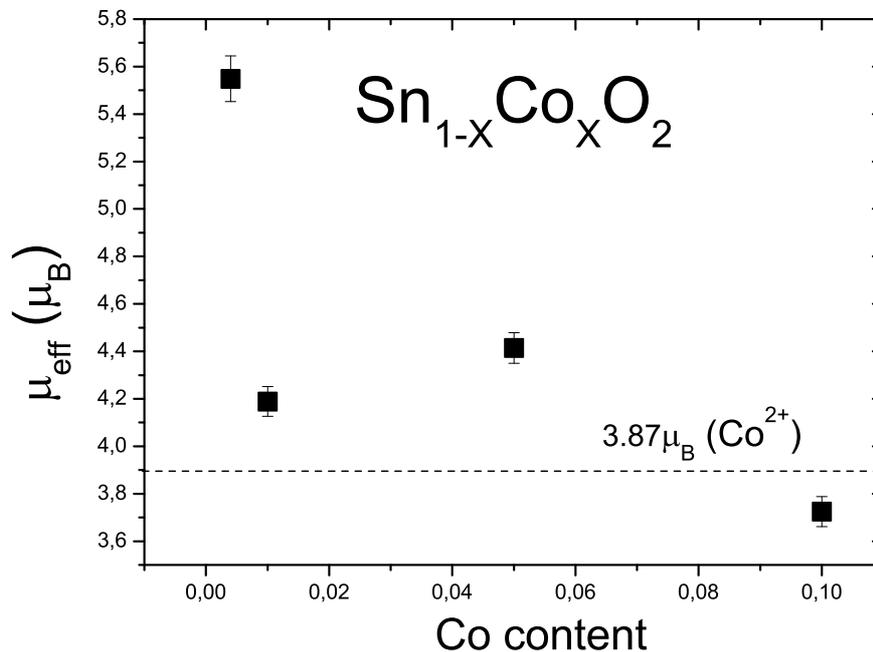


Figura 5.20: Momento magnético efetivo em função da concentração de Co.

5.4 Nanopartículas de SnO_2 dopada com Cr

Para as amostras de SnO_2 dopadas com cromo o procedimento realizado foi feito de maneira similar às outras séries de níquel e de cobalto. As amostras analisadas foram:

Concentração de Cr (%)	1	2	5	10
------------------------	---	---	---	----

A) Medidas de M vs. H a temperatura ambiente

A.1) Para amostras com concentrações de Cr $\leq 2\%$

As amostras que se encontram em este grupo são a de 1% e 2%, uma comparação com a amostra de SnO_2 não dopado é mostrado na Figura 5.21.

Note-se que o ordenamento ferromagnético das amostras estudadas tem uma clara magnetização de saturação e com a presença de um campo coercivo. Isto indica que o ingresso do

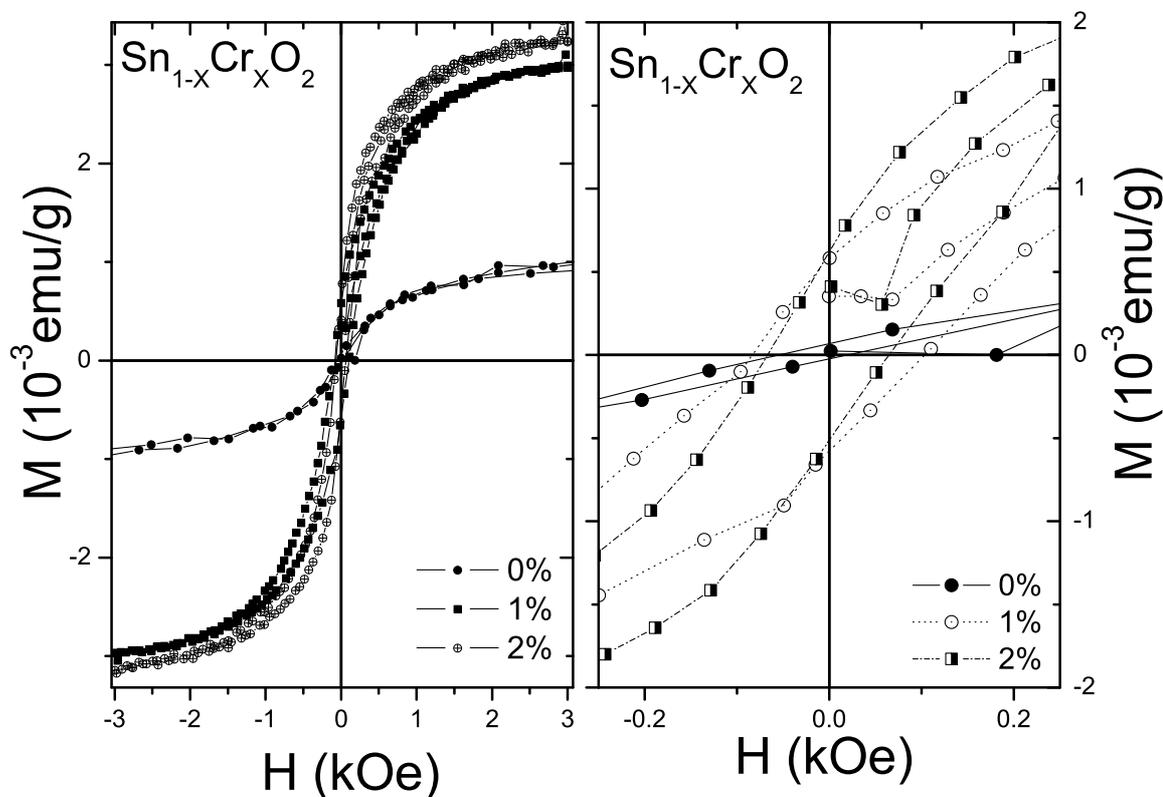


Figura 5.21: Medidas de magnetização em função do campo magnético obtidas a 300K.

romo favorece claramente o ferromagnetismo para concentrações de até 2%³. A continuação apresentamos uma Tabela dos resultados obtidos.

Tabela 5.9: Campo coercivo e Magnetização de saturação para as amostras de SnO_2 dopadas com Cr.

Concentração de Cr (%)	0	1	2
Campo coercivo (Oe)	38 ± 1	93 ± 1	66 ± 1
M_S ($\times 10^{-3}$ emu/g)	1.13 ± 0.20	2.97 ± 0.20	3.01 ± 0.20

A.2) Para amostras com concentrações de Cr > 2%

Nesta seção se encontram as amostras de 5% e 10%. As curvas de M vs. H são mostradas na Figura 5.22, observando-se um comportamento linear dos pontos indicando um compor-

³Assumimos este valor devido a que não temos outro ponto entre 2% e 5%.

tamento paramagnético.

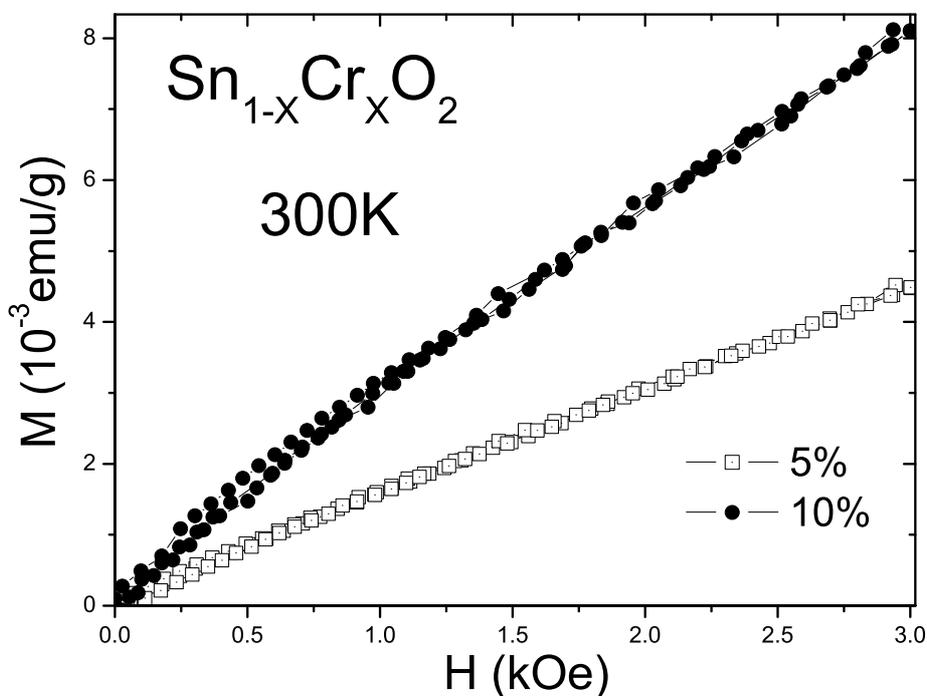


Figura 5.22: Medidas da magnetização em função do campo magnético obtidas a 300K para amostras de SnO_2 dopadas com cromo.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.10 para o momento efetivo por átomo de Cr (μ_{eff}/Cr).

Tabela 5.10: Momentos efetivos (μ_{eff}) para SnO_2 dopada com Cr obtidos pela análise de Mvs.H obtidas a 300K.

Concentração de Cr (%)	$\mu_{eff}(\mu_B)$
5	3.3 ± 0.1
10	3.1 ± 0.1

B) Medidas de M vs.H a 5K

Na Figura 5.23 são apresentados as curvas de M vs.H. observe-se que a sinal da magnetização cresce com a concentração de Cr. As curvas foram ajustadas utilizando a função modificada de Brillouin (equação 5.6) devido a que mostram um comportamento paramagnético. Para

nossa análise foi considerado S igual a 2 assumindo que o cromo se encontra no estado de valência de Cr^{3+} . Os resultados obtidos da análise são apresentados na Tabela 5.11.

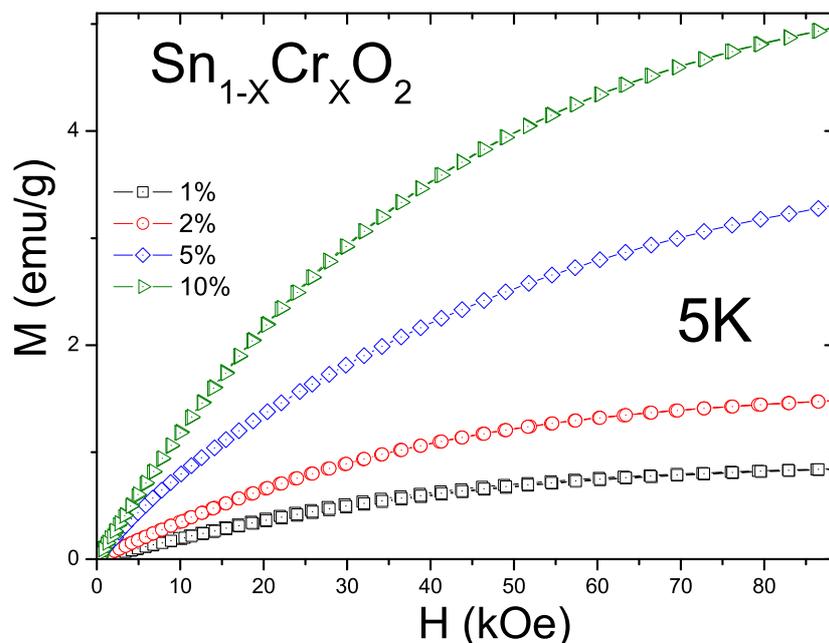


Figura 5.23: Medidas de magnetização a 5K para as amostras de SnO_2 dopadas com cromo.

Tabela 5.11: Valores obtidos para magnetização de saturação (M_S) e a temperatura (T_0).

Concentração de Cr (%)	M_S (emu/g)	T_0 (K)
1	0.884 ± 0.021	-1.194 ± 0.104
2	1.512 ± 0.007	-0.911 ± 0.080
5	2.276 ± 0.180	1.044 ± 0.304
10	4.071 ± 0.092	-0.143 ± 0.030

C) Medidas de susceptibilidade DC em função da temperatura

A evolução das medidas da susceptibilidade para toda a serie de SnO_2 dopadas com cromo são apresentadas na Figura 5.24 e o comportamento da reciproca da susceptibilidade pode se observado na Figura 5.25

Os ajustes dos dados experimentais da susceptibilidade como função da temperatura foram ajustados com a lei modificada de Curie-Weiss (equação 5.7).

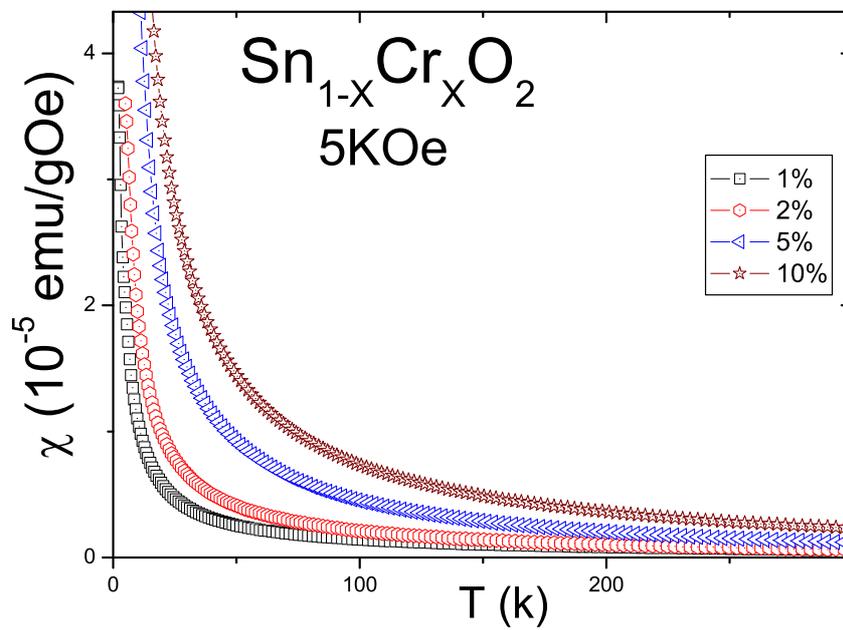


Figura 5.24: Medidas da susceptibilidade em função da temperatura para as amostras de SnO_2 dopadas com cromo.

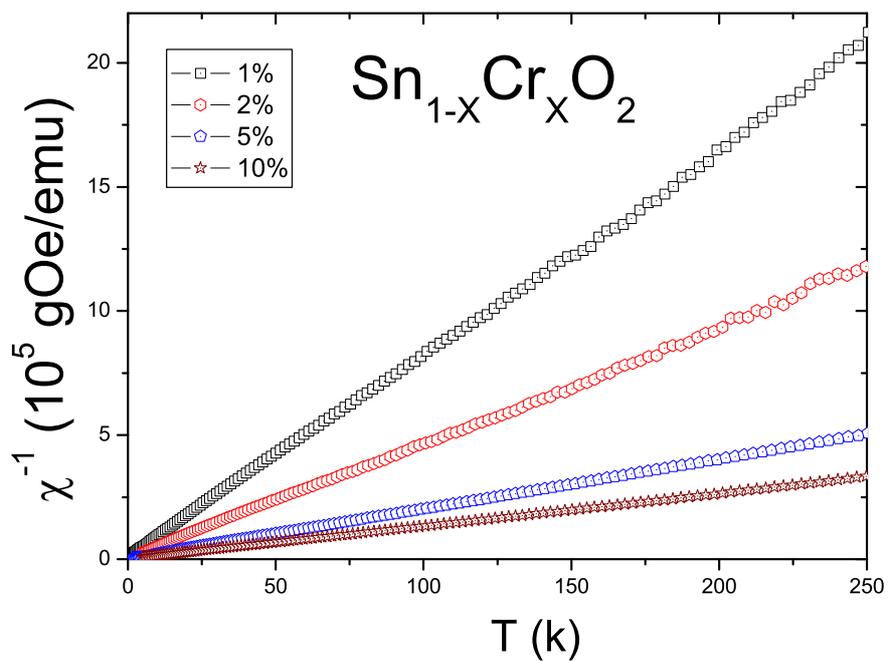


Figura 5.25: Medidas da inversa da susceptibilidade para a serie de SnO_2 dopadas com Cr

Através do ajuste se pode obter valores experimentais do momento magnético efetivo por átomo de cromo (μ_{eff}/Cr) e de θ . Os valores obtidos do ajuste são mostrados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Valores obtidos do momento magnético efetivo por átomo de Cr e valores de θ em função da concentração.

Concentração de Cr (%)	$\mu_{eff}(\mu_B)$	$\theta(^{\circ}K)$
1	3.84 ± 0.06	-2.35 ± 0.11
2	3.61 ± 0.06	-2.60 ± 0.12
5	3.42 ± 0.06	-2.19 ± 0.06
10	2.97 ± 0.06	-2.32 ± 0.05

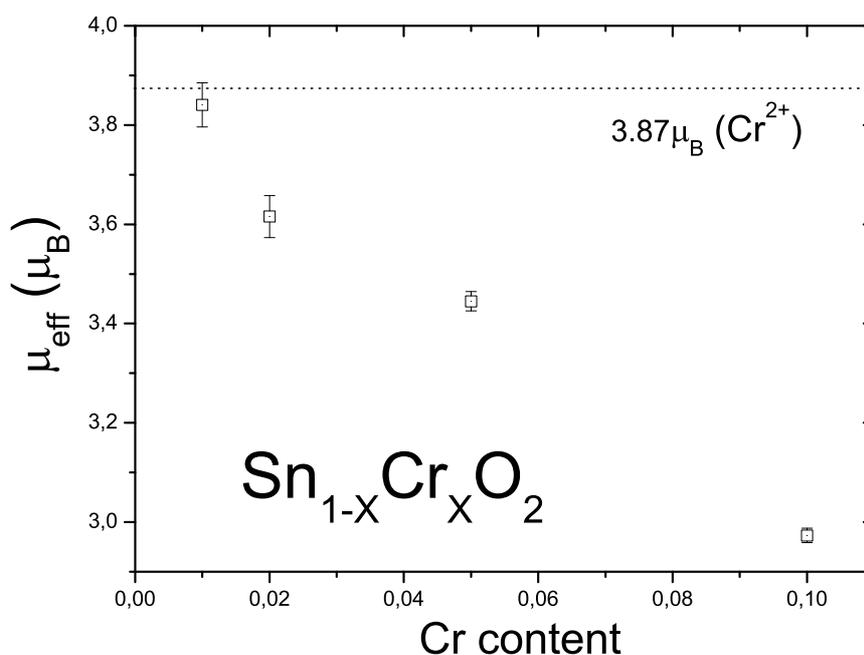


Figura 5.26: Momento magnético efetivo em função da concentração de Cr.

Como pode observar-se na Tabela 5.12, todos os valores de θ são pequenos e negativos. O sinal negativo indica a ocorrência de interações antiferromagnéticas fracas entre os spins do sistema da fase "paramagnética". Na Figura 5.26 apresentamos graficamente a evolução do momento magnético efetivo em função da concentração. Observe-se que a medida que a concentração aumenta o valor de μ_{eff} separa-se do valor esperado que para o cromo ($3.87\mu_B$), sugerindo que o Cr muda de estado de valência. Este comportamento não foi

observado nas outras duas séries. Para explicar melhor este comportamento, é necessário outro tipo de medidas que nos proporcionem informação direta do estado de valência do Cr como função da concentração.

5.5 Modelo proposto para explicar os resultados de Magnetização (Modelo Core-Shell)

Levando em conta as evidências que os resultados experimentais das medidas magnéticas proporcionaram, se propõe o seguinte modelo "Core-Shell"

Na Figura 5.27 é representada esquematicamente a origem das contribuições magnéticas observadas. No caso das nanopartículas não dopadas de SnO_2 , como foi discutido anteriormente, o ferromagnetismo é atribuído às vacâncias de oxigênio (representação da Figura 5.27 a).

Quando o Ni ingressa na estrutura em baixas concentrações ($< 3\%$), o ferromagnetismo observado no sistema não dopado é reforçado. Das informações obtidas por difração de raios X, se assume que os átomos de níquel se difundem maioritariamente para o caroço da nanopartícula, o que favoreceria ao ferromagnetismo (Figura 5.27 b). Para maiores concentrações de Ni, a capacidade de alojamento (substituição de Sn por Ni) de átomos de Ni pelo caroço atinge ao seu limite, e majoritariamente os átomos de Ni se segregam na superfície da nanopartícula como é representado na Figura 5.27 c. Como resultado de tal segregação, o tamanho das nanopartículas decresce, como foi visto no capítulo 4. Estes átomos de Ni segregados dariam origem ao paramagnetismo observado, cujo sinal aumenta com o aumento de metal nas amostras. Acredita-se que o desaparecimento do ferromagnetismo associado ao caroço esteja associado a efeitos de desordem introduzidas pela segregação e ao tamanho, mais para poder dar uma resposta conclusiva é necessário um estudo sistemático em amostras de concentrações abaixo de 3% de Ni.

No caso de cobalto, a concentração de transição entre a solução sólida e segregação superficial é menor a 0.4% já que para esta concentração o ingresso de cobalto já eliminou o ferromagnetismo da amostra SnO_2 e se assume que os átomos de cobalto segregam majoritariamente na camada externa, tendo somente um comportamento paramagnético. No caso de amostras dopadas com cromo, a concentração de transição de solução sólida e segregação

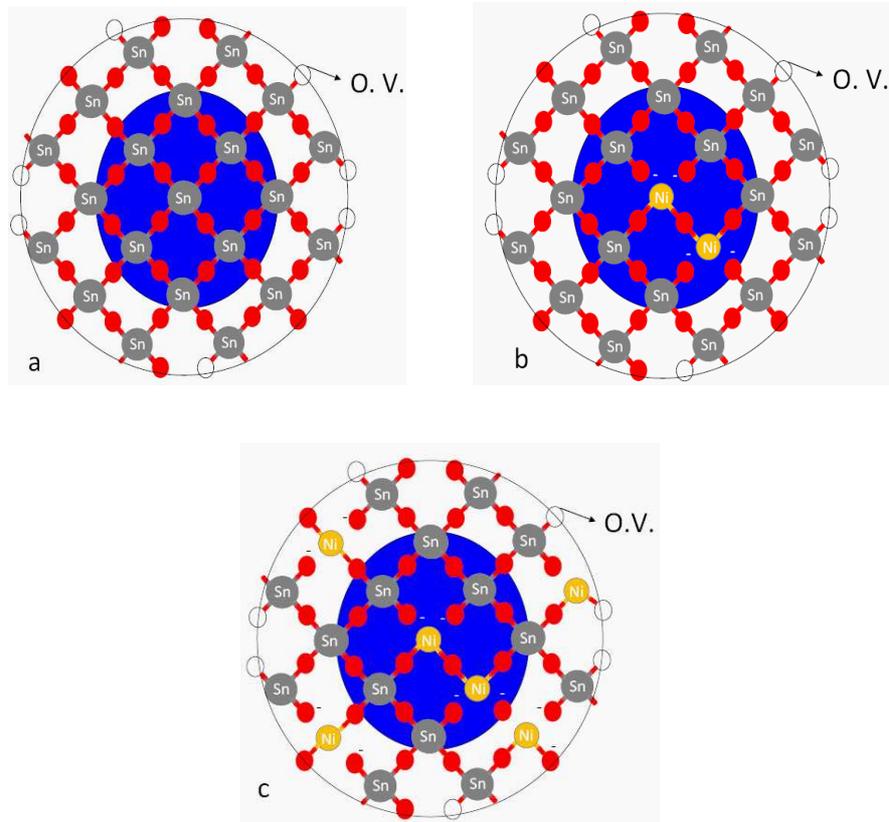


Figura 5.27: Modelo de Core-Shell, *a*) representação das vacâncias de oxigênio nas nanopartículas de SnO_2 , *b*) Ingresso majoritário do MT no núcleo (solução sólida), *c*) acontece a segregação majoritária dos MT na superfície.

superficial é assumida em 2%, sendo o ferromagnetismo favorecido com o ingresso de cromo no núcleo majoritariamente. Para concentrações maiores de cromo, o sistema se comporta paramagneticamente.

5.6 Nanopartículas de NiO

No outro extremo da serie de SnO_2 dopadas com Ni, se encontra as nanopartículas de NiO, estudada em esta seção por separado. O refinamento pelo método de Rietveld, dos dados experimentais de difração de raios X, mostra a formação da fase cúbica de NiO, (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) e um diâmetro médio de $\sim 22nm$.

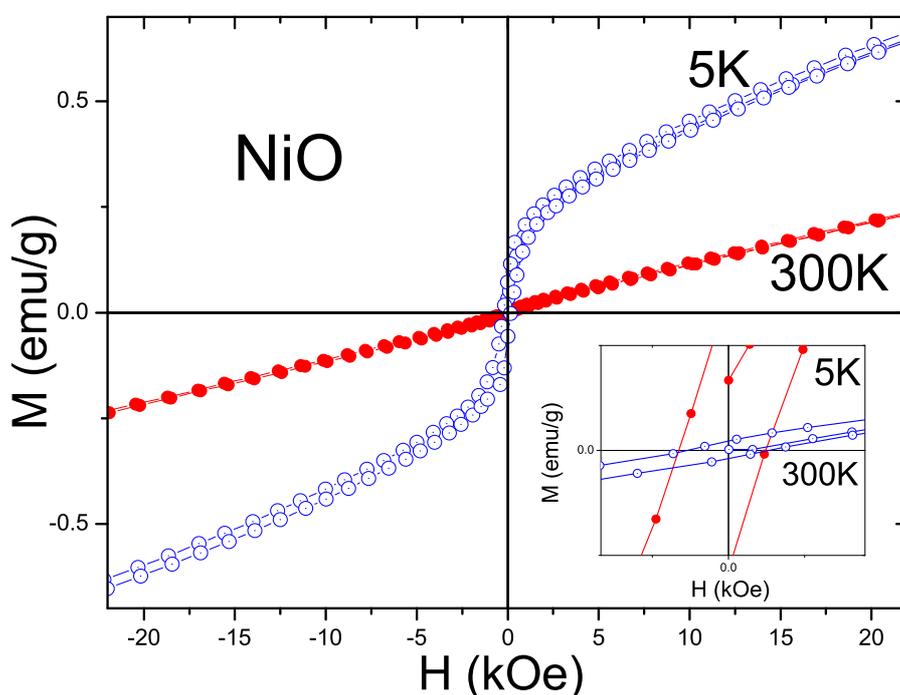


Figura 5.28: Medidas de M vs. H obtidas a 5 e 300K. A Figura inserida mostra uma ampliação do campo coercivo.

Na Figura 5.28 são apresentadas as medidas de M vs. H a 5K e 300K. Uma irreversibilidade (curva de histerese) é observada na curva de 5K. O campo coercivo observado é de ≈ 200 Oe. A 300K o campo coercivo diminui. Por outro lado, a curvatura mais pronunciada a 5K, sugere a ocorrência de algum tipo de ordem ferromagnética em baixas temperaturas somada a uma contribuição antiferromagnética esperada para NiO (Bulk). Estas contribuições foram associadas a um alinhamento antiferromagnético no caroço das partículas e a um comportamento vidro de spin ou de spins desordenados na camada superficial como o reportado na literatura [21] [22].

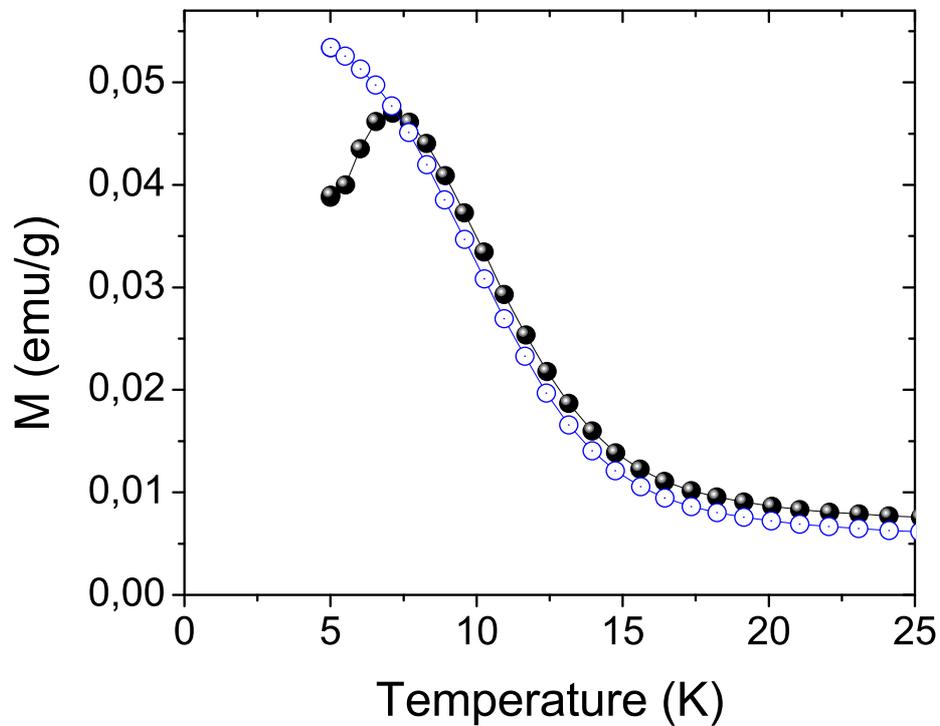


Figura 5.29: Medidas para a amostra de NiO apresenta irreversibilidade entre as medidas ZFC e FC.

Na Figura 5.29 é apresentada a curva da susceptibilidade magnética DC em função da temperatura usando ciclos de magnetização ZFC e FC. Pode observar-se a ocorrência de irreversibilidade entre as medidas ZFC e FC abaixo de 7.2K. A irreversibilidade sugere um congelamento cooperativo entre os íons de Ni próprio de um material superparamagnético ou vidro de spin. Para entender este comportamento foram feitas medidas adicionais de susceptibilidade AC que serão discutidas a seguir.

Medidas da susceptibilidade AC em várias frequências para a parte real e imaginária para a amostra de NiO são mostradas na Figura 5.30 (componente real e imaginária). Em ambas componentes se observa um pico bem definido que caminha para temperaturas maiores quando a frequência aumenta. Este comportamento do pico é próprio de sistemas de relaxação térmica dos momentos magnéticos.

Uma primeira tentativa para explicar a natureza deste comportamento é levar em conta a

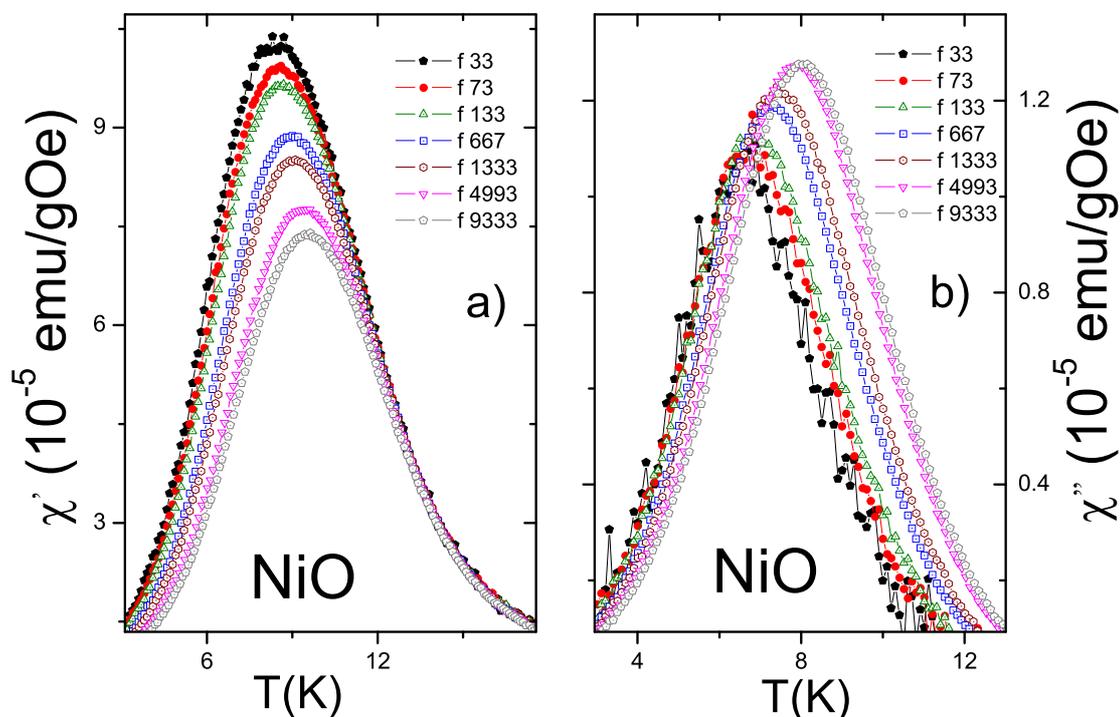


Figura 5.30: Medidas da susceptibilidade AC a) parte real e b) parte imaginária para a amostra de NiO (as frequências são em Hz), campo aplicado de 19 Oe.

dinâmica das partículas para varias frequências. Sabe-se que a dinâmica das nanopartículas pode ser descrita por uma dependência exponencial da temperatura dada pela lei de Néel-Arrhenius [23].

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (5.10)$$

Onde $\tau = 1/f$ e T é a temperatura à qual ocorre o valor máximo na curva de susceptibilidade AC da parte real (χ').

Ordenando convenientemente temos:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{E_a}{K_B} T^{-1} \quad (5.11)$$

Onde τ_0 é de ordem 10^{-9} - 10^{-11} s para sistemas superparamagnéticos.

Na ausência de um campo DC magnético a energia de barreira é proporcional ao volume da nanopartícula.

$$E_a = K_{eff}V \quad (5.12)$$

Onde K_{eff} é a constante de anisotropia magnética efetiva e V é o volume da partícula.

A dependência da posição do máximo (χ') com a frequência pode ser analisada usando a equação 5.11. O resultado desta análise mostra uma dependência linear de $\ln(\tau)$ como função de $1/T$ mostrada na Figura 5.31. Os valores obtidos (realizando um ajuste linear) são : $\tau_0 = 5x10^{-23}$ s e $Ea/k_B = 406(3)$ K.

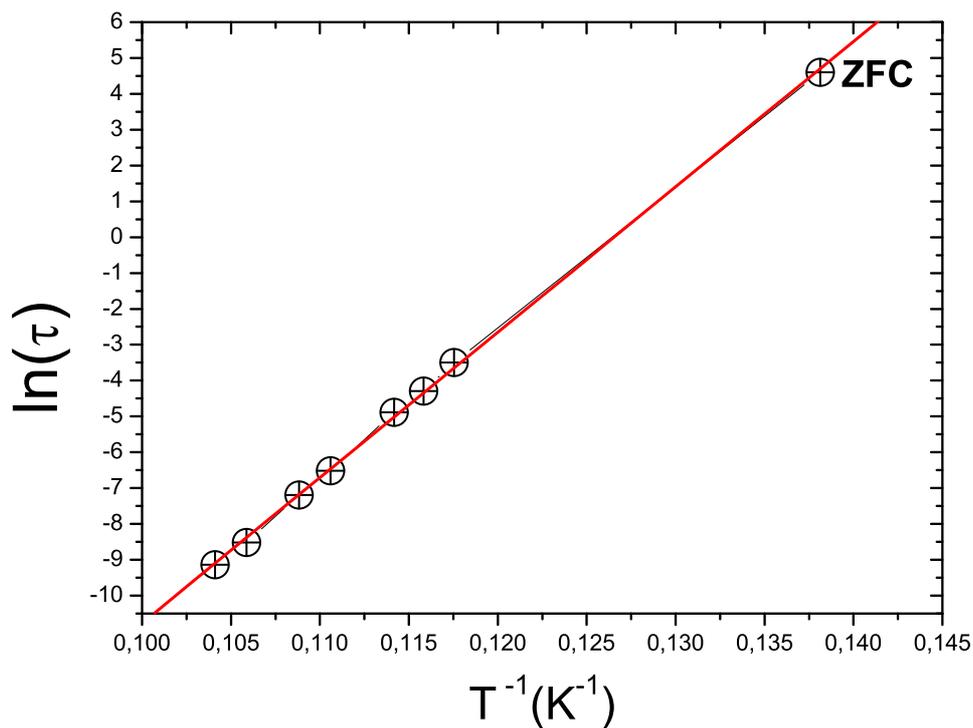


Figura 5.31: Dependência linear de $\ln(\tau)$ vs $1/T_B$, segundo a lei de Néel-Arrhenius.

O valor obtido para τ_0 é fisicamente inaceitável e sugere a existência de uma interação entre as entidades magnéticas.

Uma alternativa para explicar o comportamento, é usar algum modelo que considere a interação entre os spins. A lei de Vogel-Fulcher leva em conta essas interações e é dado por:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B(T - T_0)}\right) \quad (5.13)$$

Com o objetivo de linearizar esta relação temos que:

$$T = T_0 + \frac{E_a}{K_B} \frac{1}{\ln(\tau/\tau_0)} \quad (5.14)$$

Nesta relação, T_0 é a medida das interações que ocorrem entre as entidades magnéticas [24]. Os parâmetros T_0 e E_a podem ser obtidos diretamente ao representar graficamente T em função de $1/\ln(\tau/\tau_0)$, com $\tau = 1/f$ e assumindo o valor de $\tau_0 = 10^{13}s$ comumente usado na literatura. O ajuste linear usando a lei de Vogel-Fulcher é apresentado na Figura 5.32 onde os valores obtidos para $T_0 = 3.81(0.2)K$ e $E_a/K_B = 122(5)K$.

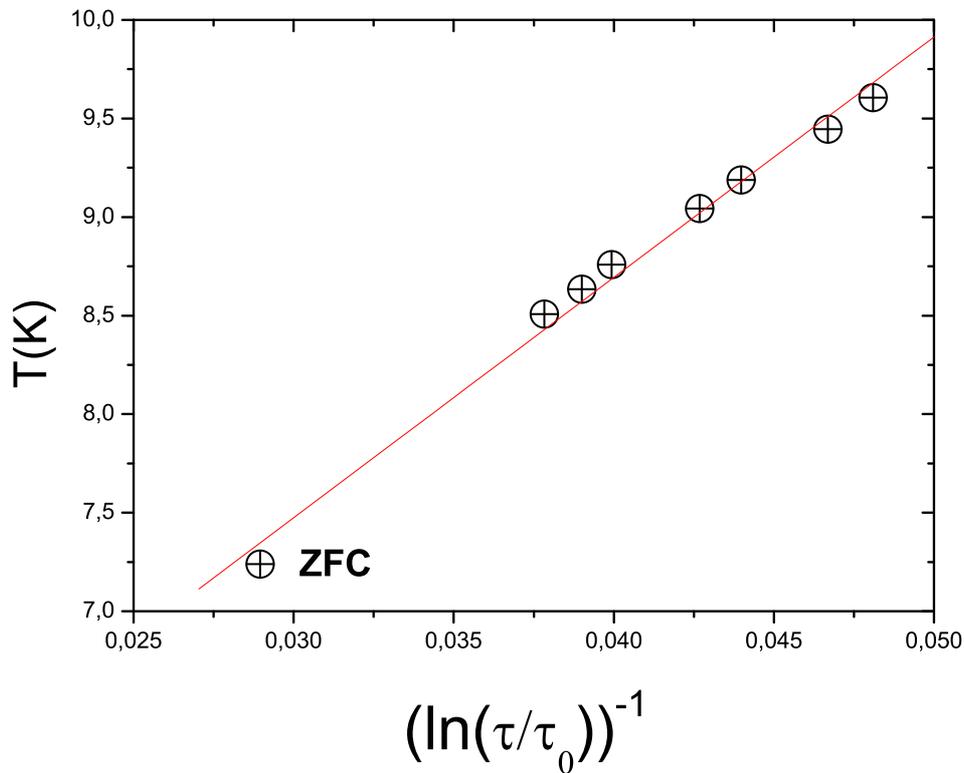


Figura 5.32: Ajuste mediante a lei de Vogel-Fulcher.

Podemos concluir que o comportamento de nossas partículas de NiO pode ser descrito como superparamagnético (tendo uma irreversibilidade nas curvas ZFC e FC). Embora um sis-

tema com comportamento de vidro de spin apresente similares características como: o pico chamado de temperatura de bloqueio para superparamagnetismo e temperatura de congelamento para vidro de spin.

Com a finalidade de esclarecer melhor o comportamento de nosso sistema foram feitas medidas de ZFC variando o campo as quais são mostradas na Figura 5.33. Como é observado na Figura, o pico se desloca para temperaturas menores quando H aumenta.

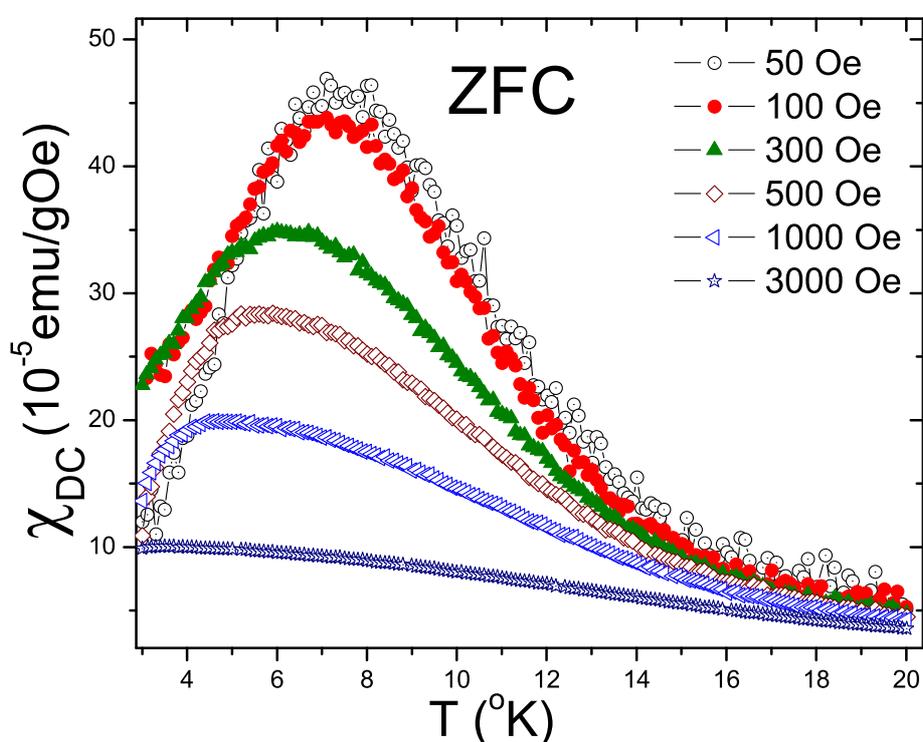


Figura 5.33: Medidas da susceptibilidade DC variando o campo para a amostra de NiO

Em materiais com propriedades de vidro de spin é conhecido que T_p ⁴ depende linearmente de $H^{2/3}$, esta é chamada linha de Almeida-Thoules (AT) [25]. Na Figura 5.34 mostram-se o gráfico de $T_p^{1/2}$ vs. H, que representaria um sistema superparamagnético e o gráfico de T_p vs. $H^{2/3}$, que descreveria um vidro de spin.

A qualidade do ajuste é quantificado por o valor de R mostrado no ajuste. O comportamento de T_p vs $H^{2/3}$ é claramente melhor que $T_p^{1/2}$ vs H, sugerindo que o comportamento do sistema é mais de um vidro de spin que de um superparamagnético.

⁴Temperatura onde ocorre o máximo nas curvas de ZFC

Além dos resultados obtidos, medidas adicionais são necessárias para determinar o verdadeiro comportamento do sistema.

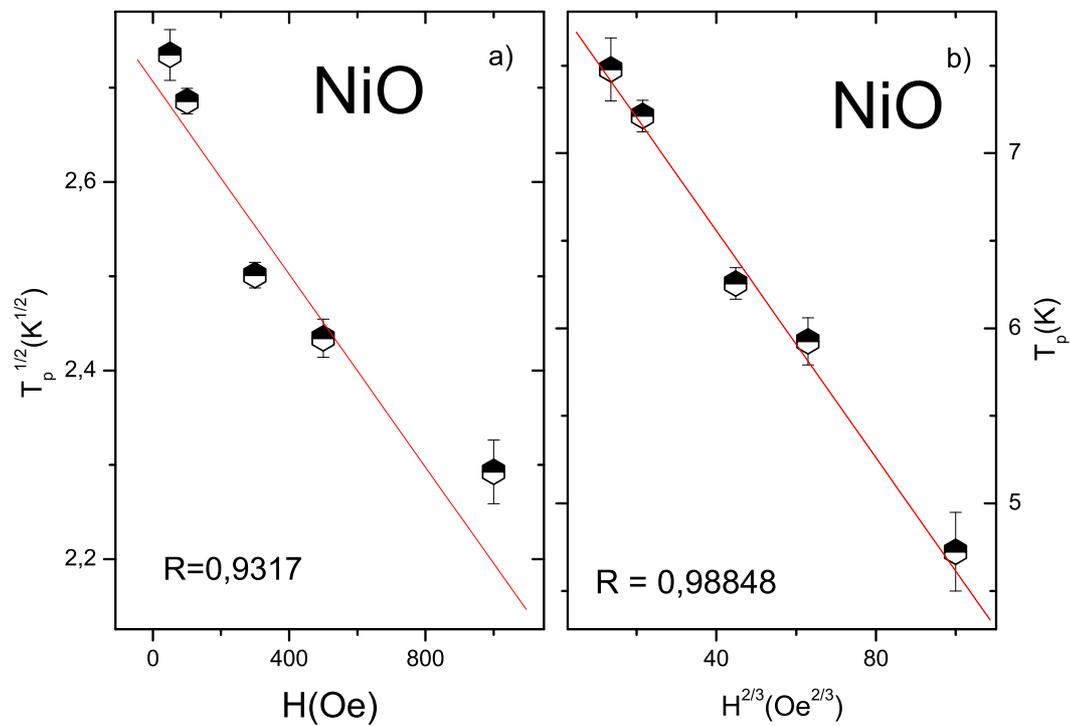


Figura 5.34: Comportamento de a) $T^{1/2}$ vs H e b) T vs $H^{2/3}$.

Capítulo 6

Caracterização por espectroscopia Raman

O espalhamento Raman foi experimentalmente descoberto pelo Físico indiano Sir Chandrasekhara Venkata Raman em 1928, por sua descoberta, foi laureado com o prêmio Nobel em física (1930). Raman observou que ao passar um feixe intenso de luz monocromática por vários tipos de líquidos havia luz espalhada com frequência diferente da incidente. As frequências da radiação espalhada, ou deslocamentos Raman, e suas intensidades estão intimamente relacionadas com as características do material como o arranjo atômico, interações entre as moléculas, simetria cristalina, etc. Assim, o espectro Raman pode funcionar como uma assinatura de um material específico em boa parte das aplicações. Além disso, essa técnica permite o estudo de estruturas sob diferentes situações tais como pressão, defeitos, impurezas, fases estruturais, entre outras.

6.1 Breve introdução do efeito Raman

Quando um feixe de luz monocromática incide em um determinado material, a luz espalhada pode ter a mesma frequência da luz incidente (espalhamento elástico), ou diferente (espalhamento inelástico). Para compreender classicamente este fenômeno, consideramos um fluido de moléculas poliatômicas de polarizabilidade α , criando um momento de dipolo induzido P , também oscilante como é descrito pela equação.

$$E = E_0 \cos(\omega_E t) \tag{6.1}$$

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(\omega_E t) \quad (6.2)$$

A frequência do dipolo induzido é a mesma da luz incidente, e sendo assim, a luz espalhada terá frequência ω_E . Contudo, a polarizabilidade elétrica pode ser afetada por excitações elementares do material como, por exemplo, vibrações moleculares. Neste caso, seria conveniente escrever α em função das coordenadas normais de vibração (Q).

$$\alpha = \alpha_0 + \left[\frac{\delta\alpha}{\delta Q} \right]_0 Q + \dots \quad (6.3)$$

Escrevendo $Q \equiv Q_V$ como uma vibração de frequência ω_V , tem-se.

$$Q_V = Q \cos(\omega_V t) \quad (6.4)$$

substituindo a equação 6.4 em 6.3, encontra-se uma relação entre a polarizabilidade e a frequência de vibração da molécula para pequenas amplitudes:

$$\alpha = \alpha_0 + \left[\frac{\delta\alpha}{\delta Q} \right]_0 Q_0 \cos(\omega_V t) \quad (6.5)$$

A expressão final para o momento de dipolo induzido é obtida substituindo a equação 6.5 na 6.2

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_E t) + \left[\frac{\delta\alpha}{\delta Q} \right]_0 Q_0 E_0 \cos(\omega_E t) \cos(\omega_V t) \quad (6.6)$$

Utilizando uma relação trigonométrica para os co-senos, a equação pode ser reescrita:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_E t) + \frac{1}{2} \left[\frac{\delta\alpha}{\delta Q} \right]_0 Q_0 E_0 \{ \cos[(\omega_E + \omega_V)t] + \cos[(\omega_E - \omega_V)t] \} \quad (6.7)$$

O primeiro termo do lado direito da igualdade acima é o espalhamento Rayleigh. Os dois seguintes termos são o espalhamento anti-Stokes e Stokes com frequências $(\omega_E + \omega_V)$ e $(\omega_E - \omega_V)$ respectivamente [26].

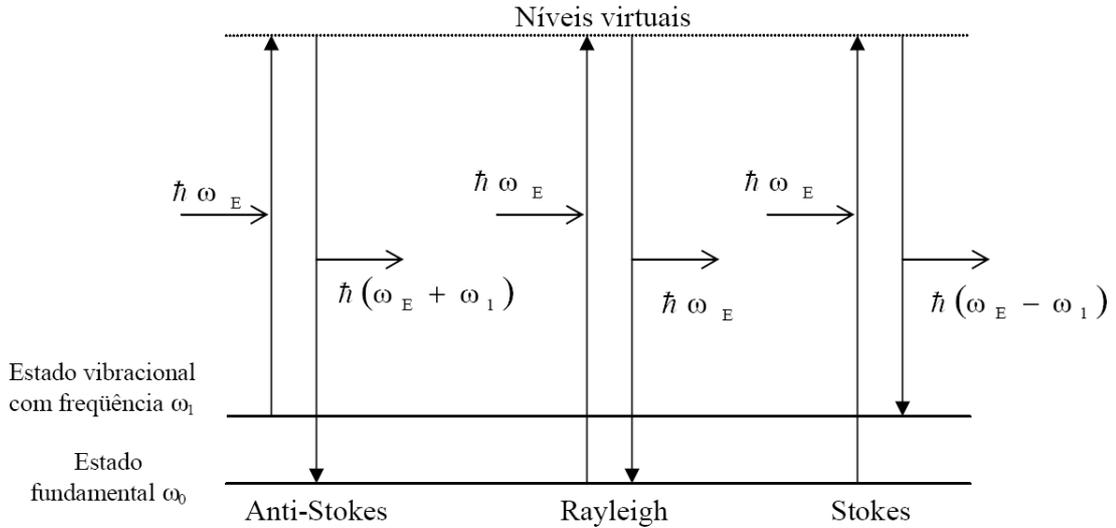


Figura 6.1: Espalhamento de um fóton de energia $\hbar\omega_E$

Quanticamente o efeito Raman pode ser descrito da seguinte forma (Figura 6.1). Quando um fóton de energia $\hbar\omega_E$ incide sobre um material, as moléculas que o compõe, podem absorver esta energia e serem excitadas para um nível de energia virtual. Este excesso de energia pode ser perdido de duas formas distintas. Na primeira delas, a molécula retorna ao nível de energia inicial emitindo um fóton de energia $\hbar\omega_E$ e neste caso o espalhamento é elástico (Rayleigh). Na segunda, a molécula retorna a um estado vibracional de energia maior que o fundamental, emitindo um fóton de energia $\hbar(\omega_E - \omega_1)$ (Stokes), ou a molécula pode já se encontrar em um estado de energia $\hbar\omega_1$ emitir um fóton de energia $\hbar(\omega_E + \omega_1)$ retornado a um nível de energia inferior ao inicial (Anti-Stokes).

O número de processos tipo Stokes é significativamente maior que o anti-Stokes (Figura 6.2) quando o espectro é medido em temperatura ambiente. Neste trabalho serão feitas medidas de espalhamento Raman de tipo Stokes à temperatura ambiente onde as vibrações da rede cristalina (os fônons) são os agentes que possibilitam o processo.

Sabe-se que SnO_2 tem a estrutura cristalina tetragonal tipo rutilo com espaço grupal D_{4h}^{14} ($P4_2/mnm$) e que em sua célula unitária tem dois átomos de estanho e quatro átomos de oxigênio tendo no total seis átomos por célula unitária que dariam 18 modos vibracionais na primeira zona de Brillouin. A representação mecânica dos modos normais de vibração é dada pela equação 6.8 [27], onde o principal modo é A_{1g} .

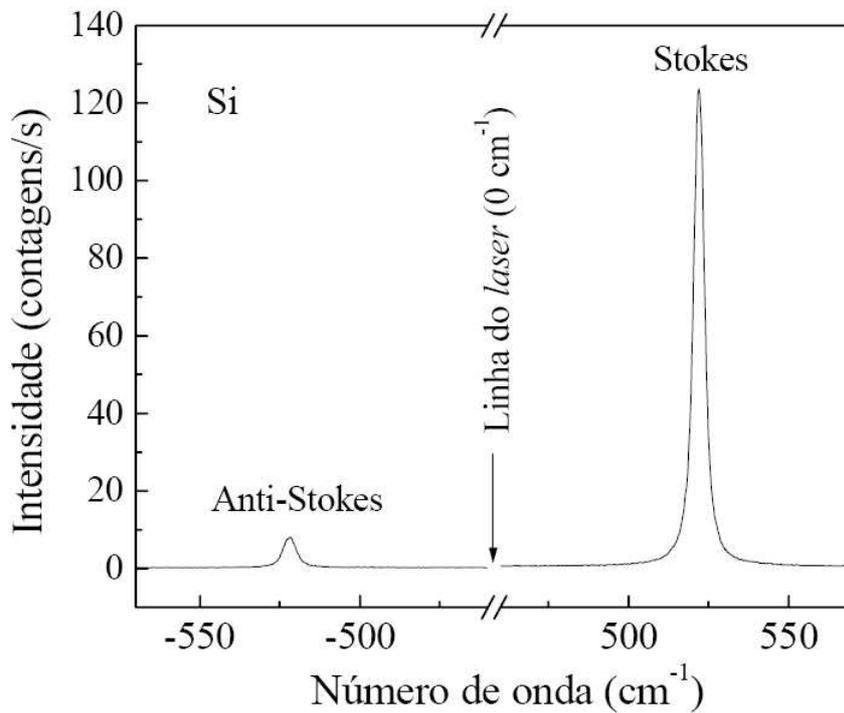


Figura 6.2: Espectro Raman Stokes e anti-Stokes de um monocristal de silício. A intensidade do sinal Stokes é perto de 12 vezes maior que o anti-Stokes.

$$\Gamma = \Gamma_1^+(A_{1g}) + \Gamma_2^+(A_{2g}) + \Gamma_3^+(B_{1g}) + \Gamma_4^+(B_{2g}) + \Gamma_5^-(E_g) + 2\Gamma_1^-(A_{2u}) + 2\Gamma_4^-(B_{1u}) + 4\Gamma_5^+(E_u) \quad (6.8)$$

6.2 Resultados

6.2.1 Nanopartículas de SnO_2 sem dopagem

Espectros Raman obtidos pela fonte laser sintonizadas nas linhas de 488 e 514nm são mostradas na Figura 6.3. Como pode observar-se, nessa Figura, essencialmente o mesmo padrão foi obtido em ambas linhas (o mesmo número de componentes), sendo que o resultado obtido com a linha 488nm apresentou uma razão sinal/ruído maior. Por esta razão se escolheu esta linha para obter as medidas de todas as outras amostras.

O espectro correspondente à amostra SnO_2 foi analisado ao detalhe e foram determinadas uma serie de bandas abaixo de $400cm^{-1}$. Segundo a literatura consultada, estas bandas estão relacionadas com a natureza nanométrica das amostras [27]. Esta região será melhor

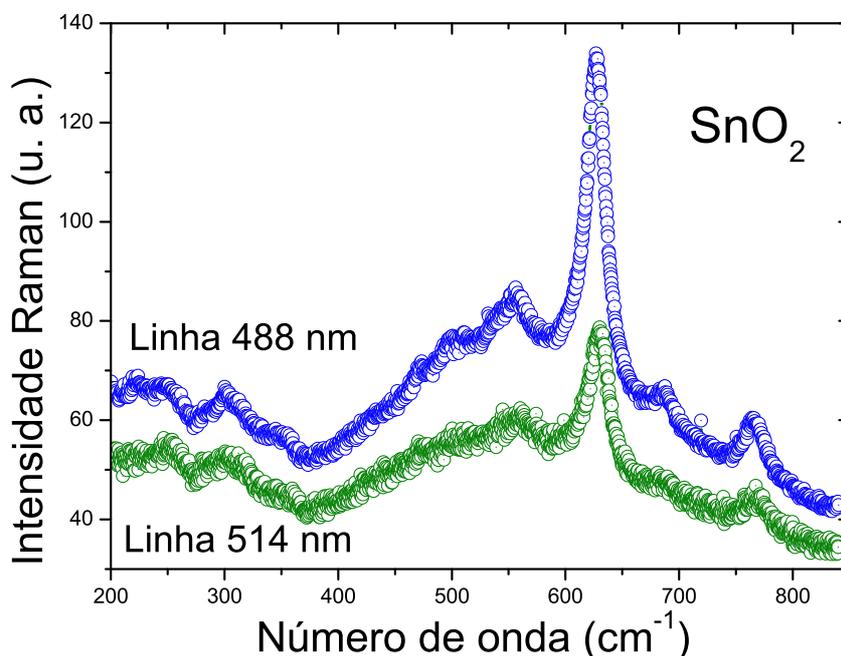


Figura 6.3: Comparação de espectros Raman obtidos com comprimento de onda 488 e 514nm.

explorada em um trabalho posterior. A região estudada neste trabalho é entre 400 e 850cm^{-1} .

O ajuste dos picos do espectros foi feita usando a função Lorentziana no programa Peakfit. Através do ajuste identificou-se modos vibracionais consistentes com a estrutura cristalina tetragonal de SnO_2 . Na amostra com nanopartículas de tamanho médio $\sim 13\text{nm}$ o modo localizado em 627cm^{-1} foi identificado com o modo A_{1g} , o localizado em 766cm^{-1} com o modo B_{2g} , o localizado em 472cm^{-1} com o modo E_g . Como é mostrado na Figura 6.4, foram identificados três outras bandas (S_1 , S_2 e S_3), as quais foram associadas a modos vibracionais ativados pela desordem em consistência com o reportado na Ref. [28]. Estes modos são observados devido à desordem introduzido pela quebra de ligações químicas dos átomos na superfície das nanopartículas, cuja influência é maior quanto menor for a nanopartícula. Para confirmar esta hipóteses uma quantidade de amostra foi submetida a um tratamento térmico a 600C por 8h . Após o tratamento foi avaliada a cristalinidade da amostra e observou-se que a fase cristalina permaneceu e o tamanho médio cresceu para 56nm .

Os espectros Raman desta amostra é mostrada na Figura 6.4. Como pode observar-se na Figura as bandas associadas à desordem S_1 e S_2 praticamente desapareceu o que confirma a natureza destas bandas. A banda S_3 se encontra posicionada em torno da posição da banda

A_{2u} que não desaparece mesmo em nanopartículas de tamanho maior.

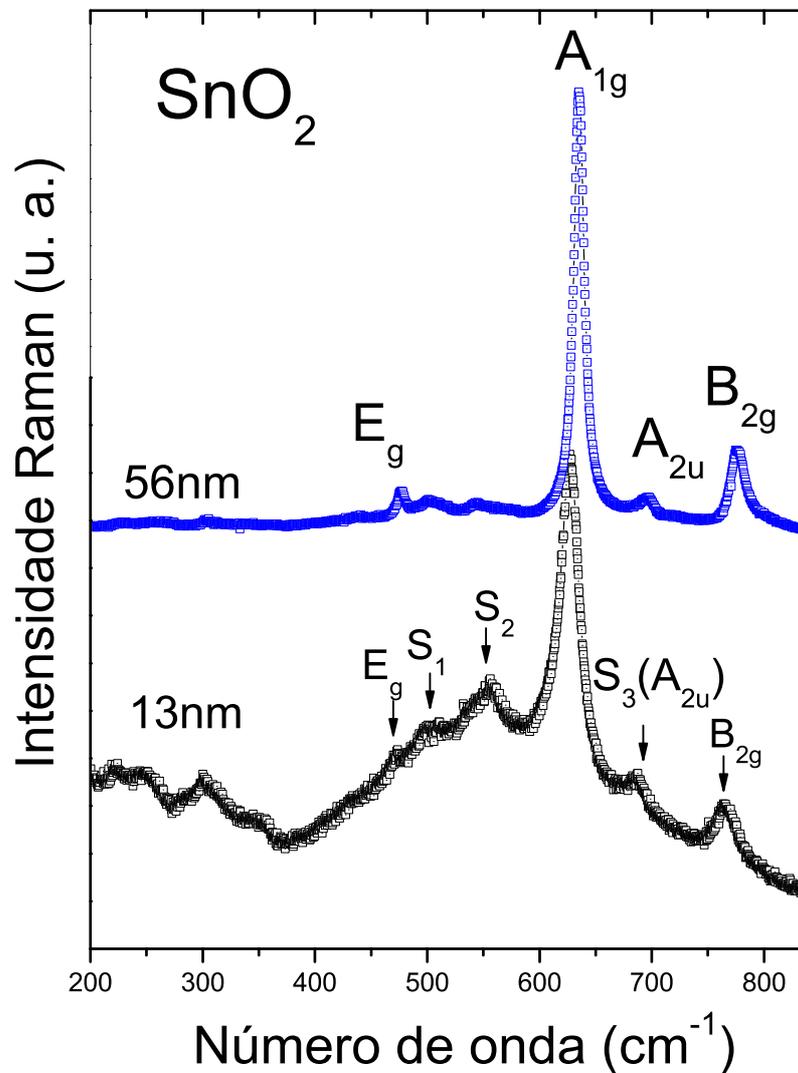


Figura 6.4: Espectro Raman obtidos à temperatura ambiente para nanopartículas de tamanhos médios de 13nm e 56nm SnO_2 .

6.2.2 Resultados das amostras de SnO_2 dopadas com Ni

Em esta seção apresentaremos os resultados obtidos por espectroscopia Raman para amostra de SnO_2 dopadas com níquel. As amostras analisadas são as seguintes.

Concentração de Ni (%)	0	0.5	1	3	4	5	7.5
------------------------	---	-----	---	---	---	---	-----

A Tabela mostra os porcentagens das amostras analisadas pela espectroscopia Raman. Medidas Raman foram feitas para toda a serie como é mostrado na Figura 6.5.

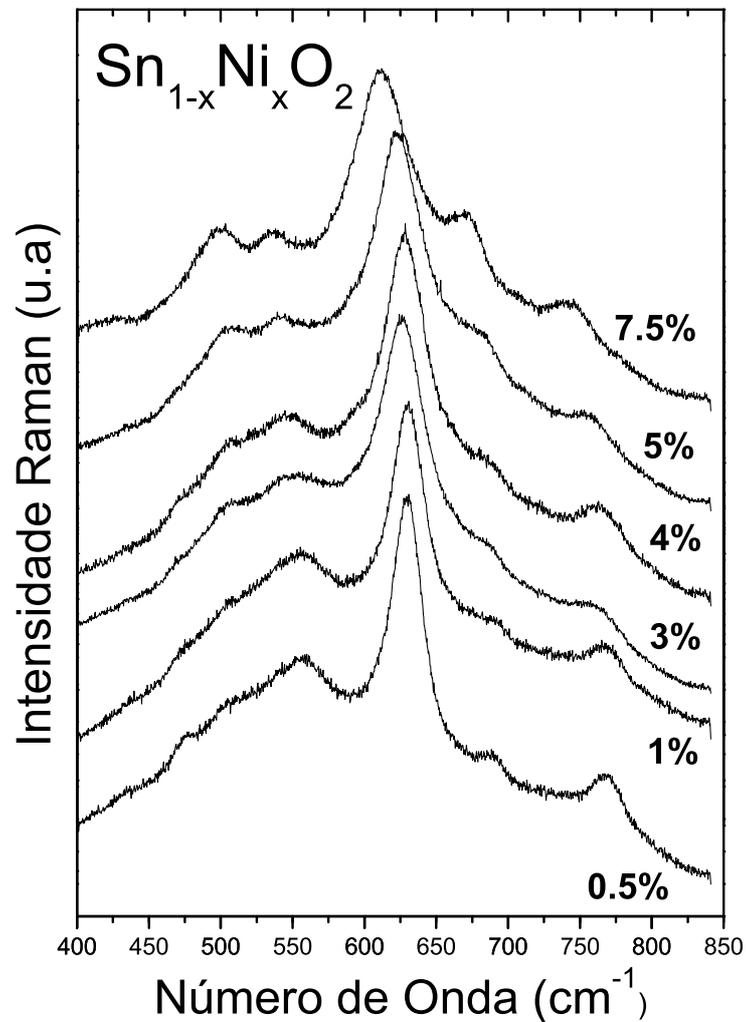


Figura 6.5: Espectro Raman de nanopartículas de SnO_2 dopadas com Ni.

Comportamento do pico A_{1g}

Na Figura 6.6, observe-se um ajuste do espectro Raman. Para realizar o ajuste dos espectros Raman na amostra de SnO_2 foram utilizados 6 picos ajustados com funções Loretzianas na região de $400\text{-}850\text{cm}^{-1}$, observando-se os principais picos Raman A_{1g} , E_g , A_{2g} e B_{2g} mostrados na Figura com linhas descontínuas.

No caso de SnO_2 dopado com níquel foi incluído um pico adicional entre S_3 e B_{2g} obtendo-se

um bom ajuste nos dados experimentais. Os resultados das posições dos picos são mostrados na Tabela 6.1.

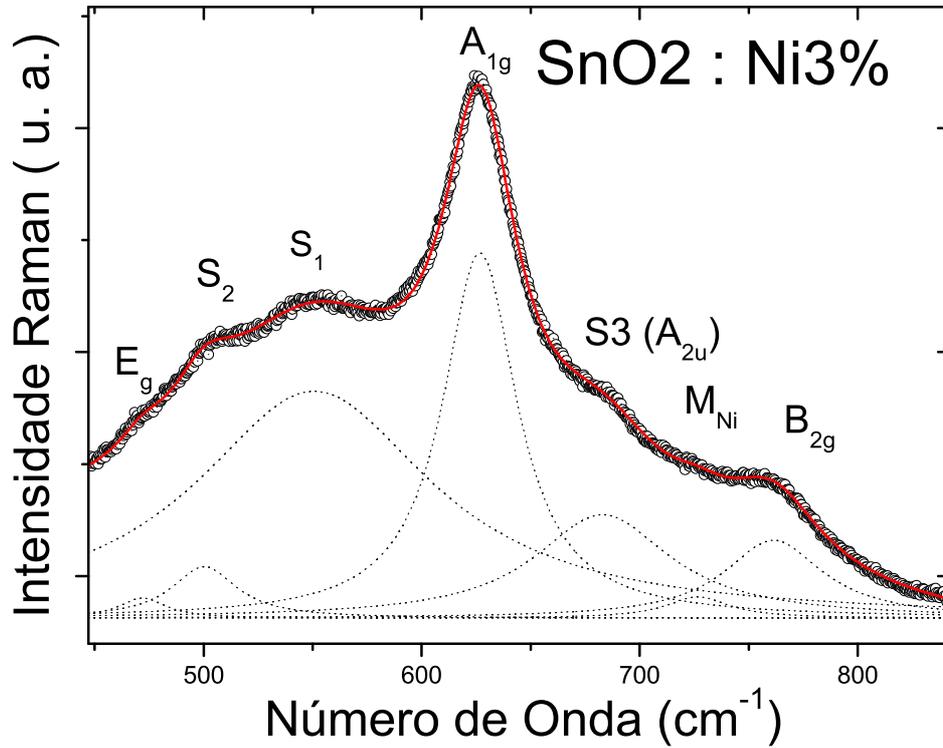


Figura 6.6: Ilustração de um ajuste do espectro Raman, obtido a temperatura ambiente para a amostra de SnO_2 dopado com 3% Ni.

Tabela 6.1: Posições dos picos principais Raman (em cm^{-1}), (M_{Ni}) pico Raman atribuído ao ingresso do Ni^{2+} .

Amostra	E_g	S_1	S_2	A_{1g}	$S_3(A_{2u})$	M_{Ni}	B_{2g}
SnO_2	472	498	555	627	688	-	766
$SnO_2 : Ni0.5\%$	475	502	555	630	687	730	769
$SnO_2 : Ni1\%$	474	500	552	630	686	731	768
$SnO_2 : Ni3\%$	472	500	550	627	683	727	761
$SnO_2 : Ni4\%$	473	500	543	628	683	725	764
$SnO_2 : Ni5\%$	472	500	546	623	680	719	757
$SnO_2 : Ni7.5\%$	471	479	538	612	672	708	744

Como é mostrado na Tabela 6.1, nas amostras estudadas a posição do pico A_{1g} apresenta

dos comportamentos diferentes. Em baixas concentrações de Ni, até 1% a posição do pico é deslocada para número de ondas maiores, já para concentrações maiores que 3%, o pico começa a deslocar para número de onda menores (ver Figura 6.7 a).

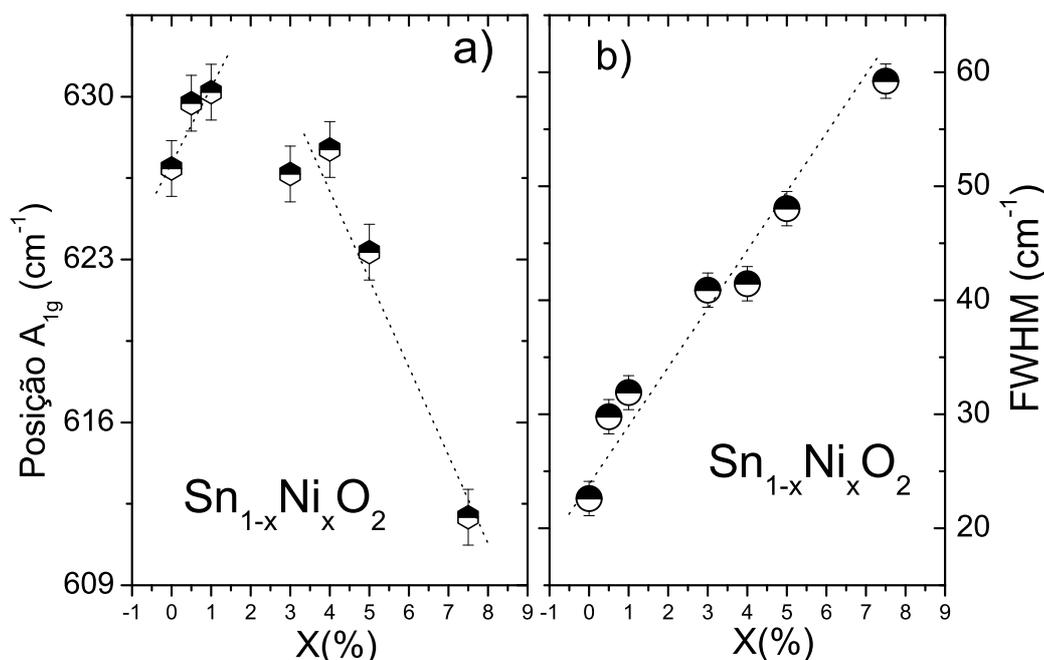


Figura 6.7: Resultados obtidos por espectroscopia Raman: a) variação da posição em função da concentração e b) variação de FWHM em função da concentração, as linhas tracejadas servem apenas de guia.

O valor da posição para o pico A_{1g} (627cm^{-1}) obtido para a amostra sem dopagem está ligeiramente abaixo da posição esperada para o material Bulk. Este valor baixo é consistente com o efeito do tamanho [28].

O deslocamento para maiores números de onda observada em baixas concentrações de Ni é inesperado, já que devido ao efeito de diminuição de tamanho produzido pela dopagem (ver cap. 4) espera-se que o pico caminhe para número de onda menores [28]. Uma explicação alternativa para tal incremento pode estar baseada no efeito de liga. Isto é quando o Ni entra em pequenas concentrações, acontece principalmente uma distribuição homogênea dos átomos de Ni na rede de SnO_2 substituindo os átomos de Sn (solução sólida). Esta hipótese está em acordo com o observado nas medidas de magnetização em baixas concentrações de Ni. Tal deslocamento do pico A_{1g} é favorecido pela ocorrência de tensões residuais determinadas

através de medidas de difração de raios X (ver cap. 4).

Quando a concentração de Ni é incrementada acima de 3%, observe-se uma mudança na direção do deslocamento sendo agora no sentido de menores números de onda. Novamente, isto está de acordo com os resultados de medidas de magnetização, já que acima desta concentração a segregação de átomos de Ni na superfície das nanopartículas é o evento principal.

Por outro lado a largura a meia altura (FWHM) do pico principal (A_{1g}) tem um comportamento crescente em função da quantidade de dopante observada na Figura 6.7 b, o que evidência o efeito de confinamento quântico dos fônons induzido pela diminuição de tamanho da partícula.

Modo de vibração local do Ni

Segundo a literatura [29], se existe substituição de átomos de Sn por átomos de Ni na estrutura, então espera-se a aparição de um modo normal de vibração, no espectro Raman. Este modo normal de vibração será chamado de (M_{Ni}) e a sua posição pode ser estimado por meio da equação de defeito de massa, equação 6.9 [29]. Baseado na evidência de medidas magnéticas, assume-se a entrada de Ni^{2+} substituindo a Sn^{4+} .

$$W = W_M \sqrt{\frac{1 - fe}{e}} \quad (6.9)$$

$$e = 1 - \frac{m_{Ni}}{m_{Sn}} = 0.5 \quad (6.10)$$

Onde W_M é a posição do fônon óptico transversal (TO) da amostra não dopada que para nosso caso é $A_{1g} = 627cm^{-1}$, f é o fração relativa da densidade de estados óptico e acústico que pode ser tomado igual a 0.72 (valor para o sistema de TiO_2), m_{Ni} é a massa do níquel e m_{Sn} é a massa do estanho. Após a substituição dos valores, a posição do modo (M_{Ni}) é estimado em $711cm^{-1}$.

Note-se que a aparição do pico M_{Ni} entre $731cm^{-1}$ e $708cm^{-1}$ (ver Tabela 6.1) nas amostras dopadas com Ni confirmaria a entrada de Ni^{2+} substituindo Sn^{4+} , o que estaria em acordo

com a análise das medidas magnéticas. Uma outra característica é a dependência do pico M_{Ni} com o pico (A_{1g}). Como a intensidade do pico M_{Ni} é muito fraca, as suas características podem ser influenciada pelos picos vizinhos S_3 e B_{2g} o que dificulta fazer um estudo mais detalhado de este pico.

Modos vibracionais induzidas pela desordem

Segundo a literatura as bandas S_1 e S_2 que aparece somente a nível manométrico estão fortemente relacionadas com a camada de desordem [28]. Assumindo que a razão das áreas de S_1 e S_2 em relação à área de A_{1g} é proporcional ao volume da camada de desordem (Shell) em relação ao volume do núcleo da partícula (Core), como é visto na equação 6.11.

$$\frac{A_{S1} + A_{S2}}{A_{A1g}} \propto \frac{V_{Shell}}{V_{Core}} = K \left(\left(\frac{r}{r-d} \right)^3 - 1 \right) \quad (6.11)$$

Onde r é o radio da nanopartícula e d é a espessura da camada de desordem. A evolução da razão entre as áreas de S_1 e S_2 e a área A_{1g} é mostrada na gráfica 6.8.

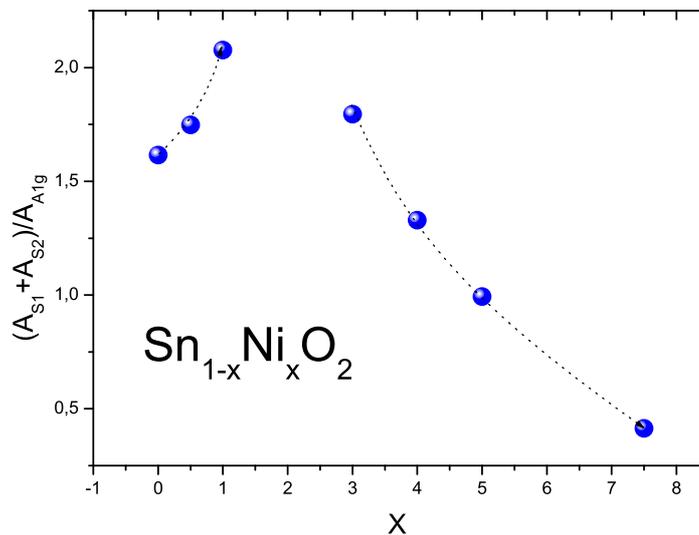


Figura 6.8: Razão entre as áreas das bandas S_1 e S_2 e a área do pico mais intenso A_{1g} .

Primeiramente espera-se que o ingresso do Ni^{2+} substituindo ao Sn^{4+} produza defeitos pontuais diminuindo o volume da nanopartícula e criando tensões e deformações, agora se

o ingresso majoritário seria no Core a razão do volume do Shell respeito a core aumentaria, mais se o ingresso majoritário seria no Shell a razão diminuiria.

Segundo a Figura 6.8, para concentrações de Ni menores que 1%, observa-se que o volume do Shell aumenta em relação ao do Core o que reflete o efeito da substituição de Ni^{2+} por Sn^{4+} no Core no processo de formação da solução sólida. Para concentrações maiores que 3% de Ni, observa-se uma diminuição do Shell em relação ao Core, o que está relacionado com a segregação de Ni^{+2} na superfície das partículas e com a diminuição do tamanho das partículas.

Uma estimativa da camada de desordem foi feita utilizando os dados na região entre 3% e 7.5% da Figura 6.8. Estes dados foram ajustados com a equação 6.11 e assumindo que as nanopartículas são esféricas ($K=1$). O valor obtido foi de $d \sim 1.3nm$, este valor é comparável com o obtido no estudo de medidas Raman de nanopartículas de SnO_2 ($d \sim 1.1nm$) [28].

Além de medidas para a serie de níquel foram feitas medidas preliminares de espectroscopia Raman para as series de cobalto e cromo, mas para fazer um estudo mais profundo é necessário ter mais amostras de baixas concentrações de dopante. Um ajuste do um espectro Raman do SnO_2 dopado com cobalto é mostrado na Figura 6.9, nessa Figura observa-se claramente a presença do modo de vibração local M_{Co} associado à ocorrência de substituição de Co^{2+} por Sn^{4+} .

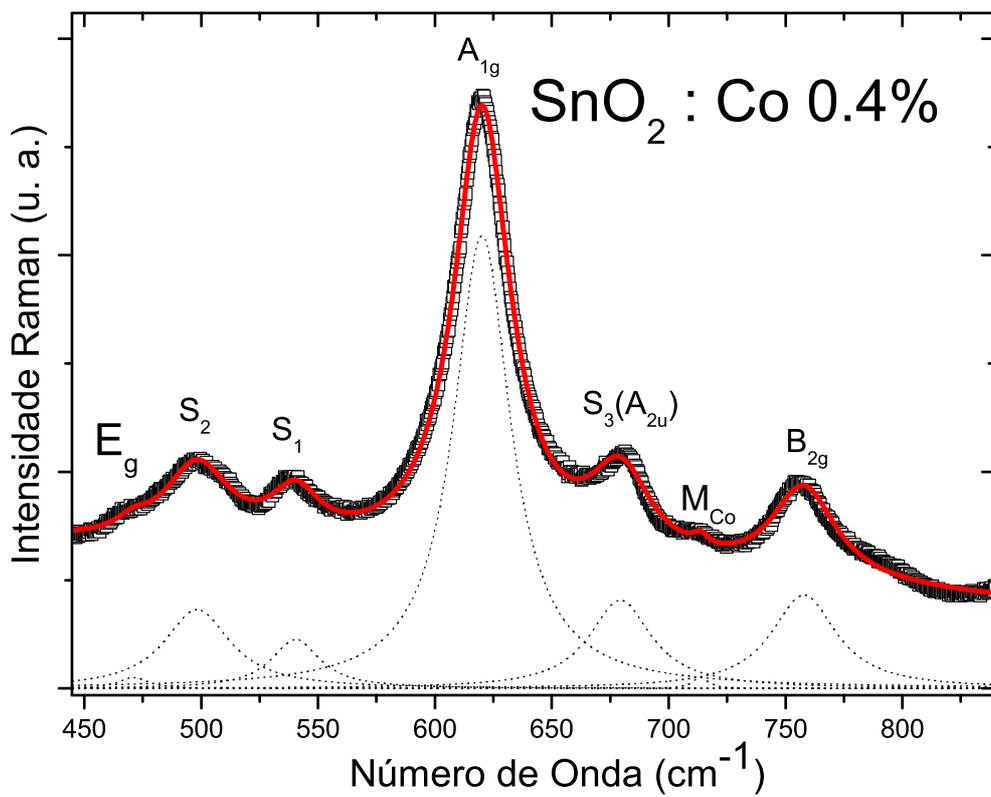


Figura 6.9: Ajuste do espectro Raman, obtido a temperatura ambiente para SnO_2 dopado com 0.4% Co. observa-se os principais picos A_{1g} , E_g , A_{2g} e B_{2g} na faixa de 450 a 850 cm^{-1} . Além disso, as bandas S_1 , S_2 , S_3 e o modo de vibração local M_{Co} .

Capítulo 7

Conclusões

- Através da análise de raios X, foi determinado que nanopartículas de SnO_2 dopadas com Ni, Co e Cr preparadas pelo método de Pechini e dopadas com até 10%, apresentam somente a fase tetragonal de SnO_2 . Para pós contendo porcentagens de Ni e Co maiores que 10% foi determinada a presença de duas fases identificadas como: uma fase associada a SnO_2 e uma segunda fase associada aos compostos NiO e Co_3O_4 , respectivamente.
- Após a dopagem com o metal de transição, observou-se um alargamento dos picos de difração, o que foi interpretado como sendo originado pela diminuição de tamanho das partículas e a ocorrência de estresse residual.
- Medidas de microscopia eletrônica foram feitas para corroborar os valores obtidos pela técnica de difração de raios X. Determinou-se que o tamanho médio cristalino da amostra de SnO_2 dopado com 5% de Ni, foi de 9.9 nm e o valor obtido por microscopia foi de 10.2nm.
- Ao longo deste trabalho foram estudadas nanopartículas de SnO_2 dopadas com Ni, Co e Cr observando-se que os metais de transição modificam as propriedades magnéticas da amostra não dopada. No caso do níquel foi observado que para dopagens inferiores a 3% o ingresso de Ni favorece o ordenamento ferromagnético e em concentrações superiores a 3% de Ni, é observado o surgimento de um comportamento paramagnético destruindo o ferromagnetismo. Para explicar estes resultados se propôs um modelo tipo Core-Shell. No caso de óxido de estanho dopado com Ni com baixas concentrações, o ingresso de Ni é preferencialmente no núcleo da partícula substituindo o Sn, dando ao

sistema propriedades ferromagnéticas que são favorecidas com o aumento de Ni até 3%. Acima desta concentração os átomos de Ni se segregam na superfície majoritariamente, dando ao sistema as propriedades paramagnéticas de sinal grande que cresce com a concentração e se sobrepõem ao ferromagnetismo do núcleo o qual é de intensidade pequena. No caso de amostras dopadas com cobalto, a resposta ferromagnética é fraca o que indica que os átomos de Co ingressam muito pouco no núcleo da partícula, já que a 0.4% de Co o sinal ferromagnético é muito fraco. Acima dessa concentração observa-se unicamente paramagnetismo. No caso das amostras dopadas com Cr, acontece algo similar do que acontece com Ni.

- Medidas de magnetização em função do campo à temperatura ambiente indicam a ocorrência de ordenamento magnético em nanopartículas de SnO_2 não dopadas, contrariamente ao esperado no sistema bulk. Esta ordem é associada com a presença da alta densidade de vacâncias de oxigênio devido ao tamanho reduzido das partículas. Uma estimativa da magnetização de saturação proporcionou o valor de $1.13 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$. Este valor é comparável com o reportado para nanopartículas de Al_2O_3 tendo uma magnetização de saturação de $3.5 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$.
- Em relação às amostras de NiO, a irreversibilidade entre as medidas ZFC e FC abaixo de 7.15K sugerem a ocorrência de um congelamento cooperativo dos spins do sistema. Uma análise foi feita com a lei de Vogel-Fulcher das medidas de susceptibilidade AC revelando a existência de uma interação entre as entidades magnéticas. Através de medidas de susceptibilidade DC para vários campos e com a utilização da linha de Almeida-Thoules observou-se que o comportamento do sistema é parecido ao de um vidro de spin.
- No caso do Co_3O_4 medidas de difração de raios X mostram que o tamanho médio das nanopartículas é de 67nm, medidas de magnetização em função da temperatura mostram que o comportamento é antiferromagnético como é observado para o sistema bulk.
- Através de medidas de espectroscopia Raman de SnO_2 dopadas com Ni determinou-se a presença de uma camada de desordem na superfície das nanopartículas, o que confirmaria o modelo Core-Shell. Uma estimativa da espessura dessa camada foi de $d \sim 1.3 \text{ nm}$. Além disso a espectroscopia Raman mostrou a presença de um modo de vibração adicional associado com o modo de vibração local de Ni, o que confirma a

substituição de Ni^{2+} por Sn^{4+} .

7.1 Considerações Finais

Finalmente, deve mencionar-se que após da análise dos resultados obtidos para a dissertação de mestrado percebe-se que é necessário continuar a pesquisa na linha de semicondutores magnéticos, em especial nos sistemas nanoparticulados como é o caso de SnO_2 dopados com metal de transição. Sendo necessário:

- Sintetizar novas amostras em concentrações pré-estabelecidas, tendo maior quantidade de amostras na faixa de concentrações onde se observa a mudança nas propriedades magnéticas, assim como o limite oposto quando as concentrações são altas.
- Deve-se realizar um estudo mais detalhado das propriedades dinâmicas e estáticas em nanopartículas de NiO para determinar a natureza da desordem magnética evidenciada neste estudo.
- Um tratamento térmico tem que realizar-se nas amostras puras como SnO_2 e NiO com a finalidade de controlar o tamanho das partículas e estudar as variações de suas propriedades magnéticas, vibracionais e estruturais.
- Medidas de espectroscopia Mössbauer são necessárias para caracterizar as nanopartículas e comparar com o resultados de outras técnicas. Estas medidas devem ser feitas futuramente, quando seja comprada uma fonte de ^{119}Sn para o laboratório.

Referências Bibliográficas

- [1] Wang X. Daí Z. and Zeng Z. *Search for ferromagnetism in SnO₂ doped with transition metals (V, Mn, Fe, and Co)*. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 20, n. 045214, p. 1-8, 2008.
- [2] Punnoose A. and Hays J. *Origin of ferromagnetism of Co-doped SnO₂ from first-principles calculations*. Journal of Applied Physics, v. 97, n. 10D321, 2005.
- [3] Hidalgo P. Castro R. Coelho A. and Gouvêa D. *Surface segregation and consequent SnO₂ sensor response in SnO₂ – NiO*. Chemistry of Materials, v. 17, n. 16, p. 4149-4153, 2005.
- [4] Alonso M. and Valk H. *Quantum Mechanics Principles and Applications*. Addison-Wesley Publishing Company, 1973, p. 249.
- [5] Ashcroft N. W. and Mermin N. D. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, 1976, p. 679.
- [6] Baur W. and Khan A. *Acta Crystallographica: Section B*. v. 27, p. 2133, 1971.
- [7] Hidalgo P. *Tese: Estudo nanoestrutural de pós à base de SnO₂ para a construção de sensores de gases seletivos ao SO₂*. Escola Politécnica da USP, 2005.
- [8] Kittel C. *Introduction to Solid State Physics 7th ed.* John Wiley and Son, Inc., 1996.
- [9] Pechini M. *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same form a capacitor*. U.S, 1967.
- [10] Corrêa J. Texeira J. Ivanovitch V. *Determinação dos parâmetros microestruturais de amostras de caulinitas usando o método de refinamento do perfil de difração de raios X*. Revista Escola de Minas, v. 58, n. 4, 2005.

- [11] Patterson A. *The Scherrer formula for X-ray particle size determination*. Physical Review, v. 56, n. 15. p. 978-982, 1939.
- [12] Cullity B. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, 1978.
- [13] Santos C. Gouveia H. LasW. Varela J. *Gauss-lorentz size-strain broadening and cell parameters analysis of Mn doped SnO₂ prepared by organic route*. Materiales Structure, v. 6, n. 2, p. 111-115, 1999.
- [14] Meyer M. MendozaL. Sanchez H. *Mechanical milling of the intermetallic compound AlFe*. Physical Review B, v. 60, n. 5, p. 3206-3212, 1999.
- [15] Castro R. Hidalgo P. Coaquira J. Zanchet D. and Gouvêa D. *Surface segregation in SnO₂ – Fe₂O₃ Nanopowder and effects in Mössbauer spectroscopy*. European Journal of Inorganic Chemistry, v. 1, p. 2134-2138, 2005.
- [16] Young R. Sakthivel A. Moss T. Santos P. *User s Guide to Program DBWS-9411*. School of Physics Georgia Institute of technology Atlanta, 1995.
- [17] Sundaresan A. Bhargavi R. Siddesh N. and Rao C. *Ferromagnetim as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides*. Physical Review B, v. 74, n. 161306, 2006.
- [18] Hoa N. Poirot N. and Sakari J. *Ferromagnetism observed in pristine SnO₂ thin films*. Physical Review B, v. 77, n. 033205, 2008.
- [19] Rahman G. García V. and Hong S. *Vacancy-induced magnetism in SnO₂ : A density functional study*. Physical Review B, v. 78, n. 184404, 2008.
- [20] Punnoose A. *Development of high-temperature ferromagnetism in SnO₂ and paramagnetism in SnO by Fe doping*. Physical Review B, v. 72, n. 054402, 2005.
- [21] Tiwari S. Rajeev K. *Magnetic properties of NiO nanoparticles*. Thin Solid Films, v. 505, p. 113-117, 2006.
- [22] Winkler E. Zysler R. Vasquez M. and Fiorani D. *Surface anisotropy effects in NiO nanoparticles*. Physical Review B, v. 72, n. 132409, 2005.
- [23] Goya G. Berquó T. and Fonseca F. *Static and Dynamic magnetic properties of spherical magnetite nonoparticles*. Journal of Applied Physics, v. 94, n. 5, p. 3520-3528, 2003.

- [24] Mauger A. and Ferre J. *Dinamics of the Spin-glass freezing in $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$* . Physical Review B, v. 37, n. 9022, 1988.
- [25] Almeida J. Thouless D. Journal of Applied Physics A, v. 11, n. 983, 1978.
- [26] Maher S. *Raman Espectroscopy for Soft Matter Application*. A John Wiley, 2000.
- [27] Srinivas K. Vithal M. Shreedhar B. Manivel M. and Venugopal P. *Structural, Optical, and Magnetic Properties of Nanocrystalline Co Doped SnO_2 Based Diluted Magnetic Semiconductors*. The Journal of Physical Chemistry C, v. 113, n. 9, p. 3543-3552, 2009.
- [28] Diéguez A. Romano A. Vilà A. and Morante J. *The complete Raman spectrum of nanometric SnO_2 particles*. Journal of Applied Physics, v. 90, n. 3, p. 1550-1557, 2001.
- [29] Bouan A. and Brihi N. *Strutural, Optical, and Magnetic Properties of Co-doped SnO_2 Powders Synthesized by the Coprecipitation Technique*. The Journal of Physical Chemistry C, v. 111, n. 7, p. 2924-2928, 2007.
- [30] Corrêa J. Teixeira J. Ivanovitch V. *Caracterização da Microestrutura de Caulinitas pela Difração de Raios X*. Revista Escola de Minas, v. 11, n. 3, 2006.
- [31] Stjerna B. Granqvist C. *Characterization of rf-sputtered SnO_x thin films by electron microscopy Hall-effect measurement, and spectrometry*. Journal of Applied Physics, v. 68, n. 12, p. 6241-6245, 1990.
- [32] Sakuma J. Nomura K. Barrero C. Takeda M. *Mössbauer studies and magnetic properties of SnO_2 doped with ^{57}Fe* . Thin Solid Films, v. 515, p. 8653-8655, 2007.

Anexo A

Método de Rietveld

O método de Rietveld é utilizado para refinar dados experimentais obtidos por difração de raios X. Este método é utilizado pelos programas DBWS, Gsas e Fullproff. Em nosso trabalho utilizaremos o programa DBWS, versão 9411. O método de Rietveld foi desenvolvido por H. M. Rietveld em 1960, sendo na actualidade o método mais usado para o estudo das propriedades estruturais.

A.0.1 Breve revisão do refinamento pelo Método de Rietveld

O refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld, consiste no ajuste dos dados obtidos pela DRX e os dados calculados por meio de um modelo fenomenológico baseado no método dos mínimos quadrados. O programa utiliza o algoritmo de Newton-Raphson que consiste em minimizar a quantidade.

$$S_y = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (\text{A.1})$$

onde

y_i = intensidade observada

y_{ci} = intensidade calculada

$w_i = 1/y_i$

O principal objetivo do método de Rietveld é refinar os valores dos parâmetros estruturais de uma determinada estrutura cristalina, à qual pertence o composto estudado, para isso existem muitos programas que executam o refinamento, em nosso caso utilizaremos o

programa DBWS9411.

No programa DBWS9411 [16] é possível selecionar as funções com o qual se realizará o refinamento. As principais funções são :

Gaussiana

$$\frac{\sqrt{C_0}}{2H_k} \exp\left(-C_0 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_K^2}\right) \quad (\text{A.2})$$

Onde

C_0 é uma constante, H_K^2 é a largura, a meia-altura do pico de difração para a K-ésima reflexão e $2\theta_i - 2\theta_k$ é o ângulo de Bragg para K-ésima reflexão.

Lorentziana

$$\frac{2\sqrt{C_1}}{2H_k} \left(1 + \frac{C_1(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right)^{-2} \quad (\text{A.3})$$

Onde

C_1 é uma constante, H_K^2 é a largura, a meia-altura do pico de difração para a K-ésima reflexão e $2\theta_i - 2\theta_k$ é o ângulo de bragg para K-ésima reflexão.

Pseudo - Voigt

$$\eta L + (1 - \eta)G \quad (\text{A.4})$$

O modelo de pseudo-voigt é formado por uma combinação linear de uma função Gaussiana e Lorentziana. Se $\eta = 0$ o parâmetro descreve a forma do pico de difração de uma Gaussiana, se $\eta = 1$ descreve a forma do pico de difração de uma Lorentziana. Se o valor está entre 0 e 1 é uma combinação de ambos onde

$$\eta = NA + NB.2\theta \quad (\text{A.5})$$

Sendo NA e NB variáveis refináveis.

Pseudo-Voigt modificada por Thompson-Cox-Hastings (TCHZ)

Os parâmetros da forma de perfil permitem uma interpretação física do tipo de alargamento. As componentes dos alargamentos Gaussiano e Lorentziano nesse modelo são dadas pelas equações:

$$H_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta} \quad (\text{A.6})$$

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

Os parâmetros U, V, W, X, Y e Z são parâmetros que determinam a forma de perfil e são refináveis pelo programa. Com este modelo as componentes Lorentzianas e Gaussianas podem ser obtidas. Os parâmetros U e X dão a medida dos alargamentos isotrópicos devido às microdeformações de natureza Gaussiana e Lorentziana respectivamente, enquanto os parâmetros Z e Y dão a medida dos alargamentos isotrópicos devido aos efeitos dos tamanhos dos cristalitos de natureza Gaussiana e Lorentziana, respectivamente. Os parâmetros V e W descrevem somente as medidas dos alargamentos instrumentais [30]. A largura a meia altura H da linha experimental do perfil da difração é calculada por meio de um polinômio do quinto grau nas variáveis H_L e H_G [13].

Anexo B

Caracterização por espectroscopia Mössbauer

Medidas preliminares de espectroscopia Mössbauer apresentadas nesta seção das amostras de SnO_2 dopadas com cromo. As medidas de espectroscopia Mössbauer foram medidas em colaboração com o grupo de espectroscopia Mössbauer do CBPF/RJ utilizando uma fonte radioativa $Ca^{119m}SnO_3$. A velocidade máxima foi determinada pela calibração do espectrômetro com uma lâmina metálica de Fe, utilizando a geometria de transmissão e velocidade senoidal. O ajuste dos espectros foram ajustados com funções Lorentzianas, utilizando o programa Normos. Todos os espectros foram obtidos a temperatura ambiente. As amostras analisadas são:

Concentração de Cr (%)	0	1	3	5	10
------------------------	---	---	---	---	----

Na figura B.1 apresentamos os espectros estudados. As análises foram feitas considerando um dubleto único, sendo os espectros reproduzidos satisfatoriamente. Os resultados do ajuste são apresentados na tabela B.1

Tabela B.1: Parâmetros obtidos pela espectroscopia Mössbauer, desvio isomérico (δ),FWHM (Γ) e desdobramento quadrupolar (Δ)

Parâmetros	0%	1 %	3%	5%	10%
δ (mm/s)	-0.0145	-0.0158	-0.0102	-0.0093	-0.0015
Γ (mm/s)	1.1792	1.0469	1.2081	1.1618	1.0824
Δ (mm/s)	0.5642	0.5410	0.6006	0.5851	0.5789

A presença de um dubleto no ajuste dos espectros Mössbauer evidenciam a ausência de um ordenamento magnético que segundo o esperado para a amostra de SnO_2 e em mais

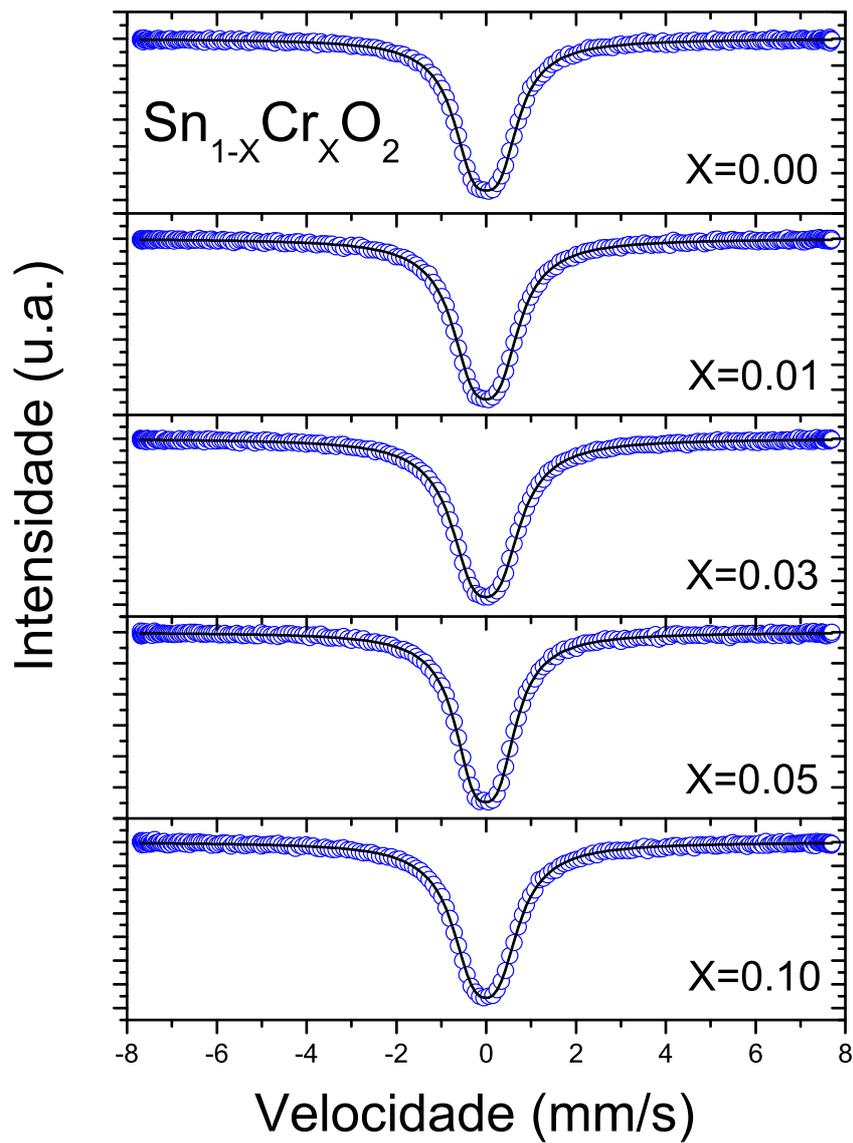


Figura B.1: Espectro Mössbauer obtidos em temperatura ambiente para a serie de SnO_2 dopado com Cr.

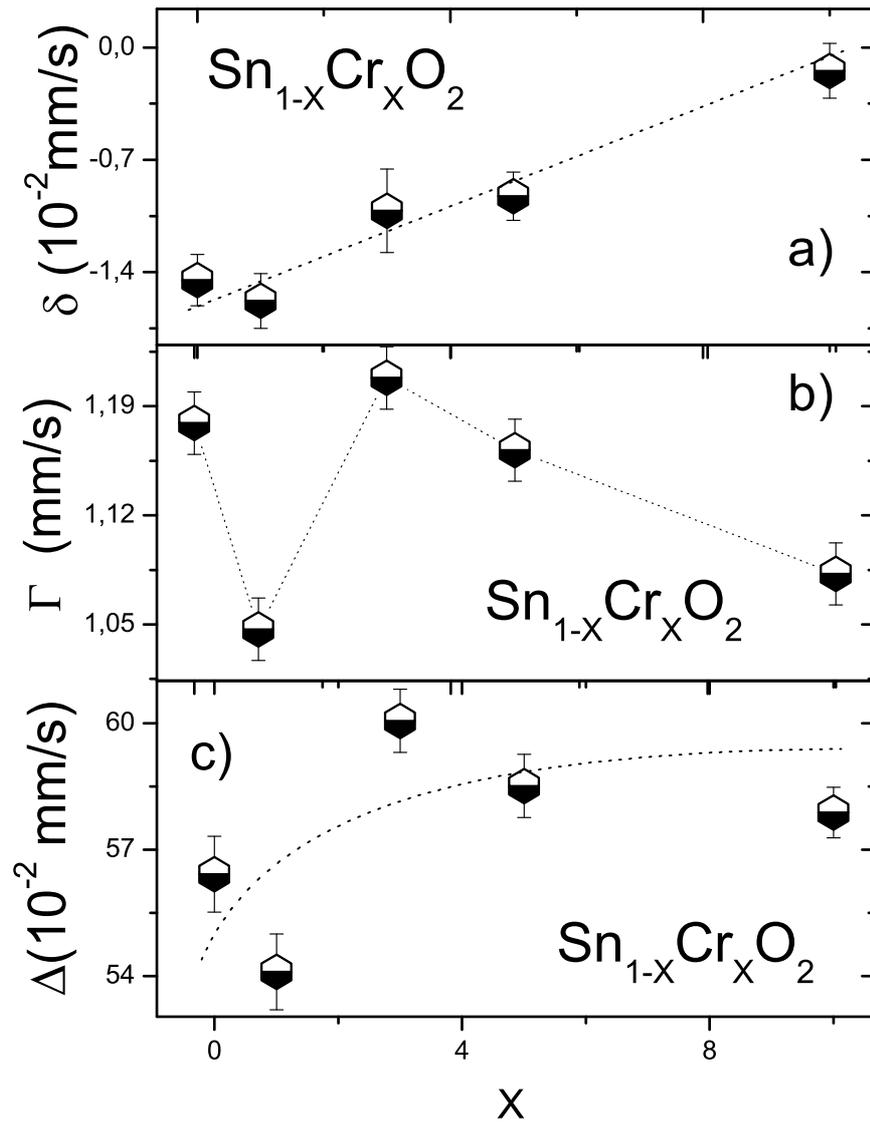


Figura B.2: Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer a temperatura ambiente. Desvio isomérico (δ), FWHM (Γ) e desdobramento quadrupolar (Δ).

quantidade para a amostra de SnO_2 dopada até 2% de cromo como foi observado por medidas magnéticas.

Os valores apresentados na tabela para a amostra com 0% de Cr são comparáveis com os dados reportados para filmes de SnO_2 , (espessura $\sim 15nm$) observando-se a presença também de dubletos [31].

Medidas de espectroscopia Mössbauer usando uma fonte de ^{57}Co , à temperatura ambiente em nanopartículas sintetizadas pelo método de precursores poliméricos de SnO_2 dopadas com Fe (2mol%Fe, 10mol%Fe e 30mol%Fe) também não evidencia o ordenamento magnético, sendo os espectros ajustados somente com dubletos [15]. Além disso, outros reportes de espectroscopia Mössbauer de SnO_2 dopado com ^{57}Fe ($Sn_{0.9}Fe_{0.1}O_{2-\delta}$) consiste unicamente em dubletos [32].

O desvio isomérico (δ) mostra um crescimento linear em função da concentração de Cr (figura B.2 a)), obtendo-se a informação de que a densidade eletrônica no núcleo está aumentando a medida que o cromo ingressa na nanopartícula.

O aumento da densidade de carga no núcleo deve-se a um aumento na população de íons de cromo com estado de valência diferente ao estanho, originando defeitos e vacâncias de oxigênio que provocam uma variação no desvio isomérico [31].

Também foram obtidos valores para FWHM (Γ) onde o comportamento de Γ mostrado na figura B.2 b) não observando uma recorrência notória.

Outro parâmetro obtido foi o desdobramento quadrupolar (Δ). Note-se que o desdobramento quadrupolar nos dá a informação sobre as distorções da rede cristalina. Embora tenhamos poucos pontos mas pode-se observar uma tendência de crescimento (ver figura B.2 c)).