



**Universidade de Brasília**  
**Instituto de Física**

HORÁCIO COELHO JÚNIOR

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E  
MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE  
 $\text{SnO}_2$  DOPADAS COM Gd

Brasília  
2013

HORÁCIO COELHO JÚNIOR

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E  
MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE  
SnO<sub>2</sub> DOPADAS COM Gd

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

Orientador: Professor Doutor José Antonio Huamaní Coaquira.

Brasília  
2013

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade de Brasília. Acervo 1010874.

Coelho Júnior, Horácio.  
C672e Estudo das propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas com Gd / Horácio Coelho Júnior. -- 2013.  
115 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade de Brasília, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013.  
Inclui bibliografia.  
Orientação: José Antonio Huamani Coaquira.

1. Estanho. 2. Materiais magnéticos. 3. Nanopartículas.  
I. Coaquira, José Antonio Huamani. II. Título.

CDU 549

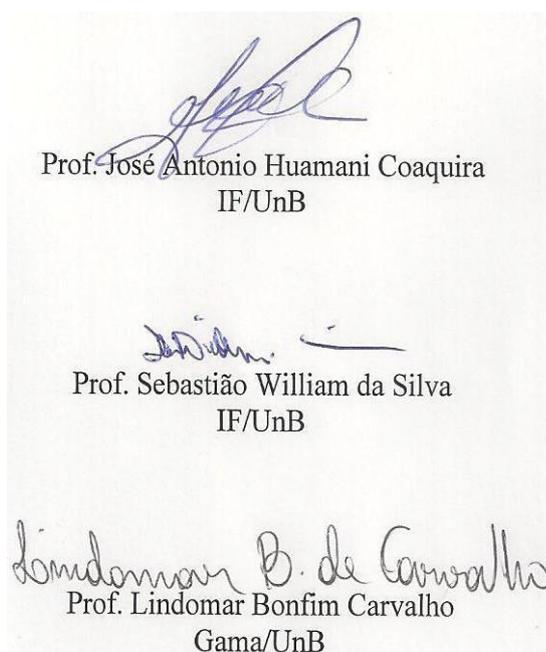
# “Estudo das Propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas com Gd”

Por

**Horácio Coelho Júnior**

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovada por:



Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho  
Coordenador de Pós-Graduação  
Instituto de Física

*Dedico este trabalho*  
À todos os meus familiares e amigos,  
em especial aos meus pais,  
Tomázia M. da Silva Coelho e  
Horácio C. Silvério,  
e à minha irmã Juliana M. Silva.

## AGRADECIMENTOS

À minha família, meus pais Tomázia Marilene da Silva Coelho e Horácio Coelho Silvério, minha irmã Juliana Maria da Silva, minha namorada Alessandra dos Santos Ferreira e a todos os meus familiares e amigos, pelo grande apoio a mim prestado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Antonio Huamaní Coaquira, por ter aceitado conceder-me a orientação, e, ao apoio, compreensão, paciência e amizade a mim prestado e pelas inesquecíveis lições.

À CAPES, pelo apoio financeiro através da bolsa de estudos, sem o qual tal pesquisa não teria sido desenvolvida.

À professora Dr<sup>a</sup>. María Del Pilar Hidalgo Falla (UnB / Gama) pela síntese e fornecimento das amostras utilizadas neste trabalho.

Ao professor Dr. Sebastião William da Silva do Instituto de Física da Universidade de Brasília, pelos experimentos de espectroscopia Raman.

À professora Dr<sup>a</sup>. Edir Mendes Guimarães do laboratório de difração de raios X do Instituto de Geociências / UnB, pelos experimentos de difração de raios X.

Ao professor José Raimundo Correa do laboratório de MEV do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília, pelas medidas de EDS e microscopia eletrônica de transmissão.

Ao professor Dr. Ricardo Gargano e ao professor Dr. Alexandre A. N. Paula (“Turista”) do Instituto de Física da Universidade de Brasília, pela acolhida, apoio e amizade.

Aos meus amigos do curso de pós-graduação, Valdeir A. Silva, Ms. José C. Filho, Ms. Mário A. Altoé, Flávio Matias (UFPR / IF), Ms. Thiago F. da Cunha, Ms. Neymar Nepomuceno, Carlos M. Neto e em especial Ms. Fermín F. H. Aragón, Tiago J. Castro (“Olacho”), Ms. Lizbet León Félix e Ms. José André Filho por tanto me conceder o aprendizado no decorrer deste trabalho de pesquisa, abrangendo cada parte do mesmo.

Ao Instituto de Física da UnB pelo apoio financeiro, que possibilitaram as viagens e apresentações de trabalho em congressos.

A todos os professores do departamento de Física da Universidade Federal de Goiás – Campus Catalão que muito incentivaram, em especial: Dr. Alessandro S. Carneiro (orientador de PIBIC e TCC), Dr. Jalles F. R. da Cunha, Dr. Petrus H. R. dos Anjos, Dr. Paulo A. Castro, Dr. Marcionílio T. O. Silva, Dr<sup>a</sup> Ana Rita Pereira, Dr. Julio S. E. Ortiz e Dr. Eberth A. Correa.

Aos demais professores e funcionários do Instituto de Física da Universidade de Brasília que de alguma forma contribuíram para a realização do presente trabalho.

*“Pra quem tem pensamentos fortes, o impossível é uma questão de opinião”*  
(Alexandre Magno Abrão – CBJr.)

## RESUMO

COELHO JÚNIOR, Horácio. Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas de Nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas com Gd. **Dissertação de Mestrado**, Brasília, 116p. ago. 2013.

Esse trabalho envolve o estudo de propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas em até 10,0% de gadolínio, preparadas pelo método dos precursores poliméricos (método de Pechini). Resultados obtidos pela técnica de EDS evidenciam a presença de Gd aproximadamente na mesma proporção designada nominalmente na síntese das nanopartículas dopadas com Gd. Ajustes pelo método de Rietveld (utilizando o programa GSAS) dos difratogramas de raios X indicam a formação de fase cristalina tetragonal do tipo rutilo em todas as amostras estudadas. Além disso, foram estimados os diâmetros médios dos cristalitos utilizando a equação de Scherrer em todos os compostos. Nesse contexto, foi observado um decréscimo no tamanho das nanopartículas em função do aumento da concentração de Gd na matriz semicondutora. O diâmetro médio obtido através da análise de imagens de TEM corrobora com o diâmetro obtido por difração de raios X. Medidas de espectroscopia Raman confirmaram a formação da fase rutilo em todas as amostras estudadas a partir da presença de modos vibracionais típicos correspondentes a essa estrutura ( $E_g$ ,  $A_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ). Foi observado um deslocamento no modo principal  $A_{1g}$  para menores frequências, o qual foi associado ao efeito da diminuição do tamanho. Além disso, observaram-se bandas adicionais  $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$  cujas áreas espectrais crescem ao aumentar-se a concentração de dopante na matriz semicondutora. Essas bandas foram associadas a modos ativados pela desordem na superfície das partículas, cujo sinal é forte devido ao tamanho reduzido destas partículas. Foram realizadas medidas magnéticas em uma ampla faixa de temperatura (5 - 300 K) aplicando campos magnéticos de até  $\pm 80$  kOe. A partir das curvas de  $M$  vs.  $H$  a 5 K foi observado um aumento acentuado nos valores da magnetização de saturação em função do aumento da concentração de Gd, o que confirma a entrada de Gd na estrutura. Ajustes usando a lei de Curie-Weiss das curvas de susceptibilidade vs. temperatura, mostram que o momento magnético efetivo por átomo de Gd está próximo do valor de  $7,94 \mu_B$  para o gadolínio no estado  $Gd^{3+}$ . A análise das medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado sugere que, para amostras com baixa concentração de Gd ( $< 2,5\%$ ), acontece a coexistência de ferromagnetismo e paramagnetismo; entretanto, para as amostras com alta concentração de Gd, foi determinado somente a presença de paramagnetismo. A natureza dessa contribuição ferromagnética foi atribuída à presença de pólarons magnéticos ligados (BMP - *Bound Magnetic Polarons*), que são formados pela geração de vacâncias de oxigênio para compensar a carga do sistema.

**Palavras-chave:** Dióxido de estanho dopado com Gd; Semicondutores magnéticos diluídos; Magnetização; Nanopartículas; Pólarons magnéticos ligados.

## ABSTRACT

COELHO JÚNIOR, Horácio. Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas de Nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas com Gd. **Dissertação de Mestrado**, Brasília, 116p. ago. 2013.

In this work the structural and magnetic properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles doped up to 10,0% of gadolinium is studied. These nanoparticles were prepared by the polymer precursor method (Pechini's method). Results obtained from the EDS technique demonstrated that the Gd doping level is consistent with the nominal amount need to synthesize the Gd-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. Rietveld refinement (using the GSAS program) of the X ray diffractograms indicated the formation of the tetragonal rutile type crystalline phase for the whole set of samples. Besides, the mean crystallite size was estimated using the Scherrer equation. It was observed that the crystallite size decreases as the Gd concentration increases in the semiconducting matrix. The mean particle size determined from TEM images corroborate to the crystallite size determined from XRD data. Based on presence of canonical vibrational modes of the rutile structure ( $E_g$ ,  $A_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ), Raman spectroscopy measurements confirmed the formation of the cassiterite phase for all samples. The main mode  $A_{1g}$  shows a shift to lower wave numbers which was associated to the particle size effect. Besides that, it was observed the presence of additional bands  $S_1$ ,  $S_2$  and  $S_3$  whose spectral areas increase with the increase of the dopant concentration. Those bands have been assigned to disorder-activated modes at the particle surface, which signal is strong due to the small particle size. Magnetic measurements were carried out in a broad range of temperatures (5 – 300 K) and applying magnetic fields up to  $\pm 80$  kOe. From the M vs. H curves obtained at 5 K, it was confirmed an increase in the saturation magnetization values as a function of the Gd concentration, which confirmed the entrance of Gd atoms inside the crystalline structure. Fits using the Curie-Weiss law of the susceptibility vs. temperature curves demonstrated that the effective magnetic moment, per Gd atom, is near to the value  $7,94 \mu_B$  expected for Gd ion in the valence state  $Gd^{3+}$ . The analyses of magnetic measurements as a function of the applied magnetic field suggest the coexistence of ferromagnetic and paramagnetic phases in samples with low Gd concentration (< 2,5%); however, only a paramagnetic phase was determined for samples with higher Gd concentration. The nature of the ferromagnetic contribution was assigned to the presence of bound magnetic polarons (BMP), which are formed due to generation of oxygen vacancies in order to compensate the charge of the system.

**Keywords:** Gd-doped Tin dioxide; Diluted magnetic semiconductors; Magnetization; Nanoparticles; Bound magnetic polarons.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Gráficos para diferentes comportamentos de  $\chi$  vs. T com aplicação da lei de Curie onde: Em (a) temos o comportamento típico que representa a lei; Em (b) vemos que a dependência de  $\chi$  é inversamente proporcional a T com comportamento linear; Em (c) o produto de  $\chi$  e T é constante (figura extraída da referência 7)..... 33
- Figura 2:** Gráfico de  $1/\chi$  vs. T caracterizando as fases magnéticas a partir de  $\theta_{CW}$  (figura extraída da referência 7) ..... 36
- Figura 3:** Representação dos BMPs. As pequenas circunferências sem preenchimento representam cátions de uma matriz semicondutora ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , por exemplo). Pequenos círculos com preenchimento em negrito representam a ocupação de cátions por íons magnéticos, os quais estão representados pelas setas em vermelho. Regiões representadas por pequenos retângulos identificam as vacâncias de oxigênio. Os oxigênios não são mostrados. Círculos maiores em azul representam a região abrangente de um BMP, o qual é formado a partir do elétron doador armadilhado na vacância de oxigênio, interagindo com os íons magnéticos vizinhos através do seu orbital hidrogenóide. Íons magnéticos fora das órbitas dos BMPs, os quais podem sofrer interação de dupla troca ou supertroca, também são mostrados. A sobreposição de BMPs indica um acoplamento ferromagnético (figura adaptada da referência 22) ..... 40
- Figura 4:** Rede de Bravais em três dimensões com uma perspectiva para: (A) rede cristalina cúbica simples; (B) Célula unitária com seus respectivos parâmetros de rede,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{23}$  e  $\alpha_{31}$ ..... 44
- Figura 5:** As 14 redes de Bravais tridimensionais (figura extraída da referência 29)..... 45
- Figura 6:** Esquema da célula unitária tetragonal do dióxido de estanho com a descrição de seus respectivos parâmetros de rede a, b e c (figura extraída da referência 3) ..... 47
- Figura 7:** Perspectiva para os octaedros a partir da ligação de 1 átomo de estanho e 6 átomos de oxigênio para cada formação distinta (figura extraída da referência 34) ..... 48
- Figura 8:** Precipitado sólido de coloração branca obtido da mistura de 11,28 g de cloreto de estanho 4,80 g de ácido cítrico e 50  $\text{cm}^3$  de hidróxido de amônio ..... 50
- Figura 9:** Citrato de estanho após o processo de filtragem ..... 51
- Figura 10:** Citrato de estanho após a secagem e masseragem..... 52
- Figura 11:** Resina (polímero viscoso e transparente em pequena porção no fundo do Becker) obtida da segunda etapa do processo de síntese ..... 53
- Figura 12:** Visualização do composto obtido após o tratamento de Pirólise ..... 53

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 13:</b> Nanopartículas de SnO <sub>2</sub> sintetizadas pelo método de Pechini.....  | 54 |
| <b>Figura 14:</b> Wilhelm Conrad Röntgen, cientista alemão, professor e descobridor dos raios X (figura extraída da referência 41) .....   | 56 |
| <b>Figura 15:</b> Planos paralelos interceptando átomos da célula unitária do composto NaCl. Em A os planos hkl = 200 e em B os planos hkl = 220 (figura adaptada da referência 43) .....  | 57 |
| <b>Figura 16:</b> À esquerda William Henri Bragg e a direita William Lawrence Bragg (figura extraída da referência 41) .....   | 58 |
| <b>Figura 17:</b> Análise física da determinação quantitativa das distâncias interplanares ( $d_{hkl}$ ) para uma célula unitária qualquer (figura extraída da referência 43) .....  | 58 |
| <b>Figura 18:</b> Ilustração da condição física ideal que satisfaz a lei de Bragg.....   | 59 |
| <b>Figura 19:</b> Geometria Bragg-Bretano de um difratômetro de raios X (figura extraída da referência 44).....  | 60 |
| <b>Figura 20:</b> Exemplo de difratograma obtido pela geometria Bragg-Bretano para o composto SnO <sub>2</sub> .....   | 60 |
| <b>Figura 21:</b> Relação da lei de Bragg e o difratograma obtido por meio da difração de raios X (figura extraída da referência 43) .....   | 61 |
| <b>Figura 22:</b> Difratograma do composto SnO <sub>2</sub> evidenciando o mecanismo de extração de informações por análise de Rietveld via DRX .....  | 63 |
| <b>Figura 23:</b> Esquema que representa a tomada de medidas por EDS em MEV (figura extraída da referência 53).....  | 70 |
| <b>Figura 24:</b> Representação esquemática do espalhamento Raman e Rayleigh. Um feixe de luz monocromática incide sobre um material o qual a espalha com características diferentes, ou seja, uma porção pode levar a frequência vibracional da amostra ( $\hbar\omega_i \pm \Omega_i$ – Espalhamento Raman) e outra a mesma frequência do raio incidente ( $\hbar\omega_i$ – Espalhamento Rayleigh).....   | 72 |
| <b>Figura 25:</b> Esquema que representa o mecanismo descrito pelas componentes Stokes e Anti-Stokes do espalhamento Raman (figura adaptada da referência 58).....   | 73 |
| <b>Figura 26:</b> Esquema de um espectrômetro micro-Raman representando o caminho percorrido pela luz monocromática e a luz espalhada. O feixe de luz incide sobre a amostra, o qual é focado na mesma pelo microscópio visivelmente pelo monitor. Os fótons espalhados refletem pelo espelho e passam pelo filtro (elimina comprimentos de onda provenientes do laser) e pelo monocromador chegando até a CCD ( <i>Charge Coupled Device</i> ), com o espectro sendo registrado pelo computador (figura adaptada da referência 57)..... | 76 |
| <b>Figura 27:</b> Uma perspectiva para a célula unitária do SnO <sub>2</sub> (figura adaptada da referência 62) relacionando os modos vibracionais A <sub>1g</sub> , B <sub>1g</sub> e B <sub>2g</sub> (figura adaptada da referência 59). A figura que representa os modos vibracionais é uma visualização da célula  |    |

|  |    |
|--|----|
| unitária para um observador situado acima da mesma. A circunferência em negrito representa o Sn situado no centro da célula unitária; as circunferências em vermelho claro representam os átomos de oxigênio cortados pelo plano (a - b) superior; as circunferências em vermelho mais acentuado representam os dois átomos de oxigênio dentro da célula unitária; os vértices são representados por átomos de Estanho ..... | 77 |
| <b>Figura 28:</b> Esquema do módulo VSM da estação PPMS. À esquerda se mostra a estação PPMS com ampliação (à direita) dos principais conjuntos que descrevem o mecanismo de operação no modo VSM (figura adaptada da referência 9).....   | 79 |
| <b>Figura 29:</b> Espectro de EDS para as nanopartículas de $\text{Sn}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_2$ . Na tabela inserida é mostrado o resultado de EDS das amostras de $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$ . Essa tabela descreve os valores nominais em comparação com os valores obtidos por EDS para o elemento dopante Gd na matriz semicondutora.....   | 82 |
| <b>Figura 30:</b> Difratomogramas das nanopartículas de $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$ ( $\beta = 0,000; 0,010; 0,025; 0,050; 0,075$ e $0,100$ ). O difratograma no topo da figura é o difratograma calculado para o material bulk (difratograma extraído da referência 65 (ICSD - <i>Inorganic Crystal Structure Database</i> – Código 9163)) .....   | 84 |
| <b>Figura 31:</b> Difratomogramas refinados pelo método de Rietveld utilizando o software GSAS. Os pontos representam os dados experimentais e a linha contínua o difratograma calculado. A diferença entre os dados experimentais e calculados está na parte inferior de cada difratograma (em cor azul) .....  | 85 |
| <b>Figura 32:</b> Diâmetro médio e a razão c/a em função da concentração de Gd para as nanopartículas de $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$ .....  | 87 |
| <b>Figura 33:</b> Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das nanopartículas de $\text{Sn}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}$ .....   | 89 |
| <b>Figura 34:</b> Histograma do tamanho das nanopartículas obtido para a amostra de $\text{Sn}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_2$ . A linha vermelha representa o ajuste usando a função Log-normal (eq. 4.3.1).....  | 90 |
| <b>Figura 35:</b> Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente das nanopartículas de $\text{SnO}_2$ dopadas com Gd .....   | 92 |
| <b>Figura 36:</b> Ajustes (com a função lorentziana) dos espectros Raman para as amostras de $\text{SnO}_2$ dopadas com Gd. As linhas tracejadas representam os modos Raman clássicos da estrutura rutilo e modos ativados por desordem superficial ( $S_1$ , $S_2$ e $S_3$ ).....   | 93 |
| <b>Figura 37:</b> Posição do pico $A_{1g}$ e sua largura à meia altura (FWHM) em função da concentração de Gd para todas as amostras estudadas.....  | 94 |
| <b>Figura 38:</b> Soma das áreas espectrais dos modos $S_1$ e $S_2$ sobre a área do modo principal $A_{1g}$ em função da concentração de Gd.....   | 96 |
| <b>Figura 39:</b> M vs. H a 5 K das amostras de $\text{SnO}_2$ dopadas com gadolínio.....  | 98 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figura 40:</b> Gráficos de M vs. 1/H para os extremos do laço de histerese para a amostra de $\text{Sn}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_2$ .....   | 99  |
| <b>Figura 41:</b> Medidas de M vs. H a 300 K das amostras de $\text{SnO}_2$ dopadas com Gd. O gráfico inserido na figura evidencia o campo coercivo observado nas medidas .....  | 101 |
| <b>Figura 42:</b> Medidas de M vs. H a 300 K das amostras de $\text{SnO}_2$ dopadas com 1,0, 2,5 e 5,0% de Gd, evidenciando a ocorrência de ferromagnetismo na amostra com 1,0% de Gd .....  | 101 |
| <b>Figura 43:</b> Susceptibilidade magnética em função da temperatura com campo magnético aplicado de 5 kOe para as amostras de $\text{SnO}_2$ dopadas com 1,0 e 10,0% de Gd. Nas figuras inseridas se mostram os gráficos de $(\chi-\chi_0)^{-1}$ vs. T ..... | 104 |
| <b>Figura 44:</b> Ajuste com duas funções de Brillouin na curva M vs. H a 5 K para amostra de $\text{Sn}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_2$ .....   | 106 |

## LISTA DE TABELAS

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tabela 1:</b> Relação de número de cátions ( $v_c$ ) em algumas matrizes semicondutoras (dados retirados da referência 22).....  | 42  |
| <b>Tabela 2:</b> Dados de $\delta_p$ e $x_p$ na formação de BMPs com ferromagnetismo em alguns semicondutores (dados retirados da referência 22).....   | 43  |
| <b>Tabela 3:</b> Configuração do difratômetro para a tomada de medidas de difração de raios X das amostras de $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$ .....  | 62  |
| <b>Tabela 4:</b> Resultados obtidos através de medidas por EDS. O valor indicado em relação a cada elemento referente ao seu respectivo composto envolve a média aritmética entre nove medidas de EDS nas amostras de $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$ .....  | 81  |
| <b>Tabela 5:</b> Parâmetros de rede $a$ e $c$ e a razão $c/a$ , parâmetro interno da rede ( $u$ ), densidade e volume obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld (utilizando o programa GSAS) para o sistema $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$ . Parâmetros ( $S$ ) que quantificam a qualidade dos refinamentos também estão incluídos..... | 86  |
| <b>Tabela 6:</b> Diâmetro médio ( $\langle D \rangle_{\text{DRX}}$ ) dos cristalitos obtidos do refinamento pelo método de Rietveld utilizando o programa GSAS.....   | 88  |
| <b>Tabela 7:</b> Comparação entre o diâmetro médio das nanopartículas de $\text{Sn}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_2$ por difração de raios X ( $\langle D \rangle_{\text{DRX}}$ ) utilizando o método de Rietveld e por microscopia eletrônica de transmissão ( $\langle D \rangle_{\text{TEM}}$ ).....  | 90  |
| <b>Tabela 8:</b> Posição dos picos Raman a partir dos ajustes descritos pela Figura 36, e diâmetro médio $\langle D \rangle_{\text{DRX}}$ . As áreas destacadas em negrito são referentes a resultados extraídos das referências 63 e 67 respectivamente.....   | 94  |
| <b>Tabela 9:</b> Magnetização de saturação ( $M_{\text{sat}}$ ) a $T = 5$ K para as amostras de $\text{SnO}_2$ dopadas com Gd.....  | 100 |
| <b>Tabela 10:</b> Resultados de $\mu_{\text{eff}}$ e $\theta_{\text{CW}}$ para as amostras de $\text{SnO}_2$ dopadas com Gd, obtidos a partir dos ajustes nas curvas de $\chi$ vs. $T$ a 5 kOe.....   | 103 |
| <b>Tabela 11:</b> Resultados dos ajustes com as duas funções de Brillouin com destaque para: número de pólarons por mol ( $N_{\text{pol}}$ ) e a concentração de elétrons doadores ( $\delta$ - donor electron) para as amostras de $\text{SnO}_2$ dopadas com Gd.....  | 107 |

## SUMÁRIO

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b> .....  | <b>17</b> |
| 1.1      | Motivação do trabalho.....   | 17        |
| 1.2      | Objetivos do trabalho .....  | 18        |
| <b>2</b> | <b>REVISÃO TEÓRICA</b> .....   | <b>19</b> |
| 2.1      | Magnetismo nos materiais.....  | 19        |
| 2.1.1    | Breve história do magnetismo .....   | 19        |
| 2.1.2    | Propriedades magnéticas dos materiais .....  | 22        |
| 2.1.3    | Diamagnetismo .....  | 25        |
| 2.1.4    | Paramagnetismo .....   | 28        |
| 2.1.5    | Ferromagnetismo .....  | 33        |
| 2.2      | Semicondutores magnéticos diluídos .....   | 37        |
| 2.3      | Modelo de pólarons magnéticos.....   | 39        |
| 2.4      | Estrutura da matéria .....   | 43        |
| 2.5      | Estrutura e propriedades do dióxido de estanho (SnO <sub>2</sub> ).....  | 46        |
| <b>3</b> | <b>SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS E TÉCNICAS E CARACTERIZAÇÃO</b> .....  | <b>49</b> |
| 3.1      | Síntese do pó nanoparticulado de Sn <sub>1-β</sub> Gd <sub>β</sub> O <sub>2</sub> .....                                    | 49        |
| 3.2      | A difração de raios X (DRX).....   | 55        |
| 3.2.1    | Os raios X e seu uso em cristalografia.....  | 55        |
| 3.2.2    | Difratômetro de raios X.....   | 59        |
| 3.3      | Análise quantitativa utilizando o método de Rietveld .....   | 62        |
| 3.4      | Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....  | 67        |
| 3.5      | Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) ..... | 69        |
| 3.6      | Caracterização estrutural e vibracional por espectroscopia Raman.....  | 71        |
| 3.7      | Caracterização magnética utilizando o magnetômetro de amostra vibrante (VSM).....  | 78        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....   | <b>81</b> |
| 4.1      | Caracterização EDS das amostras .....  | 81        |
| 4.2      | Caracterização estrutural por difração de raios X.....   | 83        |

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| <b>4.3</b> | <b>Resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....</b>   | <b>88</b>  |
| <b>4.4</b> | <b>Estudo das propriedades vibracionais por espectroscopia Raman.....</b>  | <b>91</b>  |
| <b>4.5</b> | <b>Estudo das propriedades magnéticas.....</b>   | <b>97</b>  |
| 4.5.1      | Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado a 5 e 300 K.....   | 97         |
| 4.5.2      | Momento magnético efetivo ( $\mu_{eff}$ ) e propriedades paramagnéticas das nanopartículas de SnO <sub>2</sub> dopadas com Gd..... | 102        |
| 4.5.3      | Análise das curvas M vs. H obtidas a 5 K.....  | 105        |
| <b>5</b>   | <b>CONCLUSÕES .....</b>  | <b>109</b> |
| <b>6</b>   | <b>TRABALHOS FUTUROS .....</b>   | <b>111</b> |
|            | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>   | <b>112</b> |

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação do trabalho

Semicondutores magnéticos diluídos (DMS – *Diluted magnetic semiconductors*) têm sido uma das mais interessantes classes de materiais estudadas recentemente. Isso se deve à possibilidade de manipular os graus de liberdade do spin juntamente com a carga em um único material, com a viabilidade adicionada por um semicondutor magnético híbrido [1].

A instigante motivação é também direcionada ao ferromagnetismo observado à temperatura ambiente (RTFM - *Room Temperature Ferromagnetism*) quando os DMSs são dopados com elementos magnéticos, como por exemplo, elementos terras raras ou metais de transição.

Matrizes semicondutoras como  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{CeO}_2$  dopadas com diferentes metais de transição tem sido extensivamente investigadas. Em particular o estudo a cerca do composto  $\text{SnO}_2$  dopado com Fe, Co, Mn, Cr e Ni tem chamado a atenção dos pesquisadores devido à excelente transparência óptica, alta concentração de portadores com ajuste na densidade dos mesmos e estabilidade térmica e química [2]. Estudos a respeito dos DMSs indicam que a redução da dimensionalidade destes materiais, neste caso, em materiais nanoparticulados, melhora as propriedades como sensores de gás devido às dimensões nanométricas do material [3].

Por outro lado, a pesquisa acirrada nos DMSs ainda não é bem definida, pois há controvérsias sobre a origem intrínseca ou extrínseca da ordem magnética nestes materiais

[3]. Neste sentido, é necessário realizar mais estudos para determinar a real origem do magnetismo nestes materiais.

## 1.2 Objetivos do trabalho

Objetivo Geral:

- ✓ Estudar as propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas com Gd em concentrações de 0 até 10,0 mol%.

Objetivos específicos:

- ✓ Determinar as propriedades estruturais (estrutura cristalina, parâmetros de rede, diâmetro médio cristalino) de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas com Gd;
- ✓ Estudar as propriedades vibracionais através da técnica de espectroscopia Raman e a sua dependência na concentração de Gd;
- ✓ Estudar as propriedades magnéticas e determinar a sua natureza por meio das medidas de magnetização numa ampla faixa de temperaturas e campos magnéticos aplicados;
- ✓ Estudar a dependência das propriedades estruturais e magnéticas na concentração de dopante e na distribuição desse dopante em todo o volume da nanopartícula.

## 2 REVISÃO TEÓRICA

Para fundamentar o estudo acerca dos óxidos de estanho, neste capítulo, são considerados alguns aspectos históricos e teóricos relevantes no estudo das propriedades físicas de interesse, bem como, um estudo das suas propriedades gerais.

### 2.1 Magnetismo nos materiais

Nesta seção será apresentado de forma sucinta o contexto histórico do magnetismo como também as propriedades magnéticas dos materiais.

#### 2.1.1 Breve história do magnetismo

Acredita-se que o magnetismo foi descoberto por Tales de Mileto por volta de 800 anos antes de Cristo [4,5]. Ele observou que certas pedras tinham o poder de atrair o ferro. Essas pedras hoje são conhecidas como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). O nome magnetita surgiu da homenagem a uma região conhecida como Magnésia, atualmente Turquia [5]. Por outro lado, a história do magnetismo não é bem definida, pois em outro contexto o nome deste fenômeno surge da palavra Magnes, nome o qual era chamado o pastor de ovelhas da região da Tessália

na Grécia antiga, que teria observado o efeito magnético quando a ponta de ferro do seu cajado e os pregos de suas sandálias atraíam certas pedras [5].

Por volta de 1270, Pierre Pélerin de Maricourt, mais conhecido como Petrus Peregrinus, fez experiências com uma magnetita esférica onde colocara partículas de imã sobre várias regiões da mesma, induzindo a formação de linhas de campo magnético que se interceptavam em dois pontos respectivamente distintos, os quais chamara de polos do imã. Neste contexto, tal experimento foi historicamente evidenciado por ser a primeira tentativa experimental na busca para o entendimento do magnetismo [5,4].

Em 1600, o cientista William Gilbert desenvolveu um modelo chamado “*Terrela*” (terra pequena) publicado sob versão impressa em um livro intitulado “*De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure*” (Sobre os imãs, corpos magnéticos e sobre o grande imã, Terra). Em seu aparato experimental, Gilbert levantou estratégias que se aproximassem analogamente ao planeta Terra, corroborando resultados que pudessem satisfazer um modelo que explicasse a orientação de uma agulha imantada sob o campo magnético terrestre intrínseco e ainda desconhecido [4]. Mais tarde William Gilbert ficou conhecido por afirmar que a terra possui polos magnéticos, ou seja, é um grande imã com campo magnético próprio, assim evidenciando as características descritas pela teoria de Petrus Peregrinus.

Somente a partir do século XIX, por volta de 1820, o magnetismo ganhou maior descrição fenomenológica com a descoberta da relação direta do campo magnético com a eletricidade, a partir de estudos feitos pelo físico e químico dinamarquês Hans Christian Ørsted. O aparato experimental produzido por ele é dotado de uma bússola e um fio conduzindo corrente elétrica. A física extraída de tal aparato explica que a densidade de cargas em movimento no fio, induz uma deflexão na agulha imantada da bússola.

Posteriormente, André Marie Ampère formulou uma lei conhecida como lei de Ampère, que relaciona os efeitos de campo magnético e corrente elétrica observados no experimento de Ørsted, corroborando para unificação da eletricidade e do magnetismo pelo então chamado eletromagnetismo.

Cerca de 20 anos mais tarde, o físico e químico inglês Michael Faraday juntamente com o cientista estadunidense Joseph Henry, deram um rumo tecnológico à descoberta de Ørsted e Ampère com a formulação da lei de indução eletromagnética, propiciando a construção do gerador elétrico a partir de um campo magnético variável que induz corrente elétrica em um circuito. Porém, a primeira aplicação tecnológica a partir do magnetismo foi a utilização da bússola. Há controvérsias perante o surgimento desta importante invenção, pois alguns historiadores afirmam que a mesma foi desenvolvida pelos chineses, outros apontam os árabes, mas somente no século XII no oeste da Europa, que Alexander Neckma faz uso da grande invenção [5].

O físico e matemático britânico James Clerk Maxwell também marcou época pela formulação das equações do eletromagnetismo, publicadas em seu livro “*Treatise on Electricity and Magnetism*” [4].

A influência das propriedades magnéticas dos materiais no avanço tecnológico e por consequência na qualidade de vida da humanidade, trouxe consigo maior interesse no estudo destes, bem como especificamente nesse ramo da ciência. James Erwin cunhou a expressão ciclo de histerese para uma curva de magnetização em função do campo magnético aplicado, visando estudar o magnetismo em determinados materiais que são utilizados em dispositivos eletromagnéticos [4]. Nesse sentido, em 1887 Oberlin Smith propôs teoricamente uma aplicação dos materiais magnéticos em gravações magnéticas que, poucos anos depois o dispositivo veio a ser construído por Poulsen [4].

No final do século XIX, Pierre Curie determinou experimentalmente a temperatura crítica, a qual estabelece um marco entre a diminuição da magnetização com o aumento da temperatura, hoje conhecida como temperatura de Curie ou temperatura crítica ( $T_c$ ). Neste contexto, alguns estudiosos propõem teorias que representem a magnitude da ordem magnética à frente do fator temperatura. Dentre estes se destaca Langevin, que em 1905 explica o Diamagnetismo [4]. Em outro contexto, surge o cientista Pierre Weiss, que descreve o primeiro modelo magnético para um material ferromagnético, na busca de entender o valor inesperado do campo magnético ainda não conhecido a partir da interação de momentos magnéticos microscópicos assim chamados por ele [4]. A natureza desses momentos magnéticos ainda era desconhecida até a desenvoltura conclusiva da mecânica quântica por Schödinger e Heisenberg em 1927 [4]. Com isso, Heisenberg, Pauli, Dirac e Van Vleck desmistificavam o misterioso magnetismo interpretado por Weiss a partir do experimento de Stern-Gerlach, descoberto em 1922, tornando o magnetismo uma das maiores aplicações da mecânica quântica [4].

Nos dias de hoje, o magnetismo desempenha um papel importante na tecnologia, pois promovem aplicações em um grande número de produtos industriais tais como: ímãs permanentes usados em fechaduras, sensores de posição, motores elétricos, balanças eletrônicas, e principalmente em componentes de computadores e sistemas de comunicação, os quais são intensamente utilizados [4].

### **2.1.2 Propriedades magnéticas dos materiais**

Nesta seção serão abordados alguns tipos de ordenamento magnético de modo a classificar as diversas fases magnéticas a partir de sua origem microscópica nos materiais.

Dentre os principais tipos de magnetismo destacam-se o Diamagnetismo (DI), Paramagnetismo (PA) e Ferromagnetismo (FM), os quais serão discutidos adiante.

Como apresentado na subseção 2.1.1, a interação de campo molecular proposta por Pierre Weiss provocou uma instigante curiosidade nos cientistas da época, pois, desde então a magnitude do magnetismo estabelecido para o ferro (elemento estudado por ele) ainda era desconhecida. Nesse sentido, foi difundido o conceito de hamiltoniano de spin, visando quantificar a interação entre os spins dos átomos do material, sendo também chamado de interação de troca devido ao efeito coulombiano dos elétrons.

Estudaremos inicialmente um átomo com  $Z$  elétrons, cujo hamiltoniano sem perturbação (i. e., sem campo magnético aplicado) é dado por [6]:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{p_i^2}{2m_e} + V_i \right) \quad (2.1.2.1),$$

onde:

$$E_K = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{p_i^2}{2m_e} \right) \quad (2.1.2.2)$$

é a energia cinética e  $V_i$  é a energia potencial respectivamente para o elétron  $i$ , com momento  $p_i$  e massa  $m_e$ .

Definimos um termo de perturbação no sistema com aplicação de um campo magnético  $\vec{B}$  uniforme, visando o estudo da dinâmica descrita pela ordem magnética dos  $Z$  elétrons do átomo por:

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (2.1.2.3).$$

Nessa equação o vetor  $\vec{A}$  é o chamado potencial vetor, onde:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \quad (2.1.2.4),$$

o qual é descrito da seguinte forma:

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{(\vec{B} \times \vec{r})}{2} \quad (2.1.2.5).$$

Desse modo, a energia cinética (eq. 2.1.2.2) deve ser reescrita, pois o termo perturbativo torna o momento como sendo generalizado:

$$E_K = \frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A})^2 \quad (2.1.2.6).$$

Do calibre de Coulomb temos:

$$\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (2.1.2.7).$$

Logo, a eq. 2.1.2.6 se torna:

$$E_K = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 + \frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{e^2}{2m} \vec{A} \cdot \vec{A} \quad (2.1.2.8).$$

Substituindo a eq. 2.1.2.8 na eq. 2.1.2.1, obtemos:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right) + V_i + \frac{e\vec{A} \cdot \vec{p}}{m} + \frac{e^2 \vec{A} \cdot \vec{A}}{2m} \quad (2.1.2.9).$$

A partir da eq. 2.1.2.5, reescrevemos o produto escalar de  $\vec{A} \cdot \vec{p}$  da seguinte forma:

$$\vec{A} \cdot \vec{p} = \frac{1}{2} (\vec{B} \times \vec{r}) \cdot \vec{p} = \frac{1}{2} (\vec{r} \times \vec{p}) \cdot \vec{B} \quad (2.1.2.10).$$

Se a posição do elétron  $i$  com momento  $\vec{p}_i$  do átomo é  $\vec{r}_i$ , então o momento angular orbital total é dado por [7]:

$$\hbar \vec{L} = \sum_{i=1}^Z \vec{r}_i \times \vec{p}_i \quad (2.1.2.11),$$

e a eq. 2.1.2.10 se torna:

$$\vec{A} \cdot \vec{p} = \frac{1}{2} \hbar \vec{L} \cdot \vec{B} \quad (2.1.2.12).$$

Substituindo as eq. 2.1.2.5 e 2.1.2.12 na eq. 2.1.2.9, obtemos:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V_i \right) + \frac{e}{m} \left( \frac{1}{2} \hbar \vec{L} \cdot \vec{B} \right) + \sum_{i=1}^Z \left[ \frac{e^2}{2m} \left( \frac{1}{2} (\vec{B} \times \vec{r}_i) \right)^2 \right]$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{\sum_{i=1}^Z \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V_i \right)}_{\hat{\mathcal{H}}_0} + \underbrace{\mu_B \vec{L} \cdot \vec{B} + \sum_{i=1}^Z \left[ \frac{e^2}{8m} (\vec{B} x \vec{r}_i)^2 \right]}_{\hat{\mathcal{H}}_1} \quad (2.1.2.13),$$

onde

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \quad (2.1.2.14)$$

é o magnéton de Bohr, com  $\hbar$  representando a constante de Planck e  $m$  a massa do elétron.

O termo designado por  $\hat{\mathcal{H}}_1$  na eq. 2.1.2.13 descreve a interação do sistema com o campo  $\vec{B}$  externo aplicado. Neste cenário, um termo adicional deve ser introduzido na equação para representar o momento angular de spin ( $\vec{S}$ ) do elétron, escrito na forma  $\mu_B g_s \vec{S} \cdot \vec{B}$ , onde  $g_s$  é o fator de Landé que, para um elétron assume valor de  $\approx 2$  [6]. Logo, o hamiltoniano reescrito nessa consideração é:

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{\sum_{i=1}^Z \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V_i \right)}_{\hat{\mathcal{H}}_0} + \underbrace{\mu_B (\vec{L} + g_s \vec{S}) \cdot \vec{B}}_{\hat{\mathcal{H}}_1^{PA}} + \underbrace{\sum_{i=1}^Z \left[ \frac{e^2}{8m} (\vec{B} x \vec{r}_i)^2 \right]}_{\hat{\mathcal{H}}_1^{DI}} \quad (2.1.2.15).$$

O termo  $\hat{\mathcal{H}}_1^{PA}$  é conhecido como termo paramagnético e  $\hat{\mathcal{H}}_1^{DI}$  como termo diamagnético [6], os quais serão brevemente discutidos a seguir.

### 2.1.3 Diamagnetismo

A primeira evidência do fenômeno diamagnético foi descoberta por Michael Faraday em 1845, quando ele verificou que um pedaço de bismuto era repelido por ambos os polos de um ímã [8]. Por outro lado, a formulação clássica veio a ser desenvolvida somente em 1905 pelo físico francês Paul Langevin [9].

O diamagnetismo está presente em graus de magnitude em todos os materiais [6,7]. O fenômeno é caracterizado por uma susceptibilidade magnética negativa (como descrito pela eq. 2.1.3.14) e da ordem de  $\approx 10^{-5}$  [5,9]. Classicamente, o valor negativo é justificado em analogia à lei de Lenz, onde um magnetismo contrário é induzido à frente de um campo magnético externo aplicado no material diamagnético. Tal ocorrência somente pode ser estudada utilizando-se ferramentas da mecânica quântica, pois, o diamagnetismo é mais bem observado em materiais que contêm átomos de camadas eletrônicas completas, as quais produzem momento angular total nulo, ou seja,

$$\vec{L} = \vec{S} = 0 \quad (2.1.3.1)$$

e, portanto na eq. 2.1.2.15,

$$\mu_B(\vec{L} + g_s\vec{S}) = 0 \quad (2.1.3.2)$$

que, por consequência leva o correspondente termo perturbado ( $\hat{\mathcal{H}}_1$ ) da eq. 2.1.2.15 abster-se somente da parte paramagnética ( $\hat{\mathcal{H}}_1^{PA}$ ) e restando apenas a parte diamagnética,

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \hat{\mathcal{H}}_1^{DI} = \sum_{i=1}^Z \left[ \frac{e^2}{8m} \frac{(\vec{B}x\vec{r}_i)^2}{I} \right] \quad (2.1.3.3).$$

Assumindo que o campo magnético  $\vec{B}$  é paralelo ao eixo  $z$ ,  $\vec{B} = (0,0,B)$ , o termo  $I$  da eq. 2.1.3.3 se torna:

$$\begin{aligned} (\vec{B}x\vec{r}_i)^2 &= \left( \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ 0 & 0 & B \\ x_i & y_i & z_i \end{vmatrix} \right)^2 \\ &= (-By_i\hat{x} + Bx_i\hat{y}) \cdot (-By_i\hat{x} + Bx_i\hat{y}) \\ &= B^2(x_i^2 + y_i^2) \end{aligned} \quad (2.1.3.4).$$

Substituindo a eq. 2.1.3.4 no termo  $I$  da eq. 2.1.3.3, obtemos:

$$\hat{\mathcal{H}}_1^{DI} = \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_{i=1}^Z (x_i^2 + y_i^2) \quad (2.1.3.5).$$

No estado fundamental o valor esperado da energia do átomo relaciona-se com o termo diamagnético ( $\widehat{\mathcal{H}}_1^{DI}$ ) por [6,7]:

$$E_0 = \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | \underbrace{(x_i^2 + y_i^2)}_{II} | 0 \rangle \quad (2.1.3.6),$$

onde  $|0\rangle$  é a função de onda que representa o estado fundamental.

Se tratarmos a densidade eletrônica do átomo distribuída esfericamente e simetricamente, devemos fazer a seguinte consideração no termo  $II$  da eq. 2.1.3.6:

$$\langle x_i^2 \rangle = \langle y_i^2 \rangle = \langle z_i^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r_i^2 \rangle \quad (2.1.3.7).$$

Assim, substituindo a eq. 2.1.3.7 no termo  $II$  da eq. 2.1.3.6, obtemos:

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_{i=1}^Z \frac{2}{3} \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle \\ &= \frac{e^2 B^2}{12m} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle \end{aligned} \quad (2.1.3.8).$$

Por definição, a energia livre de Helmholtz é dada por:

$$F = E - TS \quad (2.1.3.9),$$

onde  $S$  é a entropia do sistema e  $T$  a temperatura.

Substituindo a eq. 2.1.3.8 na eq. 2.1.3.9, obtemos:

$$F = \frac{e^2 B^2}{12m} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle - TS \quad (2.1.3.10).$$

Sabemos da mecânica estatística que a magnetização e a susceptibilidade magnética são descritas, respectivamente, da seguinte forma:

$$M = - \frac{N}{V} \frac{\partial F}{\partial B} \quad (2.1.3.11)$$

$$\chi = - \frac{N}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial B^2} \quad (2.1.3.12),$$

onde  $\frac{N}{V}$  é a razão que representa o número de átomos em um determinado volume.

Substituindo a eq. 2.1.3.10 nas eq. 2.1.3.11 e 2.1.3.12, respectivamente obtemos:

$$M = -\frac{N e^2 B}{V 6m} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle \quad (2.1.3.13)$$

$$\chi = -\frac{N e^2}{V 6m} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle \quad (2.1.3.14).$$

Como mencionado no início da discussão sobre o diamagnetismo nos materiais, vemos que realmente a susceptibilidade magnética assume valores menores que zero, como é observado na eq. 2.1.3.14 pela indicação de grandeza negativa. Além disso, podemos concluir que o fenômeno independe do parâmetro temperatura.

#### 2.1.4 Paramagnetismo

Materiais classificados como paramagnéticos são aqueles os quais os momentos magnéticos intrínsecos não interagem entre si, ou seja, na ausência de um campo magnético externo esses materiais não apresentam magnetização espontânea. Neste contexto, a ordem paramagnética expressa valores positivos para a susceptibilidade magnética, pois, dessa forma os dipolos magnéticos estarão orientados na mesma direção de  $\vec{B}$  aplicado [6,7]. Comumente, o paramagnetismo é caracterizado por valores típicos de  $\chi$  entre  $10^{-3} < \chi < 10^{-5}$  [5].

Na subseção 2.1.2 havíamos apontado o termo paramagnético no hamiltoniano do sistema como:

$$\hat{\mathcal{H}}_1^{PA} = \mu_B (\vec{L} + g_S \vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (2.1.4.1),$$

que, ao contrário da consideração feita para o diamagnetismo, no paramagnetismo  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  são diferentes de zero.

A energia total associada da interação do elétron  $i$  com o campo magnético aplicado pode ser calculada a partir do valor médio de  $\hat{\mathcal{H}}_1^{PA}$  na base  $|jls\rangle$  da seguinte forma:

$$E = \langle \hat{\mathcal{H}}_1^{PA} \rangle = \langle jls | \hat{\mathcal{H}}_1^{PA} | jls \rangle \quad (2.1.4.2)$$

ou seja,

$$E = \mu_B \langle \vec{L} + g_s \vec{S} \rangle \cdot \vec{B} \quad (2.1.4.3).$$

Utilizando o teorema da projeção [10] na direção de  $\vec{J}$  na eq. 2.1.4.3, temos:

$$\begin{aligned} E &= \mu_B \langle (\vec{L} + g_s \vec{S}) \cdot \frac{\vec{J}}{\hbar^2 j(j+1)} \rangle \cdot \vec{B} \\ &= \mu_B \langle \overset{III}{\vec{L} \cdot \vec{J}} + 2 \overset{IV}{\vec{S} \cdot \vec{J}} \rangle \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{B} \end{aligned} \quad (2.1.4.4).$$

Sabendo, por definição, que o momento angular total é dado por:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.1.4.5)$$

podemos escrever:

$$\vec{L} = \vec{J} - \vec{S} \quad \Rightarrow \quad \vec{L}^2 = \vec{J}^2 + \vec{S}^2 - 2(\vec{S} \cdot \vec{J}) \quad \Rightarrow \quad \vec{S} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2) \quad (2.1.4.6)$$

$$\vec{S} = \vec{J} - \vec{L} \quad \Rightarrow \quad \vec{S}^2 = \vec{J}^2 + \vec{L}^2 - 2(\vec{L} \cdot \vec{J}) \quad \Rightarrow \quad \vec{L} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 + \vec{L}^2 - \vec{S}^2) \quad (2.1.4.7).$$

Substituindo as eq. 2.1.4.6 e 2.1.4.7 nos termos *III* e *IV* da eq. 2.1.4.4, respectivamente, obtemos:

$$\begin{aligned} E &= \mu_B \left\langle \frac{\frac{1}{2}(\vec{J}^2 + \vec{L}^2 - \vec{S}^2) + 2 \cdot \frac{1}{2}(\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2)}{\hbar^2 j(j+1)} \right\rangle \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{B} \\ &= \mu_B \left\langle \frac{(3\vec{J}^2 - \vec{L}^2 + \vec{S}^2)}{2\hbar^2 j(j+1)} \right\rangle \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{B} \end{aligned} \quad (2.1.4.8).$$

Os autovalores de  $\vec{S}^2$ ,  $\vec{L}^2$  e  $\vec{J}^2$  são respectivamente dados por [6]:

$$\vec{S}^2 \Rightarrow \hbar^2 s(s+1) \quad (2.1.4.9)$$

$$\vec{L}^2 \Rightarrow \hbar^2 l(l+1) \quad (2.1.4.10)$$

$$\vec{J}^2 \Rightarrow \hbar^2 j(j+1) \quad (2.1.4.11).$$

Substituindo as eq. 2.1.4.9, 2.1.4.10 e 2.1.4.11 na eq. 2.1.4.8, obtemos:

$$\begin{aligned} E &= \mu_B \left[ \frac{3j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \right] \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{B} \\ &= \mu_B \underbrace{\left[ \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right]}_V \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{B} \end{aligned} \quad (2.1.4.12).$$

O termo representado por  $V$  na eq. 2.1.4.12 é o conhecido fator  $g$  de Landé [6],

$$g = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (2.1.4.13).$$

Neste cenário, a eq. 2.1.4.12 é reescrita da seguinte forma:

$$E = \mu_B g \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{B} \quad (2.1.4.14).$$

Por outro lado, a projeção da média do momento angular total  $\vec{J}$  ao longo do eixo  $\hat{z}$  é  $j_z$ , o que leva a eq. 2.1.4.14 ser reescrita da seguinte forma:

$$E = \mu_B g B j_z \quad (2.1.4.15).$$

Como temos que determinar o comportamento térmico dos elétrons nos níveis dados pela eq. 2.1.4.15, devemos avaliar a função de partição, a qual é dada por [11]:

$$Z = \sum_j e^{-\rho E_j} \quad (2.1.4.16)$$

onde  $\rho = \frac{1}{K_B T}$ , com  $K_B$  sendo a constante de Boltzman e  $T$  a temperatura.

Substituindo a eq. 2.1.4.15 na eq. 2.1.4.16, obtemos:

$$Z = \sum_{j_z=-j}^j e^{\rho \mu_B g B j_z} \quad (2.1.4.17).$$

Aplicando a série geométrica [12]

$$\sum_{k=-n}^n x^k = \frac{x^{n+\frac{1}{2}} - x^{-n-\frac{1}{2}}}{x^{\frac{1}{2}} - x^{-\frac{1}{2}}} \quad (2.1.4.18)$$

na eq. 2.1.4.17, obtemos:

$$Z = \frac{e^{\rho\mu_B g B \frac{2j+1}{2}} - e^{\rho\mu_B g B \frac{-2j-1}{2}}}{e^{\frac{1}{2}\rho\mu_B g B} - e^{-\frac{1}{2}\rho\mu_B g B}} \quad (2.1.4.19).$$

Sabendo que [13]:

$$\text{Senh } x = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \quad (2.1.4.20)$$

que, aplicado na eq. 2.1.4.19 para  $N$  átomos, obtém-se:

$$Z_N = \left[ \frac{\text{senh} \left( \frac{2j+1}{2} \rho\mu_B g B \right)}{\text{senh} \left( \frac{1}{2} \rho\mu_B g B \right)} \right]^N \quad (2.1.4.21).$$

Aplicando o logaritmo nessa equação, obtemos:

$$\log Z_N = \frac{N}{V} \log \left[ \frac{\text{senh} \left( \frac{2j+1}{2} \rho\mu_B g B \right)}{\text{senh} \left( \frac{1}{2} \rho\mu_B g B \right)} \right] \quad (2.1.4.22).$$

A magnetização é calculada por [6]:

$$M = \frac{1}{\rho} \frac{\partial(\log Z_N)}{\partial B} \quad (2.1.4.23).$$

Substituindo a eq. 2.1.4.22 na eq. 2.1.4.23, obtemos:

$$M = \frac{1}{\rho} \frac{N}{V} \rho g \mu_B \left[ \frac{2j+1}{2} \coth \left( \frac{2j+1}{2} \rho g \mu_B B \right) - \frac{1}{2} \coth \left( \frac{1}{2} \rho g \mu_B B \right) \right] \quad (2.1.4.24).$$

Fazendo  $y = \rho g \mu_B J B$ , com  $j = J$ , obtemos da equação acima:

$$M = \frac{N}{V} g \mu_B J B_J(y) \quad (2.1.4.25),$$

onde

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left( \frac{2J+1}{2J} y \right) - \frac{1}{2J} \coth \left( \frac{1}{2J} y \right) \quad (2.1.4.26).$$

Essa expressão é a conhecida função de Brillouin [6].

Fazendo  $y \ll 1$  na eq. 2.1.4.26, obtemos:

$$B_J(y) = \frac{J+1}{3J} y \quad (2.1.4.27).$$

Substituindo a eq. 2.1.4.27 na eq. 2.1.4.25 e sabendo que  $y = \rho g \mu_B J B$ , temos:

$$\begin{aligned} M &= \frac{N}{V} g \mu_B J \left( \frac{J+1}{3J} y \right) \\ &= \frac{N}{V} g \mu_B J \left( \frac{J+1}{3J} \rho g \mu_B J B \right) \\ &= \frac{N \mu_0 J (J+1) g^2 \mu_B^2 B}{V 3K_B T} \end{aligned} \quad (2.1.4.28).$$

Sabendo que a susceptibilidade magnética também pode ser calculada por [14]:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} \quad (2.1.4.29),$$

temos:

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{\partial}{\partial B} \left( \frac{N \mu_0 J (J+1) g^2 \mu_B^2 B}{V 3K_B T} \right) \\ &= \frac{N \mu_0 g^2 \mu_B^2}{V 3K_B T} J(J+1) \end{aligned} \quad (2.1.4.30)$$

$$= \frac{N \mu_0 \mu_{eff}^2}{V 3K_B T} \quad (2.1.4.31)$$

$$= \frac{C_{Curie}}{T} \quad (2.1.4.32),$$

onde

$$\mu_{eff} = \sqrt{J(J+1)} \cdot g \mu_B \quad (2.1.4.33)$$

$$C_{Curie} = \frac{N \mu_0 \mu_{eff}^2}{V 3K_B} \quad (2.1.4.34),$$

são o momento magnético efetivo e a constante de Curie, respectivamente [6,7].

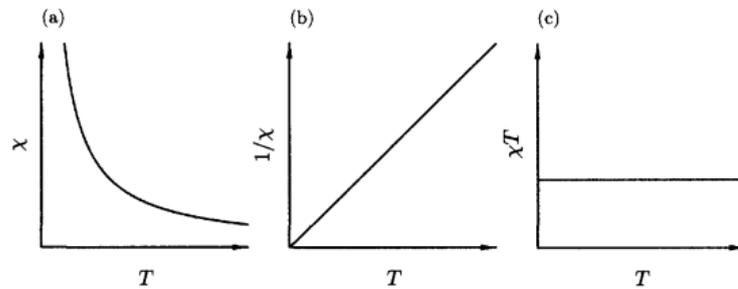
A eq. 2.1.4.32 é a chamada lei de Curie [6,7] que, como explícito pela propriamente dita, descreve a dependência da susceptibilidade magnética de um material com a temperatura, sendo ambas as grandezas inversamente proporcionais entre si. Pictoriamente,

a tendência dos dipolos magnéticos encontra oposição ao alinhamento favorável ao campo magnético externo aplicado à frente do parâmetro temperatura. Nesse sentido, o paramagnetismo pode ser identificado pela magnitude da susceptibilidade e o seu valor em função da temperatura, como observado na Figura 1.

Podemos reescrever a eq. 2.1.4.31 utilizando-se da eq. 2.1.4.32 e obter novamente

$\mu_{eff}$ :

$$\mu_{eff}(\mu_B) = \sqrt{\frac{3K_B}{N\mu_0\mu_B^2} C_{Curie}} \quad (2.1.4.35).$$



**Figura 1:** Gráficos para diferentes comportamentos de  $\chi$  vs.  $T$  com aplicação da lei de Curie onde: Em (a) temos o comportamento típico que representa a lei; Em (b) vemos que a dependência de  $\chi$  é inversamente proporcional a  $T$  com comportamento linear; Em (c) o produto de  $\chi$  e  $T$  é constante (figura extraída da referência 7).

É mais interessante trabalharmos com a nova configuração para o  $\mu_{eff}$  devido à facilidade de empregá-lo em ajustes de dados experimentais, fato que será explicado detalhadamente nos resultados experimentais. Uma primeira análise é observada em (a) na Figura 1, que mediante o comportamento de  $\chi$  vs.  $T$  podemos aplicar a eq. 2.1.4.35.

## 2.1.5 Ferromagnetismo

Em 1907, Pierre Weiss elabora uma primeira explicação para o ferromagnetismo nos materiais [7]. A ordem ferromagnética explicada por ele é baseada em uma magnetização espontânea composta por momentos de dipolo magnético que interagem entre si dentro de um material, mesmo que na ausência de um campo magnético externo aplicado. A natureza deste campo espontâneo somente veio a ser convenientemente explicado por Heisenberg em 1927 com o advento da mecânica quântica [5].

Para estudar o ferromagnetismo nos materiais com um campo  $\vec{H}$  aplicado, utilizamos um hamiltoniano apropriado, o qual é descrito da seguinte forma [7]:

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + g\mu_B \sum_j \vec{S}_j \cdot \vec{H} \quad (2.1.5.1).$$

O primeiro termo da direita representa a energia de troca de Heisenberg, e o segundo a energia de Zeeman. Além disso, estamos assumindo, por simplicidade, que não existe momento angular orbital no sistema, i. e.,  $L = 0$  e  $J = S$ .

Buscando a solução da eq. 2.1.5.1, Pierre Weiss elaborou uma aproximação de campo molecular médio ( $B_m$ ), o qual descreve a interação de um íon magnético com os seus vizinhos. Esta aproximação é caracterizada pela seguinte equação [7]:

$$\vec{B}_m = - \frac{2}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} \vec{S}_j \quad (2.1.5.2).$$

A energia do  $i$ -ésimo spin é dada por uma parte da energia de Zeeman ( $g\mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{B}$ ) e outra parte da energia de troca [7]. A interação total de troca entre o  $i$ -ésimo spin e seus vizinhos é  $-2 \sum_j J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ , onde o fator de 2 é um termo usado para uma dupla contagem [7]. Esse termo pode ser reescrito a partir da eq. 2.1.5.2 da seguinte forma:

$$-2\vec{S}_i \cdot \sum_j J_{ij} \vec{S}_j = -g\mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{B}_m \quad (2.1.5.3).$$

Nesse caso, a interação de troca foi substituída por um campo molecular médio efetivo, sendo produzido pelos spins vizinhos. Porém, uma nova configuração para o hamiltoniano efetivo é

reescrita a partir da reconsideração no termo de troca (eq. 2.1.5.3) na eq. 2.1.5.1, onde obtemos:

$$\hat{\mathcal{H}} = g\mu_B \sum_i \vec{S}_i(\vec{H} + \vec{B}_m) \quad (2.1.5.4).$$

Uma vez que o campo molecular  $\vec{B}_m$  mede o efeito do ordenamento do sistema, pode-se assumir que [6,7]:

$$\vec{B}_m = \lambda M \quad (2.1.5.5),$$

com  $\lambda$  sendo o campo molecular constante.  $\lambda$  é positivo para materiais ferromagnéticos e exhibe frequentemente valores elevados devido à influência da interação de Coulomb sobre a interação de troca [6].

Como observado na eq. 2.1.5.5, a aproximação de campo médio é proporcional à magnetização, ou seja, a interação magnética entre os átomos de um material é diretamente proporcional a  $\lambda M$  somado ao campo magnético externo aplicado. Essa relação é descrita pelo termo  $\vec{H} + \vec{B}_m$  na eq. 2.1.5.4.

Pela definição descrita pela eq. 2.1.4.29, podemos reescrevê-la levando em conta a interação do campo magnético externo e o campo médio por:

$$M = \chi_p(\vec{H} + \lambda M) \quad (2.1.5.6)$$

$$\frac{M}{\vec{H}} = \frac{\chi_p}{1 - \chi_p \lambda} \quad (2.1.5.7),$$

onde  $\chi_p$  é a susceptibilidade paramagnética.

Utilizando a definição descrita pela eq. 2.1.4.29 na eq. 2.1.5.6, obtemos:

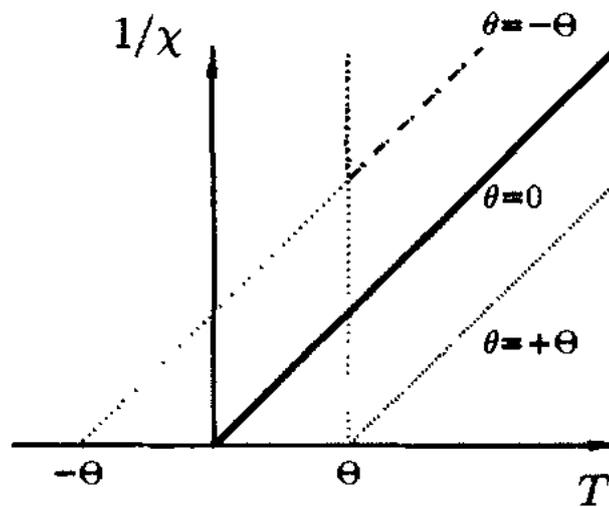
$$\chi = \frac{\chi_p}{1 - \chi_p \lambda} \quad (2.1.5.8).$$

Aplicando a lei de Curie ( $\chi_p = \frac{C_{Curie}}{T}$ ) na equação acima, obtemos:

$$\chi = \frac{\frac{C_{Curie}}{T}}{1 - \frac{C_{Curie}\lambda}{T}}$$

$$= \frac{C_{Curie}}{T - \theta_{CW}} \quad (2.1.5.9),$$

com  $\theta_{CW} = C_{Curie} \cdot \lambda$  descrevendo a chamada temperatura de Curie-Weiss, a qual quantifica a intensidade da interação entre os momentos de dipolo magnético [5].



**Figura 2:** Gráfico de  $1/\chi$  vs.  $T$  caracterizando as fases magnéticas a partir de  $\theta_{CW}$  (figura extraída da referência 7).

A partir de  $\theta_{CW}$  é possível determinar a interação de troca  $J$  através da seguinte equação [7,12]:

$$\theta_{CW} = \lambda C_{Curie} = \frac{zJS(S+1)}{3K_B} \quad (2.1.5.10),$$

onde  $z$  é o número de primeiros vizinhos.

Através da temperatura de Curie-Weiss podemos classificar a ordem magnética nos materiais a partir da magnitude da mesma. Neste caso, se  $\theta_{CW}$  for positivo, temos ferromagnetismo caracterizado com valores de  $\lambda$  maiores que zero. Por outro lado, se  $\theta_{CW}$  for negativo, temos antiferromagnetismo com  $\lambda < 0$ . Quando  $\theta = 0$  temos paramagnetismo [6,12]. O gráfico de  $1/\chi$  vs.  $T$  exposto na Figura 2 mostra a magnitude da ordem magnética

caracterizada a partir do comportamento da susceptibilidade magnética em função temperatura.

Como observado em todas as discussões a respeito da ordem magnética de longo alcance, este fenômeno está diretamente ligado às interações dos momentos magnéticos dos elétrons dos átomos que compõem os materiais. Este efeito de interação é puramente quântico. Neste contexto, as interações entre os momentos magnéticos dos spins são chamadas de interações de troca, sendo nada mais do que interações eletrostáticas, decorrentes do fato de cargas de mesmo sinal estarem num estado de maior energia quando estão próximas (ordenadas com um campo magnético aplicado, por exemplo), e estarem em um estado de menor energia quando não estão interagindo [7].

A interação de troca é geralmente descrita pelo hamiltoniano de Heisenberg, o qual é descrito pelo primeiro termo da eq. 2.1.5.1 por:

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (2.1.5.11).$$

Essa equação sugere a seguinte interpretação: Se  $J_{ij}$  for negativo, o hamiltoniano de spins será positivo. Isso implica que a interação é antiferromagnética devido os spins interagentes serem do mesmo íon. Por outro lado, se  $J_{ij}$  for positivo, por conseguinte  $\hat{\mathcal{H}}$  será negativo, o que implica um ordenamento ferromagnético, pois neste caso um íon está interagindo com o seu vizinho, gerando ordem magnética de longo alcance [6,7].

## 2.2 Semicondutores magnéticos diluídos

Os Semicondutores magnéticos diluídos ou também chamados DMSs (*Diluted Magnetic Semiconductors*), como o próprio nome já prediz, é uma classe de materiais onde átomos do sistema semicondutor são substituídos por átomos magnéticos. No caso deste presente trabalho, o íon magnético  $Gd^{3+}$  substitui o íon  $Sn^{4+}$  na matriz semicondutora  $SnO_2$ . Geralmente a partícula magnética substituída no sistema advém dos metais de transição ou dos elementos terras raras.

Em recentes anos, os DMS tiveram intenso interesse devido ao seu grande potencial de aplicação em spintrônica [15]. Porém, investigações em DMS foram originalmente inspiradas pela descoberta de ferromagnetismo acima da temperatura ambiente em GaAs dopado com Mn, exibindo temperatura de Curie ( $T_c$ ) de 110 K [15]. Nesse sentido, a primeira publicação relacionada a um trabalho experimental referente à DMSs com ferromagnetismo acima da temperatura ambiente, foi em 2003 por Orgale [16].

Em outro contexto, um DMS é um semicondutor dopado com spins que possibilitam um controle magnético, o que o faz candidato promissor para a próxima geração de dispositivos da spintrônica, assim utilizando eletronicamente ou opticamente o magnetismo controlado [17].

Estudos extensivos em DMS foram iniciados em Varsóvia (cidade da Polônia) no ano 1970 pelo grupo de Robert R. Galazka [18]. Em 1983, Nagaev divulga resultados de trabalhos em DMS onde essa família de compostos exhibe pequenas concentrações de defeitos gerados por impurezas, tornando-os excelentes candidatos ao estudo de suas propriedades por técnicas de magnetotransporte e magneto-optica [18], eletrônica transparente de emissão de luz UV, sensores de gás, varistores e dispositivos de ondas acústicas superficiais [19]. Com isso os DMS foram nomeados pela comunidade científica, como semicondutores semimagnéticos [18].

Mais recentemente, uma gama de impurezas tem sido diluídas nos semicondutores, como Mn e elementos dos grupos II-VI, IV-VI e II-V [18], levando essa classe de materiais a uma variedade de novos fenômenos, devido a efeitos associados à formação de bandas de gap curto e transformações de fase magnética [18]. Porém, um importante avanço neste campo veio com a previsão teórica de temperaturas de ordenação magnética superiores à temperatura ambiente com dopagem de 5,0% de Mn em GaN, diamante e ZnO [19].

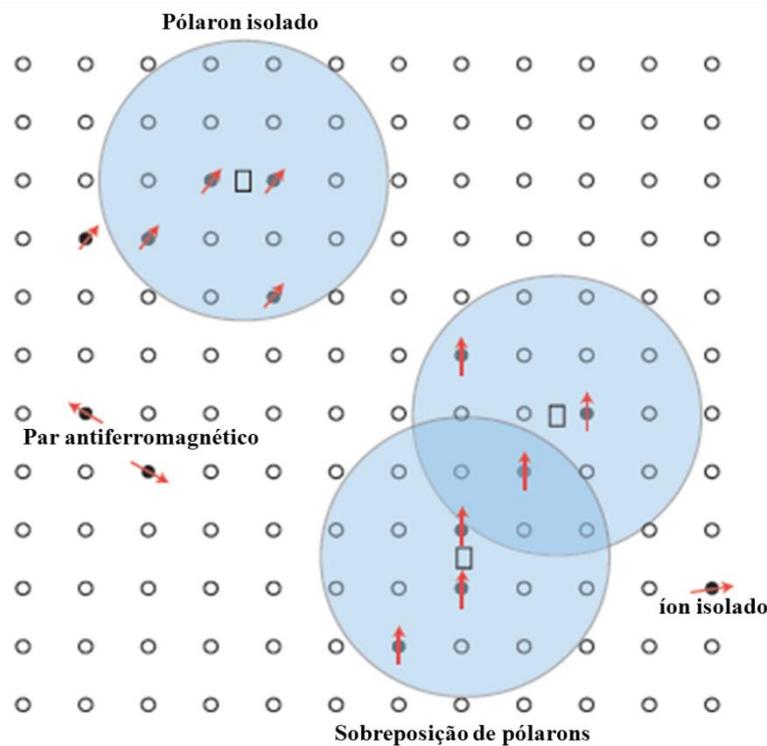
### **2.3 Modelo de pólarons magnéticos**

Pólarons magnéticos são regiões limitadas por aglomerados de spins orientados magneticamente de acordo com propriedades intrínsecas dos materiais [20]. Estes pólarons foram estudados em semicondutores magnéticos e mais recentemente em semicondutores magnéticos diluídos [20]. Particularmente, em DMS os pólarons magnéticos têm sido classificados em dois modelos, sendo um deles chamado de BMP (*Bound Magnetic Polarons*) e FP (*Free Polaron*) [20]. Os BMPs são caracterizados por regiões onde elétrons itinerantes (também chamados de portadores de carga) são armadilhados localmente em defeitos na estrutura do material, tais como vacâncias de oxigênio, por exemplo [20,21]. Por outro lado, o modelo FP consiste de pólarons formados por cargas locais gerando seu próprio potencial de troca, ou seja, sem a presença de cargas advindas de impurezas localizadas em vacâncias [20].

O spin do elétron, através do seu orbital de movimento num determinado material semiconductor, pode interagir (interação de troca) com os momentos magnéticos das impurezas magnéticas introduzidas no semiconductor. Esta interação leva ao acoplamento

ferromagnético dos momentos magnéticos das impurezas [22]. Como exemplo, a Figura 3 mostra o acoplamento ferromagnético dos spins das impurezas magnéticas.

Analisando um pólaron magnético isolado, fazemos a seguinte discussão: O comportamento ferromagnético observado é devido a polarização induzida pelo spin do elétron de condução nos spins dos íons magnéticos vizinhos, logo a ocorrência desse fenômeno produz o acoplamento entre os spins.



**Figura 3:** Representação dos BMPs. As pequenas circunferências sem preenchimento representam cátions de uma matriz semicondutora ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , por exemplo). Pequenos círculos com preenchimento em negro representam a ocupação de cátions por íons magnéticos, os quais estão representados pelas setas em vermelho. Regiões representadas por pequenos retângulos identificam as vacâncias de oxigênio. Os oxigênios não são mostrados. Círculos maiores em azul representam a região abrangente de um BMP, o qual é formado a partir do elétron doador armadilhado na vacância de oxigênio, interagindo com os íons magnéticos vizinhos através do seu orbital hidrogenóide. Íons magnéticos fora das órbitas dos BMPs, os quais podem sofrer interação de dupla troca ou supertroca, também são mostrados. A sobreposição de BMPs indica um acoplamento ferromagnético (figura adaptada da referência 22).

Dependendo da concentração de BMPs, ou seja, acima de uma concentração crítica, pode se ter a percolação dos BMPs e se observa um ordenamento ferromagnético de longo alcance dos momentos magnéticos dos íons magnéticos [23]. Por outro lado, para concentrações de BMPs abaixo do limite de percolação, não se observará ordenamento

ferromagnético e as propriedades magnéticas do material dopado com íons magnéticos serão determinadas pelas interações de curto alcance, tais como super troca ou dupla troca. Neste caso, o sistema se comportará paramagneticamente.

Duan *et al.* [24] relaciona a quantidade de íons magnéticos na matriz semicondutora  $Zn_{1-x}Co_xO$  proporcionalmente a quantidade de BMPs formados para caracterizar as diferentes fases magnéticas no material. A análise é feita graficamente a partir de ajustes de curvas de magnetização vs. campo magnético aplicado à temperatura de 5 K utilizando a seguinte função de Brillouin dupla [24]:

$$M = N_{eff}S_{eff}g\mu_B \left\{ \left( \frac{2S_{eff} + 1}{2S_{eff}} \right) coth \left[ \frac{(2S_{eff} + 1)y_1}{2S_{eff} + 1} \right] - \left( \frac{1}{2S_{eff}} \right) coth \left( \frac{y_1}{2S_{eff}} \right) \right\} \\ + N_{pol}S_{pol}\mu_B \left\{ \left( \frac{2S_{pol} + 1}{2S_{pol}} \right) coth \left[ \frac{(2S_{pol} + 1)y_2}{2S_{pol} + 1} \right] - \left( \frac{1}{2S_{pol}} \right) coth \left( \frac{y_2}{2S_{pol}} \right) \right\} \quad (2.3.1),$$

onde

$$y_1 = \frac{g\mu_B S_{eff} \vec{H}}{K_B T} \quad (2.3.2)$$

$$y_2 = \frac{\mu_B S_{pol} \vec{H}}{K_B T} \quad (2.3.3).$$

Nas eq. 2.3.1, 2.3.2 e 2.3.3,  $\mu_B$ ,  $K_B$ ,  $T$ ,  $\vec{H}$  e  $g$  denotam o magnéton de Bohr, a constante de Boltzman, a temperatura, o campo magnético aplicado e o fator de Landé (este valor dependente do tipo de íon magnético introduzido na matriz semicondutora) respectivamente. Além disso:

- $N_{eff}$  = Número de espécies magnéticas efetivas por mol que contribuem para a magnetização equivalente devido aos íons isolados decorrente do dopante no material;
- $S_{eff}$  = Média do momento angular de spin;
- $N_{pol}$  = Número de pólarons por mol;

são as variáveis ajustadas pela eq. 2.3.1 no gráfico de  $M$  vs.  $\vec{H}$ .

O termo  $S_{pol}$  representa o número de sítios ocupados por cátions da impureza magnética na órbita de um BMP, sendo descrito da seguinte forma [24]:

$$S_{pol} = S \cdot \nu \quad (2.3.4),$$

onde  $S$  é o momento magnético de spin do íon magnético ( $x$ ) e  $\nu$  dado por [24]:

$$\nu = x \cdot \nu_c \quad (2.3.5),$$

com  $\nu_c$  representando o número de cátions dentro de um BMP especificamente para a matriz semicondutora utilizada como DMS. A Tabela 1 lista alguns valores de  $\nu_c$  referentes aos compostos ZnO, TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>.

**Tabela 1:** Relação de número de cátions ( $\nu_c$ ) em algumas matrizes semicondutoras (dados retirados da referência 22).

| Matriz semicondutora | $\nu_c$ |
|----------------------|---------|
| ZnO                  | 64      |
| TiO <sub>2</sub>     | 14      |
| SnO <sub>2</sub>     | 75      |

De acordo com Duan *et al.* [24] o elétron que ocupa uma vacância de oxigênio no material, um BMP, estará confinado em um orbital chamado de hidrogenóide, esse elétron por sua vez é chamado de elétron doador (donor electron), e a sua concentração em um DMS pode ser calculada da seguinte forma [24]:

$$\delta = \frac{N_{pol}}{N_A} \quad (2.3.6)$$

onde  $N_A = 6.02214129 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  é a constante de Avogadro.

Como mencionado anteriormente, dentro do modelo de BMP, existe um limite de percolação de pólarons magnéticos ( $\delta_p$ ) para a formação de ordem ferromagnética de longo alcance, bem como um limite no número de cátions ( $x_p$ ) incorporados na matriz

semicondutora [22,24]. A Tabela 2 mostra alguns respectivos valores de  $\delta_p$  e  $x_p$  que levam ao ordenamento ferromagnético dos spins em alguns semicondutores.

**Tabela 2:** Dados de  $\delta_p$  e  $x_p$  na formação de BMPs com ferromagnetismo em alguns semicondutores (dados retirados da referência 22).

| Composto         | $\delta_p$ ( $10^{-3}$ ) | $x_p$ |
|------------------|--------------------------|-------|
| ZnO              | 1,5                      | 0,18  |
| TiO <sub>2</sub> | 5,9                      | 0,25  |
| SnO <sub>2</sub> | 1,0                      | 0,25  |

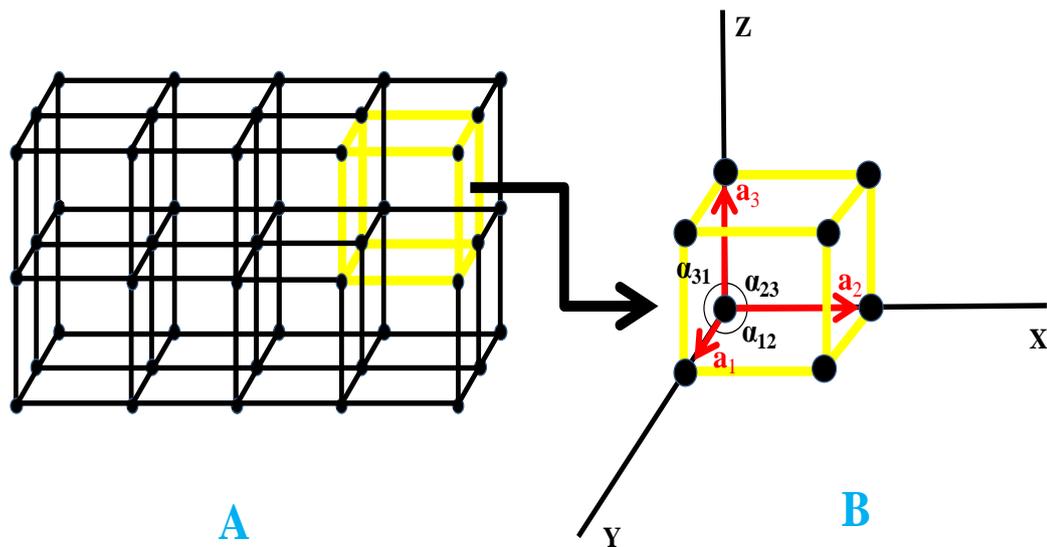
Coey *et al.* [22] e Duan *et al.* [24] afirmam que se  $v$  é suficientemente grande, o ferromagnetismo ocorre quando  $\delta > \delta_p$  e  $x < x_p$ . Neste contexto, obviamente o antiferromagnetismo aparece somente além de  $x_p$ . Isso se deve a existência de caminhos de percolação dos cátions ao longo do cristal com os cátions magnéticos dos seus vizinhos mais próximos [22,24]. Por outro lado, a observação de interações antiferromagnéticas quando  $x < x_p$  pode ser explicada da seguinte forma: O magnetismo de supertroca (mediado por átomos de oxigênio) não pode criar ordem de longo alcance, pois os cátions magnéticos agem dentro de pequenos grupos de cátions vizinhos gerando aglomerados com acoplamento antiferromagnético.

## 2.4 Estrutura da matéria

A essência ocupacional do espaço é dotada de um constituinte chamado matéria, dividido por pequenas estruturas chamadas átomos, que se subdividem em escalas menores chamadas prótons, elétrons e nêutrons.

A matéria apresenta três fases distintas, classificadas de acordo com a energia térmica de cada fase. Nos sólidos a energia cinética das moléculas é muito menor quando comparada à energia de coesão do sólido; na fase líquida as moléculas estão bastante próximas e por sua vez a energia cinética é maior [25]. Nesse sentido, na fase gasosa as moléculas apresentam energia cinética determinada pela temperatura, que é alta, devido a pouca interação entre as mesmas [25]. Portanto, as fases da matéria são resultados da intensidade da força de atração entre as moléculas e da energia térmica [25].

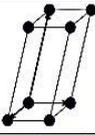
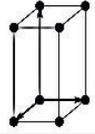
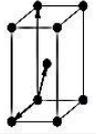
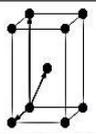
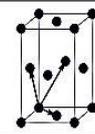
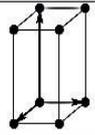
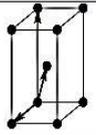
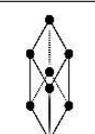
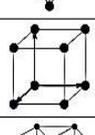
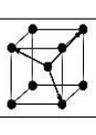
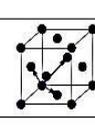
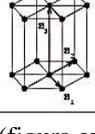
Particularmente, em física se estuda o estado sólido da matéria, onde a mesma se encontra em um grande número de átomos (da ordem de  $10^{25} \text{ cm}^{-3}$ ) quimicamente ligados, produzindo um agregado sólido e denso [26].



**Figura 4:** Rede de Bravais em três dimensões com uma perspectiva para: (A) rede cristalina cúbica simples; (B) Célula unitária com seus respectivos parâmetros de rede  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{23}$  e  $\alpha_{31}$ .

No estado químico ligado que se encontram os átomos do sólido, verifica-se que eles têm separações bem definidas de equilíbrio, que são determinadas pela condição de mínima energia [26]. Em um sólido composto de muitos átomos idênticos, o estado mínimo de energia só pode ser obtido quando cada átomo está num ambiente idêntico em relação ao átomo vizinho, ou seja, num arranjo tridimensional periódico, chamado de estado cristalino [14,26,27,28]. Contudo, o termo cristal é designado para classificar os sólidos quanto ao seu

grande número de átomos e a ordem os quais estão arranjados no espaço, possibilitando uma descrição quantitativa por meio de novos modelos aplicáveis a respeito de suas características estruturais [26,29,30].

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

**Figura 5:** As 14 redes de Bravais tridimensionais (figura extraída da referência 29).

Entretanto, um modelo fundamental na caracterização estrutural dos sólidos cristalinos foi desenvolvido pelo francês Auguste Bravais, que estudou o arranjo periódico dos átomos de um cristal, representando-os por uma infinidade de pontos discretos e orientados, diretamente localizados como vetores posição da forma:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.4.1),$$

onde  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são números inteiros, e  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  são chamados vetores primitivos e/ou parâmetros de rede entre seus respectivos ângulos entre si ( $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{23}$  e  $\alpha_{31}$ ) em uma rede

tridimensional [14,27]. Estes vetores expandem o cristal a partir de uma célula básica ou também chamada célula unitária [14,27]. A Figura 4 mostra o exemplo mais simples de uma rede de Bravais com perspectiva para uma rede cúbica simples, em destaque os parâmetros de rede para uma célula unitária da rede. Vale ressaltar que a rede de Bravais é um conceito matemático, assumindo dimensão infinita e exibindo uma equivalência em quaisquer pontos estudados da mesma [27].

Como mencionado anteriormente, em uma rede cristalina real existe um grande número de átomos, porém esse número é finito, nesse caso esses átomos ocupam posições dentro de uma rede de Bravais subjacente [27].

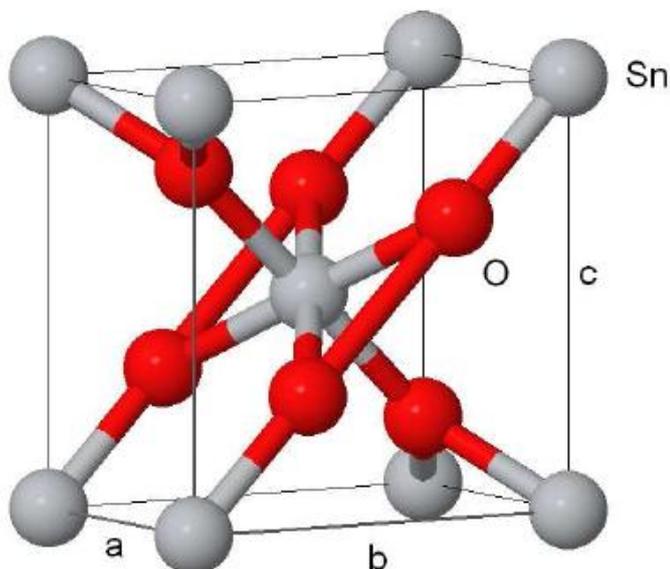
Consequentemente, através dos estados de simetria do sólido é possível estudar suas propriedades mecânicas, térmicas, magnéticas e óticas, fazendo-se útil a partir das várias técnicas de caracterização dos mesmos.

## 2.5 Estrutura e propriedades do dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>)

O dióxido de estanho (também comumente conhecido em mineralogia como cassiterita) é um importante semicondutor de condutividade tipo *n* com um amplo gap de energia ( $E_g \approx 3,64$  eV) [1,31].

O SnO<sub>2</sub> possui célula primitiva classificada no grupo espacial  $D_{4h}^{14}$  e formada por uma estrutura tetragonal simples do tipo rutilo com:  $(a,0,0)$ ;  $(0,b,0)$  e  $(0,0,c)$  sendo os vetores primitivos com seus respectivos parâmetros de rede  $a = b = 4,737\text{Å}$ ,  $c = 3,186\text{Å}$ , com  $c/a = 0,673\text{Å}$ , para o composto “bulk” [32,33]. O raio iônico dos átomos de Sn<sup>4+</sup> e O<sup>2-</sup> são

respectivamente: 0,71 Å e 1,40 Å [3]. Basicamente a célula unitária é composta por 6 átomos, sendo 2 estanhos e 4 oxigênios.



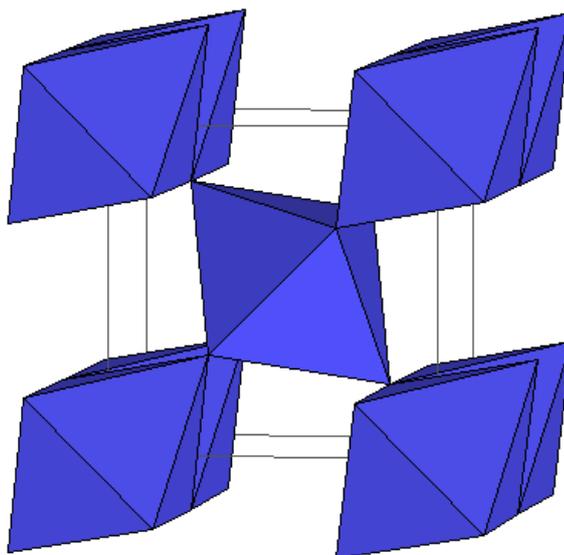
**Figura 6:** Esquema da célula unitária tetragonal do dióxido de estanho com a descrição de seus respectivos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  (figura extraída da referência 3).

A Figura 6 representa um esquema da célula unitária do composto  $\text{SnO}_2$ , onde no centro é observado que um átomo de estanho possui como primeiros vizinhos seis átomos de oxigênio, formando pictoriamente um octaedro, haja visto que todo átomo de oxigênio faz ligação com três átomos de estanho que produzem pontos de vértices para a formação de um triângulo equilátero. Nesta perspectiva, a Figura 7 destaca os octaedros que são formados ao longo da rede cristalina a partir da célula unitária.

O dióxido de estanho é também muito conhecido por estar classificado na família dos óxidos condutores transparentes (TCO - *Transparent Conducting Oxides*) devido a sua grande utilidade na fabricação de diversos dispositivos opto-eletrônicos e spintrônicos [16].

Acredita-se que este composto exibe condutividade do tipo  $n$  devido à existência de defeitos na rede cristalina por vacâncias de oxigênio [3], átomos de estanho intersticiais ou presença de átomos de hidrogênio [16].

O mais interessante neste material é observado quando dopado com metais de transição ou terras raras, pois neste contexto o  $\text{SnO}_2$  passa a ser um DMS, podendo exibir ferromagnetismo à temperatura ambiente (RTFM – *Room Temperature Ferromagnetism*) e assim também visto como um sistema promissor [35].



**Figura 7:** Perspectiva para os octaedros a partir da ligação de 1 átomo de estanho e 6 átomos de oxigênio para cada formação distinta (figura extraída da referência 34).

### 3 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo descreveremos todas as técnicas usadas para a obtenção dos resultados pertinentes a este trabalho bem como a síntese das nanopartículas de  $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$ .

#### 3.1 Síntese do pó nanoparticulado de $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$

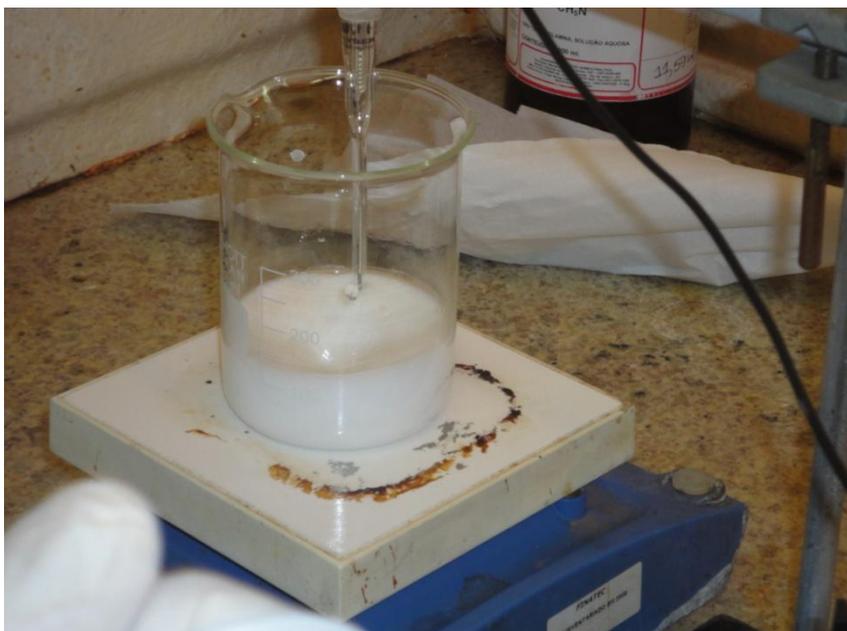
A síntese das nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  dopadas e não dopadas com gadolínio foi realizada utilizando-se o método dos precursores poliméricos, ou também conhecido como método de Pechini [36]. O método químico foi desenvolvido para a preparação de pós de óxidos em nanoescala [37].

A produção das nanopartículas não dopadas foi feita no laboratório de manipulação de amostras do Instituto de Física da Universidade de Brasília, e as nanopartículas dopadas com gadolínio foram sintetizadas pela professora Doutora María Del Pilar Hidalgo Falla, atualmente professora adjunta na Faculdade Gama (FGA) da Universidade de Brasília. Porém, descreveremos somente a síntese das nanopartículas de dióxido de estanho não dopadas com gadolínio.

A síntese das nanopartículas de dióxido de estanho não dopadas é a seguinte: Basicamente, segundo o método de Pechini, a síntese é executada em três etapas, sendo que na primeira é visada a produção de citrato de estanho, na segunda a resina (polímero viscoso e

transparente) e na terceira etapa um primeiro tratamento térmico chamado de pirólise e um segundo chamado calcinação [3].

Para a produção do citrato de estanho foi feito o cálculo para a quantidade de reagentes a serem utilizados na reação visando obter 0,1 L de resina. Os reagentes utilizados foram: 11,28 g de cloreto de estanho (II) dihidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a 0,50 mol/L ; 4,80 g de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) a 0,25 mol/L e 50  $\text{cm}^3$  de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) a 35,05 mol/L. A quantidade sólida de ácido cítrico foi dissolvida em 100 ml de água destilada sob agitação. Após a dissolução completa do ácido cítrico, foi adicionado cloreto de estanho, ainda sob agitação.



**Figura 8:** Precipitado sólido de coloração branca obtido da mistura de 11,28 g de cloreto de estanho 4,80 g de ácido cítrico e 50  $\text{cm}^3$  de hidróxido de amônio.

De acordo com a literatura pesquisada referendando o método de Pechini [3], o pH da reação deve atingir aproximadamente 3,0 para a formação do citrato de estanho. Neste contexto, adicionamos aproximadamente 9 ml de hidróxido de amônio gota a gota à temperatura ambiente, até que a solução estabeleceu-se em um pH de 3,5. Este valor inesperadamente descentralizado de 3,0 é devido a um descuido na aplicação de  $\text{NH}_4\text{OH}$  na

mistura, haja vista que a aplicação gota a gota deste composto é bastante minuciosa, pois uma pequena quantidade adicionada descuidadamente indesejada resultou em um drástico aumento da ordem do pH, que é irreversível, logo caracterizando o valor obtido fora do padrão almejado, no entanto aceitável, como veremos na seção seguinte que houve a formação da fase cristalina da amostra não dopada com Gd.

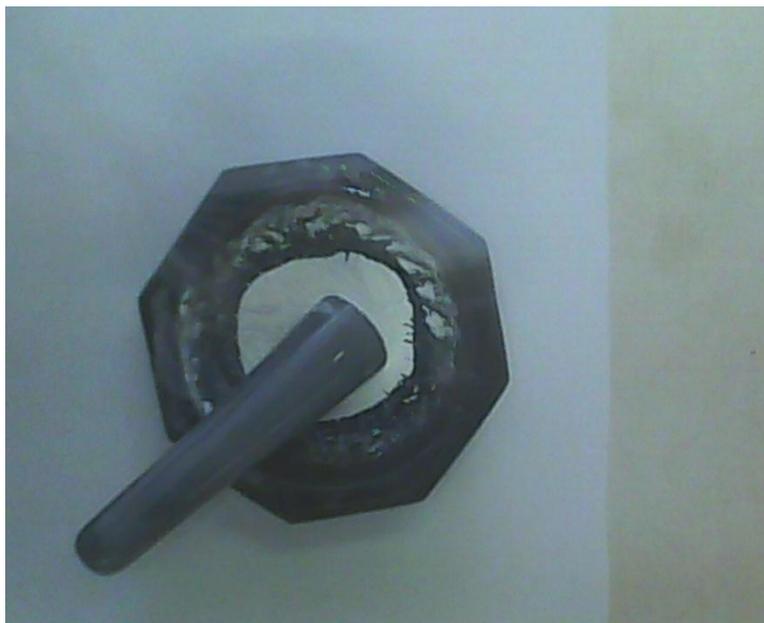
Com o pH estabelecido, aguardamos a mistura sob agitação até a formação de um precipitado sólido de coloração branca, como observado na Figura 9.

Posteriormente, a solução foi filtrada e lavada abundantemente visando retirar o cloreto, para isso foi utilizado uma proporção de 3 L de água para cada 100 g de sólido [3]. Ao final da rota obtemos o citrato de estanho (ver Figura 9) que, por conseguinte foi exposto a 60 °C por 30 horas objetivando a secagem do material. Após um processo de masseragem obtivemos 9,94 g de citrato de estanho em pó, como observado na Figura 10.



**Figura 9:** Citrato de estanho após o processo de filtração.

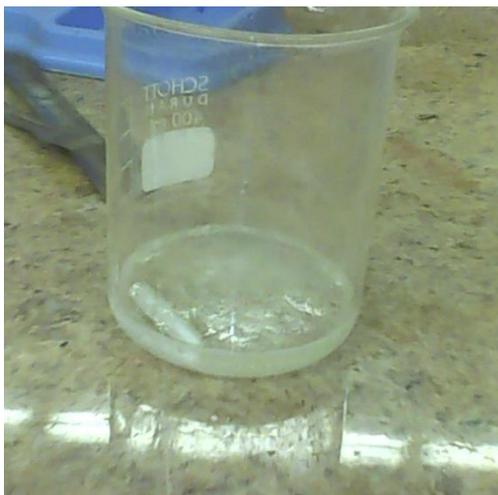
Na produção da resina buscamos o percentual dos reagentes a serem utilizados segundo referência à utilização ao método dos precursores poliméricos [3] especificando: 47,7% de ácido cítrico; 20,6% de citrato de estanho e 31,7% de etileno glicol. Cada reagente corresponde a uma quantidade em gramas proporcional aos 9,94 g de citrato de estanho obtidos na etapa anterior que, após os cálculos resultou em: 23,01 g de ácido cítrico anidro P. A. ( $C_6H_8O_7$ ) a 0,25 mol/L e 15,29 g de etileno glicol ( $C_2H_6O_2$ ) a 62,07 g/mol.



**Figura 10:** Citrato de estanho após a secagem e masseragem.

As quantidades de citrato de estanho e etileno glicol foram colocadas juntas sob agitação e aumentando-se a temperatura acentuadamente até  $\approx 70$  °C. Em um momento da reação o composto exibiu certa transparência, evidenciando uma parcial dissolução do citrato de estanho (sólido) pelo etileno glicol (líquido). Vale ressaltar que neste momento ainda não havia iniciado o processo de polimerização. Por outro lado, para dissolução completa do citrato de estanho e o início da formação dos polímeros, foi adicionada gradativamente uma solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) a 63,01 g/mol. Num instante se observou vapores de gás ( $\text{NO}_2$ ) exibindo coloração aproximadamente alaranjada, o que indica a oxidação de estanho (II) em estanho (IV) proporcional à adição de  $\text{HNO}_3$  [3]. Durante o processo, é desejável que a temperatura não esquive de  $\approx 70$  °C [3]. Ao controle do aumento da temperatura, sempre que necessário pequenas quantidades de água foram adicionadas à solução.

No momento em que foi verificada a formação de um polímero viscoso e transparente (resina), a reação foi encerrada. O composto obtido nessa etapa do processo está à mostra na Figura 11.



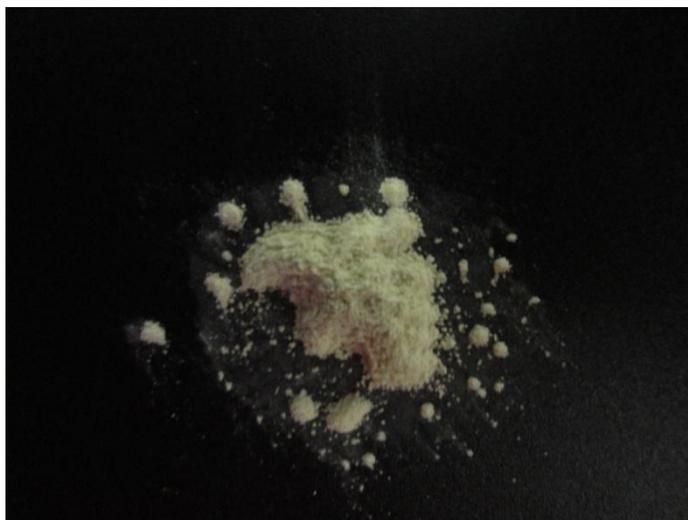
**Figura 11:** Resina (polímero viscoso e transparente em pequena porção no fundo do Becker) obtida da segunda etapa do processo de síntese.

Sequencialmente, foi iniciado o tratamento térmico da resina pelo processo de Pirólise [3], partindo da temperatura ambiente e aumentando-a a uma taxa de 4 °C por minuto até 400 °C, estável por 4 horas e posteriormente diminuindo a uma taxa natural ambiente. O produto do processo de Pirólise é visualizado na Figura 12. Nesta, está evidente que ao fundo do recipiente ainda existe material orgânico (coloração escura) que ainda não foi eliminado nesta etapa do tratamento térmico, mas na superfície observamos o início da formação das nanopartículas de SnO<sub>2</sub> especificamente pela coloração distinta do material.



**Figura 12:** Visualização do composto obtido após o tratamento de Pirólise.

Para a formação completa de todo o material em dióxido de estanho, é necessário prosseguir com a segunda etapa do tratamento térmico, a Calcinação [3]. Nesse sentido, o composto foi novamente macerado e elevado da temperatura ambiente a uma taxa de 4 °C por minuto até 500 °C, estabilizando-se nesse valor por 15 horas e posteriormente diminuindo a uma taxa natural ambiente. Ao final desse processo foi obtido como produto do tratamento, o pó nanoparticulado de SnO<sub>2</sub>, como observado na Figura 13.



**Figura 13:** Nanopartículas de SnO<sub>2</sub> sintetizadas pelo método de Pechini.

O processo de síntese das nanopartículas dopadas com gadolínio é feita a partir da adição de nitrato de gadolínio na resina (obtida da segunda etapa da síntese das nanopartículas não dopadas (Figura 11)) desenvolvendo-se em seguida o mesmo tratamento de Pirólise e Calcinação feito para obtenção do composto SnO<sub>2</sub> (Figura 13). Vale ressaltar que primeiramente deve-se determinar o rendimento da resina, onde é utilizado o método gravimétrico de perda de peso [38]. Esse método visa verificar a diferença de peso entre uma quantidade de resina (Figura 11) e a quantidade de SnO<sub>2</sub> que a mesma produz, ou seja, o rendimento é a diferença entre a resina e o seu produto final, SnO<sub>2</sub>. Com isso, são calculados os volumes de solução aquosa de nitrato de gadolínio a ser introduzido à resina para dar

procedimento ao tratamento térmico por Pirólise e Calcinação, e assim obter o composto nanoparticulado SnO<sub>2</sub> dopado com Gd [38].

## 3.2 A Difração de raios X (DRX)

### 3.2.1 Os raios X e seu uso em cristalografia

Em 1895 o alemão Wilhelm Conrad Röntgen (Figura 14) e professor de física na universidade de Würzburg, construiu um tubo de raios catódicos, onde em seu experimento observara fluorescência quando os raios eram incididos em cristais de platinocianida de bário [28,30,39,40,41]. Porém, neste mesmo ano, aos 50 anos de idade, ele postulou que a fluorescência obtida era o resultado da produção do que chamara de raios X, até então não muito bem entendidos [28,30,39,40,41]. Posteriormente, ele produziu a primeira imagem através dos raios X, obtendo uma ilustração da estrutura óssea da mão de sua esposa. Somente em 1901 foi laureado com o prêmio Nobel de física pela descoberta [39,41].

Basicamente os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda da ordem de 10<sup>-10</sup> m, sendo essa aproximadamente a mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas em uma molécula, ou da dimensão de um átomo [40,42].

A relação entre o comprimento de onda  $\lambda$  dos raios X e a energia do fóton incidente  $\varepsilon$  é [40]:

$$\lambda[\text{Å}] = \frac{hc}{\varepsilon[\text{KeV}]} = \frac{12.398}{\varepsilon[\text{KeV}]} \quad (3.2.1.1).$$

Quando raios X incidem sobre um material eles interagem com os átomos existentes no mesmo, sendo espalhados em todas as direções e logo originando o fenômeno da difração de raios X que, por consequência, persuadirá à informações das posições relativas entre os átomos, possibilitando o estudo da estrutura cristalina do composto através da figura de difração formada [42].



**Figura 14:** Wilhelm Conrad Röntgen, cientista alemão, professor e descobridor dos raios X (figura extraída da referência 41).

Sabemos que na estrutura cristalina de um sólido os átomos estão organizados de maneira periódica. Desse modo, o feixe de raios X incidente em um cristal produzirá figuras de difração de mesma ordem sistemática da estrutura do material, observado por vários ângulos de difração do feixe, desde que o comprimento de onda  $\lambda$  descrito pela eq. 3.2.1.1 satisfaça as propriedades interatômicas do cristal, ou seja, os raios refletidos darão uma estatística das posições dos átomos constituintes do composto estudado.

A lei que estabelece a condição física para a ocorrência do fenômeno de difração foi desenvolvida por William Henry Bragg e William Lawrence Bragg (Figura 16) em 1915,

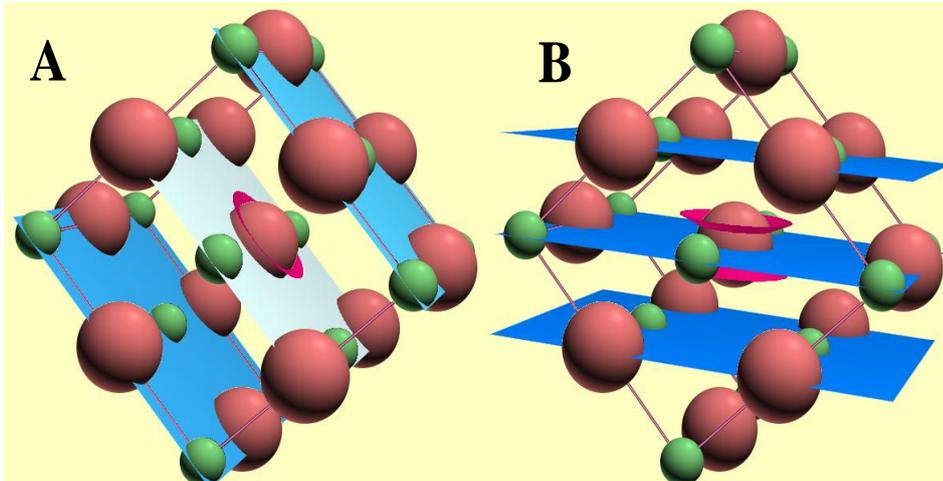
sendo também laureados com o prêmio Nobel de física pela formulação [41]. Desde então a lei ficou conhecida como lei de Bragg, sendo descrita da seguinte forma:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (3.2.1.2),$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X incidentes,  $n$  é um número inteiro que caracteriza a amplitude da difração,  $d_{hkl}$  é a distância entre os planos cristalinos, onde  $hkl$  são índices denominados por índices de Müller (na Figura 15 estão evidenciados os planos que são posicionados através dos índices de Müller) e  $\theta$  é o ângulo entre o feixe difratado e o incidente (ver Figura 18). Para uma estrutura cúbica simples, o termo  $d_{hkl}$  é dado pela seguinte equação:

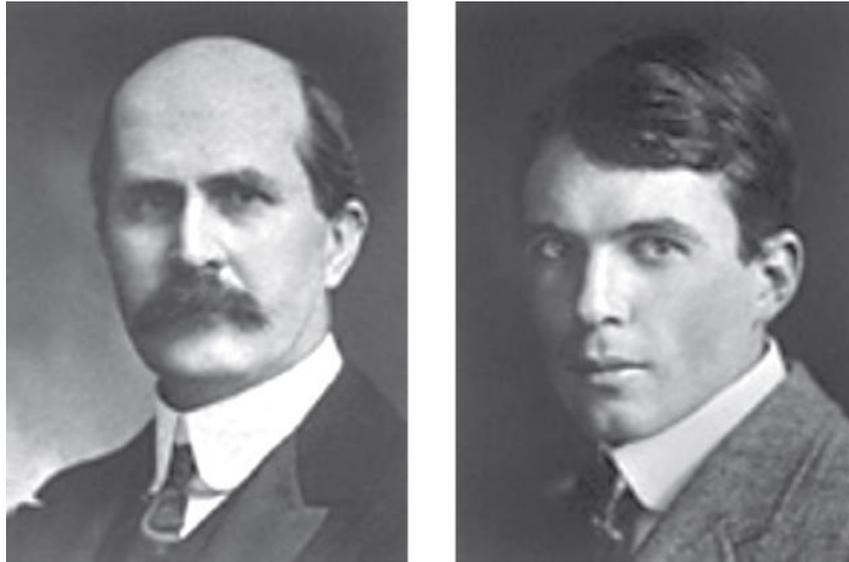
$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.2.1.3),$$

onde  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Müller e  $a$  é o parâmetro de rede.



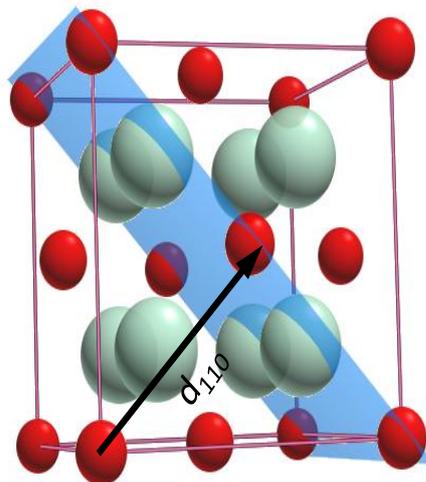
**Figura 15:** Planos paralelos interceptando átomos da célula unitária do composto NaCl. Em A os planos  $hkl = 200$  e em B os planos  $hkl = 220$  (figura adaptada da referência 43).

Pictoriamente,  $d_{hkl}$  é representado por um vetor normal de magnitude igual à distância entre dois planos cristalográficos, ou seja, ele determina a direção cristalográfica da estrutura cristalina além da posição dos picos observáveis no difratograma. Uma ilustração para esse vetor é representada na Figura 17 pelo vetor  $d_{110}$  em destaque.



**Figura 16:** À esquerda William Henri Bragg e a direita William Lawrence Bragg (figura extraída da referência 41).

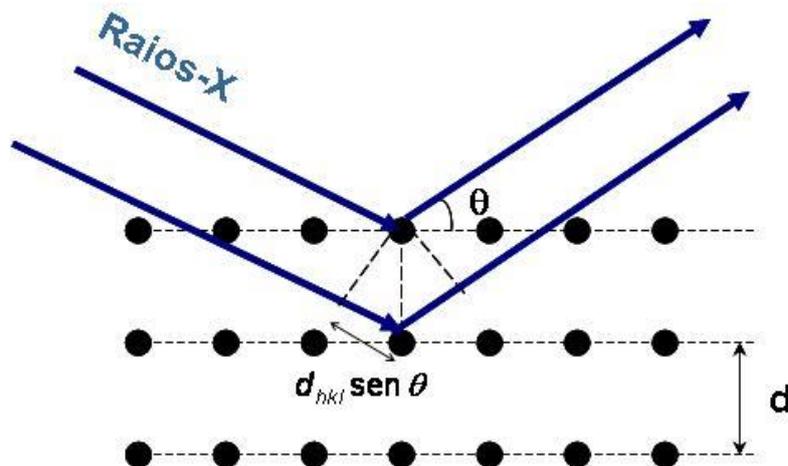
De forma geral, a lei de Bragg valida uma situação de interferência construtiva para um cristal que obedece à relação descrita pela equação 3.2.1.2. A Figura 18 nos mostra uma abordagem que representa a lei de Bragg.



**Figura 17:** Análise física da determinação quantitativa das distâncias interplanares ( $d_{hkl}$ ) para uma célula unitária qualquer (figura extraída da referência 43).

A interferência construtiva acontece quando as ondas entre dois feixes de raios X distintos possuem seus máximos e mínimos coincidentes entre ambas, ou seja, quando as ondas estão em fase. Por outro lado, quando as ondas dos raios X refletidos possuem seus máximos e mínimos deslocados de uma em relação a outra, acontece interferência destrutiva e, portanto, as ondas estão fora de fase e logo não observamos um pico de difração. A

ocorrência de interferência construtiva ou destrutiva depende das distâncias interplanares, do comprimento de onda e do ângulo entre os feixes de raios X, pois a diferença de caminho ótico entre as duas ondas que estabelecerá o fenômeno de interferência, assim instituído pela lei de Bragg.



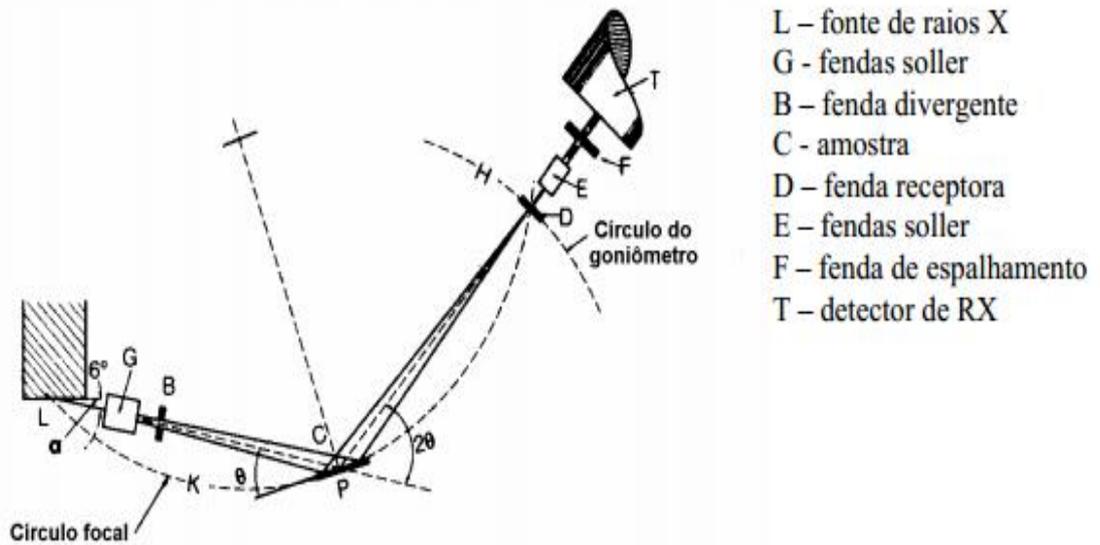
**Figura 18:** Ilustração da condição física ideal que satisfaz a lei de Bragg.

### 3.2.2 Difratorômetro de raios X

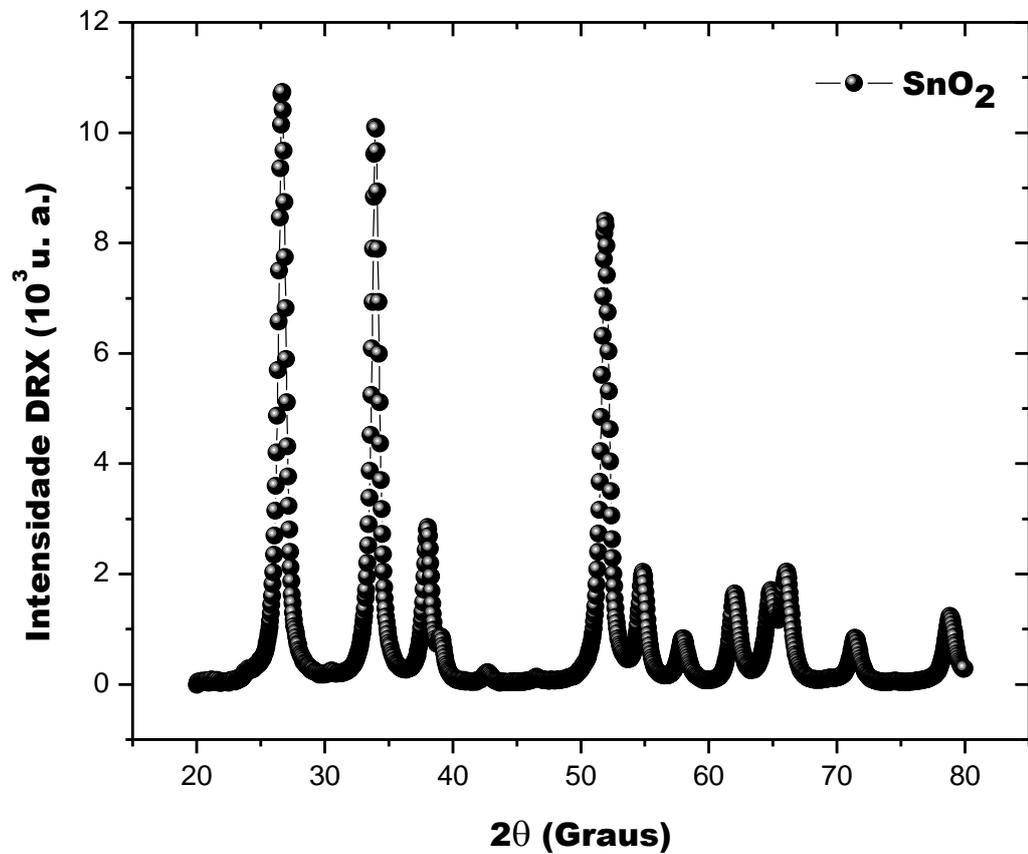
Os equipamentos de raios X disponíveis no mercado são denominados pela geometria Bragg-Bretano; seu arranjo geométrico básico pode constituir-se de um goniômetro horizontal ou vertical [44]. Essa configuração geométrica consiste em uma câmara de pó chamada câmara de Debye-Sherrer [45], onde o feixe de raios X é irradiado sobre a amostra e posteriormente é obstruído por um detector. A ilustração para essa geometria é indicada pela Figura 19 a seguir.

Na figura, o goniômetro é o dispositivo que recebe o feixe difratado e se move na direção de H com velocidade angular ( $2\theta/\text{min.}$ ) sobre o eixo P, além de girar a amostra no

ponto P com metade desta velocidade angular ( $\theta/\text{min.}$ ) [44]. A distância de L até P é igual a distância de P até D.



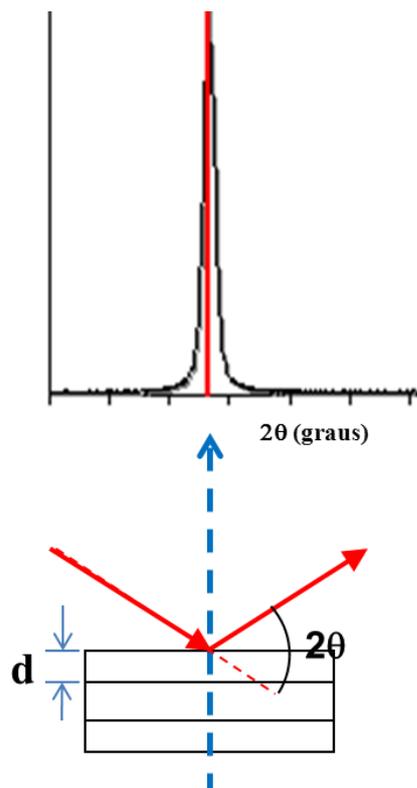
**Figura 19:** Geometria Bragg-Bretano de um difratômetro de raios X (figura extraída da referência 44).



**Figura 20:** Exemplo de difratograma obtido pela geometria Bragg-Bretano para o composto  $\text{SnO}_2$ .

O caminho percorrido pelo feixe de raios X é descrito da seguinte forma: Os raios partem da fonte (L) e atravessam a fenda Soller (G) e a fenda de divergência (B), e posteriormente incidem sobre a amostra (C). Por conseguinte, os raios difratados são recebidos por uma fenda situada em D. Depois da fenda, o feixe difratado passa pelas fendas Soller ((E) ou colimadores) e uma fenda de espalhamento (F), e finalmente chega ao detector (T). Na Figura 20 mostra-se um exemplo de difratograma obtido com a geometria da Figura 19.

Na Figura 21 mostra-se a relação direta da lei de Bragg (eq. 3.2.1.2) na qual se relaciona a posição do pico de difração ( $2\theta$ ) com a distância interplanar ( $d$ ) que caracteriza um material cristalino específico.



**Figura 21:** Relação da lei de Bragg e o difratograma obtido por meio da difração de raios X (figura adaptada da referência 43).

Dessa forma, a difração de raios X é uma excelente ferramenta de caracterização, pois nos permite avaliar os materiais a partir da sua estrutura cristalina, analisar

quantitativamente as fases presentes no composto, as deformações da rede, a determinação do grau de orientação e tamanho de cristalito.

**Tabela 3:** Configuração do difratômetro para a tomada de medidas de difração de raios X das amostras de  $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$ .

| Varredura Angular<br>/ $\Delta 2\theta$<br>(Graus) | Passo de Rotação<br>do Goniômetro<br>(Graus) | Velocidade do<br>Goniômetro<br>(Graus / min.) |
|--|--|---|
| 20 - 80  | 0,05   | 0,3   |

O instrumento de medidas utilizado para obtenção dos difratogramas das amostras de  $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$  é um difratômetro da marca Rigaku, do instituto de Geociências da Universidade de Brasília. Para isto se usou a emissão de radiação  $\text{CuK}\alpha$ . Para a tomada de medidas das amostras de  $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$  foi utilizada a configuração na geometria Bragg-Bretano exposta na Tabela 3.

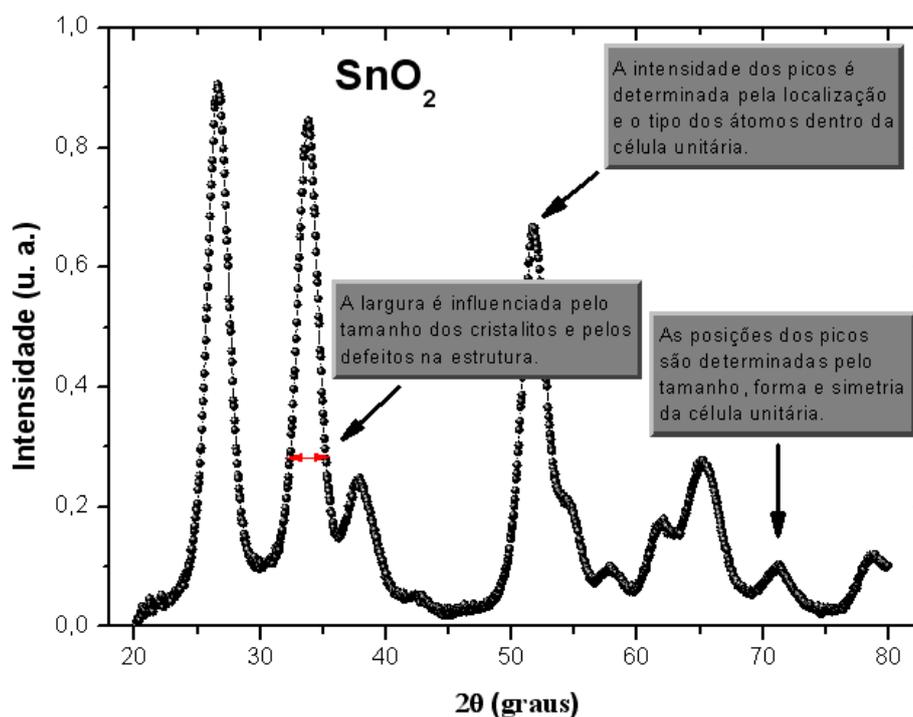
Nas primeiras análises dos difratogramas das nanopartículas de  $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$  foi usado o programa Match, sendo um banco de dados cristalográficos que possibilitou averiguar qualitativamente a formação da fase esperada, no caso, a fase tetragonal do tipo rutilo.

Utilizando o método de Rietveld juntamente com o programa GSAS, foi possível quantificar os parâmetros de rede, bem como as posições atômicas à frente de comparação a valores de dados cristalográficos obtidos de artigos científicos encontrados na literatura.

### 3.3 Análise quantitativa utilizando o método de Rietveld

O método de Rietveld foi desenvolvido em 1969 pelo cientista Hugo M. Rietveld [46], com a finalidade de refinar (simular computacionalmente) difratogramas (dados experimentais) a partir de dados estruturais teóricos do material estudado, visando determinar quantitativamente parâmetros estruturais refinados através da técnica de mínimos quadrados.

Basicamente o método de Rietveld produz um padrão de difração (difratograma) calculado a partir do padrão de difração observado, sendo que a sua funcionalidade é utilizada por alguns programas como, por exemplo, DBWS e GSAS (*General Structure Analysis System*).



**Figura 22:** Difratograma do composto SnO<sub>2</sub> evidenciando o mecanismo de extração de informações por análise de Rietveld via DRX.

Neste trabalho de mestrado utilizamos o programa GSAS com interface EXPGUI para refinar o padrão de difração de raios X, motivado pelo fato deste software ser livre e com excelente interface gráfica além de ser intensamente utilizado pelos cientistas.

A análise computacional proporcionou informações a respeito do comportamento quantitativo dos parâmetros de rede, densidade, volume e tamanho médio do cristalito nas

amostras de  $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$ . O software extrai as informações dos difratogramas através da intensidade dos picos, largura e posição. Especificamente, a Figura 22 traz uma perspectiva dos principais parâmetros do difratograma do composto  $\text{SnO}_2$  em que o programa leva em consideração.

O refinamento Rietveld das amostras de  $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$  utilizando o programa GSAS + EXPGUI foi feito da seguinte forma:

- Inicialmente foram refinados dados do difratograma de uma amostra de silício padrão (a configuração utilizada no difratômetro é mesma descrita na Tabela 3), os quais contêm informações de operação e detalhes físicos do difratômetro o qual foi utilizado na tomada de dados das amostras de  $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$ . O silício possui estrutura cúbica com grupo espacial  $FD\bar{3}M$  e parâmetros de rede  $a = b = c = 5.4064 \text{ \AA}$  [3].
- Com o desenvolvimento do item anterior, foi criado um pacote de dados do refinamento Rietveld para o elemento Si. Esse pacote de dados foi inserido como base de informações do difratômetro no refinamento das amostras de  $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$ ;
- Dados cristalográficos teóricos obtidos de fichas catalográficas como o nome da fase formada, grupo espacial e parâmetros de rede do dióxido de estanho foram informados ao programa;
- Na sequência, foi escolhida uma função de perfil que calcula e reproduz o difratograma simulado a partir dos difratogramas experimentais das amostras de  $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$ . Neste caso a função escolhida foi a função 2 (*Pseudo-Voigt* modificada por Thompson-Cox-Hastings) do programa GSAS [47].

Especificamente, a função *Pseudo-Voigt* modificada por Thompson-Cox-Hastings (*TCHZ*) é formada por uma mistura de funções gaussiana (G) e lorentziana (L), sendo escrita da seguinte forma [46,47]:

$$TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G \quad (3.3.1).$$

Analisamos essa equação da seguinte forma:

- Se  $\eta = 0$ : *TCHZ* descreve a forma dos picos do difratograma somente pela função gaussiana;
- Se  $\eta = 1$ : *TCHZ* descreve a forma dos picos somente pela função lorentziana;
- Se  $0 \leq \eta \leq 1$ : *TCHZ* descreve a forma dos picos por uma mistura de funções lorentziana e gaussiana.

Na eq. 3.3.1, o termo  $\eta$  é descrito por [46]:

$$\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.11116q^3 \quad (3.3.2),$$

com

$$q = \frac{\Gamma_L}{\Gamma} \quad (3.3.3),$$

onde:

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{0.2} \quad (3.3.4)$$

é a largura a meia altura (FWHM - *Full Width at Half maximum*) da mistura de funções gaussiana e lorentziana, cujas larguras são escritas, respectivamente, da seguinte forma [46,47]:

$$\Gamma_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta} \quad (3.3.5)$$

$$\Gamma_L = Y \tan \theta + \frac{X}{\cos \theta} \quad (3.3.6),$$

onde na eq. 3.3.5,  $U$ ,  $V$  e  $W$  são coeficientes refináveis descritos por Cagliotti, Pauletti e Ricci, e  $Z$  é o FWHM da função gaussiana [46,47]. Por outro lado, na eq. 3.3.6, o primeiro termo descreve o alargamento dos picos devido às tensões e o segundo termo a largura à meia altura para a função lorentziana [47].

Os termos  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  na equação 3.3.4 são constantes de normalização, respectivamente dadas por [46,47]:

$$A = 2.69269 \quad (3.3.7)$$

$$B = 2.42843 \quad (3.3.8)$$

$$C = 4.47163 \quad (3.3.9)$$

$$A = 0.07842 \quad (3.3.10).$$

De acordo com o trabalho de Anandan e Rajendran [31] sobre caracterização estrutural de nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, o qual utiliza a difração de raios X para uma das caracterizações, a equação de Debye-Scherrer é capaz de fornecer o diâmetro ( $P$ ) das nanopartículas. Segundo esses autores, o diâmetro é dado por:

$$P = \frac{0.89 \lambda}{\beta_{hkl}} \frac{1}{\cos \theta} \quad (3.3.11),$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X (0.1540 nm para Cu-K $\alpha$ ),  $\beta_{hkl}$  é o FWHM do pico de maior intensidade,  $\theta$  é ângulo de Bragg e  $K = 0,89$  é a constante de Sherrer.

Desconsiderando o primeiro termo na eq. 3.3.6 e relacionando-a com a eq. 3.3.11, vemos que o termo  $X$  na eq. 3.3.6 é equivalente ao seguinte termo na eq. 3.3.11:

$$X = \frac{0.89 \lambda}{P} \quad (3.3.12)$$

$$P = \frac{0.89 \lambda}{X} \quad (3.3.13).$$

De acordo com as definições dos parâmetros de refinamento do programa GSAS [47], o termo  $X$  está diretamente ligado ao parâmetro  $LX$  refinável (FWHM lorentziana) da janela de comandos de ajustes “*Profile*”. Portanto a eq. 3.3.13 se torna:

$$P = \frac{0.89 \lambda}{LX} \quad (3.3.14).$$

Além disso, o programa utiliza unidades em centígraus, o que leva a equação acima ser reescrita da seguinte forma [47]:

$$P = \frac{18000K\lambda}{\pi LX} \quad (3.3.15).$$

Deste modo, a eq. 3.3.15 possibilitou obter o diâmetro médio dos cristalitos das nanopartículas de  $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$ .

### 3.4 Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Em um microscópio eletrônico de transmissão (TEM - *Transmission Electron Microscopy*), uma amostra é irradiada por elétrons acelerados através de uma densidade de corrente uniforme, os quais são absorvidos ou espalhados pela amostra estudada [48,49].

A voltagem de aceleração dos elétrons em instrumentos de rotina é de 100 - 200 kV. Instrumentos de média tensão trabalham em 200 - 500 kV para proporcionar uma melhor transmissão e resolução, e em microscopia eletrônica de alta tensão (HVEM - *High-Voltage Electron Microscopy*) a tensão de aceleração chega a 500 kV - 3 MV [48].

A microscopia eletrônica de transmissão pode nos revelar imagens de diferentes tipos de formação, classificadas por três tipos de elétrons que interagem com a amostra: os transmitidos, os inelasticamente espalhados e os elasticamente espalhados [48]. Por conseguinte, a absorção ou o espalhamento dos elétrons pela amostra, formam uma imagem em um dispositivo que detecta os elétrons no equipamento de TEM [50].

A técnica por TEM têm sido igualmente útil para as ciências, por exemplo, para a análise de plantas e tecido de animais, bactérias, vírus e também na ciência dos materiais [49]. Em geral o que se busca em medidas de TEM é a obtenção de informações de alta resolução a partir de pequenas áreas de uma pequena porção [51].

No presente trabalho, foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão da marca JOEL, modelo 1011 com um potencial de operação de 80 kV. Este equipamento

pertence ao laboratório de microscopia eletrônica do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília.

As micrografias de TEM foram obtidas da amostra de  $\text{Sn}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_2$ , sendo que para isso, uma preparação foi submetida ao pó nanoparticulado, visando obter imagens de excelente qualidade. O composto foi preparado da seguinte forma:

- Primeiramente uma pequena porção das nanopartículas foi dispersa em água destilada;
- Para uma melhor dispersão, as mesmas foram agitadas com a utilização de um ultra-som por 20 minutos;
- Posteriormente, grades de cobre de 100 mesh foram preparadas com uma fina camada de filme de formivar;
- As nanopartículas dispersas foram colocadas sobre o formivar suportado pelas grades de cobre;
- O processo de preparação das nanopartículas finalizou-se quando a água destilada depositada juntamente com o material foi totalmente evaporada, restando apenas as nanopartículas dispersas na superfície do formivar sobre as grades de cobre. Essa preparação tornou as amostras aptas ao uso do equipamento de TEM.

Foi utilizado o programa computacional Imag-J (versão 1.44p) para contar e medir  $n$  partículas com seus respectivos diâmetros descritos nas micrografias. Por conseguinte uma estatística utilizando o método de Sturges [52] foi realizada a partir dos diâmetros visando obter-se um histograma, o qual representa uma distribuição dos tamanhos das nanopartículas. A largura de cada bin ( $W$ ) do histograma é dado por [52]:

$$W = \frac{D_{m\acute{a}x} - D_{m\acute{i}n}}{k} \quad (3.4.1),$$

onde  $D_{m\acute{a}x}$  e  $D_{m\acute{i}n}$  são o maior e o menor diâmetro das nanopartículas medidas respectivamente, com  $k$  representando o número de partições da distribuição estatística, sendo dado por [52]:

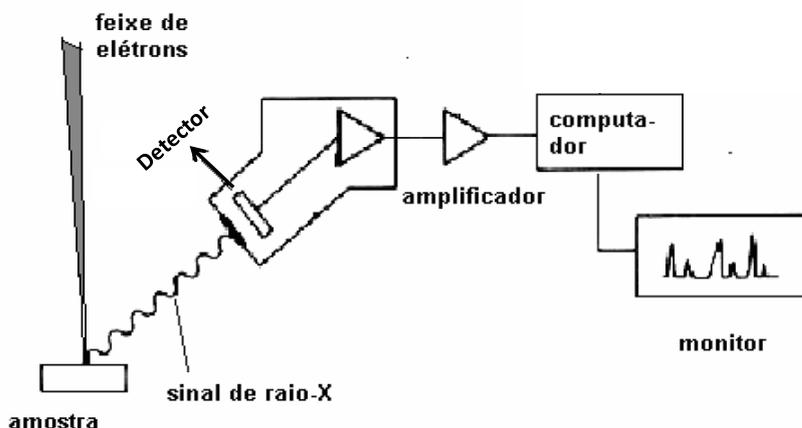
$$k = 1 + 3.322 \log(n) \quad (3.4.2).$$

Os parâmetros  $D_{máx}$ ,  $D_{mín}$  e  $n$  respectivamente descritos nas equações 3.4.1 e 3.4.2, são os parâmetros ajustados pela equação de Sturges.

### **3.5 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV / SEM – *Scanning Electron Microscopy*) fornece informações sobre a morfologia e principalmente a identificação de elementos químicos contidos em uma amostra, sendo comumente utilizada em várias áreas do conhecimento como: biologia, odontologia, geologia, farmácia, metalurgia, física, engenharia, mineralogia e medicina [53,54]. A técnica baseia-se na formação de imagens a partir da incidência de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro direcionado no material de estudo. A interação dos elétrons com a amostra gera a emissão de elétrons provindos do composto, os quais são detectados por diferentes dispositivos situados no equipamento de MEV. Neste processo de emissão, a amostra emite vários elétrons com energias distintas, dentre essas, as mais utilizadas para a obtenção de imagens são as energias de elétrons secundários de baixa energia (< 50 eV), e/ou retroespalhados que possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia de outra classe de elétrons chamada de primários [53].

Por outro lado, na interação elétrons-amostra pode existir a emissão de raios X característicos que podem ser captados por dois tipos de detectores no microscópio eletrônico de varredura, um por dispersão de energia (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*) e outro por dispersão de comprimento de onda (WDS – *Wavelength Dispersive Spectroscopy*).



**Figura 23:** Esquema que representa a tomada de medidas por EDS em MEV (figura extraída da referência 53).

Assim como na difração de raios X, os detectores de EDS e WDS também geram picos característicos de cada material, mas neste caso os picos identificam os elementos químicos contidos no composto analisado, possibilitando determinar qualitativamente e quantitativamente a composição da amostra estudada.

Neste trabalho de mestrado foram feitas medidas de EDS em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM 840A, do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília.

Basicamente a técnica de EDS registra a energia do fóton emitido pela amostra e o relaciona com a frequência eletromagnética pela relação  $E = h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck [53].

A Figura 23 mostra um esquema que idealiza o mecanismo de operação que descreve a técnica de EDS. O detector EDS tem a capacidade de determinar a energia dos fótons expelidos pela amostra que, por conseguinte informa ao sistema computacional os elementos químicos que compõem o material através de um histograma visualizado pelo monitor do computador. Este histograma (intensidade vs. energia dos fótons) contém picos característicos de cada elemento químico, relacionando as energias dos fótons característicos.

### 3.6 Caracterização estrutural e vibracional por espectroscopia Raman

Para entendermos a técnica por espectroscopia Raman devemos entender algumas noções básicas sobre o espalhamento Raman e Rayleigh.

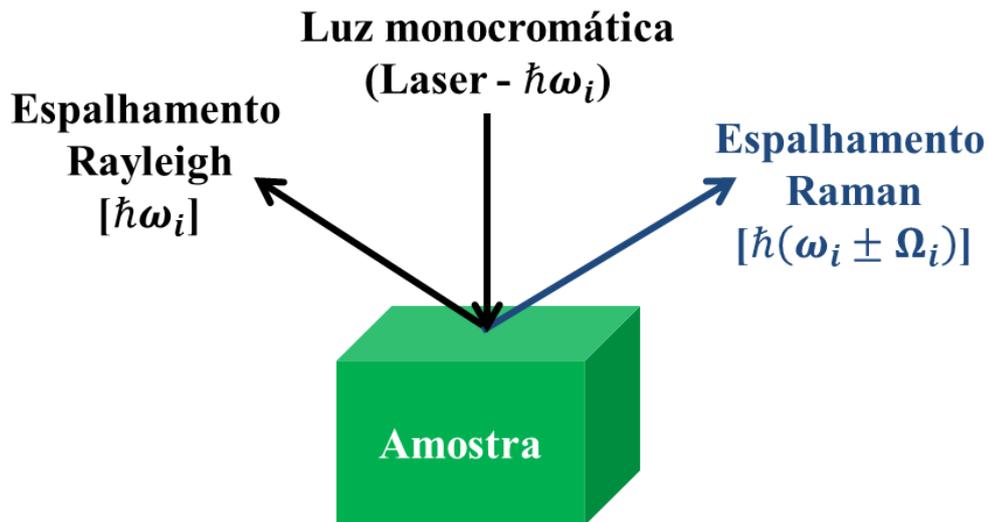
Basicamente o espalhamento Raman ou efeito Raman é baseado na modificação da radiação através de seu espalhamento inelástico após interagir com os modos normais de vibração de um material. Nesse sentido, consideremos uma radiação monocromática, de um laser, por exemplo, com frequência  $\omega_i$  incidindo sobre um composto. O que se observa após a incidência é que, além da luz de frequência  $\omega_i$ , surgem pares espalhados de novas frequências vibracionais  $\pm\Omega_i$  intrínsecas do material, as quais se relacionam com a frequência incidente por  $\hbar(\omega_i \pm \Omega_i)$  [55]. Por outro lado, existe a possibilidade de se obter espalhamentos com a mesma frequência da luz monocromática incidida no material, neste caso temos o chamado espalhamento Rayleigh [55,56].

O efeito Raman, foi assim chamado em homenagem ao cientista que desenvolveu e publicou o primeiro trabalho experimental o qual observara o fenômeno, o indiano Chandrasekhara Venkata Raman, sendo laureado com o prêmio Nobel de física no ano de 1930 pela descoberta [57,58].

Para melhor entendimento e, além disso, enfatizar os dois tipos de espalhamentos existentes da interação da luz com a matéria, a Figura 24 traz uma perspectiva fenomenológica que descreve o mecanismo dessa interação.

Como podemos observar na Figura 24, o que diferencia o espalhamento Raman do espalhamento Rayleigh é a entidade física  $\pm\Omega_i$ . Neste cenário, para melhor compreensão dessa quantidade designada pelo sinal positivo e negativo, faz-se necessário entender o conceito de fônons.

Todas as vibrações coletivas que ocorrem nos materiais podem ser vistas como a sobreposição de ondas planas que praticamente se propagam no infinito. Estas ondas planas são chamadas de modos normais de vibração, e são comumente modeladas por quasipartículas chamadas fônons [57].



**Figura 24:** Representação esquemática do espalhamento Raman e Rayleigh. Um feixe de luz monocromática incide sobre um material o qual a espalha com características diferentes, ou seja, uma porção pode levar a frequência vibracional da amostra ( $\hbar(\omega_i \pm \Omega_i)$  – Espalhamento Raman) e outra a mesma frequência do raio incidente ( $\hbar\omega_i$  – Espalhamento Rayleigh).

As entidades  $+\hbar\Omega_i$  e  $-\hbar\Omega_i$  representam os modos normais de vibração intrínsecos do material caracterizado por espectroscopia Raman. Porém, estas são componentes distintas do espalhamento Raman, e por isso são distinguidas como Stokes e Anti-Stokes, respectivamente [58]. No espalhamento Raman Stokes a interação da luz monocromática de frequência  $\hbar\omega_i$  com a amostra, cria um fônon óptico dentro do material, espalhando um fóton com frequência  $\hbar(\omega_i - \Omega_i)$  [58]. Por outro lado, no espalhamento Raman Anti-Stokes a interação do fóton de frequência  $\hbar\omega_i$  provoca a aniquilação de um fônon óptico no material [58]. Desse modo, a energia gerada da aniquilação é somada à energia do fóton incidente. Assim, o fóton espalhado de componente Anti-Stokes tem energia resultante  $\hbar(\omega_i + \Omega_i)$ . Esquematicamente, esse mecanismo descrito pelas componentes do espalhamento Raman pode ser melhor compreendido através da Figura 25.

Uma análise clássica abordada sobre o espalhamento de fótons em moléculas indica a ocorrência de polarização elétrica induzida ( $\vec{P}_{induzida}$ ) nos materiais [55]. Essa polarização dos dipolos elétricos excitados na amostra, quando os fótons incidentes interagem com os fônons de frequência  $\Omega_i$ , depende do tensor polarizabilidade  $\vec{\alpha}$ , dado por [55, 57,58]:

$$\vec{P}_{ind.} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (3.6.1),$$

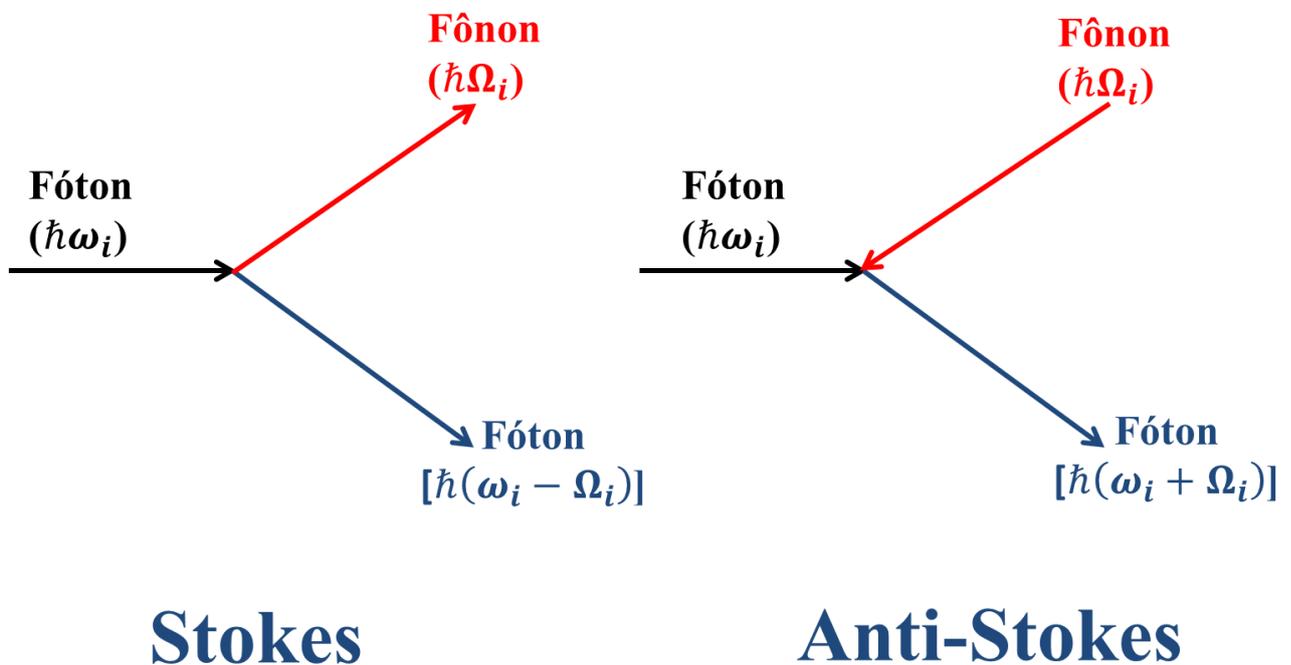
onde

$$\vec{E} = \vec{E}_i \cos(\omega_i t) \quad (3.6.2)$$

é o vetor campo elétrico da onda plana da radiação monocromática de frequência  $\omega_i$ .

Por outro lado, o dipolo induzido é o mesmo da luz incidente e, portanto didaticamente reescrevemos a equação 3.6.2 com o termo  $\omega_i$  representado por  $\omega_e$ , tornando-a da seguinte forma [3]:

$$\vec{E} = \vec{E}_e \cos(\omega_e t) \quad (3.6.3).$$



**Figura 25:** Esquema que representa o mecanismo descrito pelas componentes Stokes e Anti-Stokes do espalhamento Raman (figura adaptada da referência 58).

O tensor polarizabilidade depende de uma coordenada generalizada  $Q$ , respectivamente representando um modo normal de vibração do composto em estudo, sendo descrita da seguinte forma [58]:

$$Q = Q_e \cos(\Omega t) \quad (3.6.4),$$

onde  $\Omega$  é a frequência do modo normal de vibração e  $Q_e$  é a amplitude correspondente a mesma. Dependendo do termo dominante nas coordenadas generalizadas normais, os modos podem ter vários graus de liberdade de vibração, classificados por: alargamento (stretching), flexionamento (bending), torsional (torsional), pseudo-rotacional / translacional (pseudorotations / translations) ou vibração de rede [57].

Expandindo  $\vec{\alpha}$  em série de Taylor em relação à coordenada generalizada  $Q$  e considerando apenas pequenas oscilações, i. e., desprezando os termos de segunda ordem, obtemos:

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_e + \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_e Q + \dots \quad (3.6.5).$$

Substituindo a eq. 3.6.4 na eq. 3.6.5, obtemos:

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_e + \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_e Q_e \cos(\Omega t) \quad (3.6.6).$$

Substituindo as eq. 3.6.3 e 3.6.6 na eq. 3.6.1, obtemos:

$$\begin{aligned} \vec{P}_{ind.} &= \left[ \vec{\alpha}_e + \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_e Q_e \cos(\Omega t) \right] \cdot [E_e \cos(\omega_e t)] \\ &= \vec{\alpha}_e E_e \cos(\omega_e t) + \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_e Q_e E_e \underbrace{\cos(\Omega t) \cos(\omega_e t)}_{VI} \end{aligned} \quad (3.6.7).$$

Sabendo que o produto de duas funções trigonométricas é dado por [13]:

$$\cos(A)\cos(B) = \frac{1}{2} \{ \cos(A - B) + \cos(A + B) \} \quad (3.6.8)$$

e aplicando-o no termo  $VI$ , a eq. 3.6.7 se torna:

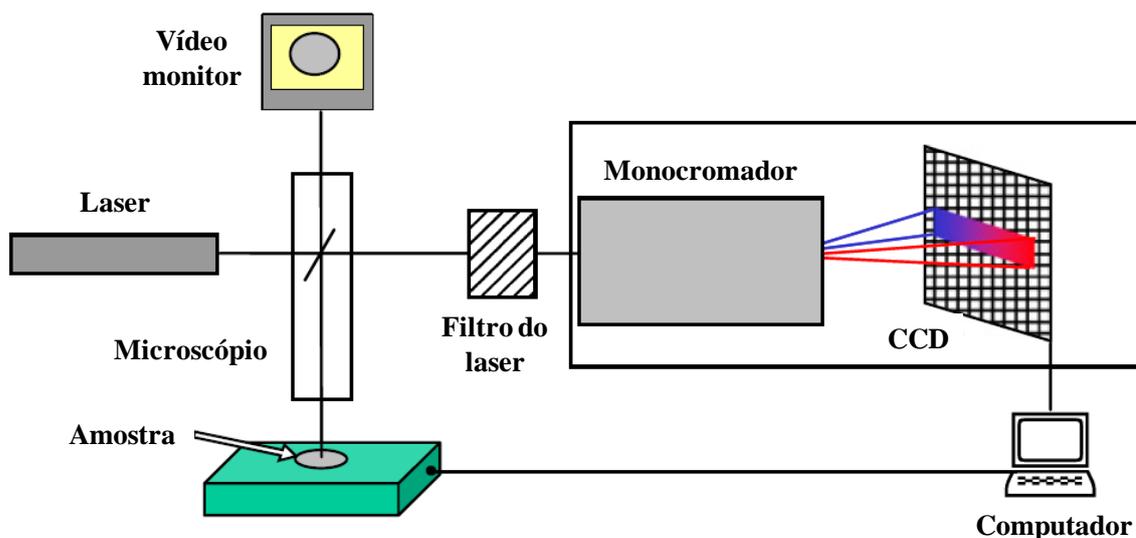
$$\vec{P}_{ind.} = \vec{\alpha}_e E_e \cos(\omega_e t) + \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_e \frac{Q_e E_e}{2} \{ \cos[(\omega_e - \Omega)t] + \cos[(\omega_e + \Omega)t] \} \quad (3.6.9).$$

A equação acima representa matematicamente a descrição observada pela Figura 24 e Figura 25. O primeiro termo representa o espalhamento Rayleigh por possuir apenas a frequência correspondente aos fótons incidentes. O segundo termo representa o espalhamento Raman por conter entidades que identificam as componentes Stokes e Anti-Stokes, respectivamente, por  $(\omega_e - \Omega)$  e  $(\omega_e + \Omega)$  [55].

Perante toda contextualização, vemos que a espectroscopia Raman é promissora no estudo de caracterização de materiais, pois utiliza a dispersão da luz para proporcionar informações sobre as vibrações moleculares, as quais estão relacionadas com a estrutura, simetria e ligação da molécula em um sólido, permitindo assim uma análise quantitativa e qualitativa de diversos compostos. Com isso, essa técnica experimental é cada vez mais importante em uma gama de segmentos científicos, os quais destacamos:

- Ciência Forense: Em análise de fibras, explosivos, drogas, tintas, batons, e outros materiais [56];
- Biologia: Fornece informações úteis em bioquímica sobre células vivas; determina a qualidade de produtos alimentícios naturais por estudo nas biomoléculas, dentre estes uma infinidade de aplicações [56];
- Supercondutores e semicondutores: Medidas Raman têm sido eficazes para a caracterização estrutural e investigação de propriedades de semicondutores. O efeito de dimensões reduzidas no tamanho, forma e posição das bandas de primeira ordem de fônons de semicondutores pode também ser descrito através do seu respectivo espectro Raman [56];
- Polímeros: Caracterização da estrutura, ambiente e dinâmica destes materiais, estudos da composição química e outros [56];

- Cristalografia: Espectroscopia micro-Raman foi utilizada para estudar a variação espacial de tensões internas em diamante sintético e amostras policristalinas [56];
- Moléculas e sistemas moleculares: O perfil das bandas de excitação Raman podem ajudar na determinação de acoplamento de movimentos eletrônicos e vibracionais da molécula [56];
- Materiais arqueológicos: Identificação de pigmentos em artefatos, estrutura do pigmento e da degradação de manuscrito, dentre outros [56];
- Nanotecnologia: Sondar e caracterizar nanomateriais, como nanosensor, nanotubos e nanofios, os quais são intensamente estudados em várias áreas da ciência devido as suas propriedades mecânicas, elétricas e químicas [56].

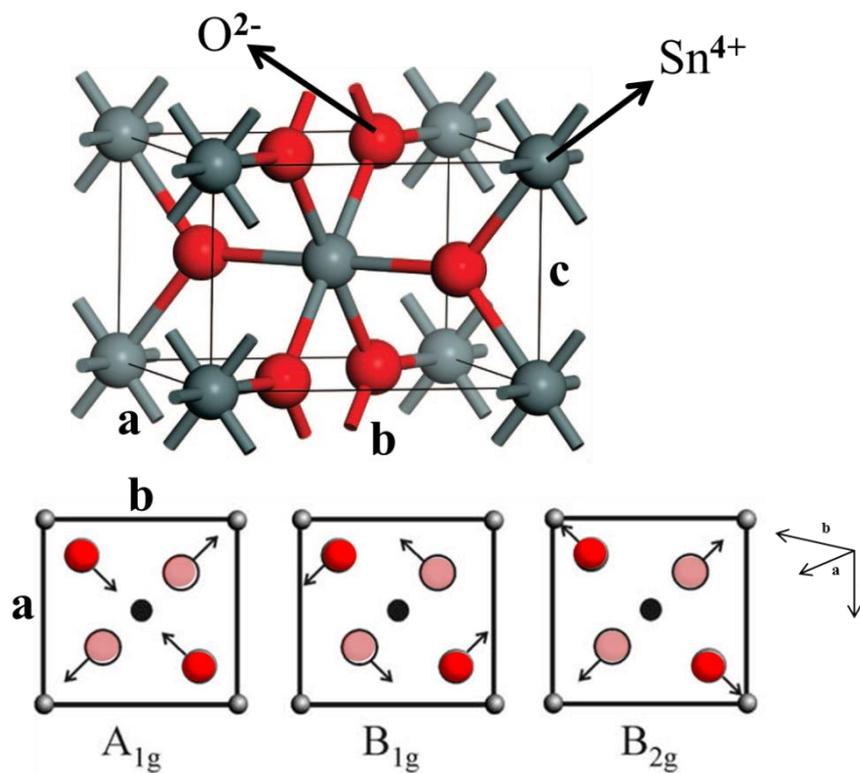


**Figura 26:** Esquema de um espectrômetro micro-Raman representando o caminho percorrido pela luz monocromática e a luz espalhada. O feixe de luz incide sobre a amostra, o qual é focado na mesma pelo microscópio visivelmente pelo monitor. Os fótons espalhados refletem pelo espelho e passam pelo filtro (elimina comprimentos de onda provenientes do laser) e pelo monocromador chegando até a CCD (*Charge Coupled Device*), com o espectro sendo registrado pelo computador (figura adaptada da referência 57).

Visando a caracterização estrutural e vibracional das nanopartículas de  $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$  ( $\beta = 0,000; 0,010; 0,025; 0,050; 0,075$  e  $0,100$ ), foram feitas medidas de espectroscopia micro-Raman à temperatura ambiente, fazendo-se uso de um espectrômetro Raman da marca

Jobin-Yvon, modelo T64000, e como fonte de excitação, um laser de argônio operando na linha de excitação de 514 nm. Este equipamento pertence ao Núcleo de Física Aplicada do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

A Figura 26 mostra um esquema simples do mecanismo de funcionamento do espectrômetro micro-Raman.



**Figura 27:** Uma perspectiva para a célula unitária do SnO<sub>2</sub> (figura adaptada da referência 62) relacionando os modos vibracionais A<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub> e B<sub>2g</sub> (figura adaptada da referência 59). A figura que representa os modos vibracionais é uma visualização da célula unitária para um observador situado acima da mesma. A circunferência em negrito representa o Sn situado no centro da célula unitária; as circunferências em vermelho claro representam os átomos de oxigênio cortados pelo plano (a - b) superior; as circunferências em vermelho mais acentuado representam os dois átomos de oxigênio dentro da célula unitária; os vértices são representados por átomos de Estanho.

O composto SnO<sub>2</sub> possui seis átomos em sua célula unitária, sendo quatro átomos de oxigênio e dois átomos de estanho, o que o leva a possuir 18 modos vibracionais, sendo representados por [59,60,61]:

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + 2B_{1u} + 4E_u \quad (3.6.10).$$

Dos 18 modos,  $A_{2u}$  e  $E_u$  são ativos no infravermelho (IR – *Infrared Raman*), classificados como modos acústicos, e os modos  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $E_g$ ,  $A_{2g}$  e  $B_{1u}$  são ativos no espalhamento Raman [59,60].

Os modos  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  e  $E_g$  possuem picos bem definidos nos espectros Raman, como evidenciado nos resultados experimentais deste trabalho e discutidos adiante, sendo o  $A_{1g}$  de maior intensidade. Dentre estes modos,  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  vibram em um plano perpendicular na direção do parâmetro de rede  $c$ , enquanto o modo  $E_g$  vibra na direção de  $c$  [59,63]. A vibração do modo  $B_{1g}$  também consiste da rotação dos átomos de oxigênio ao longo do eixo de  $c$ , com todos seis átomos de oxigênio do octaedro participando da vibração [59,63]. A Figura 27 traz uma perspectiva para a célula unitária do  $\text{SnO}_2$  relacionando a direção de vibração dos modos  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  e  $B_{2g}$ .

### 3.7 Caracterização magnética utilizando o magnetômetro de amostra vibrante (VSM)

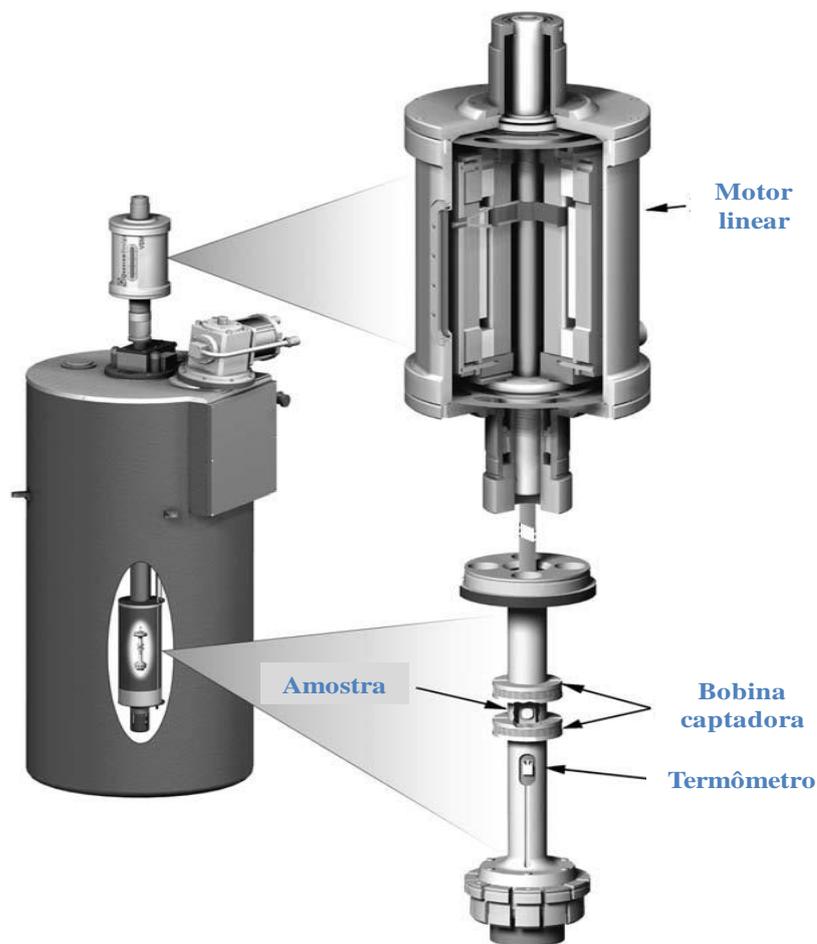
O dispositivo VSM é creditado a S. Foner [64] pela formidável idealização deste instrumento que, por algumas vezes é referido como magnetômetro Foner [9]. Porém, a idéia também foi publicada por Oosterhout e Flanders [9].

O magnetômetro VSM tem como princípio de operação a indução magnética, onde a amostra é posicionada de acordo com um campo magnético ajustável pelo equipamento, a qual é fixada no extremo de uma haste que sofre oscilação induzida pelo motor linear (ver Figura 28) com frequência de  $\approx 43$  Hz [52]. Nesta configuração, a amostra produz um fluxo magnético o qual é detectado por bobinas que registram uma voltagem proporcional à magnetização da amostra. A relação entre o diferencial de fluxo magnético

$\left(\frac{d\phi}{dt}\right)$  da amostra e a diferença de potencial ( $V$ ) gerada nas bobinas pode ser representada pela lei de Faraday [52]:

$$V = -\frac{d\phi}{dt} \propto \mu \operatorname{sen}(\omega t) \quad (3.7.1),$$

onde  $\mu$  é o momento magnético da amostra e  $\operatorname{sen}(\omega t)$  é o termo de oscilação com frequência angular  $\omega$ .



**Figura 28:** Esquema do módulo VSM da estação PPMS. À esquerda se mostra a estação PPMS com ampliação (à direita) dos principais conjuntos que descrevem o mecanismo de operação no modo VSM (figura adaptada da referência 9).

As medidas magnéticas nas amostras de  $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$  foram produzidas através de um sistema comercial PPMS (*Physics Property Measurement System*) da marca *Quantum Design* utilizando o módulo de magnetometria VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*). Este equipamento está instalado no laboratório multiusuário PPMS do Instituto de Física da

Universidade de Brasília. As medidas foram realizadas variando a temperatura de 5 - 300 K e aplicando campos magnéticos de até  $\pm 90$  kOe.

As partes principais (motor, bobinas de detecção, controlador de temperatura) para a realização de medidas magnéticas utilizando a estação PPMS no módulo VSM, pode ser melhor entendida na Figura 28.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo é dedicado à apresentação dos principais resultados obtidos a partir das técnicas de caracterização estrutural, vibracional, microscópica e magnética.

### 4.1 Caracterização EDS das amostras

As análises de composição química por EDS (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*) utilizando o microscópio eletrônico de varredura possibilitou determinar uma aproximação dos elementos químicos como também suas respectivas quantidades em cada amostra estudada. Uma média entre os resultados de cada elemento respectivamente das amostras de  $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$  feita a partir de nove medidas de EDS para cada composto, estão descritas na Tabela 4.

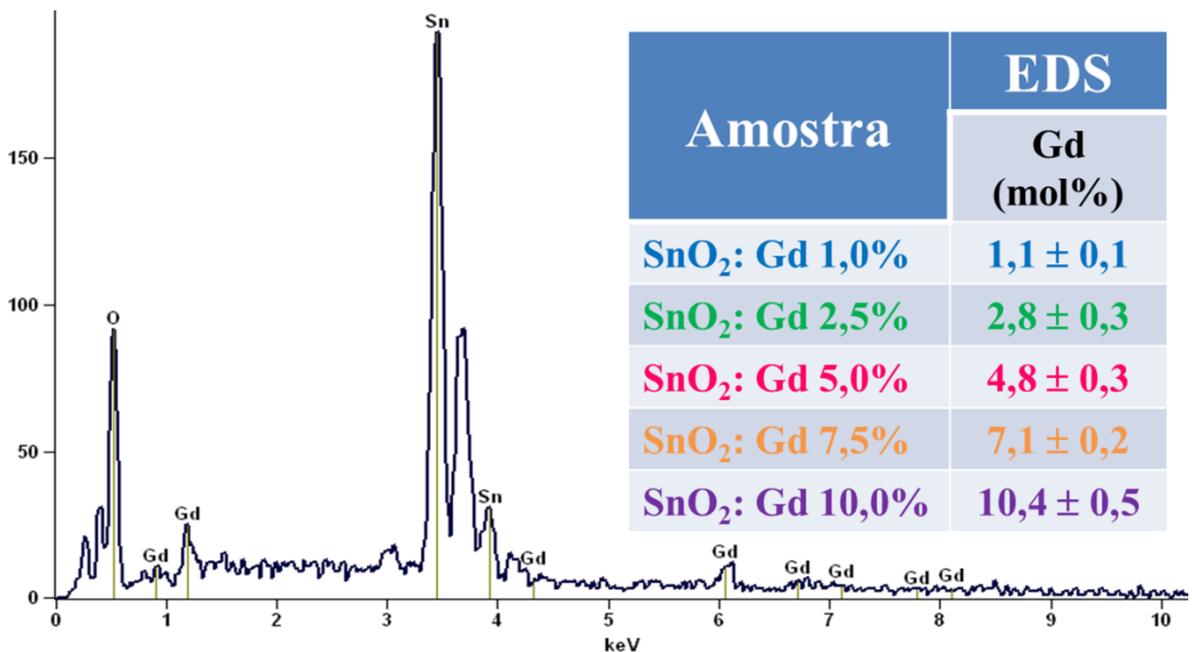
**Tabela 4:** Resultados obtidos através de medidas por EDS. O valor indicado em relação a cada elemento referente ao seu respectivo composto envolve a média aritmética entre nove medidas de EDS nas amostras de  $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$ .

| Amostra                     | EDS          |              |             |
|-----------------------------|--------------|--------------|-------------|
|                             | Sn<br>(mol%) | Gd<br>(mol%) | O<br>(mol%) |
| SnO <sub>2</sub> : Gd 1,0%  | 36,3         | 0,42         | 63,2        |
| SnO <sub>2</sub> : Gd 2,5%  | 32,9         | 0,26         | 66,1        |
| SnO <sub>2</sub> : Gd 5,0%  | 35,1         | 1,8          | 63,1        |
| SnO <sub>2</sub> : Gd 7,5%  | 32,8         | 2,5          | 64,6        |
| SnO <sub>2</sub> : Gd 10,0% | 29,4         | 3,4          | 67,2        |

Por outro lado, foram feitos alguns cálculos para determinar-se percentualmente a proporção de Sn e Gd, visando comparar os valores quantitativos de Gd por EDS com o valor nominal almejado na síntese das amostras. Os cálculos foram desenvolvidos da seguinte forma: Na Tabela 4 são somados os valores de Sn e Gd referentes a cada amostra e posteriormente considerando essa soma proporcional a 100%; por regra de três simples o percentual dos elementos são determinados pela eq. 4.1.1, a qual relaciona o cálculo para o elemento gadolínio em relação ao Sn.

$$\begin{cases} (Sn + Gd)\% \text{ ————— } 100\% \\ Gd\% (EDS) \text{ ————— } x_{Gd}(\%) \end{cases} \quad (4.1.1).$$

Uma relação de resultados experimentais via EDS para o elemento dopante (Gd), é apresentada em comparação com os respectivos valores nominais desse elemento almejado na síntese das nanopartículas, são descritos na tabela inserida na Figura 29.



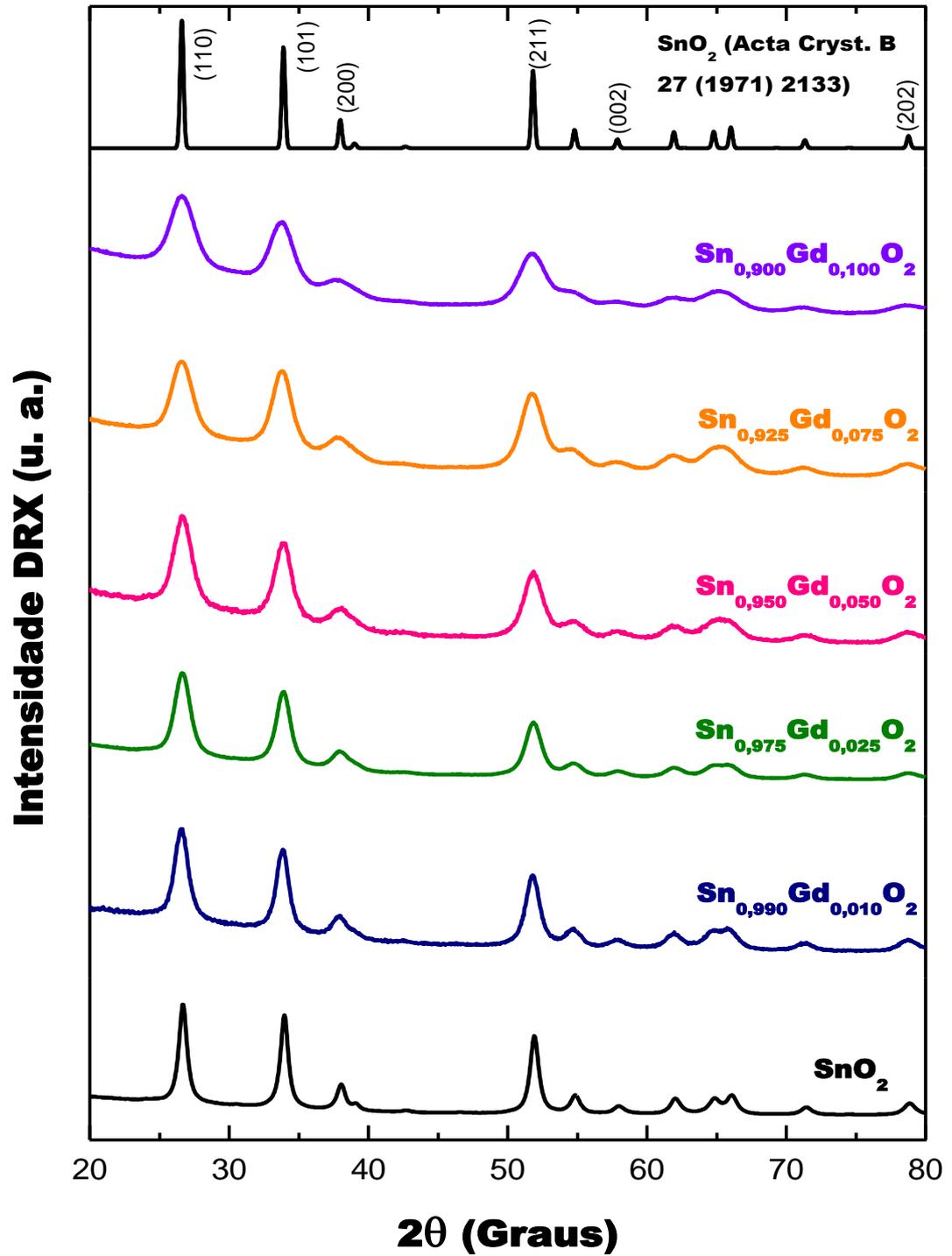
**Figura 29:** Espectro de EDS para as nanopartículas de Sn<sub>0,90</sub>Gd<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub>. Na tabela inserida é mostrado o resultado de EDS das amostras de Sn<sub>1-β</sub>Gd<sub>β</sub>O<sub>2</sub>. Essa tabela descreve os valores nominais em comparação com os valores obtidos por EDS para o elemento dopante Gd na matriz semicondutora.

Estes resultados de EDS indicam que a dopagem foi obtida com sucesso, apesar das diferenças em relação à concentração nominal, que acredita-se estar relacionado com a incerteza nas medidas. Isto garante que qualquer variação nas propriedades estruturais,

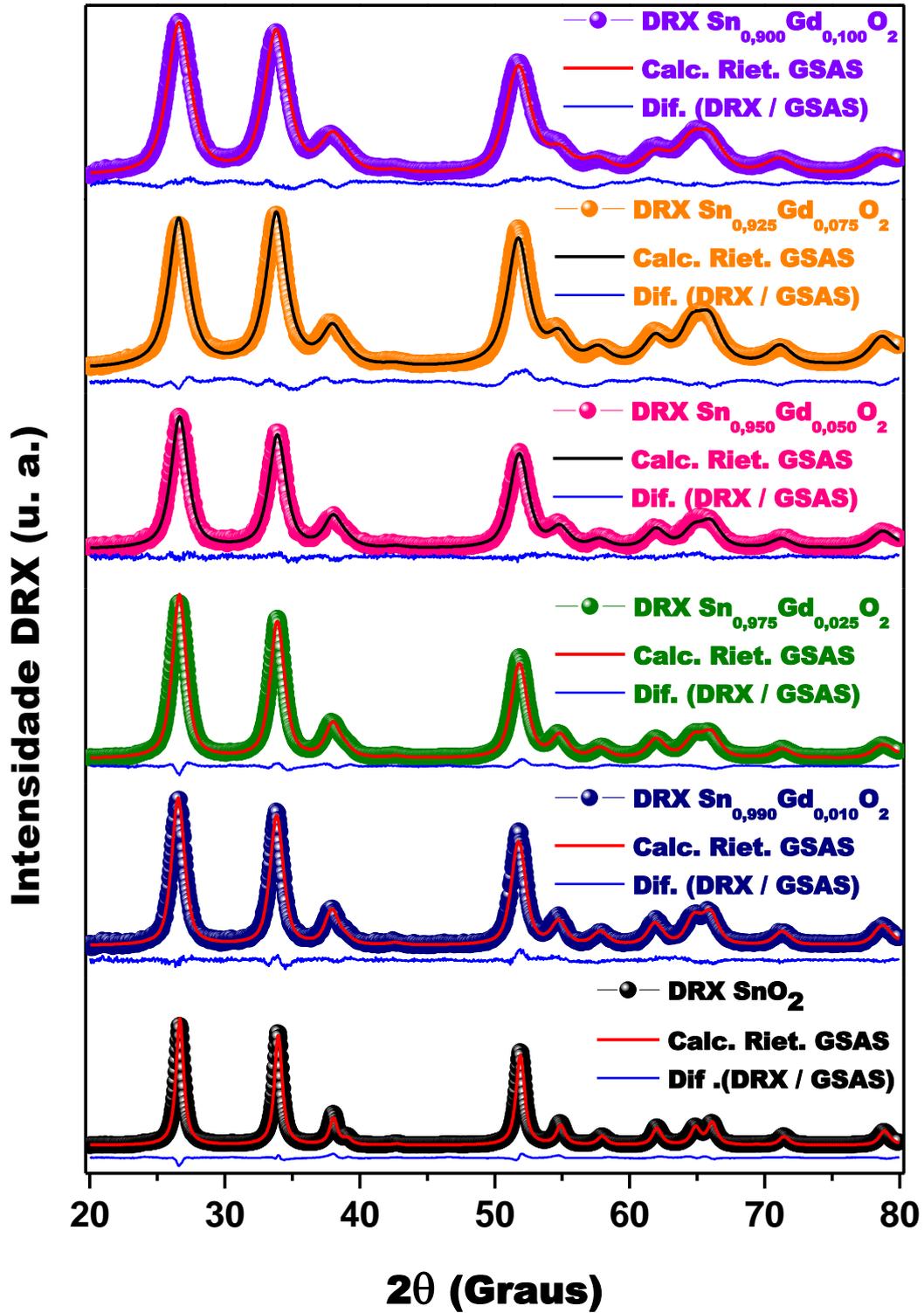
vibracionais e magnéticas deve estar relacionada diretamente com a presença do dopante na estrutura.

#### **4.2 Caracterização estrutural por difração de raios X**

Os resultados das medidas de difração de raios X, em um primeiro instante, sugere a formação de fase única em todas as amostras estudadas, correspondendo à fase tetragonal, do tipo rutilo. Isto foi obtido através da comparação dos padrões de difração com a base de dados ICSD [65]. A Figura 30 mostra os difratogramas obtidos para todas as amostras na qual se incluiu, na parte superior, o difratograma calculado para o composto SnO<sub>2</sub> bulk, obtido da referência 65. Como se observa na figura, os padrões de difração das amostras estudadas mostram duas características importantes: i) a largura dos picos aumenta notoriamente ao aumentar-se a concentração do dopante e ii) os picos de difração sofrem um deslocamento para ângulos menores em relação à amostra sem dopagem. Isto sugere fortemente que a região de coerência estrutural esteja diminuindo (partículas cada vez menores) e que os átomos de Gd estejam entrando na rede cristalina e substituindo Sn.



**Figura 30:** Difratogramas das nanopartículas de  $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$  ( $\beta = 0,000; 0,010; 0,025; 0,050; 0,075$  e  $0,100$ ). O difratograma no topo da figura é o difratograma calculado para o material bulk (difratograma extraído da referência 65 (ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database* – Código 9163)).



**Figura 31:** Difractogramas refinados pelo método de Rietveld utilizando o software GSAS. Os pontos representam os dados experimentais e a linha contínua o difratograma calculado. A diferença entre os dados experimentais e calculados está na parte inferior de cada difratograma (em cor azul).

Foi realizada uma análise mais detalhada nos difratogramas para confirmar-se os resultados preliminares. Os difratogramas foram refinados utilizando o método de Rietveld. Os resultados confirmaram a formação de apenas uma fase cristalina, tipo rutilo. Os refinamentos dos difratogramas estão dispostos na Figura 31.

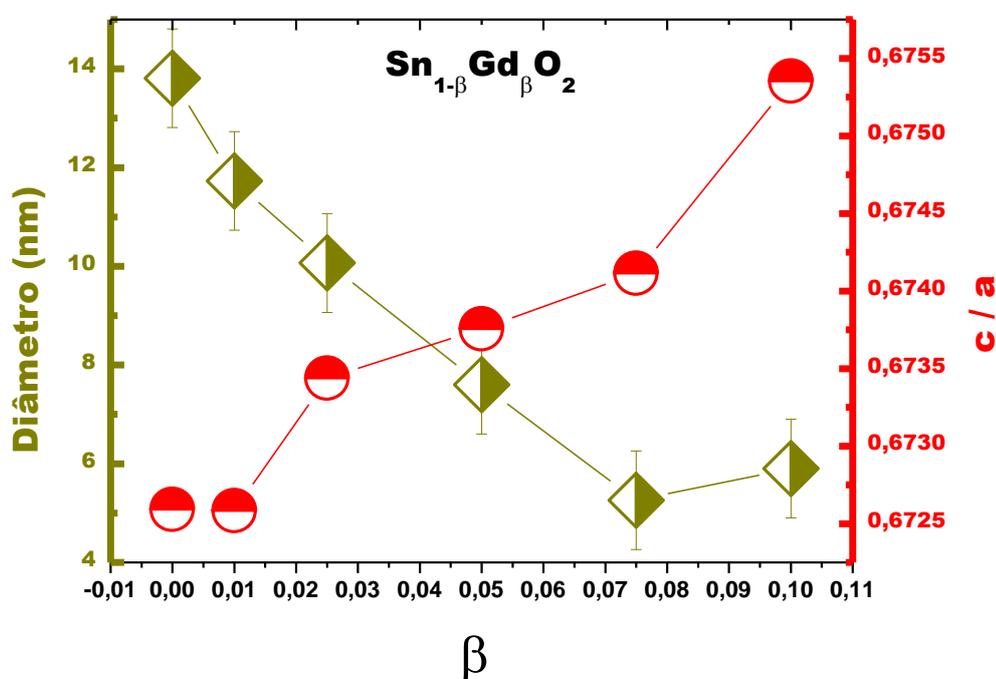
**Tabela 5:** Parâmetros de rede  $a$  e  $c$  e a razão  $c/a$ , parâmetro interno da rede ( $u$ ), densidade e volume obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld (utilizando o programa GSAS) para o sistema  $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$ . Parâmetros ( $S$ ) que quantificam a qualidade dos refinamentos também estão incluídos.

| Amostra                          | $a$ (Å)      | $c$ (Å)      | $c/a$         | $u$          | $S$        | Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) | Volume (Å <sup>3</sup> ) |
|----------------------------------|--------------|--------------|---------------|--------------|------------|--------------------------------|--------------------------|
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 0%</b>    | <b>4,736</b> | <b>3,185</b> | <b>0,6725</b> | <b>0,299</b> | <b>1,3</b> | <b>7,005</b>                   | <b>71,44</b>             |
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 1,0%</b>  | <b>4,738</b> | <b>3,187</b> | <b>0,6726</b> | <b>0,312</b> | <b>1,3</b> | <b>7,011</b>                   | <b>71,56</b>             |
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 2,5%</b>  | <b>4,739</b> | <b>3,191</b> | <b>0,673</b>  | <b>0,302</b> | <b>1,4</b> | <b>7,027</b>                   | <b>71,67</b>             |
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 5,0%</b>  | <b>4,742</b> | <b>3,195</b> | <b>0,674</b>  | <b>0,306</b> | <b>1,5</b> | <b>7,052</b>                   | <b>71,87</b>             |
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 7,5%</b>  | <b>4,742</b> | <b>3,197</b> | <b>0,674</b>  | <b>0,311</b> | <b>1,3</b> | <b>7,092</b>                   | <b>71,92</b>             |
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 10,0%</b> | <b>4,740</b> | <b>3,201</b> | <b>0,675</b>  | <b>0,324</b> | <b>1,3</b> | <b>7,135</b>                   | <b>71,93</b>             |

Uma lista dos parâmetros estruturais e outros parâmetros obtidos dos refinamentos é mostrada na Tabela 5. Como pode observar-se, os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  crescem ao aumentar-se a concentração de dopante. Isto confirma a suposição inicial e indica que os íons de  $\text{Gd}^{3+}$ , de raio iônico = 0,94 Å, entram na estrutura substituindo os íons  $\text{Sn}^{4+}$  de tamanho menor (raio iônico = 0,71 Å). A possibilidade de que os íons dopantes de Gd entrem em sítios intersticiais é pouco provável, já que se isso acontecesse não se observaria uma variação tão

notória nos parâmetros de rede. No entanto, deve ser feito um estudo mais detalhado para verificar essa possibilidade.

Outro resultado interessante é a variação da razão  $c/a$  com a concentração de dopante como se mostra na Figura 32. Essa variação quase linear indica que a célula unitária fica maior com a concentração de dopante, mas de forma assimétrica; ou seja, mais alongada no eixo  $c$  do que no plano. Isto sugere que o octaedro fica mais achatado no seu plano basal à medida que mais íons de Gd são colocados na rede cristalina.



**Figura 32:** Diâmetro médio e a razão  $c/a$  em função da concentração de Gd para as nanopartículas de  $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$ .

Por outro lado, foram estimados os tamanhos médios dos cristalitos. Para tal fim foi usada a eq. 3.3.15, descrita no capítulo 3. Na Tabela 6 são listados os valores estimados. A dependência com a concentração de Gd é mais claramente vista na Figura 32, onde se observa que o tamanho médio das nanopartículas decresce rapidamente com a concentração de Gd.

De acordo com Aragón *et al.* [66,67] o decréscimo no diâmetro das nanopartículas está associado à possível segregação de íons dopantes (no caso, o elemento  $\text{Gd}^{3+}$ ) na

superfície das partículas. Essa segregação pode ser estabilizada pela diminuição progressiva da energia de superfície ao aumentar a concentração de dopante e pode estabelecer uma barreira para a difusão dos íons durante o crescimento dos cristalitos [66].

**Tabela 6:** Diâmetro médio ( $\langle D \rangle_{\text{DRX}}$ ) dos cristalitos obtidos do refinamento pelo método de Rietveld utilizando o programa GSAS.

| Composto                         | $\langle D \rangle_{\text{DRX}}$<br>(nm) |
|----------------------------------|--|
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 0%</b>    | <b>13,8 ± 1,0</b>                        |
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 1,0%</b>  | <b>11,7 ± 1,0</b>                        |
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 2,5%</b>  | <b>10,1 ± 1,0</b>                        |
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 5,0%</b>  | <b>7,6 ± 1,0</b>                         |
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 7,5%</b>  | <b>5,2 ± 1,0</b>                         |
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 10,0%</b> | <b>5,9 ± 1,0</b>                         |

### 4.3 Resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

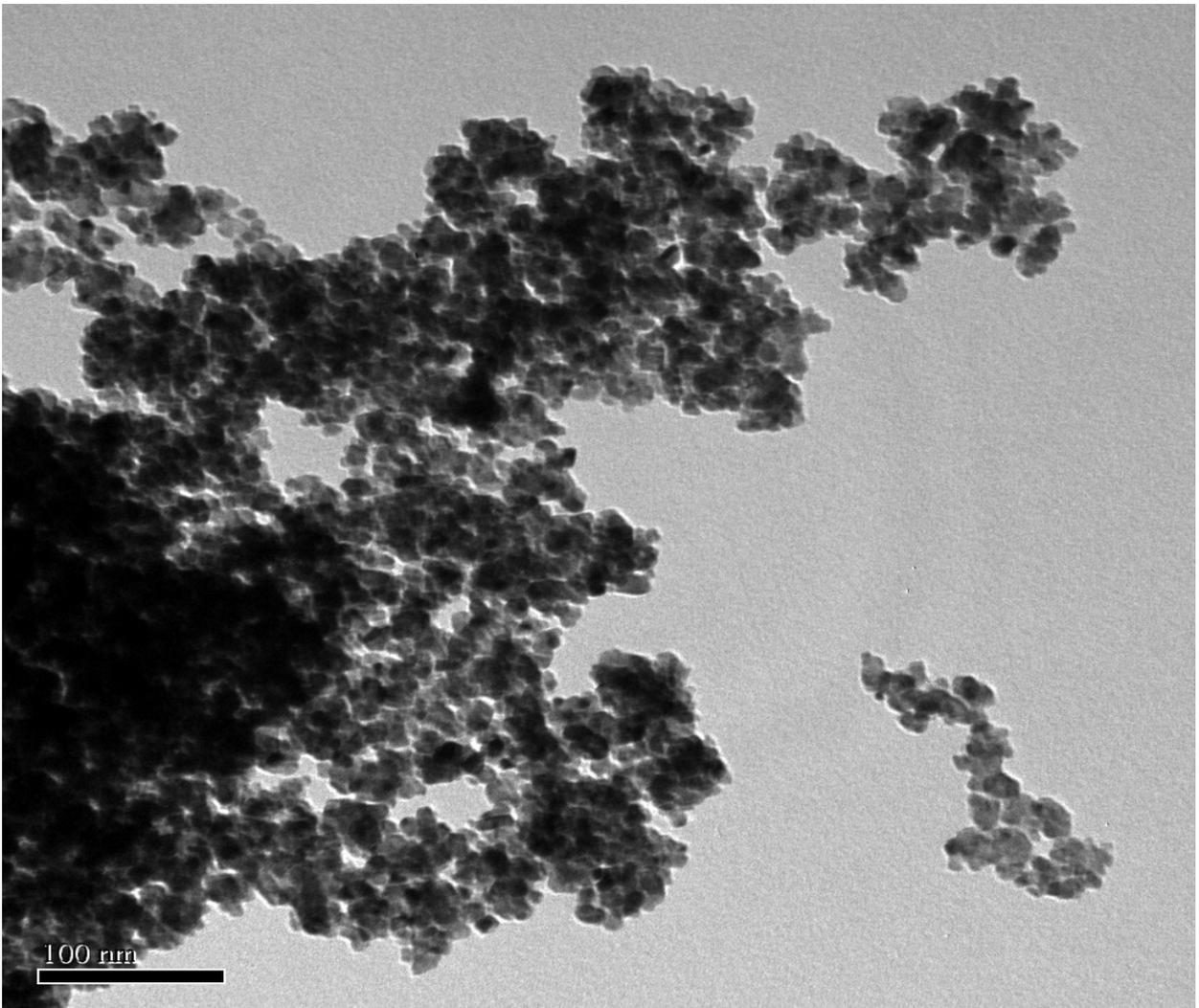
A caracterização morfológica por microscopia eletrônica de transmissão possibilitou estimar de forma direta o tamanho físico dos grãos. Além disso, essa técnica também proporcionou informações autênticas sobre a distribuição de tamanho de partícula. Foram obtidas várias micrografias, e na Figura 33 mostra-se uma das micrografias para as nanopartículas de Sn<sub>0,99</sub>Gd<sub>0,01</sub>O<sub>2</sub>.

Estas micrografias foram usadas para determinar o tamanho médio e distribuição de tamanhos das partículas. Utilizando o programa computacional Imag-J (versão 1.44p) se contaram  $n = 937$  tamanhos de partículas nas micrografias e se utilizou o método de Sturges

[52] descrito no capítulo 3, para levantar o histograma dos tamanhos. Esse histograma é mostrado na Figura 34 e foi satisfatoriamente modelado com a distribuição Log-normal [52]:

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D} \exp\left[-\frac{\ln^2\left(\frac{D}{D_0}\right)}{2\sigma^2}\right] \quad (4.3.1),$$

onde  $D_0$  é o diâmetro mediano da distribuição e  $\sigma$  representa o grau de polidispersão da distribuição de tamanhos [52].

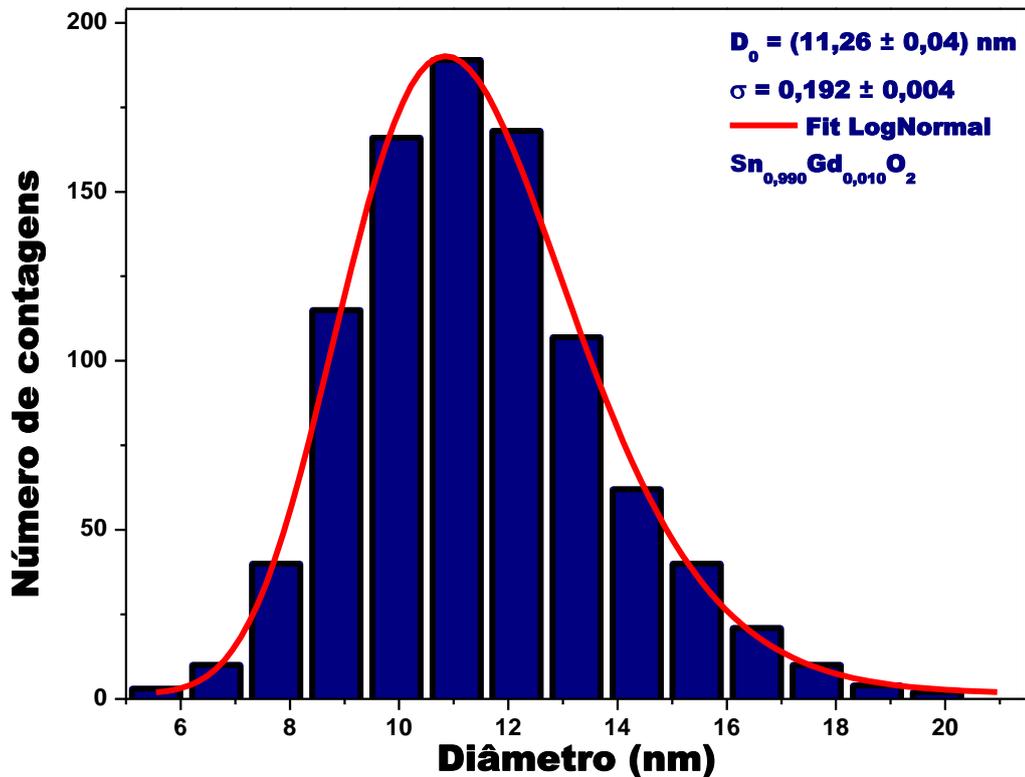


**Figura 33:** Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das nanopartículas de  $\text{Sn}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}$ .

O diâmetro médio das partículas foi calculado usando a relação [3,52]:

$$\langle D \rangle = D_0 \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right) \quad (4.3.2),$$

onde o desvio padrão pode ser calculado usando a relação:  $\sigma_D = \langle D \rangle \sqrt{e^{\sigma^2} - 1}$ .



**Figura 34:** Histograma do tamanho das nanopartículas obtido para a amostra de  $\text{Sn}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_2$ . A linha vermelha representa o ajuste usando a função Log-normal (eq. 4.3.1).

Os resultados do ajuste proporcionou o tamanho médio apresentado na Tabela 7.

Como pode observar-se, o valor obtido é consistente com o tamanho médio do cristalito obtido por difração de raios X, indicando que o tamanho cristalográfico obtido por DRX representa bem os tamanhos físicos das partículas.

**Tabela 7:** Comparação entre o diâmetro médio das nanopartículas de  $\text{Sn}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_2$  por difração de raios X ( $\langle D \rangle_{\text{DRX}}$ ) utilizando o método de Rietveld e por microscopia eletrônica de transmissão ( $\langle D \rangle_{\text{TEM}}$ ).

| $\langle D \rangle_{\text{DRX}}$<br>(nm) | $\langle D \rangle_{\text{TEM}}$<br>(nm) |
|--|--|
| $11,7 \pm 1,0$                           | $11,5 \pm 2,2$                           |

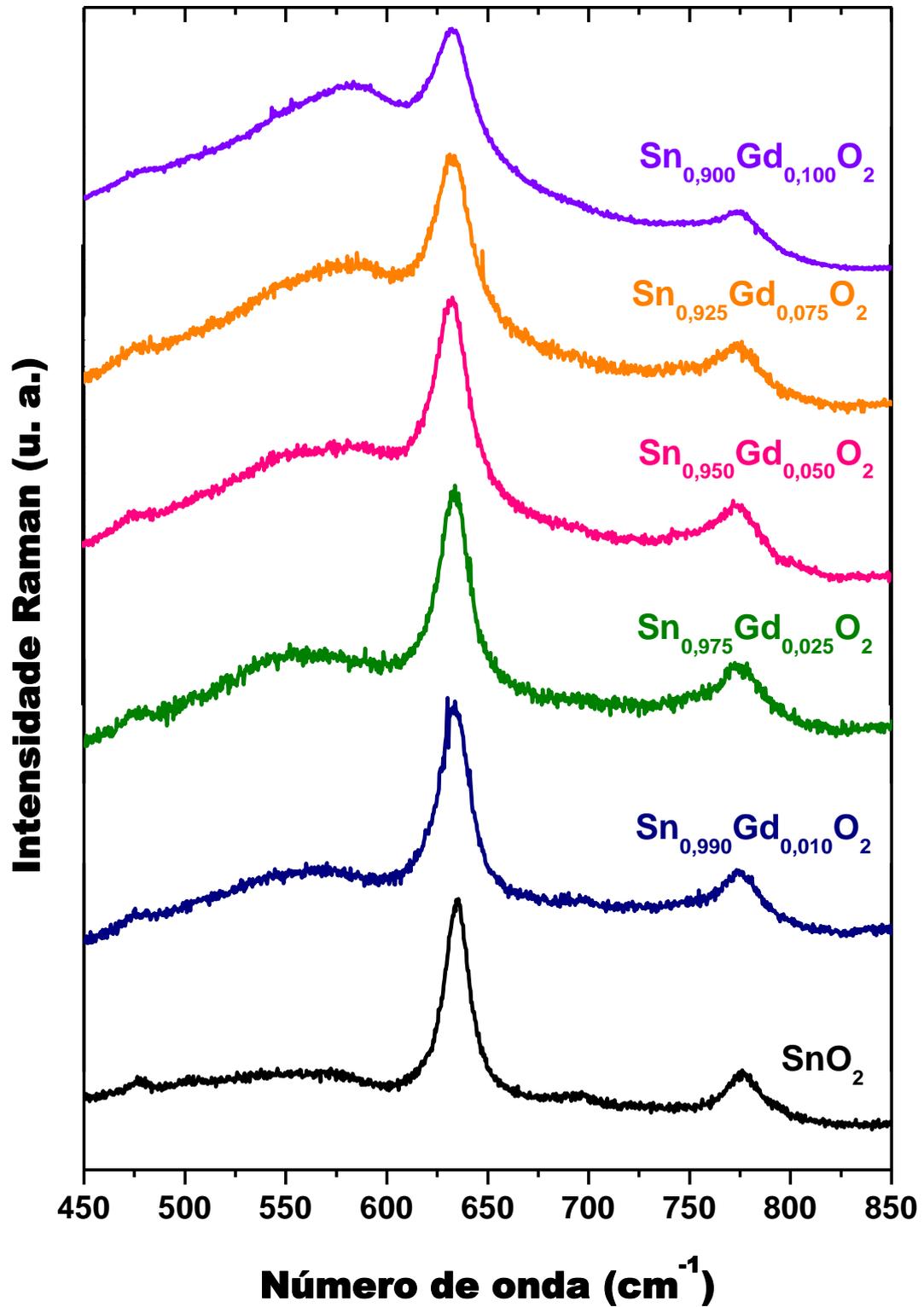
Resultados de TEM e DRX também foram apresentados por Aragón *et al.* [66] para o composto  $\text{SnO}_2$  dopado com Er. Neste trabalho o autor atribui o maior diâmetro obtido

nas medidas de TEM em relação ao tamanho obtido por DRX na amostra com 10 mol% de Er, à ocorrência de desordem estrutural localizada na superfície das nanopartículas. Comparando os valores médios, essa desordem superficial parece não acontecer no sistema estudado neste trabalho; no entanto, devido à incerteza das medidas serem grandes não podemos excluir essa possibilidade.

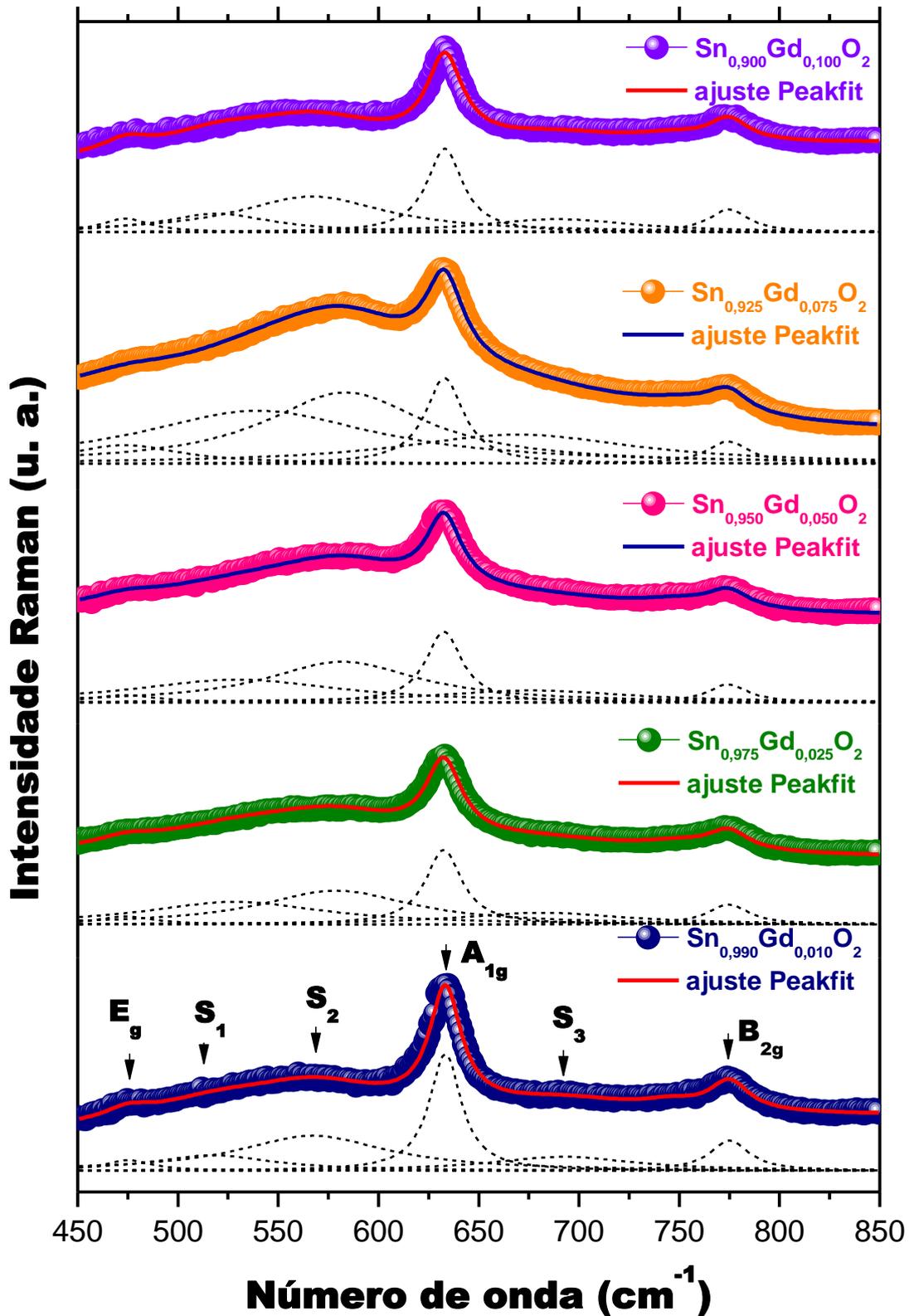
#### **4.4 Estudo das propriedades vibracionais por espectroscopia Raman**

Espectros obtidos por microscopia micro-Raman possibilitaram desenvolver uma análise estrutural nas amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com gadolínio.

Os espectros obtidos estão compreendidos em uma região que vai de 450 a 850 cm<sup>-1</sup>, como observado na Figura 35. Estes espectros foram ajustados utilizando uma função lorentziana com auxílio do software *Peakfit*. Os ajustes, bem como os resultados, estão expostos na Figura 36 e as posições dos picos principais são listados na Tabela 8. Com os ajustes foi possível comparar a posição dos modos vibracionais típicos, E<sub>g</sub>, A<sub>1g</sub> e B<sub>2g</sub> da estrutura rutilo (destacados em negrito na Figura 36) [63,67] com os respectivos modos obtidos para a amostra sem dopagem. Isto confirma que se formou a fase rutilo. Estes modos sofrem deslocamentos para números de onda menores à medida que se aumenta a concentração de dopante.



**Figura 35:** Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente das nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas com Gd.

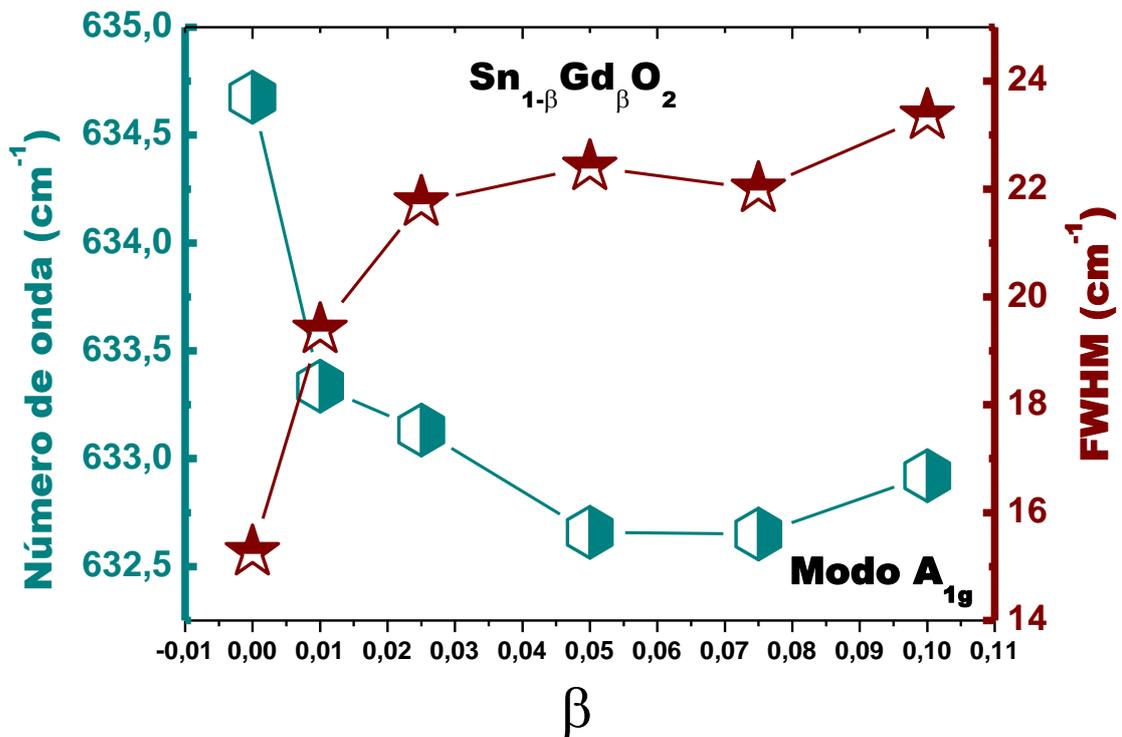


**Figura 36:** Ajustes (com a função lorentziana) dos espectros Raman para as amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com Gd. As linhas tracejadas representam os modos Raman clássicos da estrutura rutilo e modos ativados por desordem superficial ( $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$ ).

**Tabela 8:** Posição dos picos Raman a partir dos ajustes descritos pela Figura 36, e diâmetro médio ( $\langle D \rangle_{\text{DRX}}$ ). As áreas destacadas em negrito são referentes a resultados extraídos das referências 63 e 67 respectivamente.

| Composto                         | Temperatura de Calcinação (°C) | $\langle D \rangle_{\text{DRX}}$ (nm) | $A_{1g}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $B_{2g}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $E_g$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $S_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $S_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $S_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| <b>SnO<sub>2</sub> (Diéguez)</b> | 450                            | 15,8*                                 | <b>635,2</b>                  | <b>774,2</b>                  | <b>479,7</b>               | <b>568,9</b>               | <b>493,2</b>               | <b>696,3</b>               |
| <b>SnO<sub>2</sub> (Aragón)</b>  | 500                            | 12,9                                  | <b>627,0</b>                  | <b>766,0</b>                  | <b>472,0</b>               | <b>498,0</b>               | <b>555,0</b>               | <b>688,0</b>               |
| SnO <sub>2</sub> : Gd 0%         | 500                            | 13,8                                  | 634,7                         | 776,3                         | 476,1                      | 509,1                      | 563,9                      | 698,2                      |
| SnO <sub>2</sub> : Gd 1,0%       | 500                            | 11,7                                  | 633,3                         | 775,0                         | 475,1                      | 517,8                      | 567,4                      | 692,3                      |
| SnO <sub>2</sub> : Gd 2,5%       | 500                            | 10,1                                  | 633,1                         | 774,6                         | 474,1                      | 519,8                      | 567,1                      | 689,7                      |
| SnO <sub>2</sub> : Gd 5,0%       | 500                            | 7,6                                   | 632,6                         | 774,5                         | 474,1                      | 528,9                      | 579,2                      | 682,0                      |
| SnO <sub>2</sub> : Gd 7,5%       | 500                            | 5,2                                   | 632,6                         | 774,4                         | 473,8                      | 529,9                      | 582,3                      | 676,70                     |
| SnO <sub>2</sub> : Gd 10,0%      | 500                            | 5,9                                   | 632,9                         | 774,3                         | 473,7                      | 539,9                      | 583,6                      | 670,0                      |

\*esse valor é referente à resultados de TEM.

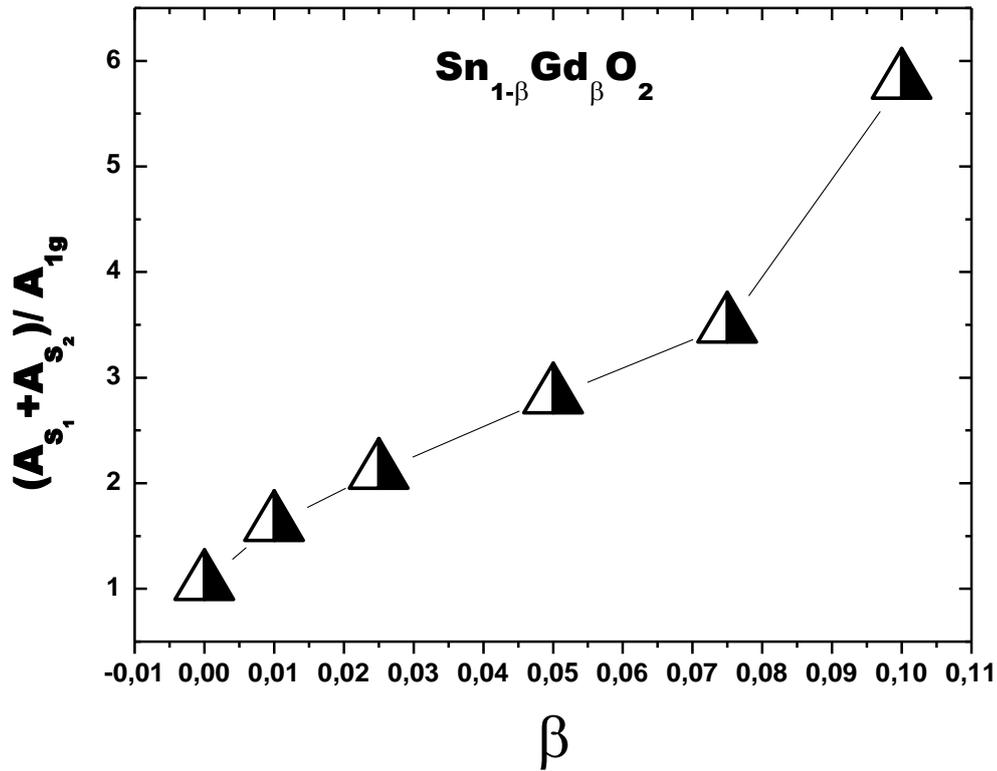


**Figura 37:** Posição do pico  $A_{1g}$  e sua largura à meia altura (FWHM) em função da concentração de Gd para todas as amostras estudadas.

A Figura 37 mostra o comportamento do pico  $A_{1g}$  em função da concentração de Gd, o qual apresenta um deslocamento na posição para menores números de onda. Este deslocamento dependente da concentração de Gd foi também reportado por Diéguez *et al.* [63]. Por outro lado, a largura a meia altura (FWHM) do pico  $A_{1g}$  mostra um aumento progressivo com a concentração de Gd até  $\approx 2,0 - 3,0\%$ . Após esta concentração, essa largura parece permanecer constante. Esses resultados podem estar relacionados ao efeito de confinamento quântico de fônons, devido à diminuição do tamanho das nanopartículas ou ao efeito introduzido pela dopagem, a qual gera vacâncias na rede cristalina e que podem diminuir o comprimento de correlação dos fônons [3,67].

Por outro lado, é observada a presença de bandas adicionais nomeadas como  $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$  na região compreendida entre  $500$  e  $700 \text{ cm}^{-1}$ . Bandas nesta região foram reportadas na literatura, as quais foram associadas a modos Raman ativados pela desordem superficial nas nanopartículas, cujas intensidades são mensuráveis devido à razão superfície/volume ser grande nestas nanopartículas. Acredita-se que essa desordem deve estar ligada à quebra de ligações químicas dos átomos na superfície das nanopartículas [3].

Diéguez *et al.*[63] relacionou a intensidade dessas três bandas com a evolução gradativa do diâmetro de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  que vão de  $3,5$  a  $109,8 \text{ nm}$  obtidas por tratamentos térmicos entre  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em outro contexto, Aragón *et al.* [3,67] relaciona a evolução das bandas  $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$  com o diâmetro de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  induzido pela dopagem de Ni, trabalho o qual sugere maior consistência aos resultados experimentais obtidos para as nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  dopadas com Gd.



**Figura 38:** Soma das áreas espectrais dos modos  $S_1$  e  $S_2$  sobre a área do modo principal  $A_{1g}$  em função da concentração de Gd.

Como mencionado anteriormente, o aparecimento bem como o comportamento das bandas  $S_1$  e  $S_2$  presentes nos espectros Raman estão correlacionadas com a desordem superficial das nanopartículas [63,67]. A razão entre as áreas dos modos  $S_1$  e  $S_2$  e o modo  $A_{1g}$ , é descrita por [63]:

$$\frac{A_{S_1} + A_{S_2}}{A_{A_{1g}}} \propto \frac{V_{Shell}}{V_{Core}} \quad (4.4.1),$$

onde  $A_{S_1}$  e  $A_{S_2}$  são as áreas espectrais das bandas  $S_1$  e  $S_2$ , respectivamente (Figura 36),  $A_{A_{1g}}$  a área espectral do modo  $A_{1g}$ ,  $V_{Shell}$  é o volume da camada de desordem,  $V_{Core}$  é o volume do núcleo da nanopartícula. Essa equação pode ser analisada da seguinte forma: se o elemento causador de desordem estatisticamente estiver em maior concentração na região Core, o termo  $\frac{V_{Shell}}{V_{Core}}$  diminui; por outro lado, se a concentração estiver em maior quantidade na região Shell,

o termo  $\frac{V_{Shell}}{V_{Core}}$  aumenta [3]. Desse modo, a eq. 4.4.1 sugere que plotamos um gráfico de  $\frac{A_{S_1}+A_{S_2}}{A_{A_1g}}$  vs.  $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$  ( $\beta = 0,000; 0,010; 0,025; 0,050; 0,075$  e  $0,100$ ), o qual é apresentado na Figura 38. Como indicado nesta figura, há um comportamento monotonicamente crescente da razão  $\frac{A_{S_1}+A_{S_2}}{A_{A_1g}}$  em função da concentração de Gd na matriz semicondutora  $\text{SnO}_2$ . Como discutido, esse comportamento evidencia o aumento da densidade dos modos ativados pela desordem na superfície das partículas, provavelmente relacionadas com a maior presença de  $\text{Gd}^{3+}$  substituindo  $\text{Sn}^{4+}$  na superfície das nanopartículas.

## 4.5 Estudo das propriedades magnéticas

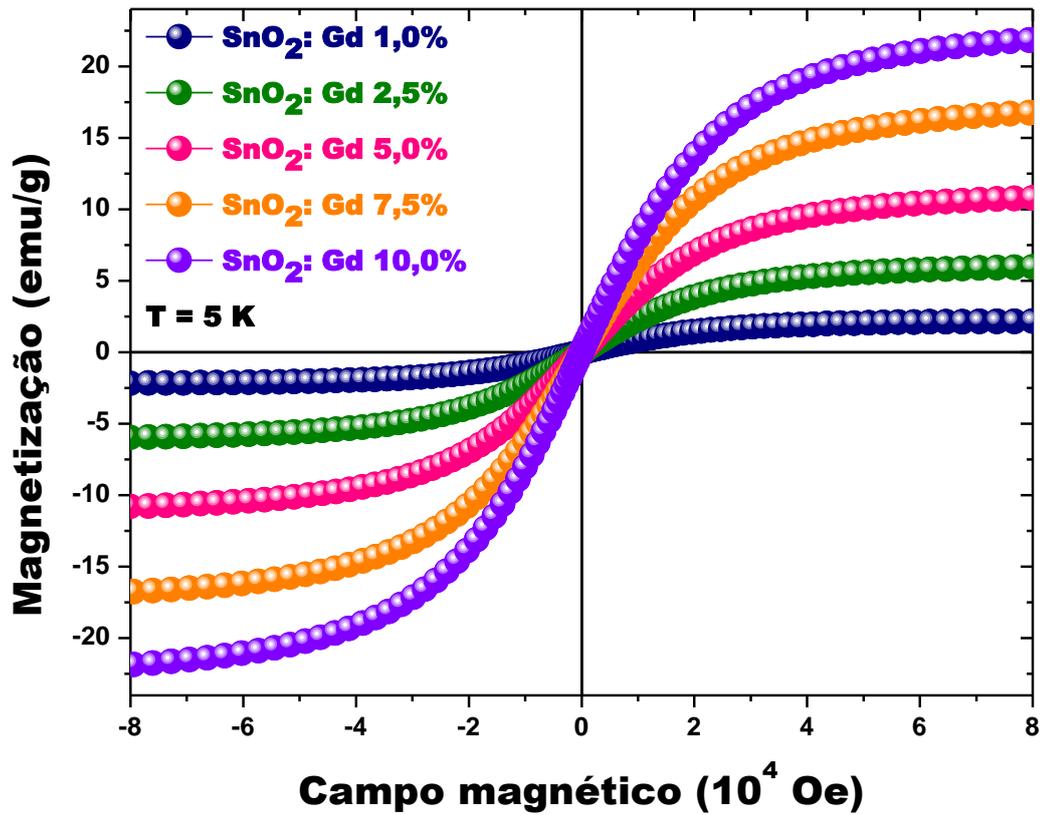
### 4.5.1 Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado a 5 e 300 K

Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado de até  $\pm 80$  kOe obtidas a 5 K nas amostras dopadas com Gd estão à mostra na Figura 39.

Para avaliar o comportamento da magnetização em função da concentração de dopante na matriz semicondutora, utilizamos a lei de aproximação à saturação expressa por [12]:

$$M = M_{sat} - \alpha M_{sat} \frac{1}{H} \quad (4.5.1.1),$$

onde,  $M_{sat}$  é a magnetização de saturação experimental,  $\alpha$  é um parâmetro que representa as inclusões não magnéticas e  $H$  é o campo magnético aplicado.



**Figura 39:** M vs. H a 5 K das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com gadolínio.

A equação 4.5.1.1 é análoga à equação de uma reta, a qual sugere que façamos um gráfico de M vs. 1/H na parte que descreve aproximadamente o comportamento de uma reta nas curvas de M vs. H a 5 K.

A Figura 40 mostra o ajuste linear nos extremos do laço de histerese para a amostra de Sn<sub>0,99</sub>Gd<sub>0,01</sub>O<sub>2</sub>, onde do coeficiente linear obtemos a magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) para cada amostra de SnO<sub>2</sub> dopada com Gd. Os resultados do ajuste linear de todas as amostras estão descritos na Tabela 9.

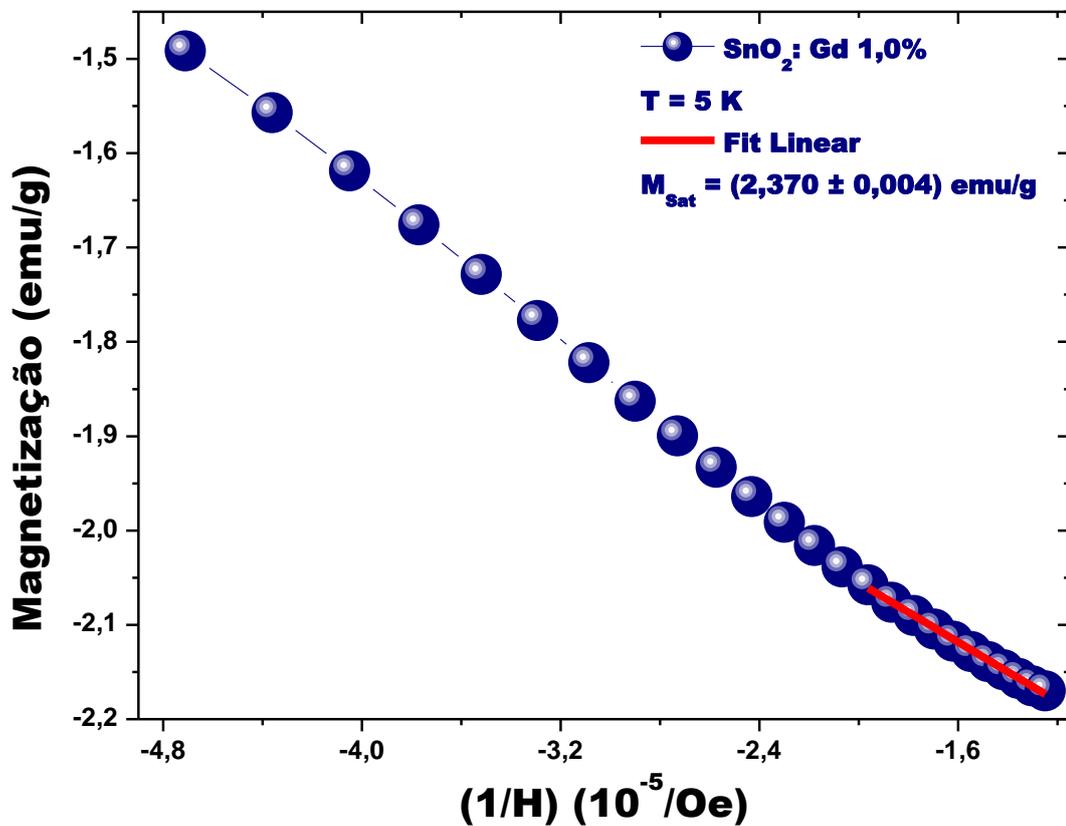
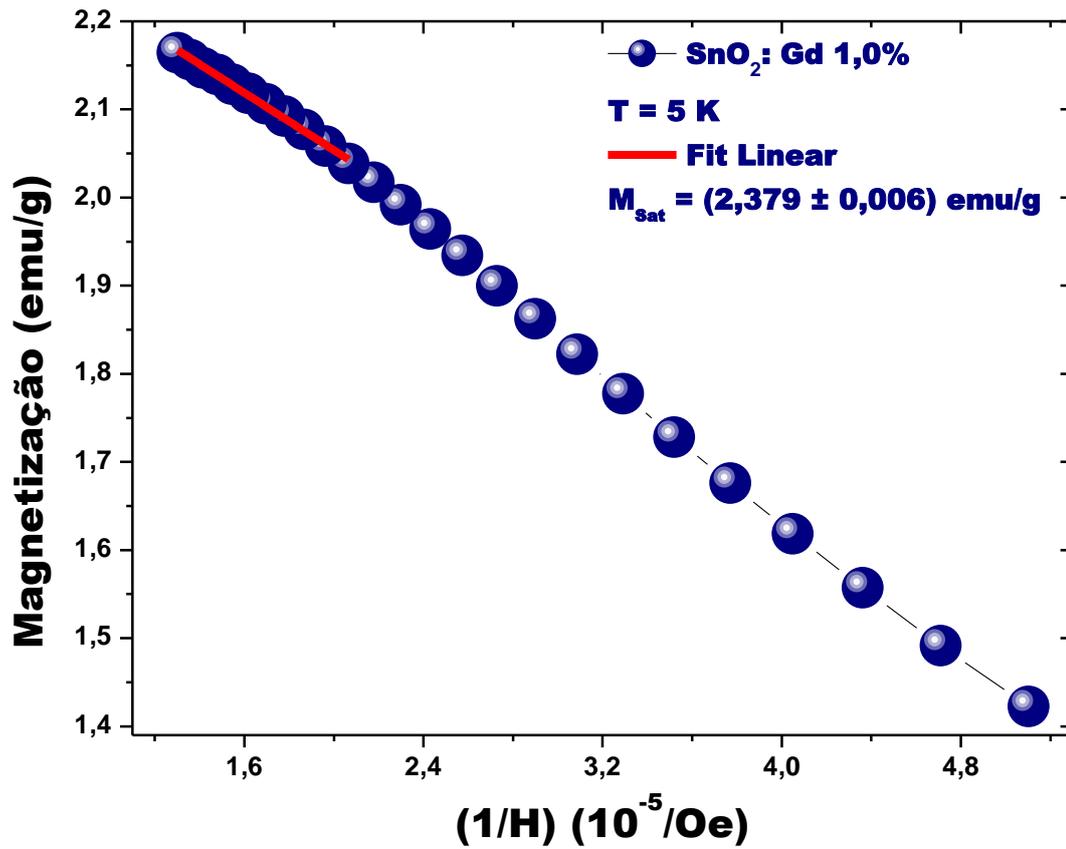


Figura 40: Gráficos de M vs. 1/H para os extremos do laço de histerese para a amostra de  $\text{Sn}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_2$ .

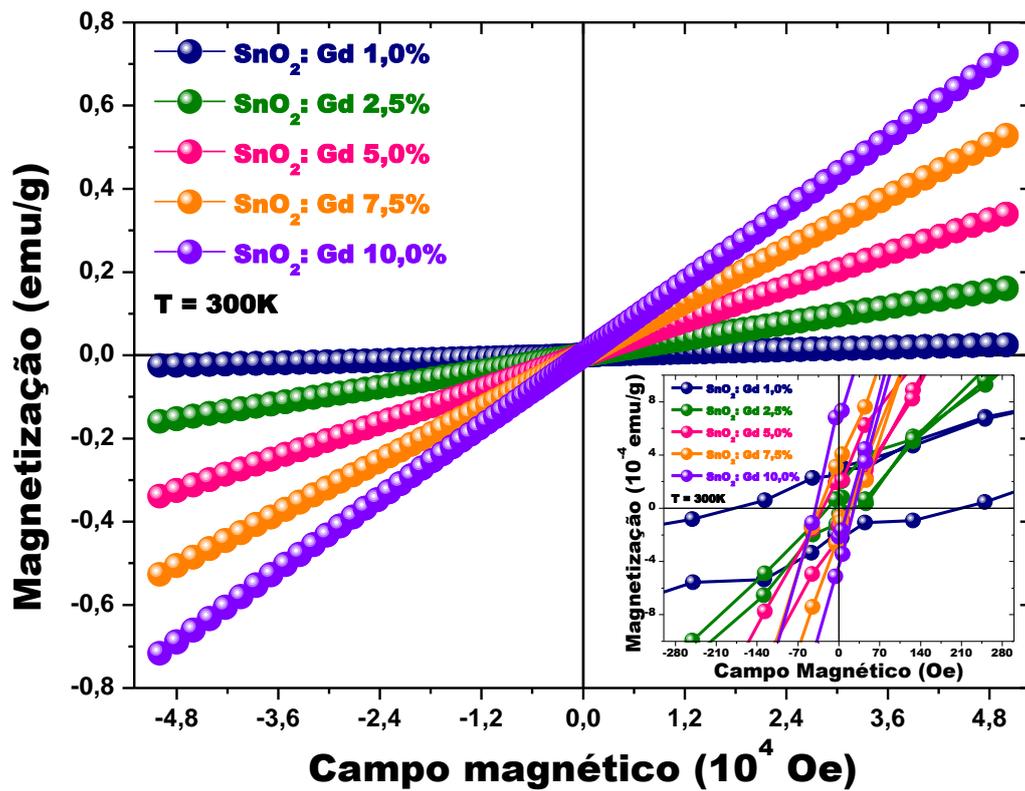
Os valores da magnetização de saturação observados na Tabela 9 evidenciam a contribuição do Gd na matriz semicondutora, pois é observado um crescimento linear da magnetização em função da concentração do dopante. Isto corrobora a entrada de Gd na matriz SnO<sub>2</sub>, uma vez que as propriedades magnéticas são determinadas pelos íons de Gd. O comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado de  $\pm 80$  kOe à temperatura de 300 K nas amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com Gd estão descritas pela Figura 41.

**Tabela 9:** Magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) a  $T = 5$  K para as amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com Gd.

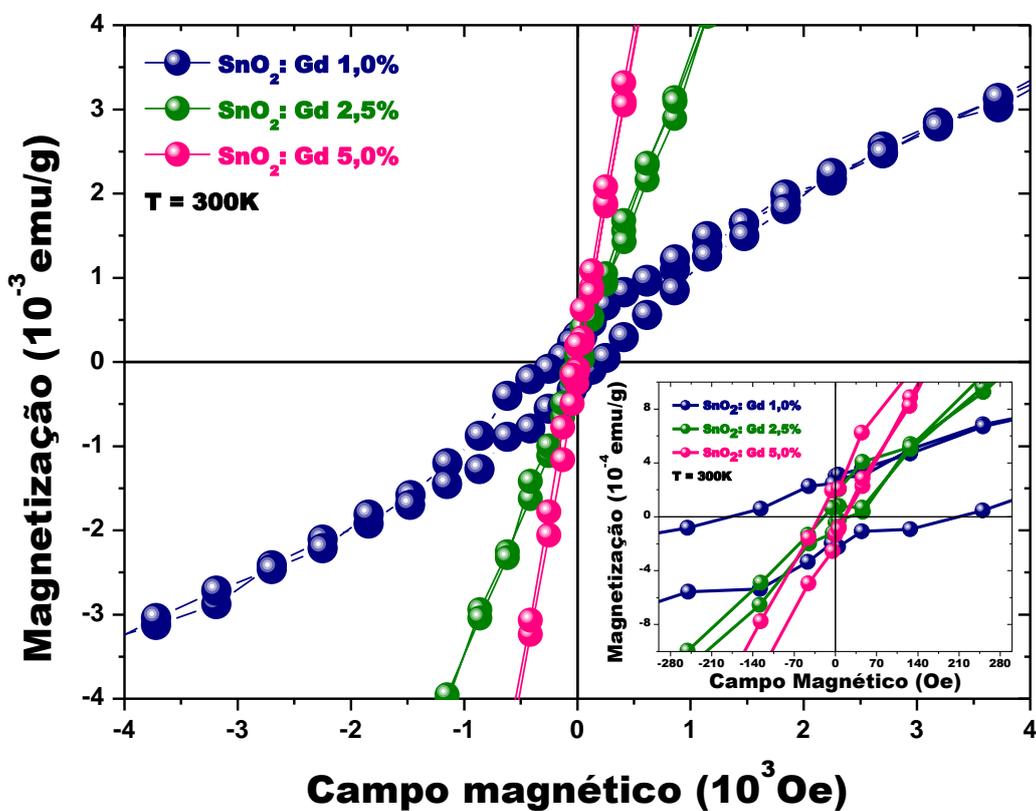
| Amostra                     | $M_{sat}$ (emu/g) |
|-----------------------------|-------------------|
| SnO <sub>2</sub> : Gd 1,0%  | $2,375 \pm 0,005$ |
| SnO <sub>2</sub> : Gd 2,5%  | $6,60 \pm 0,01$   |
| SnO <sub>2</sub> : Gd 5,0%  | $12,00 \pm 0,02$  |
| SnO <sub>2</sub> : Gd 7,5%  | $18,51 \pm 0,04$  |
| SnO <sub>2</sub> : Gd 10,0% | $24,17 \pm 0,05$  |

Podemos perceber a partir da Figura 40 e Figura 41, que o comportamento magnético das amostras estudadas é majoritariamente paramagnético. O comportamento linear das curvas  $M$  vs.  $H$  obtidas a 300 K confirma esse comportamento. Estes resultados são consistentes com os reportados na referência 1 para um sistema similar.

No entanto, como é observado no gráfico inserido na Figura 41, na amostra com 1,0% de Gd se observa a ocorrência de campo coercivo; ou seja, nesta amostra temos a ocorrência de ferromagnetismo. Para melhor visualização deste resultado nessa amostra, reproduzimos uma nova figura derivada da Figura 41, mas destacando apenas as amostras com 1,0, 2,5 e 5,0% de Gd para melhor visualização, como é observado pela Figura 42.



**Figura 41:** Medidas de  $M$  vs.  $H$  a 300 K das amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com Gd. O gráfico inserido na figura evidencia o campo coercivo observado nas medidas.



**Figura 42:** Medidas de  $M$  vs.  $H$  a 300 K das amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com 1,0, 2,5 e 5,0% de Gd, evidenciando a ocorrência de ferromagnetismo na amostra com 1,0% de Gd.

O ordenamento ferromagnético observado na amostra de  $\text{Sn}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_2$  será melhor entendido na seção 4.5.3.

#### 4.5.2 Momento magnético efetivo ( $\mu_{eff}$ ) e propriedades paramagnéticas das nanopartículas de $\text{SnO}_2$ dopadas com Gd.

A região paramagnética bem como o momento magnético efetivo foram analisados utilizando o modelo de campo molecular de Curie-Weiss, o qual é representado pela seguinte equação:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C_{Curie}}{T - \theta_{CW}} \quad (4.5.2.1).$$

As curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura obtidas a 5 kOe foram ajustadas com essa equação em todas as amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com Gd.

Ajustes para as amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com 1,0 e 10,0% de Gd estão à mostra na Figura 43.

O momento magnético efetivo é calculado utilizando a seguinte relação:

$$\mu_{eff}(\mu_B) = \sqrt{\frac{3K_B C_{Curie}}{N_A \mu_0 \mu_B^2}} \quad (4.5.2.2).$$

Calculando a operação entre as constantes ( $3K_B$ ,  $N_A$ ,  $\mu_0$  e  $\mu_B^2$ ) nessa equação, podemos calcular o número efetivo de magnétons de Bohr por átomo de Gd da seguinte forma [3,12]:

$$\mu_{eff}(\mu_B) = 2.828 \sqrt{\frac{A}{\beta} C_{Curie}} \quad (4.5.2.3),$$

onde  $\beta$  representa a concentração nominal de Gd na matriz semicondutora, e  $A$  a massa molecular do composto  $\text{Sn}_{1-\beta}\text{Gd}_\beta\text{O}_2$ .

**Tabela 10:** Resultados de  $\mu_{\text{eff}}$  e  $\theta_{\text{CW}}$  para as amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com Gd, obtidos a partir dos ajustes nas curvas de  $\chi$  vs. T a 5 kOe.

| Composto                         | $\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$ | $\theta_{\text{CW}} (\text{K})$ |
|----------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 1,0%</b>  | <b>7,571 ± 0,003</b>       | <b>-0,187 ± 0,004</b>           |
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 2,5%</b>  | <b>7,881 ± 0,002</b>       | <b>-0,251 ± 0,003</b>           |
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 5,0%</b>  | <b>7,477 ± 0,002</b>       | <b>-0,286 ± 0,003</b>           |
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 7,5%</b>  | <b>7,700 ± 0,002</b>       | <b>-0,479 ± 0,004</b>           |
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 10,0%</b> | <b>7,549 ± 0,002</b>       | <b>-0,450 ± 0,003</b>           |

Assim, dos ajustes pela eq. 4.5.2.1 nos gráficos de  $\chi$  vs. T a 5 kOe obtemos o valor da constante de Curie, e logo a substituindo na eq. 4.5.2.3 com a massa molecular e o percentual de dopante específico de cada amostra, finalmente obtivemos o momento magnético efetivo de todas as amostras estudadas. Os resultados destes cálculos estão dispostos na Tabela 10.

Sabendo que o momento angular atômico, o momento angular de spin, o fator de Landé e o momento angular total do  $\text{Gd}^{3+}$  são dados por, respectivamente [68]:

$$L = 0 \quad (4.5.2.4)$$

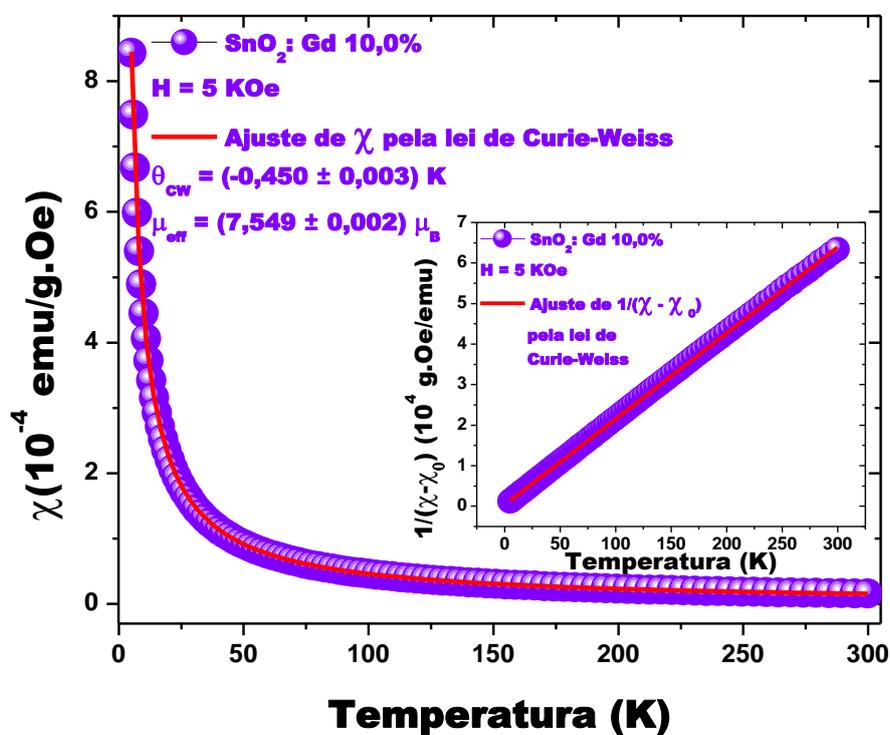
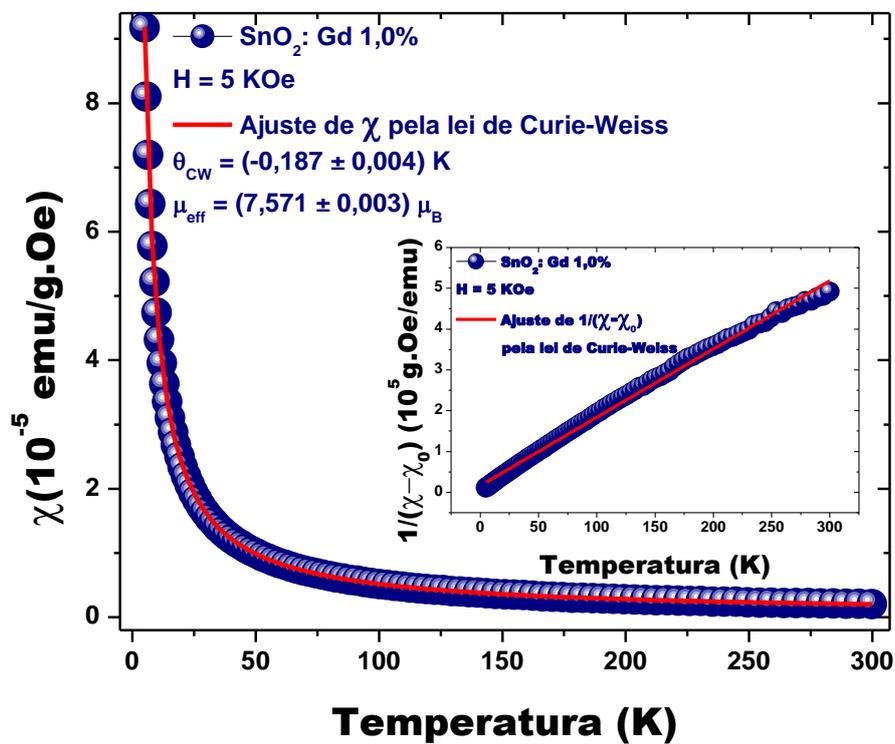
$$S = \frac{7}{2} \quad (4.5.2.5)$$

$$J = \frac{7}{2} \quad (4.5.2.6)$$

$$g = 2 \quad (4.5.2.7),$$

podemos determinar teoricamente o momento magnético efetivo utilizando a eq. 2.1.4.33, a qual é reescrita a seguir.

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{J(J+1)} \cdot g\mu_B \quad (4.5.2.8).$$



**Figura 43:** Susceptibilidade magnética em função da temperatura com campo magnético aplicado de 5 kOe para as amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com 1,0 e 10,0% de Gd. Nas figuras inseridas se mostram os gráficos de  $(\chi - \chi_0)^{-1}$  vs. T.

Substituindo as eq. 4.5.2.6 e 4.5.2.7 na eq. 4.5.2.8, obtemos:

$$\mu_{eff}^{Gd^{3+}} = 7,94 \mu_B \quad (4.5.2.9).$$

Comparando os valores discriminados na Tabela 10 para  $\mu_{eff}$  e o valor teórico representado pela eq. 4.5.2.9, observamos que a contribuição magnética nas amostras de  $Sn_{1-\beta}Gd_{\beta}O_2$  ( $\beta = 0,010; 0,025; 0,050; 0,075$  e  $0,100$ ) é determinada majoritariamente pelo comportamento paramagnético dos íons dopantes no estado de valência +3, como é esperado.

Os valores de  $\theta_{CW}$  apresentados na Tabela 10, são pequenos mais mostram uma tendência a ficarem cada vez mais negativos ao incrementar-se a concentração de  $Gd^{3+}$  na matriz  $SnO_2$ . O valor negativo sugere a ocorrência de interações antiferromagnéticas fracas entre os momentos magnéticos. Estas interações ficam ligeiramente mais fortes ao aumentar a população de Gd, devido ao aumento na probabilidade de termos vizinhos magnéticos próximos. Valores negativos de  $\theta_{CW}$  também foram reportados na literatura para o composto  $Sn_{1-x}Ni_xO_2$  [3]. Duan *et al.* [24] também verificaram o mesmo comportamento de  $\theta_{CW}$  em nanopartículas de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

### 4.5.3 Análise das curvas M vs. H obtidas a 5 K

Com o objetivo de determinar a origem da fase ferromagnética e a sua evolução com a concentração de dopante, foi usado o modelo proposto por Duan *et al.* [24]. Para isso, as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado obtidas a 5 K foram ajustadas com duas funções de Brillouin, dadas pela eq. 2.3.1 e reescritas na eq. 4.5.3.1 a seguir.

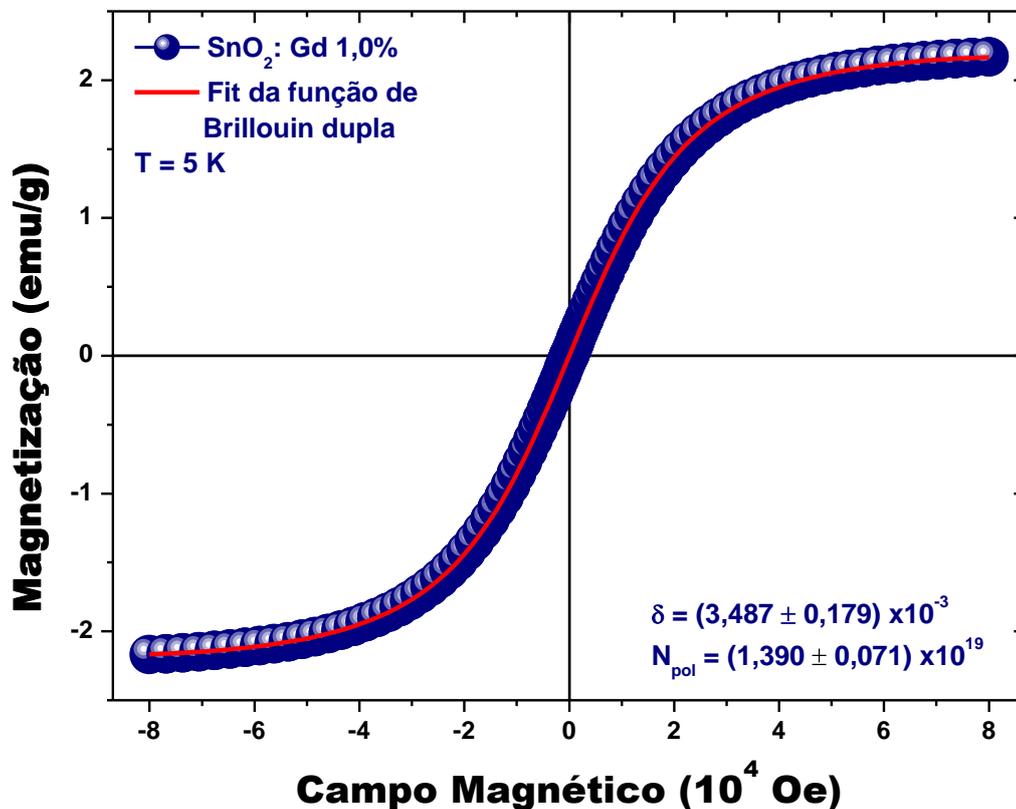
$$M = N_{eff} S_{eff} g \mu_B \left\{ \left( \frac{2S_{eff} + 1}{2S_{eff}} \right) \coth \left[ \frac{(2S_{eff} + 1)y_1}{2S_{eff} + 1} \right] - \left( \frac{1}{2S_{eff}} \right) \coth \left( \frac{y_1}{2S_{eff}} \right) \right\} \\ + N_{pol} S_{pol} \mu_B \left\{ \left( \frac{2S_{pol} + 1}{2S_{pol}} \right) \coth \left[ \frac{(2S_{pol} + 1)y_2}{2S_{pol} + 1} \right] - \left( \frac{1}{2S_{pol}} \right) \coth \left( \frac{y_2}{2S_{pol}} \right) \right\} \quad (4.5.3.1).$$

O primeiro termo dessa equação relaciona os íons de Gd atuando isoladamente dentro da matriz semicondutora, juntamente com a contribuição de possíveis aglomerados de Gd. O segundo termo relaciona a contribuição de BMPs formados por íons de Gd. Um dos ajustes feitos pela eq. 4.5.3.1 é observado na Figura 44 para a amostra de  $\text{Sn}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_2$ .

Para identificar a interação magnética existente em cada amostra, foi utilizada a eq. 2.3.6, a qual é expressa da seguinte forma:

$$\delta = \frac{N_{pol}}{N_A} \quad (4.5.3.2).$$

Este parâmetro está relacionado com o número de BMP presentes na matriz semicondutora.



**Figura 44:** Ajuste com duas funções de Brillouin na curva M vs. H a 5 K para amostra de  $\text{Sn}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_2$ .

O termo  $N_{pol}$  foi obtido através dos ajustes, como descrito na Figura 44. Os resultados para o restante das amostras referentes a  $N_{pol}$  e  $\delta$  estão dispostos na Tabela 11.

De acordo com o modelo de pólarons descrito na seção 2.3, o ferromagnetismo previsto por BMP somente é manifestado perante a condição de  $\delta > \delta_P$  ( $\delta_P^{SnO_2} = 1,0 \times 10^{-3}$ , dado na Tabela 2) e a concentração de dopante ( $\beta$ ) ser menor que o limite de percolação de cátions ( $X_P$ ) previsto para a matriz semicondutora; ou seja,  $\beta < X_P$  ( $X_P^{SnO_2} = 0,25$ , dado na Tabela 2) [22,24]. Como observado na Tabela 11, os valores de  $\delta$  indicam que a amostra  $Sn_{0,99}Gd_{0,01}O_2$  apresenta, além da fase paramagnética, uma contribuição ferromagnética cuja natureza tem origem na formação de BMPs, e o restante das amostras de acordo com o modelo, apresentam somente um comportamento paramagnético.

**Tabela 11:** Resultados dos ajustes com as duas funções de Brillouin com destaque para: número de pólarons por mol ( $N_{pol}$ ) e a concentração de elétrons doadores ( $\delta$  - donor electron) para as amostras de  $SnO_2$  dopadas com Gd.

| Composto                         | $N_{pol}$<br>( $10^{19}$ / mol) | $\delta = \frac{N_{pol}}{N_A}$ ( $10^{-3}$ ) |
|----------------------------------|---------------------------------|--|
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 1,0%</b>  | <b>1,390 ± 0,071</b>            | <b>3,487 ± 0,179</b>                         |
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 2,5%</b>  | <b>0,110 ± 0,013</b>            | <b>0,276 ± 0,034</b>                         |
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 5,0%</b>  | <b>0,021 ± 0,002</b>            | <b>0,050 ± 0,006</b>                         |
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 7,5%</b>  | <b>0,015 ± 0,001</b>            | <b>0,038 ± 0,004</b>                         |
| <b>SnO<sub>2</sub>: Gd 10,0%</b> | <b>0,010 ± 0,001</b>            | <b>0,026 ± 0,003</b>                         |

Devemos lembrar que os BMPs estão ligados à vacâncias de oxigênio que surgem devido à substituição de íons  $Gd^{3+}$  por  $Sn^{4+}$  para compensar a carga local e manter a neutralidade do sistema. Nesse sentido, um BMP está associado a um defeito particular (vacância de oxigênio), no qual um elétron doador fica confinado em um orbital hidrogenóide.

A observação do sinal ferromagnético em concentrações baixas de Gd, o qual parece desaparecer com o aumento dessa concentração acima de 2,5%, pode estar associado à banda de impureza que está localizada abaixo da banda de condução. Com o aumento da dopagem esta banda se hibridiza com a banda de condução e deixa de ser localizada para representar um estado metálico do material.

## 5 CONCLUSÕES

Nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas com Gd foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos. Através da análise dos dados de difração de raios X se determinou a formação de fase cristalina única com estrutura tetragonal do tipo rutilo. Os parâmetros de rede bem como o volume da célula unitária mostram um comportamento crescente ao incrementar-se a concentração de dopante. O aumento dos parâmetros de rede e o volume da célula unitária evidenciam a substituição de átomos de Sn por átomos de Gd. Uma comparação entre o difratograma da amostra não dopada e os difratogramas das amostras dopadas com Gd evidencia um alargamento dos picos de difração em função do percentual de dopante, o qual foi associado à diminuição do tamanho das nanopartículas à medida que se aumenta a concentração do dopante. O tamanho do cristalito obtido por medidas de DRX para amostra de Sn<sub>0,99</sub>Gd<sub>0,01</sub>O<sub>2</sub> foi de 11,7 nm, o qual foi corroborado com o diâmetro médio de 11,5 nm obtido por análise de imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

Medidas de espectroscopia Raman também indicaram a formação da fase cassiterita, caracterizada pela presença dos principais modos vibracionais da estrutura rutilo ( $E_g \approx 476,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{1g} \approx 634,7 \text{ cm}^{-1}$  e  $B_{2g} \approx 776,3 \text{ cm}^{-1}$ , para a amostra não dopada). Além disso, foram observadas três bandas adicionais ( $S_1 \approx 509,1 \text{ cm}^{-1}$ ;  $S_2 \approx 563,9 \text{ cm}^{-1}$  e  $S_3 \approx 698,2 \text{ cm}^{-1}$ , para amostra não dopada). A origem destas bandas foi associada a modos ativados por desordem na superfície das partículas, cujas contribuições são amplificadas devido à diminuição do tamanho das partículas e ao aumento da concentração do dopante. A intensidade do modo  $A_{1g}$  mostra um deslocamento para menores números de onda em função da concentração de Gd, o que foi associado com o efeito de confinamento de fônons devido

ao decréscimo do tamanho das nanopartículas ou ao efeito da dopagem que diminui o comprimento de correlação dos fônons na matriz.

Medidas de magnetização ( $M$ ) em função do campo aplicado ( $H$ ) foram usadas para determinar a magnetização de saturação a 5 K. O aumento da magnetização de aproximadamente 10 ordens de grandeza (2,4 emu/g para a amostra com 1,0% e de 24,2 emu/g, para a amostra com 10,0%) com o aumento gradativo da concentração de Gd na matriz  $\text{SnO}_2$  é consistente com os resultados obtidos por EDS e por DRX. Além disso, através do ajuste com a lei de Curie-Weiss das curvas de  $\chi$  vs.  $T$  determinou-se momentos magnéticos efetivos muito próximos de  $7,94 \mu_B$ , esperado para gadolínio no estado de valência  $\text{Gd}^{3+}$ .

A partir de medidas de  $M$  vs.  $H$  obtidas a 5 e 300 K, foi observada a coexistência de paramagnetismo e ferromagnetismo. Para amostras com concentrações inferiores a 2,5% de Gd, as medidas a 300 K mostram claramente a coexistência de duas fases magnéticas (paramagnetismo e ferromagnetismo). Nas amostras com concentrações superiores observou-se a presença somente de paramagnetismo. Devido à contribuição paramagnética crescer rapidamente ao diminuir a temperatura, as curvas obtidas a 5 K são dominadas quase completamente pela contribuição paramagnética. A contribuição ferromagnética foi associada à formação de pólarons magnéticos ligados a vacâncias de oxigênio. A partir dos ajustes das curvas  $M$  vs.  $H$  a 5 K, determinou-se que as amostras com concentrações  $< 2,5\%$  apresentam uma concentração de elétrons doadores ( $\delta$ ) superior à concentração crítica ( $\delta_p = 1,0 \times 10^{-3}$ ), que separa o ordenamento ferromagnético do paramagnético. Para as amostras com concentrações de Gd maiores, apresentam  $\delta < \delta_p$  e, por conseguinte, se comportam paramagneticamente.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

Perante os resultados obtidos mediante a caracterização estrutural e magnética das nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  dopadas com Gd, é instigante dar continuidade nos trabalhos com estes materiais. Neste sentido, é preciso sintetizar novas amostras com maiores concentrações de Gd pré-estabelecidas para avaliar o limite de solução sólida do Gd na matriz  $\text{SnO}_2$  nanoparticulada. Com isso, fazer tratamento térmico e avaliar o que acontece com o tamanho das nanopartículas e, por conseguinte, estudar a possível ocorrência de desordem superficial. Tal desordem pode ser avaliada mediante um estudo da região central e da casca da partícula.

O estudo das propriedades hiperfinas podem proporcionar informações importantes da localização dos átomos de Gd na matriz semicondutora; portanto, pretende-se realizar estudos por espectroscopia Mössbauer para determinar estas propriedades.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Adhikari, R. et al.** Gd-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles: Structure and magnetism. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010, Vol. 322, pp. 3631-3637.
2. **Komen, C. V. et al.** Structure-magnetic property relationship in transition metal (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. 2008, Vol. 103, pp. 07D141(1)-07D141(3).
3. **Aragón, F. F. H.** Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas de Nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas com Ni, Co e Cr. Brasília, Dissertação de mestrado (Física) - Universidade de Brasília : UnB, 2010, p. 46.
4. **Rezende, S. M.** Magnetismo na Terra Brasilis. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. 2000, Vol. 22, pp. 293-298.
5. **Ribeiro, G. A. P.** As Propriedades Magnéticas da Matéria: Um Primeiro Contato. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. 2000, Vol. 22, pp. 299-305.
6. **Getzlaff, M.** *Fundamentals of Magnetism*. Springer, 2008. p. 7.
7. **Blundell, S.** *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University, 2001. p. 18.
8. **Tipler, P. A. e Mosca, G.** *Eletricidade e Magnetismo*. LTC, 2006.
9. **Cullity, B. D. and Graham, C. D.** *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley and Sons, 2009. p. 90.
10. **Alonso, M and Valk, H.** *Quantum Mechanics Principles and Applications*. Addison-Wesley Publishing Company, 1973. p. 249.
11. **Reif, F.** *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. McGraw-Hill, 1965. p. 237.
12. **Filho, J. A.** Preparação e caracterização do composto intermetálico GdNiIn e as modificações introduzidas após a absorção de hidrogênio. Brasília, Dissertação de mestrado (Física) - Universidade de Brasília: UnB, 2011. p. 27.
13. **Spiegel, M. R.** *Manual de fórmulas matemáticas*. McGraw-Hill. p. 26.
14. **Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D.** *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, 1976. p. 679.
15. **Sharma, A. et al.** Structural, electronic, and magnetic properties of Co doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. 2010, Vol. 107, pp. 093918(1)- 093918(7).
16. **Borges, P. D.** Propriedades físicas do SnO<sub>2</sub>: defeitos, impurezas, ligas e super-redes. São Paulo. Tese de doutorado (Física) - Universidade de São Paulo : USP, 2011. p. 5.

17. **Fukumura, T., Tyosaki, H and Yamada, Y.** Magnetic oxide semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*. 2005, Vol. 20, pp. S103-S111.
18. **Detl, T.** *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. Jon Wiley and Sons, 2007, Vol. 5, pp. 1-16.
19. **Pearnton, S. J. et al.** Dilute magnetic semiconducting oxides. *Semiconductor Science and Technology*. Institute of Physics Publishing, 2004, Vol. 19, pp. R59-R74.
20. **Aggarwal, R. L., Furdyna, J. K. and Von Molnar, S.** *Diluted Magnetic (Semimagnetic) Semiconductors*. MFG, 1987. Vol. 89. p. 1.
21. **Kaminski, A. and Das Sarma, S.** Polaron Percolation in Diluted Magnetic Semiconductors. *Physical Review Letters*. 2002, , Vol. 88, pp. 247202(1)-247202(4).
22. **Coey, J. M. D., Venkatesan, M. and Fitzgerald, C. B.** Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nature materials*. 2005, Vol. 4, pp. 173-179.
23. **Werpachowska, A. M.** Spin Waves and the Anomalous Hall Effect in Ferromagnetic (Ga, Mn)As. Warsaw, Ph. D. Dissertation - Polish Academy of Sciences, 2011. p. 42.
24. **Duan, L. B. et al.** Structural and magnetic properties of  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $0 < x < 0,30$ ) nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2008, Vol. 320, pp. 1573-1581.
25. **Coelho-Júnior, H.** Caracterização Elétrica de Amostras Policristalinas de  $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}Cr_xO_3$  ( $x = 0,00; 0,02; 0,04$  e  $0,07$ ). Catalão. Trabalho de conclusão de curso (Física) - Universidade Federal de Goiás : UFG, 2010. p. 27.
26. **Ibach, H. and Luth, H.** *Solid State Physics: An Introduction to principles of Materials Science*. Springer, 1995. p. 1.
27. **Oliveira, I. S. e Jesus, V. L. B.** *Introdução à Física do Estado Sólido*. Livraria da Física, 2011. p. 115.
28. **Cullity, B. D.** *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, 1956. p. 29.
29. **Kittel, C.** *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Son, 1996. p. 4.
30. **Riasen, W. H. Z.** *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*. Dover publications , 1945. p. 1.
31. **Anandan, K. and Rajendran, V.** Size Controlled Synthesis of  $SnO_2$  Nanoparticles: Facile Solvothermal Process. *Journal of Non-Oxide Glasses*. 2010, Vol. 2, pp. 83-89.
32. **Arlinghaus, F. J.** Energy Bands in Stannic Oxide ( $SnO_2$ ). *Journal Physics Chemistry Solids*. 1974, Vol. 35, pp. 931-935.
33. **Rantala, T. T., Rantala, T. S. and Lantto, V.** Eletronic structure of  $SnO_2$  (110) surface. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2000, Vol. 3, pp. 103-107.

34. **Smyth, J. R. and Bish, D. L.** *Crystal Structures and Cation Sites of the Rock-Forming Minerals*. ALLEN and UNWIN, 1988. p. 35.
35. **Alanko, G. A. et al.** Size, surface structure, and doping effects on ferromagnetism in SnO<sub>2</sub>. *Journal Applied Physics*. 2012, Vol. 111, pp. 07C321(1)-07C321(3).
36. **Pechini, M. P.** *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same form a capacitor*. United States Patent Office 3,330,697. 1967.
37. **Galvão, S. B.** Obtenção de Nanopartículas de Hexaferrita de Bário pelo método de Pechini. Natal. Dissertação de mestrado (ciência e engenharia de materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte: UFRN, 2010. p. 40.
38. **Hidalgo, P.** Estudo nanoestrutural de pós à base de SnO<sub>2</sub> para construção de sensores de gases seletivos ao SnO<sub>2</sub>. São Paulo. Tese de doutorado - Universidade de São Paulo : USP, 2005. p. 18.
39. **Martins, R.** A Descoberta dos Raios X: O Primeiro comunicado de Röntgen. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. 1998, Vol. 20, pp. 373-391.
40. **Als-Nielsen, J. and McMorrow, D.** *Elements of Modern X-ray Physics*. John Wiley and Sons, 2011. p. 1.
41. **Jensen, W. P., Palenik, G. J. and Suh, I. H.** The History of Molecular Structure Determination Viewed Through the Nobel Prizes. *Journal of Chemical Education*. 2003, Vol. 80, pp. 753-761.
42. **Antonio, S. G.** Aplicação do Método de Rietveld em Caracterização Estrutural e Nanoestrutural do Espinélio Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Preparado por Reação de Combustão. Araraquara, Dissertação de Mestrado (ciência e tecnologia de materiais) - Universidade Estadual Paulista : UNESP, 2006. p. 22.
43. **Speakman, S. A.** Basics of X-Ray Powder Diffraction "Training to Become an Independent User of the X-Ray SEF at the Center for Materials Science and Engineering at MIT". MIT: Center for Materials Science and Engineering. [Online] [Cited: June 1, 2013] <http://prism.mit.edu/xray/tutorials.htm>.
44. **Kahn, H.** Difração de Raios X. *Angelfire*. [Online] [Citado em: 24 de Maio de 2013] [http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1\\_multipart\\_xF8FF\\_2\\_DIFRACAO.pdf](http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf).
45. **Antoniassi, J. L.** A difração de Raios X com o Método de Rietveld aplicada a Bauxitas de Porto Trombetas, PA. São Paulo, Dissertação de Mestrado (Engenharia Mineral) - Universidade de São Paulo : USP, 2010. p. 20.
46. **Young, R. A.** *The Rietveld Method*. Oxford University Press, 1993. p. 2.
47. **Larson, A. C. and Dreele, R. B. V.** *GSAS (General Structure Analysis System)*. 2004. p. 156.
48. **Reimer, L. and Kohl, H.** *Transmission Electron Microscopy*. Springer, 2008. p. 1.

49. **Egerton, R. F.** *Physical Principles of Electron Microscopy - An Introduction to TEM, SEM and AEM.* Springer, 2005. p. 11.
50. **Báo, S. N.** Microscopia Eletrônica de Transmissão em Biologia (MET). Brasília, Apostila utilizada no curso teórico-prático de MET (Ciências Biológicas) - Instituto de Ciências Biológicas - Universidade de Brasília : UnB, 2008. p. 5.
51. **Murray, S.** *Introduction to Electron Microscopy for Biologists.* Elsevier, 2008. Vol. 88. p. 32.
52. **Félix, L. L.** Síntese e caracterização de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> recobertas com ouro. Brasília, Dissertação de Mestrado (Física) - Universidade de Brasília : Unb, 2013. p. 34.
53. **Dedavid, B. A., Gomes, C. I. e Machado, G.** Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras. *EDIPUCRS.* 2007. p. 10.
54. **Duarte, L. C. et al.** Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências.* 2003, Vol. 30, pp. 3-15.
55. **Long, D. A.** *The Raman Effect.* John Wiley and Sons, 2002. p. 5.
56. **Das, R. S. and Agrawal, Y. K.** Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. *Vibrational Spectroscopy.* 2011, Vol. 57, pp. 163-176.
57. **Gouadec, G. and Colombari, P.** Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials.* 2007, Vol. 53, pp. 1-56.
58. **Neto, E. S. F.** Sínteses, Caracterizações e Estudo de Pontos Quânticos de Calcogenetos de Cádmio. Uberlândia, Dissertação de Mestrado (Física) - Universidade Federal de Uberlândia : UFU, 2009. p. 58.
59. **Batzill, M. and Diebold, U.** The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science.* 2005, Vol. 79, pp. 47-154.
60. **Mathew, X. et al.** Structural modifications of SnO<sub>2</sub> due to the incorporation of Fe into the lattice. *Journal of Applied Physics.* 2006, Vol. 100, pp. 073907(1)-073907(7).
61. **Liu, L. Z. et al.** Identification of oxygen vacancy types from Raman spectra of SnO<sub>2</sub> nanocrystals. *Journal of Raman Spectroscopy.* 2012, Vol. 43, pp. 1423-1426.
62. **Godinho, K. G., Walsh, A. and Watson, G. W.** Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO. *Journal of Physical Chemistry C.* 2009, Vol. 113, pp. 439-448.
63. **Diéguez, A. et al.** The complete Raman spectrum of nanometric SnO<sub>2</sub> particles. *Journal of Applied Physics.* 2001, Vol. 90, pp. 1550-1557.
64. **Foner, S.** Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. *Review of Scientific Instrument.* 1959, Vol. 30, pp. 548-557.

65. **Baur, W. H. and Khan, A. A.** Rutile-Type Compounds. IV.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  and a Comparison with other Rutile-Type Structures. *Acta Crystallographic B*. 1971, Vol. 27, pp. 2133-2139.
66. **Aragón, F. H. et al.** Experimental evidences of substitutional solution of Er dopant in Er-doped  $\text{SnO}_2$  nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Reseach*. 2013, Vol. 15, pp.1-10.
67. **Aragón, F. H. et al.** Evidences of the evolution from solid solution to surface segregation in Ni-doped  $\text{SnO}_2$  nanoparticles using Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2010, Vol. 42, pp. 1081-1086.
68. **Buschow, K. H. J. and Boer, F. R.** *Physics magnetism and Magnetic Materials*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2003. p. 8.