UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DEPARTAMENTO DE FÍSICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ALINE ALVES OLIVEIRA

# ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E MAGNÉTICAS

# DE In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E CuO DOPADOS COM Fe-57

Maringá, 2019

### ALINE ALVES OLIVEIRA

# ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E MAGNÉTICAS DE In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E CuO DOPADOS COM Fe-57

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Física da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Física.

Orientador: Prof. Andrea Paesano Júnior – D.C.

Maringá - PR 2019

# Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP) (Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

	Oliveira, Aline Alves
048e	Estudo das propriedades estruturais, ópticas e magnéticas de In2o3 e CuO dopados com Fe-57/ Aline Alves Oliveira Maringá, 2019.
	140 f. : il. color, figs. , tabs.
	Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior.
	Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós- Graduação em Física, 2018.
	<ol> <li>Semicondutor magnético diluído. 2. CuO. 3. In2O3. 4. Dopagem com Fe. 5. Nanopartículas. I. Paesano Júnior, Andrea, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.</li> </ol>
	CDD 22. ED.530.41 Jane Lessa Monção CRB 1173/97

#### ALINE ALVES OLIVEIRA

# ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E MAGNÉTICAS DE In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E CuO DOPADOS COM Fe-57

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Física da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Física.

Aprovado em:

### **BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Roberto Magalhães Paniago Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira Universidade Federal de São Carlos

> Prof. Dr. Eduardo di Mauro Universidade Estadual de Londrina

> Prof. Dr. Flávio Francisco Ivashita Universidade Estadual de Maringá

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Eduardo e Valdelice pelo apoio incondicional. Aos meus amigos, em especial à Débora, Vanda, Rafaella e Greyce, pelos momentos alegres e principalmente pelo suporte emocional que foi essencial para essa etapa da minha vida.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior, pelo projeto, pelos desafios apresentados e vencidos e pelas longas tardes de discussão de resultados e de escrita de artigos, que foram essenciais para meu desenvolvimento acadêmico.

Aos meus colegas do grupo MATESP, em especial ao Antônio, Lilian, Glécilla e Tayla, pela presteza em me ensinar a arte da preparação e caracterização de amostras. Agradeço também aos professores Dr. Flávio F. Ivashita, Dr. Reginaldo Barco e Dr. Valdecir Biondo pelas inúmeras contribuições em todas as etapas desse trabalho.

Agradeço especialmente ao meu colega e pós-doutorando do grupo, Marlon I. Valério Quadros, pela sua dedicação, amizade e acima de tudo pelo seu comprometimento, os resultados e conquistas desse projeto se deve a esse trabalho em parceria.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (linha XRD1) pelas medidas de difração de raios X, ao Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira pelas as medidas de magnetização e ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP-UEM) pelas medidas de microscopia e de refletância.

#### RESUMO

Nanopartículas monofásicas de  $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$  (x = 0, 0,03, 0,08 e 0,12) e Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O (x = 0, 0,01, 0,02, 0,03 e 0,04) foram preparadas por liofilização seguido de tratamento térmico. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X de alta resolução, espectroscopia de raios X por dispersão em energia, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de refletância difusa, técnicas de magnetização e espectroscopia Mössbauer em diferentes temperaturas. Para ambos os sistemas estudados, os resultados mostraram que o tamanho de partícula sofreu redução e que o bandgap diminuiu devido à dopagem. No sistema (In<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as amostras dopadas apresentaram dois regimes magnéticos diferentes no intervalo 4 - 300 K, que dependem da faixa de temperatura considerada. Esses regimes foram relacionados aos dois sítios cristalográficos do  $In_2O_3$ , ou suas sub-redes: o sítio 24d, parcialmente orientado em temperatura ambiente, mas totalmente ferromagnético em 4 -50 K; e o sítio 8b, paramagnético entre 100 – 300 K, mas que se ordena progressivamente em temperaturas mais baixas. Para o sistema  $Cu_{1-x}Fe_xO$  as nanopartículas revelaram um comportamento magnético complexo, com duas fases magnéticas diferentes, cada qual atribuída a uma diferente região da nanopartícula: o caroço, caracterizado por flutuações antiferromagnéticas, e a camada superficial, na qual spins descompensados são responsáveis pelo caráter superparamagnético e, eventualmente, pela interação ferromagnética entre as nanopartículas em baixas temperaturas.

**Palavras-chave:** Semicondutor magnético diluído, CuO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dopagem com Fe, Nanopartículas.

#### ABSTRACT

Monophasic nanoparticles of  $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$  (x = 0.03, 0.08 and 0.12) and  $Cu_{1-x}Fe_xO$  (x = 0.01, 0.02, 0.03 and 0.04) were prepared by freeze-drying followed by a heat treatment. The samples were characterized by high-resolution X-ray diffraction, energy dispersive X-ray spectroscopy, transmission electron microscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, magnetization techniques and Mössbauer spectroscopy at different temperatures. Increasing the iron doping level resulted in the decrease of the particle size and bandgap, for both samples groups. For the (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped samples were obtained two different magnetic regimes for the temperature range of 300 - 4 K. These regimes were correlated to two  $In_2O_3$ crystallographic sites, or its sublattice: the 24d site, which the spins are partially ordered at room temperature and ferromagnetic at 50 K; the 8b site, which predominate a paramagnetic behavior for 300 - 100 K, below that temperature it was progressively becoming ordered. For the  $Cu_{1-x}Fe_xO$  doped samples was revealed a complex magnetic scenario attributed to the existence of two magnetic regions in the nanoparticles: the core, which is characterized by AFM fluctuations, and the surface layer, in which uncompensated spins are responsible for the SPM character and eventually the FM interaction among the nanoparticles at low temperatures.

Keywords: Diluted magnetic semiconductor, CuO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe doping, Nanoparticles.

# SUMÁRIO

LI	STAS E	DE FIG	GURAS	9
LI	STA DI	Е ТАВ	ELAS	13
1	INT	RODU	JÇÃO	14
2	REV	/ISÃO	BIBLIOGRÁFICA	17
	2.1	SEM	ICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS (DMS)	17
	2.2	ÓXIC	DO DE ÍNDIO – In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27
	2.2.	1	Propriedades estruturais	.28
	2.2.	2	Propriedades ópticas	.29
	2.2.	3	Propriedades magnéticas	.30
	2.2.4	4	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopado com ferro	.30
	2.3	ÓXIC	DO CÚPRICO - CuO	38
	2.3.	1	Propriedades estruturais	.39
	2.3.	2	Propriedades ópticas	.40
	2.3.	3	Propriedades magnéticas	.41
	2.3.	4	CuO dopado com ferro	.45
3	MA	TERIA	NIS E MÉTODOS	50
	3.1	PREF	PARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	50
	3.1.	1	Mistura e secagem por liofilização	.50
	3.1.	2 .	Tratamento térmico	.51
	3.1.	3	Descrição das amostras	.51
	3.2	TÉCN	NICAS EXPERIMENTAIS E AJUSTES NUMÉRICOS	53
	3.2.	1	Difração de raios X convencional	.53
	3.2.	2	Difração de raios X com fonte de luz síncrotron	.53
	3.2.	3	Refinamento Rietveld	.55
	3.2.4	4	Cálculo do tamanho de cristalito e estresse pelo método de Williamson-Hall	.55
	3.2.	5	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia	.57
	3.2.	6	Microscopia eletrônica de transmissão	.58
	3.2.	7	Determinação do diâmetro médio das nanopartículas a partir das imagens de MET .	.59
	3.2.	8	Espectroscopia de refletância difusa	.60
	3.2	9	Medidas magnéticas	.60

	3.2.	10 Espectroscopia Mössbauer	61
4	SIST	TEMA (IN <sub>1-X</sub> FE <sub>X</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
	4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X E REFINAMENTO RIETVELD	62
	4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	68
	4.3	ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA	
	4.4	MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO	
	4.5	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	83
	4.6	CONCLUSÕES	
5	SIST	TEMA CU₁-xFExO: RESULTADOS E DISCUSSÕES	93
	5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X E REFINAMENTO RIETVELD	93
	5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	99
	5.3	ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA	101
	5.4	MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO	104
	5.5	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	112
	5.6	CONCLUSÕES	120
6	CON	NCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS	121
7	REF	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123
8	ANE	EXOS	129
	8.1	ANEXO 1 - ARQUIVOS .PCR	129
	8.1.	1 Sistema (In <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	129
	8.1.2	2 Sistema Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O	134
9	LIST	TA DE PUBLICAÇÕES	139
	9.1	Artigos em revistas	139
	9.2	Publicações em eventos	140

## LISTA DE ABREVIATURAS

- DMS = Diluted Magnetic Semicondutors
- FM = Ferromagnético(a)
- PM = Paramagnético(a)
- AFM = Antiferromagnético(a)
- SPM = Superparamegnético(a)
- DRX = Difração de raios X
- MET = Microscopia eletrônica de transmissão
- EDX = Espectroscopia de raios x por dispersão em energia
- EDS = Espectroscopia de refletância difusa
- EM = Espectroscopia Mössbauer
- MT = Metal de transição
- TA = Temperatura ambiente
- JT = (Efeito) Jahn=Teller
- WH = (Gráfico) Willlianson-Hall
- FC = Field Cooled
- ZFC = Zero Field Cooled

## LISTA DE SÍMBOLOS

D = Diâmetro

- $D_{WH}$  = Diâmetro de cristalito
- $D_{MET}$  = Diâmetro de partícula
- T = Temperatura
- $T_C$  = Temperatura de Curie
- $T_B$  = Temperatura de bloqueio
- $T_N$  = Temperatura de Néel
- $\lambda$  = Comprimento de onda
- *h* = Constante de Plank
- $\nu$  = Frequência
- $E_g$  = Bandgap óptico
- M = Magnetização
- $M_S$  = Magnetização de saturação
- $M_R$  = Magnetização de remanência
- *H* = Campo magnético aplicado
- $H_C$  = Campo coercivo
- $\chi$  = Susceptibilidade magnética
- $\delta$  = Descolamento isomérico
- $2\varepsilon$  = Desdobramento quadrupolar
- $B_{hf}$  = Campo hiperfino

# **LISTAS DE FIGURAS**

Figura 2.1 - Classificação de semicondutores com íons magnéticos
Figura 2.2 - Valores estimados de $T_C$ para semicondutores tipo-p dopados com 5% de Mn. 19
Figura 2.3 - Modelo de Zener ou interação de troca indireta s-d
Figura 2.4 - Pólaron: um elétron desloca os átomos ao seu redor produzindo um campo de
polarização no cristal22
Figura 2.5 - Representação dos pólarons magnéticos23
Figura 2.6 - Modelo de sub-redes de Coey24
Figura 2.7 - Estrutura de banda para óxidos do tipo-n25
Figura 2.8 - Ferromagnetismo em Ga <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> As: (a) Modelo de troca p-d de Zener e (b) modelo
do pólaron magnético ligado26
Figura 2.9 - Cela unitária do In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Sítios 24d (a) e sítios 8b (b), em destaque28
Figura 2.10 - Sítio octaédrico distorcido 24d do In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 29
Figura 2.11 - Sítio octaédrico simétrico 8b do In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 29
Figura 2.12 - Curvas de $M(H)$ (a) os valores dos parâmetros magnéticos das amostras de (In <sub>1-</sub>
<sub>x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b)
Figura 2.13 - Curva $M(H)$ de amostras policristalinas de $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$
Figura 2.14 - Curvas $M(H)$ de amostras policristalinas de $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$
Figura 2.15 - Curvas $M(T)$ e $M(H)$ (esquerda) e espectro de Mössbauer (direita) a
temperatura ambiente para nanocubos de (In <sub>0,955</sub> Fe <sub>0,045</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3.</sub>
Figura 2.16 - Curvas $M(H)$ (a), EM em temperatura ambiente (b) e parâmetros hiperfinos (c)
das amostras IFO e IFO-HV
Figura 2.17 - Curvas $M(H)$ , espectros de Mössbauer e parâmetrons para nanopartículas de
(In <sub>0,95</sub> Fe <sub>0,05</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (In <sub>0,9</sub> Fe <sub>0,1</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Figura 2.18 - Cela unitária do CuO e valores típicos de parâmetros de rede
Figura 2.19 - Sítio octaétrico (a) e distorção Jahn-Teller (b)40
Figura 2.20 - Coordenação quadrado-planar em (110) do cobre no CuO
Figura 2.21 - Susceptibilidade magnética do CuO em função da temperatura determinada por
O'Keeffe e Stone41
Figura 2.22 - Arranjo dos momentos magnéticos do CuO no estado AFM-comensurável 42

Figura 2.23 - Curvas de $M(T)$ de nanopartículas de CuO (a) e curva $M(H)$ da amostra 43
Figura 2.24 - Curvas $M(H)$ em 10K e 300K (a); curva $M(T)$ de nanopartículas de CuO (b) 44
Figura 2.25 - $M(H)$ de nanobastões de Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O em temperatura ambiente (a) e $M(H)$ da
amostra x = 0,10 em diferentes temperaturas (b)45
Figura 2.26 - $M(H)$ de x = 0,05 e 0,10 em 300 K (a) e 5 K (b); $M(H)$ e 300 K ajustadas para. 46
Figura 2.27 - Espectros Mössbauer em 300K (a), 15K (b) e da amostra 800K em diferentes
temperaturas (c)
Figura 2.28 - EM de Cu <sub>0,995</sub> Fe <sub>0,005</sub> O em diferentes temperaturas (a), $B_{hf}$ médio em função da
temperatura (b) e curva de susceptibilidade em função da temperatura (c)
Figura 2.29 - EM obtidos em 300K (a) e em 17K (b); curva $M(H)$ (c)
Figura 3.1 - Difratômetro da linha de Luz XRD154
Figura 3.2 - Gráfico de Williamson-Hall para a amostra CuO
Figura 4.1- Difratogramas refinados do sistema (In <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 63
Figura 4.2 - Evolução do pico 222 com a concentração de ferro
Figura 4.3 - Parâmetro de rede e volume da cela cristalina em função da concentração de ferro
das amostras (In <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 65
Figura 4.4 - Gráficos WH das amostras (In <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 66
Figura 4.5 - Diâmetro de cristalito e estresse em função da concentração de ferro para as
amostras do sistema (In <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 67
Figura 4.6 - Micrografias das amostras In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (In <sub>0,97</sub> Fe <sub>0,03</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 68
Figura 4.7 - Micrografias das amostras (In <sub>0,92</sub> Fe <sub>0,08</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (In <sub>0,88</sub> Fe <sub>0,12</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Figura 4.8 - Espectros UV-vis das amostras (In <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 71
Figura 4.9 - Gráficos de Tauc para as amostras (In <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 72
Figura 4.10 - Evolução do diâmetro do cristalito e $E_g$ em função da concentração de ferro para
as amostras (In <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Figura 4.11 - Magnetização em função da temperatura com H = 250 Oe das amostras de $(In_{1-}$
<sub>x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 74
Figura 4.12 - Magnetização em função da temperatura da amostra (In <sub>0,88</sub> Fe <sub>0,12</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> medidas
em diferentes campos75
Figura 4.13 - Magnetização FC e $1/\chi$ em função da temperatura para as amostras do sistema
(In <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Figura 4.14 - Magnetização em função do campo aplicado para as amostras $(In_{1-x}Fe_x)_2O_378$
Figura 4.15 - Curvas $M(H)$ da amostra In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sem a contribuição diamagnética
Figura 4.16 - Curvas $M(H)$ resultantes da subtração da contribuição linear das amostras
dopadas do sistema (In <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 81
Figura 4.17 - Espectros Mössbauer ajustados da amostra (In <sub>0,97</sub> Fe <sub>0,03</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> medida em diferentes
temperaturas
Figura 4.18 - Espectros Mössbauer ajustados da amostra (In <sub>0,92</sub> Fe <sub>0,08</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> medida em diferentes
temperaturas
Figura 4.19 - Espectros Mössbauer ajustados da amostra (In <sub>0,88</sub> Fe <sub>0,12</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> medida em diferentes
temperaturas
Figura 4.20 - Ocupação pelo ferro dos sítios catiônicos no In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (valores obtidos pela média
das áreas relativas em diferentes temperaturas)
Figura 4.21 - Evolução das áreas subespectrais para dopadas do sistema (In <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 90
Figura 5.1 - Difratogramas refinados das amostras Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O94
Figura 5.2 - Parâmetros de rede e volume da cela em função da concentração de ferro para o
sistema Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O
Figura 5.3 - Gráficos de WH do sistema Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O97
Figura 5.4 - Diâmetro de cristalito e estresse da rede em função do nível de ferro para as
amostras do sistema Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O
Figura 5.5 - Micrografias das amostras CuO (a), Cu <sub>0,99</sub> Fe <sub>0,01</sub> O (b) e Cu <sub>0,96</sub> Fe <sub>0,04</sub> O (c)
Figura 5.6 - Espectros UV-vis das amostras do sistema Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O101
Figura 5.7 - Gráficos de Tauc para as amostras Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O102
Figura 5.8 - Evolução do diâmetro do cristalito e $E_g$ em função da concentração de ferro para
as amostras Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O
Figura 5.9 - Magnetização versus temperatura com H = 250 Oe das amostras Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O 104
Figura 5.10 - Determinação da temperatura de Néel da amostra CuO
Figura 5.11 - Temperaturas de bloqueio para as amostras x $\ge$ 2 do sistema Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O 106
Figura 5.12 - Magnetização em função do campo aplicado para as amostras Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O 108
Figura 5.13 - Curvas $M(H)$ da amostra CuO
Figura 5.14 - $M(H)$ resultantes da subtração da contribuição linear das amostras dopadas do
sistema Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O

Figura	5.15 -	Espectros	Mössbauer	ajustados	de	$Cu_{0,99}Fe_{0,01}O$	medida	em	diferentes
tempe	raturas								113
Figura	5.16 -	Espectros	Mössbauer	ajustados	de	Cu <sub>0,98</sub> Fe <sub>0,02</sub> O	medida	em	diferentes
tempe	raturas								114
Figura	5.17 -	Espectros	Mössbauer	ajustados	de	Cu <sub>0,97</sub> Fe <sub>0,03</sub> O	medida	em	diferentes
tempe	raturas								115
Figura	5.18 -	Espectros	Mössbauer	ajustados	de	Cu <sub>0,96</sub> Fe <sub>0,04</sub> O	medida	em	diferentes
tempe	raturas								116
Figura 5.19 - Modelo de duas regiões magnéticas para as nanopartículas de Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O119									

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Ferromagnetismo em altas temperaturas em DMS óxidos e nitretos
Tabela 3.1 - Materiais precursores utilizados na síntese das amostras
Tabela 3.2 - Amostras e técnicas experimentais do sistema (In <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 52
Tabela 3.3 - Amostras e técnicas experimentais do sistema Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O
Tabela 4.1 - Parâmetros microestruturais refinados das amostras (In <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 64
Tabela 4.2 - Parâmetros de ajuste WH, diâmetro e estresse para o sistema (In <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 66
Tabela 4.3 - Parâmetros de ajuste lognormal e diâmetro médio das partículas (In <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 70
Tabela 4.4 - Parâmetros magnéticos das amostras dopadas do sistema (In <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 82
Tabela 4.5 - Parâmetros hiperfinos das amostras dopadas do sistema (In <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 87
Tabela 5.1 - Parâmetros microestruturais das amostras Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O95
Tabela 5.2 - Parâmetros de ajuste WH, diâmetro do cristalito e estresse da rede do sistema
Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O97
Tabela 5.3 - Parâmetros de ajuste lognormal e diâmetro médio das partículas de Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O.
Tabela 5.4 - Parâmetros magnéticos das amostras dopadas do sistema Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O111
Tabela 5.5 - Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer ajustados da Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O em
função da temperatura

# **CAPÍTULO 1**

# **INTRODUÇÃO**

Os semicondutores foram cruciais para o avanço tecnológico das últimas décadas. A miniaturização de componentes eletrônicos devido principalmente aos transistores à base de silício permitiu, por exemplo, construir processadores com mais de 100 milhões de transistores. Entretanto, continuar o processo de miniaturização indefinidamente é impossível, uma vez que certos limites físicos de funcionamento são atingidos quando as dimensões dos transistores se aproximam da escala nanométrica.

Uma alternativa para a continuidade do progresso tecnológico é implementar a Spintrônica, com o desenvolvimento de componentes que combinam as propriedades semicondutoras e ferromagnéticas. No atendimento desta demanda estão os semicondutores magnéticos diluídos (ou DMS - do inglês *Diluted Magnetic Semiconductors*). São semicondutores, óxidos em sua maioria, nos quais uma pequena fração dos cátions da matriz (não-magnéticos) é substituída por cátions (magnéticos) de transição ou de terras raras. Teoricamente, estes materiais poderiam transportar uma corrente polarizada em spin, quando orientados magneticamente, mantendo as propriedades de semicondutor.

São inúmeros os sistemas de semicondutores dopados já investigados, combinando diferentes matrizes (p.ex. semicondutores III-V) e dopantes (p.ex., Mn, Co e Fe). No entanto, apesar da vasta literatura sobre os DMS, os mecanismos responsáveis pela origem do ordenamento ferromagnético eventualmente observado não é totalmente compreendida. Modelos teóricos explicando ou prevendo comportamento FM para semicondutores dopados com íons magnéticos têm sido reportados, entre os quais saliente-se os de Dietl *et al.* [1] e Coey *et al.* [2].

Os mecanismos responsáveis pela ordem magnética desejada estariam associados a

pólarons magnéticos, vacâncias, valência e concentração do dopante, tamanho de cristalito, bandas ou níveis de energia introduzidos pelo dopante, entre outros. Na verdade, nenhum dos modelos propostos anteriormente tem sido capaz de prever ou explicar a ordem FM em DMS de forma universal.

Além disto, nesta área de investigação os cientistas têm de enfrentar uma questão experimental complicada em relação à formação de sistemas monofásicos. Uma vez que estamos tratando de sistemas diluídos, pequenas frações de fases secundárias possivelmente magnéticas, podem estar presentes nas amostras, independentemente dos métodos de preparação. Estas fases indesejáveis podem não ser detectadas por métodos comuns, como a difração de raios X. Apesar do pequeno tamanho dos cristalitos ou da baixa quantidade relativa das fases espúrias, elas podem produzir uma resposta magnética em uma caracterização magnética, forte o suficiente para provocar interpretações erradas sobre as propriedades reais do semicondutor dopado. É por isso que muitos relatos na literatura sobre a ordem ferromagnética em DMS representam casos duvidosos. Isto significa que muita atenção deve ser dada à metodologia de preparação e à identificação das fases em amostras dopadas, antes de classificá-las como FM. Assim, permanece o desafio em desenvolver DMS que apresentem ferromagnetismo efetivo em temperatura ambiente, pois este tem sido o maior obstáculo às aplicações tecnológicas.

O Grupo de Materiais Especiais do Departamento de Física da UEM (MATESP) vem há alguns anos estudando esses materiais. Foram investigados os óxidos ZnO, Zr<sub>2</sub>O e TiO<sub>2</sub>, e o sulfeto ZnS, todos dopados com ferro e/ou cobalto no caso do ZnO [3]. A utilização preferencial do ferro como cátion dopante justifica-se na expertise do Grupo em espectroscopia Mössbauer. Esta técnica é uma poderosa ferramenta no estudo de compostos contendo ferro, pois permite identificar fases minoritárias e nanoestruturadas, bem como o estado magnético da fase. Como se verá ao longo deste trabalho, esta técnica foi extensivamente aplicada e trouxe resultados inéditos à área.

Nesta tese optou-se por fazer um estudo de dois óxidos semicondutores, igualmente dopados com ferro. O critério de escolha foi abordar sistemas não investigados pelo Grupo anteriormente e cuja descrição é incompleta ou contraditória, de acordo com trabalhos reportados anteriormente na literatura. Um dos sistemas foi o sesquióxido In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, semicondutor cuja matriz hospedeira é não-magnética. O outro foi o óxido CuO, cujo cátion

15

apresenta momento magnético – com ordem AFM abaixo de 213 K - e que, portanto, não se encaixa no perfil solicitado para matriz de DMS.

A rotina de síntese destes DMS envolveu a liofilização de acetatos metálicos – de cobre, índio e ferro - dissolvidos em água e um tratamento térmico posterior, constituindo um método pioneiro e inovador de dopagem e diluição, desenvolvido pelo MATESP e já aplicado com excelentes resultados na preparação de outros DMS. O acetato de ferro utilizado foi preparado nos laboratórios do grupo, com ferro enriquecido no isótopo <sup>57</sup>Fe [4] objetivando espectros Mössbauer de boa estatística e, consequentemente, na obtenção mais confiável e precisa dos parâmetros hiperfinos dos sistemas dopados.

Ambos os óxidos –  $In_2O_3$  e CuO - foram dopados com diferentes concentrações de ferro e caracterizados quanto às propriedades estruturais, ópticas, magnéticas e hiperfinas. Para tanto, foram utilizadas as técnicas de difração de raios x (DRX fonte de luz Síncrotron), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de raios x por dispersão em energia (EDX), espectroscopia de refletância difusa (EDS) e técnicas de magnetização e espectroscopia Mössbauer (EM), as duas últimas, em particular, também foram aplicadas em amostras a baixas temperaturas.

Essa tese está dividida em seis capítulos. O Capítulo 2 constitui-se pela revisão bibliográfica acerca dos materiais DMS e dos óxidos CuO e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No Capítulo 3, são descritos os processos de síntese e as técnicas utilizadas para a caracterização estrutural, óptica e magnética de ambos sistemas. Os resultados e discussões foram separados por grupo de amostras, o Capítulo 4 tratará do sistema (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto o sistema Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O será abordado no Capítulo 5 e, ao final de cada capítulo tem-se uma seção reservada para as conclusões. No Capítulo 6, são trazidas as conclusões gerais do trabalho e perspectivas futuras. Uma lista das publicações e submissões de artigos em revistas e em eventos é apresentada ao final do texto.

# **CAPÍTULO 2**

# **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### 2.1 SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS (DMS)

Por muito tempo, a propriedade de spin foi ignorada e o desenvolvimento da eletrônica dependeu somente da carga do elétron. Para que os avanços tecnológicos pudessem continuar, surgiu uma tecnologia chamada spintrônica (eletrônica de transporte de spin ou eletrônica de spin), na qual não é a carga de elétrons, mas o spin dos elétrons que transporta informações. Existem duas classes de dispositivos spintrônicos: uma utiliza metais ferromagnéticos e a outra se baseia em semicondutores ferromagnéticos.

A spintrônica baseada em metal tem sido a base de dispositivos de armazenamento de informações desde a descoberta do efeito de magneto resistência gigante (GMR). O efeito GMR foi relatado por P. Grüunberg e A. Fert em 1988 para estruturas de filmes finos, que consistem em sobreposições alternadas de camadas ferromagnéticas e não magnéticas. Essa tecnologia chamou a atenção do mercado de tecnologia e, em poucos anos depois, em 1991, pesquisadores da IBM desenvolveram a válvula de spin, o primeiro dispositivo da spintrônica. Hoje em dia, praticamente todos os computadores utilizam esse dispositivo nos cabeçotes de leitura de discos rígidos. Em 1995, foi fabricado o segundo dispositivo spintrônico, a memória magnética de acesso aleatório. Ambos os inventos foram responsáveis por imensos avanços no processo de miniaturização dos dispositivos eletrônicos [4, 5].

Porém, para a spintrônica se estabelecer é necessário desenvolver circuitos lógicos e, para isso, é indispensável se criar um dispositivo análogo ao transistor. Surge, então, a spintrônica baseada em semicondutores, que objetiva produzir semicondutores com propriedades ferromagnéticas sendo a fusão de eletrônica, fotônica e magnetismo. Se bemsucedida, essa nova classe de materiais poderia ser mais facilmente integrada à tecnologia convencional de semicondutores, surgindo dispositivos multifuncionais baseados em spin, como o spin-FET (transistor de efeito de campo), spin-LED (diodo emissor de luz), spin RTD (dispositivo ressonante de tunelamento), comutadores ópticos que operam a frequência terahertz, moduladores, codificadores, decodificadores e bits quânticos para computação quântica e comunicação [7].

Ao final da década de 1970, estudos de dopagem em semicondutores mostraram que uma pequena concentração de impurezas magnéticas não destruía as propriedades ópticas e de transporte eletrônico do hospedeiro, e ao mesmo tempo, apresentava grandes efeitos magnéticos. Esses materiais são conhecidos como semicondutores magnéticos diluídos. Diferente de um semicondutor magnético nos quais os íons que compõem o material apresentam momento magnético, nos DMS apenas uma pequena parte de seus sítios é ocupada por íons magnéticos. Os dopantes podem ser elementos de transição ou terras raras e devem estar homogeneamente distribuídos na matriz semicondutora [8].



Figura 2.1 - Classificação de semicondutores com íons magnéticos.

Os compostos DMS surgiram no final da década de 1970 e se desenvolveram na década de 1980, com estudos de semicondutores II-VI. Nesta época, o (Ga,Mn)As foi exaustivamente estudado, que apesar das suas propriedades ferromagnéticas, apresentava baixas temperaturas de Curie  $T_c$ . Em 1996, o grupo de Hideo Ohno obteve  $T_c$  de 110 K para esse composto e com melhorias no controle da qualidade do material, conseguiram aumentar para 190 K [9]. Apesar do progresso em relação à temperatura de Curie, ainda estava longe de atingir a temperatura ambiente. Em um artigo publicado na Science em abril de 2000, Tomas Dietl e colaboradores [1] apresentaram um modelo para explicar a origem do ferromagnetismo no (Ga,Mn)As e usaram esse mesmo modelo para prever ferromagnetismo em temperatura ambiente para outros compostos (Figura 2.2).



Figura 2.2 - Valores estimados de  $T_C$  para semicondutores tipo-p dopados com 5% de Mn. Dietl et al., 2000.

Era necessária uma teoria para explicar como spins tão afastados um dos outros se interagiam de forma a se organizarem ferromagneticamente. Em seu modelo, Dietl resgata uma teoria usada para explicar o ferromagnetismo em metais proposta por Zener em 1951 [10]. Zener discute que a interação de troca direta entre dois momentos magnéticos localizados sempre é de natureza antiferromagnética, assim o ferromagnetismo em metais de transição é atribuído à interação *s-d* dos elétrons de condução com os momentos magnéticos dos íons metálicos. Ou seja, o acoplamento ferromagnético só é possível através de uma interação de troca indireta, mediada pelos elétrons livres.



direta entre transição (camada d) e elétrons livres (camada s) podem ser de natureza FM e



Figura 2.3 - Modelo de Zener ou interação de troca indireta s-d.

Inspirado no modelo de Zener, Dietl sugere que o ferromagnetismo no (Ga,Mn)As ocorre devido à interação ferromagnética entre os spins de átomos de Mn isolados mediada pelos buracos da rede cristalina. A partir desse momento, o papel dos portadores de cargas se torna um aspecto crucial do modelo, pois implica que as propriedades magnéticas podem ser ajustadas alterando a densidade de portadores de cargas nos materiais.

Os resultados de Dietl encorajaram grupos de pesquisa no mundo todo a procurarem evidências de ferromagnetismo à temperatura ambiente, focando em estudos de óxidos e nitretos, pois apresentavam altas  $T_c$  (Tabela 2.1). Naquela época, havia a necessidade de explicar o ordenamento ferromagnético nos semicondutores com baixas concentrações de dopantes, pois nem o mecanismo de supertroca ou a interação de Dupla-troca eram suficientes. Na supertroca, era observado ordem magnética para baixas concentrações de dopantes e altos valores de momento, o que não ocorria nos óxidos. Já a Dupla-troca, falhava em sistemas onde não havia evidências de valências mistas. Era necessária uma teoria de interação de longo alcance. Foi então em 2005, que Coey e colaboradores propuseram que a interação de troca seria intermediada por pólarons magnéticos ligados (BMP - do inglês *Bound Magnetic Polaron*)[2].

Material	E <sub>g</sub> (eV)	Nível de dopagem	Momento (μ <sub>B</sub> )	<i>Т</i> <sub>С</sub> (К)
GaN	3,5	Mn - 9%	0,9	940
		Cr	-	>400
AIN	4,3	Cr - 7%	1,2	>600
TiO <sub>2</sub>	3,2	V – 5%	4,2	>400
		Co – 1–2%	0,3	>300
		Co – 7%	1,4	650–700
		Fe – 2%	2,4	>300
SnO <sub>2</sub>	3,5	Fe – 5%	1,8	610
		Co – 5%	7,5	650
ZnO	3,3	V – 15 %	0,5	>350
		Mn – 2,2%	0,16	>300
		Fe – 5%, Cu – 1%	0,75	550
		Co - 10%	2	280-300
		Ni – 0,9%	0,06	>300
Cu <sub>2</sub> O	2	Co – 5%, Al – 0,5%	0,2	>300
In <sub>1,8</sub> Sn <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	3,8	Mn – 5%	0,8	>300

Tabela extraída de Coey et al., 2005

O pólaron é uma quase-partícula e foi estudada muito antes do conceito de DMS. Em 1933, em estudos com centros de cor F em cloreto de sódio, Lev Landau propôs a possibilidade de que um elétron livre em um cristal iônico poderia ser aprisionado por efeito da sua interação com fônons ópticos da rede. O termo "pólaron" foi introduzido somente em 1946 por Salomon Pekar, ele definiu que o pólaron trata-se de um estado do elétron fortemente acoplado à polarização provocada pelo deslocamento de átomos em cristais iônicos. A Figura 2.4 é uma representação pictórica do pólaron formado a partir da interação do elétron com a rede cristalina deslocada.



Figura 2.4 - Pólaron: um elétron desloca os átomos ao seu redor produzindo um campo de polarização no cristal.

Foi então, em 1948, que Landau e Pekar consolidaram o conceito do pólaron admitindo que o portador de corrente em redes iônicas de cristais é o pólaron ao invés do elétron da banda de condução. Nesta abordagem o pólaron é tratado como um elétron associado a um defeito em particular do cristal e está confinado em um orbital hidrogenóide, com raio descrito por:

$$r_H = \varepsilon \left(\frac{m}{m^*}\right) a_0 \tag{1}$$

onde  $\varepsilon$  é a constante dielétrica de alta frequência do meio, m é a massa do elétron,  $m^*$ é a massa efetiva dos elétrons doadores e  $a_0$  é o raio de Bohr. A vantagem de introduzir os pólarons na teoria é o fato de que eles podem assumir raios iônicos grandes, isto é, de extensão maior ou igual aos parâmetros de rede. Por exemplo, os valores de  $r_H$  calculados para ZnO, TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> foram de 0,76, 0,48 e 0,86 nm, respectivamente [2]. Assim, os pólaron possuem raios suficientemente grandes e interagem com vários cátions simultaneamente.

Da mesma forma que no modelo de Zener, no qual ocorre acoplamento ferromagnético entre íons magnéticos quando mediados por um elétron livre; na abordagem de BMP, os momentos magnéticos contidos no orbital de um pólaron vão todos se alinhar ferromagneticamente. Na Figura 2.5, é mostrado o comportamento dos pólarons em uma matriz de um óxido dopada com íons magnéticos. O oxigênio não é mostrado, apenas as vacâncias de oxigênio, representadas por quadrados.



Figura 2.5 - Representação dos pólarons magnéticos. Adaptade de Coey et al., 2005. A interação entre os cátions magnéticos e os pólarons é descrita pelo modelo de troca direta de Heisenberg:

$$\Delta E_{exc} = -J_{sd} \mathbf{S} \cdot \mathbf{s} |\Psi(r)|^2 \Omega \tag{2}$$

na qual, S é o momento de spin do cátion magnético e s é o momento de spin do pólaron.

O pólaron ocupa os sítios vagos do oxigênio e alinha seu spin *s* antiparalalemente aos momentos dos íons magnéticos *S*. A sobreposição de pólarons magnéticos vizinhos leva a um estado ferromagnético de longo alcance. Nesse modelo, serão formadas duas sub-redes magnéticas, conforme mostrado na Figura 2.6.



Figura 2.6 - Modelo de sub-redes de Coey.

Através dessa abordagem teórica, Coey e seus colaboradores calcularam a  $T_c$  para o ZnO dopado com 10% de Co e obtiveram valores muito abaixo aos adquiridos experimentalmente. Logo, o modelo de duas sub-redes falha ao explicar as altas temperaturas de Curie.

Para contornar esse problema, Coey ajusta seu modelo, assumindo que os pólarons devem ser hibridizados com as camadas magnéticas. Na Figura 2.7, são mostradas as estruturas de bandas de um óxido com impurezas *3d* e uma banda de impurezas doadoras.

Na Figura 2.7(a), é mostrada a posição do nível *3d* para baixa temperatura Curie. Para que se tenha valores elevados de  $T_c$ , as bandas de impureza devem se sobrepor às bandas do hospedeiro, como ocorre em Figura 2.7(b) e (c), onde são mostradas as posições das bandas *3d* minoritárias e majoritárias, respectivamente.



Figura 2.7 - Estrutura de banda para óxidos do tipo-n. Adaptada de Coey et al., 2005.

Em resumo, foi proposto que o acoplamento de troca iônica ferromagnética em óxidos magnéticos diluídos do tipo n é mediado pelos elétrons doadores rasos presos pela vacância de oxigênio, que tendem a formar pólarons magnéticos ligados dentro de suas órbitas hidrogenóides. Na Figura 2.8 são ilustrados os diferentes mecanismos para o ferromagnetismo mediado por portadores de carga.



Figura 2.8 - Ferromagnetismo em Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As: (a) Modelo de troca p-d de Zener e (b) modelo do pólaron magnético ligado.

O trabalho publicado por Coey *et al.* foi um grande avanço na compreensão dos mecanismos característicos dos DMS. Diversos trabalhos experimentais e teóricos subsequentes estudaram a influência das vacâncias de oxigênios, da dopagem, do tamanho de partícula em diferentes óxidos semicondutores. Contudo, os resultados não apresentaram uma convergência.

Embora tenham sido propostas diferentes teorias, os mecanismos responsáveis pela a origem do ordenamento magnético em semicondutores magnéticos diluídos não é totalmente compreendida. Se tratando de um dos tópicos mais controversos da ciência de materiais e da matéria condensada, atualmente.

#### 2.2 ÓXIDO DE ÍNDIO – In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O óxido de índio é um semicondutor que apresenta alta condutividade e alta energia de *bandgap*. Uma das suas propriedades mais notáveis é ser transparente no espectro visível, tornando-o um forte candidato a importantes aplicações tecnológicas, tais como: dispositivos opto-eletrônicos, células solares, revestimento de materiais em dispositivos eletrônicos, fotodiodos, sensores, telas sensíveis ao toque, telas de cristal líquido, diodos emissores de luz, dispositivos fotovoltaicos, contato transparente, revestimentos antirreflexo para células solares, entre outros [11].

Amostras policristalinas de  $In_2O_3$  puras e dopadas foram sintetizadas por diversos métodos de síntese, como: a sol-gel, coprecipitação, solvotérmico. Porém, a maior parcela de trabalhos publicados é de óxido de índio na forma de filmes, particularmente o  $In_2O_3$  dopado com Sn, conhecidos como ITO - do inglês *Indium Tin Oxide*.

Entre os potenciais semicondutores magnéticos diluídos óxidos, o  $In_2O_3$  tem sido menos investigado comparado a outros óxidos, como o ZnO, o SnO<sub>2</sub> e o TiO<sub>2</sub>, isso se deve principalmente a sua estrutura cristalina complexa com dois sítios cristalográficos distintos. Porém, é dos óxidos mais promissores para aplicações em spintrônica e magneto-óptica [12].

#### 2.2.1 Propriedades estruturais

O óxido de índio  $In_2O_3$  é um sesquióxido estável na estrutura cristalina cúbica simples la-3, referente ao grupo espacial 206. Sua cela unitária é composta por 80 átomos, nos quais 48 são átomos de oxigênio e 32 átomos de índio. Nessa estrutura (Figura 2.9), os átomos de índio estão distribuídos em dois sítios cristalográficos: os sítios 24d e os sítios 8b, contendo 24 e 8 átomos de índio, respectivamente [12].



Figura 2.9 - Cela unitária do In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sítios 24d (a) e sítios 8b (b), em destaque.

Ambos sítios catiônicos são octaédricos, porém não são equivalentes. A proporção dos sítios 24d e 8b em uma célula unitária é de 3:1. O sitio 24d é não-centrossimétrico (C2) e é distorcido por três pares distintos de ligação metal-oxigênio (Figura 2.10). Por outro lado, o sítio 8b é centrossimétrico (S6) com as seis distâncias metal-oxigênio equivalentes (Figura 2.11). Os íons de índio possuem valência 3+ e número de coordenação seis, enquanto os íons de oxigênio apresentam valência 2- e coordenação quatro. [12]



Figura 2.10 - Sítio octaédrico distorcido 24d do In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Figura 2.11 - Sítio octaédrico simétrico 8b do In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

# 2.2.2 Propriedades ópticas

O óxido de índio é um semicondutor do tipo n, apresenta alta condutividade e alta energia de *bandgap* (com  $E_g$  = 3,5 – 4,3 eV). Por se tratar de um semicondutor altamente transparente, apresenta transmitância óptica maior que 90% na região do visível do espectro eletromagnético [11].

#### 2.2.3 Propriedades magnéticas

O In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é um composto diamagnético em sua forma *bulk*. Apesar disso, o composto não dopado pode apresentar ferromagnetismo quando está na forma de nanoestruturas. No entanto, o caminho mais usado para agregar propriedades magnéticas ao óxido de índio tem sido através da dopagem com elementos magnéticos. Diferentes íons magnéticos foram usados como dopantes, como: Cr, Fe, Co, Mn, Cu, F e Ni. Diferentes comportamentos magnéticos foram observados como ferromagnetismo [13]–[15], paramagnetismo [13, 14], antiferromagnetismo [18] e superparamagnetismo [19].

#### 2.2.4 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com ferro

Amostras de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas com ferro foram sintetizadas por diferentes métodos, como: moagem mecânica [20], reação de estado sólido [10, 15, 16], solvo-térmico [19], coprecipitação [23], sol-gel [11, 18], método de combustão em solução [15] e rota de solução de polímero. O ferromagnetismo é muito sensível às condições de crescimento, tais como método de preparação, temperatura de crescimento, pressão de oxigênio e concentração de dopagem. Além das propriedades magnéticas, diferentes métodos de síntese alteram substancialmente as propriedades estruturais, ópticas e hiperfinas desses compostos.

Para que o In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas com ferro seja um semicondutor magnético diluído, ele deve ser necessariamente monofásico. O ferro deve ser substitucional ao índio, podendo ocupar ambos sítios da estrutura Ia-3. Devido à diferença na simetria dos sítios, pode ocorrer uma distribuição desigual de ferro nos sítios [11].

Se tratando das propriedades magnéticas, foi observado ferromagnetismo em temperatura ambiente em In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com ferro. Trabalhos experimentais e teóricos sugerem que o ferromagnetismo pode estar relacionado à valência mista de íons de ferro, às vacâncias de oxigênio (V<sub>0</sub>) e/ou aos portadores de carga de spins polarizados formados durante a síntese. No entanto, esses resultados experimentais e conclusões obtidos por diferentes grupos de pesquisa têm se mostrados bastante diferentes e até mesmo contraditórios. Veja alguns casos a seguir.

Krishna *et al.* [25] sintetizaram pós de  $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$  (x = 0, 0,03, 0,05 e 0,07) pelo método de reação de estado sólido seguido de tratamento térmico a vácuo. Eles observaram que a amostra não-dopada era diamagnética enquanto as amostras dopadas apresentavam ferromagnetismo em temperatura ambiente. As curvas de M(H) e os parâmetros magnéticos das amostras para as diferentes concentrações de ferro são mostradas na Figura 2.12, a seguir:



Fe ( <i>x</i> )	M <sub>s</sub> (memu/g)	H <sub>ci</sub> (Oe)	<i>M</i> <sub>r</sub> (memu/g)	$\mu_{B}/Fe$
0.03	11.56	480.11	3.44	0.59
0.05	22.46	487.83	7.40	0.45
0.07	148.64	487.65	42.90	2.02

Figura 2.12 – Curvas de M(H) (a) os valores dos parâmetros magnéticos das amostras de  $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$  (b).

Adaptada de Krishna et al., 2015.

Jayakumar *et al.* [14] também observaram ferromagnetismo em temperatura ambiente em amostras policristalinas de  $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$  (x = 0, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, e 0,25) sintetizadas pelo método sol-gel. Eles verificaram que a magnetização de saturação aumentava com a concentração de ferro para as amostras x  $\leq$  0,20 (Figura 2.13). Os autores atribuem o ferromagnetismo em TA aos defeitos cristalinos gerados durante a síntese.



Figura 2.13 - Curva M(H) de amostras policristalinas de (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jayakumar et al., 2007.

Yu *et al.* [15] reportaram superparamagnetismo em nanopartículas de  $In_2O_3$  dopadas com ferro sintetizadas pelo método de combustão em solução. Seus resultados mostram que as amostras  $x \ge 0,02$  são ferromagnéticas com campo coercitivo de cerca de 120 Oe à temperatura ambiente (Figura 2.14(a)). A amostra com x = 0,01 é paramagnética à temperatura ambiente devido aos íons ferro isolados. Em temperaturas mais baixas, a histerese é significantemente aumentada (Figura 2.14(b)), devido a esse comportamento, os autores propõem que as amostras são de nanopartículas superparamagnéticas.



Figura 2.14 - Curvas M(H) de amostras policristalinas de  $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$ . Adaptada de Yu et al., 2009.

Sistemas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> codopados com ferro e outros elementos também foram estudados com o objetivo de induzir ferromagnetismo em temperatura ambiente. Foi relatado ferromagnetismo em TA em amostras *bulk* de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas com Fe e codopadas com Cu [22] e Ni [26]. Yan *et al.* [27] induziram a oxidação dos íons de Fe por meio de codopagem de F e descobriram que a valência mista do ferro (Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>) era responsável pela geração de ferromagnetismo. Por outro lado, Peleckis *et al.* [21] descobriram que amostras *bulk* In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> codopadas com Fe e Mn e preparadas por reação de estado sólido exibiam comportamento paramagnético em temperatura ambiente e ferromagnético em 10 K.
Apesar de diversos estudos de sistemas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados ou codopados com ferro, ainda não existe um consenso entre os resultados sobre o surgimento de ordem magnética nesses compostos. Dessa forma, estudos de parâmetros hiperfinos podem ser uma poderosa ferramenta para investigar os mecanismos das interações entre os íons de ferro, pois trata-se de uma medida local do momento magnético do ferro. Embora sejam estudos importantes, são bastantes escassos na literatura. A seguir são apresentados alguns resultados de Espectroscopia Mössbauer realizados até o momento para o In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com ferro.

Chu *et al.* [19] sintetizaram nanocubos de  $(In_{0,955}Fe_{0,045})_2O_3$  pelo método solvotérmico. A curva M(H) e espectro Mössbauer são mostrados na Figura 2.15. Medida em 300 K, a curva M(H) exibe histerese magnética com magnetização de saturação de 0,04 µ<sub>B</sub>/Fe (ou 0,07 emu/g) em campos de 6 kOe, indicando a presença de um regime ferromagnético. Porém, o espectro Mössbauer foi ajustado com dois dubletos paramagnéticos: o primeiro, apresentou deslocamento isomérico de 1,1 mm/s e desdobramento quadrupolar de 2,6 mm/s, indicando se tratar de Fe<sup>2+</sup>; o segundo, com  $\delta$  de 0,34 mm/s e  $\Delta E_q$  de 0,68 mm/s pode ser atribuído a Fe<sup>3+</sup>. Chu *et al.* concluem que os nanocubos são superparamagnéticos e que, portanto, a presença de íons de ferro com valências mistas não seria suficiente para introduzir o ferromagnetismo à temperatura ambiente.



Figura 2.15 – Curvas M(T) e M(H) (esquerda) e espectro de Mössbauer (direita) a temperatura ambiente para nanocubos de  $(In_{0,955}Fe_{0,045})_2O_3$ . Adaptada de Chu et al., 2008.

Yan *et al.* [28] relacionaram pela primeira vez a ocupação do ferro nos diferentes sítios catiônicos do In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com surgimento de ferromagnetismo. No estudo, foi investigado como os efeitos das vacâncias de oxigênio, o estado de valência dos íons ferro e a ocupação dos íons de ferro afetavam o comportamento magnético. Eles sintetizaram pós de (In<sub>0,85</sub>Fe<sub>0,15</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usando o método sol-gel. Na sequência, realizaram um tratamento térmico em atmosfera livre, obtendo uma amostra em pó alaranjado que denominaram por IFO. Um segundo tratamento térmico foi realizado em alto vácuo, como um processo para gerar vacâncias de oxigênio, obtendo um pó preto, essa amostra recebeu o nome de IFO-HV. Os espectros Mössbauer em temperatura ambiente e os parâmetros hiperfinos de ambas amostras são mostrados a seguir:





TABLE I. Fitted hyperfine parameters of RT Mossbauer spectra for IFO and IFO-HV.

	Component	IS <sup>a</sup> (mm/s)	QS <sup>b</sup> (mm/s)	Г <sup>е</sup> (mm/s)	<i>Н</i> <sub>f</sub> <sup>d</sup> (Т)	Area (%)
IFO	Doublet (8b)	0.37	0.76	0.42		79
	Doublet (24d)	0.36	1.35	0.37	•••	21
IFO-HV	Doublet (8b)	0.38	0.71	0.43	•••	56
	Sextet (24d)	0.87		0.53	38.17	44

<sup>a</sup>Isomer shift.

(c)

<sup>b</sup>Quadrupole splitting.

"Width of spectral lines.

<sup>d</sup>Hyperfine field,

Figura 2.16 – Curvas M(H) (a), EM em temperatura ambiente (b) e parâmetros hiperfinos (c) das amostras IFO e IFO-HV. Adaptada de Yan et al. 2014.

Singhal *et al.* [29] sintetizaram nanopartículas de  $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$  (x = 0, 0,05, 0,10). Para a amostra não-dopada foi verificado diamagnetismo, enquanto as amostras dopadas apresentaram um ferromagnetismo fraco em temperatura ambiente, como pode ser verificado na Figura 2.17 (valores obtidos de campo coercitivo e magnetização de remanência foram de 55 Oe, 0,019 emu/g e 30 Oe, 0,027 emu/g para x = 0,05 e x = 0,10, respectivamente). Os espectros Mössbauer foram ajustados com dois dubletos paramagnéticos, logo o ferro trivalente não seria responsável pelo ferromagnetismo observado em M(H). Sendo assim, os autores atribuem o ferromagnetismo à concentração de defeitos.



QS: Quadrupole splitting, IS: Isomer shift (mm/s) , **Г**: Outer Line width

Figura 2.17 - Curvas M(H), espectros de Mössbauer e parâmetrons para nanopartículas de  $(In_{0,95}Fe_{0,05})_2O_3 e (In_{0,9}Fe_{0,1})_2O_3$ . Adaptada de Singhal et al., 2009.

Tendo em vista os diversos estudos realizados com In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados ou codopados com ferro é possível que haja vários fatores envolvidos no surgimento de ferromagnetismo em temperatura ambiente. Neste trabalho, escolheu-se fazer um estudo sistemático de nanopartículas (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, realizando caracterização estrutural, óptica e magnética. Além disso, as amostras com diferentes níveis de dopagem foram submetidas a um detalhado estudo de propriedades hiperfinas, obtendo informações do magnetismo local para uma ampla faixa de temperatura, permitindo esclarecer o papel dos momentos magnéticos do ferro em seu comportamento magnético macroscópico. Um estudo com esta proposta ainda não havia sido realizado, levando a uma demanda por resultados em Espectroscopia Mössbauer desses compostos.

#### 2.3 ÓXIDO CÚPRICO - CuO

O monóxido de cobre é um semicondutor de cor preta, que na sua forma mineral é conhecido como tenorita. São dois os estados de oxidação mais comuns do cobre, Cu<sup>2+</sup> e Cu<sup>1+</sup> correspondentes aos óxidos CuO - óxido de cobre (II) ou óxido cúprico - e Cu<sub>2</sub>O - óxido de cobre (I) ou óxido cuproso [30]. Nesse trabalho optou-se por estudar o óxido cúprico.

O CuO é um semicondutor magnético do tipo p e apresenta um estreito *bandgap*. Devido as suas propriedades físicas e ao seu baixo custo, ele é bom candidato para diversas aplicações como: dispositivos spintrônicos, sensores de gás, nanofluidos, catalisadores, fotocondutores e células fototérmicas [30].

Quando se apresenta na forma nanoestruturada, suas propriedades químicas e físicas podem ser controladas alterando tamanho de partícula, distribuição dos tamanhos de partículas e morfologia, portanto o método de síntese é um fator determinante para o comportamento final desses compostos. Diferentes métodos de síntese são empregados como por exemplo: método sol-gel, hidrotermal, método de combustão de nitrato de ureia, síntese térmica coloidal, método de precipitação e decomposição térmica [31].

Além do controle das propriedades através da síntese, uma outra opção bastante empregada é através da dopagem com elementos de transição, principalmente quando se deseja induzir diferentes comportamentos magnéticos. Foram reportados diferentes regimes magnéticos para nanopartículas de CuO dopadas com ferro como: paramagnetismo [30], ferromagnetismo [32]–[34] e superparamagnetismo [35].

#### 2.3.1 Propriedades estruturais

Diferentemente dos outros monóxidos de metal de transição 3d (FeO, MnO, CoO e NiO), que apresentam a estrutura altamente simétrica NaCl, o CuO é estável na estrutura cristalina de baixa simetria monoclínica, referente ao grupo espacial C2/c. Sua cela unitária e os valores parâmetros de rede típicos são mostrados na Figura 2.18 abaixo:



Figura 2.18 - Cela unitária do CuO e valores típicos de parâmetros de rede.

Cada uma das quatro fórmulas unitárias por compõem a cela cristalina são constituídas de um cobre divalente envolto por seis íons de oxigênio, formando um octaedro CuO<sub>6</sub> fortemente distorcido pelo efeito Jahn-Teller (JT) de primeira ordem (Veja a Figura 2.19).

Como resultado da distorção JT, as distâncias axiais metal-oxigênio são significativamente maiores (2.79 Å) que as outras quatro (~1.95 Å) do plano (110), de modo que a coordenação dos átomos de cobre é descrita como quadrado-planar, como pode ser visto na Figura 2.20 [36].



Figura 2.19 – Sítio octaétrico (a) e distorção Jahn-Teller (b).



Figura 2.20 – Coordenação quadrado-planar em (110) do cobre no CuO. *Kuzmin et al., 2016.* 

### 2.3.2 Propriedades ópticas

O óxido cúprico possui um *bandgap* óptico estreito de apenas 1,4 - 1,7 eV [37], cujo tamanho exato e o caráter (direto ou indireto) ainda são objeto de estudos experimentais e teóricos.

Ao contrário do In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> visto na seção anterior, o CuO é um semicondutor do tipo p, isso se deve às vacâncias de cobre inerentes desse composto. Um estudo teórico de energias de formação de defeitos pontuais concluiu que as vacâncias de cobre são os defeitos mais estáveis da estrutura CuO [38].

#### 2.3.3 Propriedades magnéticas

Diferentemente do óxido de índio, o CuO é um semicondutor magnético, apresenta comportamento antiferromagnético assim como os demais monóxidos de metais de transição (MnO, FeO, CoO e NiO). Ele é conhecido pelo seu comportamento magnético incomum, no lugar da habitual dependência de Curie-Weiss, a curva de suscetibilidade em função da temperatura (Figura 2.21) exibe um máximo em torno de 550 K, então decresce até atingir um valor de 2 x 10<sup>-6</sup> emu/g, permanecendo constante para temperaturas inferiores a 130 K [39]. Para determinar a temperatura de Néel, foram realizados estudos de calor específico e foi encontrada uma anomalia em 220 K e esta foi associada ao início do antiferromagnetismo.



Figura 2.21 - Susceptibilidade magnética do CuO em função da temperatura determinada por O'Keeffe e Stone. Forsyth et al., 1988.

A susceptibilidade não pode fornecer informações precisas a respeito do ordenamento magnético do CuO, assim, somente com estudos de difração de nêutrons poderia ser esclarecido o comportamento dos momentos magnéticos. Forsyth *et al.* [39] aplicaram essa técnica em uma amostra monocristal de CuO e verificaram duas fases antiferromagnéticas: (i) uma estrutura antiferromagnética incomensurável obtida abaixo de 232,5 K, que permaneceu constante até 212,7 K e, neste ponto, uma transição de fase magnética ocorre evoluindo para (ii) uma estrutura antiferromagnética comensurada. A fase AFM-comensurável é esboçada na Figura 2.22, a seguir:



Figura 2.22 - Arranjo dos momentos magnéticos do CuO no estado AFM-comensurável. Adaptada de Forsyth et al., 1988.

Apesar dos resultados apresentados anteriormente terem sidos obtidos para monocristais de CuO, amostras *bulk* também exibem antiferromagnetismo com transições em 213 K e 230 K [32, 33]. No entanto, quando o composto se apresenta na forma de policristais e/ou em nanoestruturas, o comportamento magnético pode ser drasticamente alterado, revertendo em regimes ferromagnético [42] ou superparamagnético [43], por exemplo. Punnoose *et al.* [42] investigaram as propriedades magnéticas de nanopartículas de CuO de tamanhos que variavam entre 6,6 nm e 37 nm, sintetizadas pelo método sol-gel seguido de um tratamento térmico em altas temperaturas. Eles observaram dois comportamentos magnéticos diferentes entre si para dois grupos de amostras. Para as partículas de diâmetro D < 10 nm, foi verificado um significativo aumento da suscetibilidade magnética para baixas temperaturas além de um componente histerético na curva M(H), indicando ferromagnético fraco para essas amostras. Por outro lado, as nanopartículas com diâmetros maiores que 10 nm, o ordenamento magnético é essencialmente similar ao ordenamento antiferromagnético do CuO *bulk*.



Figura 2.23 - Curvas de M(T) de nanopartículas de CuO (a) e curva M(H) da amostra com D = 6,6 nm (b). Adaptada de Punnose et al., 2001.

Rao *et al.* [43] relataram superparamagnetismo em nanopartículas de CuO. Sintetizadas pelo método sol-gel, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de diferentes temperaturas, formando nanopartículas de diâmetros de 13 nm a 33 nm. Parte dos resultados obtidos estão na Figura 2.24. As curvas M(H) revelaram interação ferromagnética fraca em 300 K e mais significativa em 5 K, enquanto as curvas M(T) apresentam um pico alargado no protocolo ZFC indicando a presença de temperatura de bloqueio. Eles verificaram uma forte dependência da morfologia (formas elipsoidais e em forma de bastão) e do tamanho das partículas nas propriedades magnéticas. Além disso, eles atribuíram o SPM aos spins descompensados presentes na superfície das nanopartículas.



Figura 2.24 –Curvas M(H) em 10K e 300K (a); curva M(T) de nanopartículas de CuO (b). Adaptada de Rao et al., 2005.

Muitos outros estudos foram realizados em amostras de CuO para estabelecer uma relação entre tamanho de partícula e propriedades magnéticas, porém outros fatores como morfologia e anisotropia das nanoestruturas também se mostraram relevantes neste processo [30].

#### 2.3.4 CuO dopado com ferro

Diversos estudos foram conduzidos com CuO dopado com ferro com o objetivo de alterar suas propriedades magnéticas [37 - 41]. Quando diluído em óxidos, o íon de ferro geralmente assume o estado trivalente e, portanto, no sistema Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O a dopagem pode introduz defeitos na matriz. Para muitos autores, os defeitos são fatores importantes nos mecanismos magnéticos. Outra vantagem de usar ferro como dopante é a possibilidade de aplicar a espectroscopia Mössbauer, esta é capaz de identificar fases secundárias além de revelar diferentes fases magnéticas em amostras com regimes magnéticos complexos. A seguir são apresentados alguns resultados de caracterização de Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O nanoestruturados, que em momento oportuno serão comparados com as amostras sintetizadas nesse trabalho.

Manna *et al.* [44] sintetizaram nanobastões de Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O (x = 0, 0,02, 0,05 e 0,1) através do método hidrotermal. Eles relataram um fraco ferromagnetismo em temperatura ambiente para as amostras dopadas, mostrando que o nível de dopagem aumentava o caráter FM (Figura 2.25(a)). Também mostraram que o campo coercivo diminuía com o aumento da temperatura (Figura 2.25(b)).



Figura 2.25 - M(H) de nanobastões de Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O em temperatura ambiente (a) e M(H) da amostra x = 0,10 em diferentes temperaturas (b). Adaptada de Manna et al., 2010.

Por outro lado, Gaur *et al.* [35] relataram SPM em nanoestruturas de Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O ( x = 0,05 e 0,10). As amostras exibiram comportamento ferromagnético em T = 5 K e apresentaram comportamento superparamagnético em TA, visto que curvas  $M_{300K}(H)$  não apresentaram coercividade e remanência. Além disso, foi atribuído o aumento da temperatura de bloqueio à redução do tamanho das partículas, de 11 nm (x = 0,05) para 5 nm (x = 0,10).



Figura 2.26 - M(H) de x = 0,05 e 0,10 em 300 K (a) e 5 K (b); M(H) e 300 K ajustadas para x = 0,05 (c) e x = 0,10 (d); M(T) de x = 0,05 (e) e x = 0,10 (f). *Gaur et al., 2015.* 

Stewart *et al.* [45] estudaram policristrais de CuO dopados com 0,25%mol de hematita sintetizados por moagem e tratados termicamente em atmosfera livre. Diferentes amostras foram obtidas através das diferentes temperaturas do tratamento térmico: *as-milled*, 650 K, 750 K, 800 K, 850 K e 1000 K. A amostra 1000K apresentou fase secundária correspondente ao espinélio magnético CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (par de sextetos em EM). Para as demais amostras, os espectros Mössbauer foram ajustados com um dubleto que evoluía para uma distribuição de sextetos a medida que a temperatura era reduzida. Essa evolução foi estudada para a amostra 800 K medida na faixa de temperatura 150 K – 15 K.



Figura 2.27 - Espectros Mössbauer em 300K (a), 15K (b) e da amostra 800K em diferentes temperaturas (c). Adaptada de Stewart et al., 1998.

Borzi *et al* [46] estudaram a matriz de CuO dopando-a com uma baixa concentração de ferro (Cu<sub>0,995</sub>Fe<sub>0,005</sub>O) preparada por co-precipitação seguida de tratamento térmico. Nos resultados de EM, os íons de Fe<sup>3+</sup> apresentavam um comportamento paramagnético em temperatura ambiente e que, conforme a amostra era resfriada, o dubleto PM era convertido em uma distribuição de sextetos (Figura 2.28(a)). O valor médio da distribuição de campos  $B_{hf}$  foi plotada em função da razão da temperatura pela temperatura de Néel, considerando  $T_N = 235$  K (Figura 2.28(b)). Foi observado também uma segunda fase, referentes ao espinélio CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ajustado com dois sextetos discretos que manteve o valor de área em torno de 8% para as diferentes temperaturas. Verificou-se que a suscetibilidade (M/H) aumentava significativamente com a diminuição da temperatura (Figura 2.28(c)), tal comportamento não poderia ser justificado somente pela contribuição FM do espinélio. Por fim, os autores sugerem que a dopagem do ferro trivalente é responsável por gerar um excesso de vacâncias de Cu<sup>2+</sup>, provocando um efeito de *spin canting* existente na matriz CuO.



Figura 2.28 - EM de Cu<sub>0,995</sub>Fe<sub>0,005</sub>O em diferentes temperaturas (a),  $B_{hf}$  médio em função da temperatura (b) e curva de susceptibilidade em função da temperatura (c). Adaptada de Borzi et al., 2000.

Park *et al.* [33] estudaram pós de Cu<sub>0,98</sub>Fe<sub>0,02</sub>O sintetizadas pelo método sol-gel seguido de tratamento térmico em diferentes temperaturas ( $T_A = 500^{\circ}$ C, 700°C e 1000°C). Os espectros Mössbauer em temperatura ambiente indicaram que as amostras possuíam duas fases magnéticas: paramagnética e ferromagnética, simultaneamente. Em 17 K, o espectro Mössbauer da amostra 500°C foi ajustado com dois conjuntos de sextetos correspondentes a dois tipos de interações super-troca: uma para cada distância Cu(Fe)-O de 1.88 e 1,99 Å e com ângulos de ligação de Cu(Fe)-O-Cu(Fe) de 146° e 99°. Os autores atribuem o ferromagnetismo à interação de troca mediada por pólarons magnéticos ligados.



Figura 2.29 - EM obtidos em 300K (a) e em 17K (b); curva M(H) (c). Adaptada de Park et al., 2007.

Devido os resultados controversos para amostras de CuO dopadas com ferro, mais investigações experimentais são necessárias a fim de determinar um modelo teórico capaz de explicar as correlações citadas anteriormente. Este trabalho tenta fornecer uma investigação mais detalhada sobre os efeitos da concentração de ferro nas propriedades estruturais, ópticas, magnéticas e hiperfinas de amostras de nanopartículas de Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O.

# **CAPÍTULO 3**

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

## 3.1 PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

A técnica de síntese freeze-drying é uma rota de preparação de amostras que consiste em dois processos: (i) a secagem por liofilização da solução aquosa dos precursores na forma de sais e (ii) o tratamento térmico para obter a fase desejada. A seguir, serão descritos com detalhes cada um desses processos.

### 3.1.1 Mistura e secagem por liofilização

O propósito dessa etapa é misturar os precursores randomicamente através da dissolução em água e, em seguida, remover a água. Esse processo tem início no cálculo das massas de cada sal precursor, a estequiometria é determinada com base na fase final desejada. Tanto para o sistema de  $Cu_{1-x}Fe_xO$  como o sistema de  $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$  foram usados acetatos como precursores, suas informações estão na Tabela 3.1.

Precursor Fórmula Fábricante					
Acetato de Cobre II	Cu(CH₃COO)₂	Vetec			
Acetato de Índio	In(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Aldrich			
Acetado de Ferro-57	[ <sup>57</sup> Fe <sub>3</sub> O(CH <sub>3</sub> COO) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]CH <sub>3</sub> COO	LabMat*[4]			

. . . . . . . . . . . . . .

\*Acetato de ferro enriquecido fabricado no Laboratório de Materiais Especiais da Universidade Estadual de Maringá

Os acetatos foram dissolvidos em água destilada e deionizada obtendo, assim, uma solução diferente para cada amostra final. Imediatamente depois, cada solução foi congelada, neste processo, o frasco contendo a mistura é parcialmente imerso em nitrogênio líquido, mantendo-o em rotação até que toda a solução esteja completamente congelada, obtendo uma fina casca de amostra nas paredes internas do frasco. É importante ressaltar que em nenhum momento o nitrogênio líquido entra em contato direto com a amostra, pois poderia ser uma fonte de impureza.

Após o congelamento, os frascos são rapidamente colocados nas prateleiras do liofilizador que já se encontra em temperaturas inferiores à -50°C. Então, o liofilizador é fechado e a bomba de vácuo é acionada, fornecendo um ambiente de baixa pressão – aproximadamente 100mmHg. A partir desse momento, a água presente nas misturas começa a ser sublimada. Para que a secagem completa fosse garantida, as amostras foram mantidas em processo de liofilização por um tempo de 24 horas.

#### 3.1.2 Tratamento térmico

Como resultado da primeira parte do processo de síntese, foi obtido um pó onde os átomos metálicos dos precursores estão randomicamente distribuídos. Em seguida, o pó é submetido ao tratamento térmico para obter a fase cristalográfica desejada. O tratamento térmico foi conduzido em um forno resistivo (tipo mufla marca EDG, EDG10P – S, modelo 3000) em atmosfera livre. As amostras foram tratadas através de uma taxa de aquecimento de 3°C/min até atingir 600°C, assim permaneceu por apenas dez minutos. Ao fim deste breve patamar isotérmico, o forno foi desligado e as amostras foram resfriadas mantidas dentro do mesmo até a temperatura ambiente. Vale ressaltar que ambos sistemas foram submetidos exatamente às mesmas condições de tratamento térmico.

#### 3.1.3 Descrição das amostras

O grupo de amostras do sistema de óxido de índio dopado com ferro é composto por quatro amostras em pó, uma sintetizada sem a dopagem e, as demais, com concentração nominal de 3%, 8% e 12% de Ferro por átomo de Índio. Na Tabela 3.2, estão listadas as amostras que compõe esse sistema e as técnicas experimentais que foram usadas em cada amostra.

Nome da amostra	At%	Difração de raios x luz Síncroton	EDS	ΜΕΤ	DRS	Magnetometria	EM
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	х	х	х	Х	x	х
(In <sub>0,97</sub> Fe <sub>0,03</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	х	x	x	x	x	х
(In <sub>0,92</sub> Fe <sub>0,08</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	х	x	x	x	x	х
(In <sub>0,88</sub> Fe <sub>0,12</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	x	х	x	х	X	х

Tabela 3.2 - Amostras e técnicas experimentais do sistema (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O grupo de amostras do sistema de óxido cúprico dopado com ferro é composto por cinco amostras em pó, uma sintetizada sem a dopagem e, as demais, com concentração atômica variando de 1% a 4% de ferro por átomo de cobre. As técnicas caracterização usadas em cada uma amostra são apresentadas na Tabela 3.3.

Nome da amostra	At %	Difração de raios x luz Síncroton	EDS	MET	DRS	Magnetometria	EM
CuO	0	х	х	х	х	x	х
Cu <sub>0,99</sub> Fe <sub>0,01</sub> O	1	x	х	х	х	x	х
Cu <sub>0,98</sub> Fe <sub>0,02</sub> O	2	х	х		х	х	х
Cu <sub>0,97</sub> Fe <sub>0,03</sub> O	3	х	х		х	х	х
Cu <sub>0,96</sub> Fe <sub>0,04</sub> O	4	x	х	х	х	x	х

Tabela 3.3 - Amostras e técnicas experimentais do sistema Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O.

#### 3.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E AJUSTES NUMÉRICOS

Uma vez concluídos os tratamentos térmicos, todas as amostras foram caracterizadas por difração de raios x (difratômetro convencional e de luz Síncrotron), Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Espectroscopia de Refletância Difusa, Medidas de Magnetização em função da temperatura e do campo aplicado e Espectroscopia Mössbauer em diferentes temperaturas.

#### 3.2.1 Difração de raios X convencional

Após a síntese, as amostras em pó foram prontamente caracterizadas usando a difração de raios x, a fim de observar a formação da fase desejada e determinar o limite de solubilidade do dopante na matriz. Para essa análise preliminar, foram utilizados dois Difratômetros. As medidas das amostras do sistema  $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$  foram medidas usando um ânodo de Cobre ( $K_{\alpha 1} = 1,5406$  Å), enquanto as amostras de Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O foram estudadas usando um ânodo de Cobalto ( $K_{\alpha 1} = 1,7890$  Å) para contornar efeitos de absorção.

Os difratogramas foram analisados através do programa X´Perl Highscore Plus, o qual compara o difratograma medido com difratogramas publicados na literatura, através de sua biblioteca de fichas cristalográficas. Com isso, é possível identificar diferentes fases simultaneamente, o qual é crucial para determinar o limite de solubilidade do dopante e julgar a eficácia do método de síntese e do tratamento térmico. A partir dessa análise preliminar, foram definidos os parâmetros: temperatura, atmosfera, forno e taxa de aquecimento. Com a rota de síntese estabelecida, foi, então, determinado o limite de solubilidade do ferro em cada um dos sistemas. O sistema (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou fase única até x = 0,12, enquanto o sistema Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O atingiu o limite de solubilidade em x = 0,04.

#### 3.2.2 Difração de raios X com fonte de luz síncrotron

Uma das grandes dificuldades no processo de dopagem é verificar a formação de fase única, ainda mais se tratando de dopagens de baixas proporções. Dessa forma, um difratograma de alta resolução pode ser muito mais eficiente em detectar a presença de fases secundárias. Todas as amostras desse trabalho foram analisadas através do difratômetro de raios x de luz Síncrotron da linha XRD-1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), por meio da proposta 20170111.



Figura 3.1 - Difratômetro da linha de Luz XRD1. Fonte: https://www.lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/xrd1/overview

A linha XRD1 conta com um difratômetro de raios x especialmente preparado para amostras em pó, e fornece uma análise de alta qualidade pois apresenta as seguintes vantagens em relação ao difratômetro convencional:

1) Escolha do comprimento de onda incidente. Diferentemente das fontes de raios-x de origem termiônica, que depende do ânodo metálico, a radiação Síncrotron ocorre em uma larga faixa em energia. Isso permite que o usuário escolha a energia do feixe incidente considerando o menor efeito de absorção versus difração para o material em estudo. Na linha XRD1, a faixa de energia dos raios x disponibilizada é de 5,5 a 14 keV. No presente trabalho, foram consultadoa previamente os valores de energia para cada um dos grupos de amostras, então, para o grupo Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O os difratogramas foram realizados em 8,5 keV, enquanto para as amostras (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o feixe incidente foi de 12 keV.

2) Alta resolução. O feixe de alto brilho de um Síncrotron acarreta em um difratograma de alta contagem.

3) Rápida coleta de dados. Nas montagens convencionais, tanto o feixe quanto o detector são movimentados para "varrer" os ângulos de difração e gerar o difratograma. Porém, na linha XRD1, o feixe e os detectores são fixos, isso só é possível pois a linha conta com um arranjo de 24 detectores formando um semicírculo, localizado a uma distância de 76 cm da amostra (Figura 3.1). Nas medidas desse trabalho os padrões de raios-x foram coletados no intervalo  $2\theta 2,7^{\circ}$ – 120,7 com um passo de 0,004° e cada difratograma de alta resolução levou cerca de cinco minutos para serem completados.

4) Porta amostra giratório especial para amostras em pó. As amostras em pó são confinadas em capilares de quartzo. Nesse sistema, o capilar é posicionado transversalmente à frente do feixe e, enquanto o feixe é disparado e a medida ocorre, o capilar é mantido em rotação. A movimento de rotação durante a medida minimiza efeitos de anisotropia.

#### 3.2.3 Refinamento Rietveld

O refinamento estrutural dos difratogramas de alta resolução obtidos no Síncrotron foi realizado através do Método de Rietveld. Para isso, foi utilizado o programa Fullprof [47], disponível gratuitamente na internet. Também disponível eletronicamente, contudo restrito a acadêmicos através do site do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), foram as fichas cristalográficas utilizadas para servir de início aos refinamentos, sendo elas, ICSD-43179 e ICSD-169423 empregadas nos refinamentos do grupo Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O e (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente.

Para ambos sistemas, os picos foram ajustados como sendo uma função Pseudo-Voigt, pois trata-se da convolução da função Lorentziana e da função Gaussiana, fornecendo ajustes mais precisos e significativos fisicamente. A qualidade dos refinamentos foi verificada pelo parâmetro *G* (goodness of fit), definido como  $G^2 = \chi$ , Para mais detalhes a respeito dos ajustes, no Anexo 1, estão disponíveis todos os arquivos de entrada da versão final do refinamento de cada amostra (arquivos .pcr para o Fullprof).

#### 3.2.4 Cálculo do tamanho de cristalito e estresse pelo método de Williamson-Hall

Com os valores de largura a meia altura obtidos previamente pelo refinamento Rietveld, foi estimado o tamanho do cristalito através do método de Williamson-Hall [48]. Este método considera o alargamento de uma linha de Bragg como sendo devido a duas contribuições, ao tamanho do cristalito e às microdeformações. Williamson-Hall, em seu tratamento propõe que o alargamento devido ao tamanho do cristalito de uma linha de Bragg na posição  $\theta$ , satisfaz a equação de Scherrer:

$$\beta_D = \frac{K \cdot \lambda}{D \cdot \cos \theta} \tag{3}$$

na qual, K é o fator de forma ( = 0,9 para cristalitos esféricos sem simetria cúbica),  $\lambda$ é o comprimento de onda e D é o diâmetro do cristalito.

O alargamento devido à microdeformações é descrito por:

$$\beta_{\epsilon} = 4\epsilon \tan \theta \tag{4}$$

na qual,  $\epsilon$  é a microdeformação máxima.

A primeira contribuição  $\beta_D$  varia com 1/cos  $\theta$  enquanto que a segunda  $\beta_{\epsilon}$  varia com tan  $\theta$ . Se ambas as contribuições estiverem presentes, seu efeito combinado deve ser determinado por convolução. A simplificação de Williamson-Hall é assumir que a convolução é uma soma simples ( $\beta = \beta_D + \beta_{\epsilon}$ ), quando função que descreve o pico pode ser aproximada a uma função lorentziana ou, soma de quadrados ( $\beta^2 = \beta_D^2 + \beta_{\epsilon}^2$ ), no caso de ser uma função gaussiana. Assim, para o primeiro caso o alargamento total  $\beta$  é definido por:

$$\beta \cdot \cos \theta = \frac{K \cdot \lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \tag{5}$$

Através do refinamento, foram determinados os valores largura a meia altura de cada pico de Bragg, que apesar de terem sido ajustados como uma função Pseudo-Voigt, prevaleceu a parte lorentziana. Foram, então, escolhidos os dez picos mais intensos e com seus valores de largura a meia altura  $\beta$  e ângulo de Bragg  $\theta$ , o gráfico WH foi gerado (Figura 3.2).



Figura 3.2 - Gráfico de Williamson-Hall para a amostra CuO.

Ao plotar  $\beta \cdot \cos \theta$  versus  $\sin \theta$  obtém-se uma reta cuja a componente angular (*slope*) se relaciona com a microdeformação e a coeficiente linear (*intercept*) com o diâmetro do cristalito. Então, o diâmetro do cristalito será determinado por:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{slope} \tag{6}$$

E o valor do estresse por:

$$\epsilon = \frac{intercept}{4} \tag{7}$$

#### 3.2.5 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

Uma maneira de verificar a estequiometria e a presença de impurezas é através da espectroscopia de raios e por dispersão em energia (EDX ou EDS). As análises de EDS desse trabalho foram conduzidas no Microscópio Eletrônico de Varredura da Quanta 250, pertencente a COMCAP-UEM. Para cada amostra analisada, foram gerados uma série de espectros para que fosse obtido um valor médio da concentração de dopante na matriz.

#### 3.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão permite visualizar as partículas, assim além de obter informações a respeito da morfologia, também é possível calcular o diâmetro médio e a polidispersão do tamanho das nanopartículas. Tais informações são bastante importantes para a interpretação da natureza magnética, como será posteriormente discutido.

No presente trabalho foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão modelo JEOL 1011, da Central de Microscopia do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP-UEM). Quando a amostra é em pó, é necessário o uso de um porta amostra específico, composto de uma pequena grade metálica coberta por uma fina película, onde as partículas serão depositadas. Como nessa técnica a imagem é gerada por elétrons transmitidos, a condição ótima para visualização das partículas é quando elas estão espalhadas na superfície da película. Então, para minimizar os aglomerados, as amostras selecionadas foram diluídas em álcool isopropílico e, com auxílio de uma cuba de ultrassom, foram agitadas até obterem uma solução homogênea. Com uma pipeta, apenas uma gota da solução é depositada na superfície da grade.

As condições de medidas (tamanho do feixe, tensão aplicada) foram ajustadas para cada amostra e amplificações. Para cada amostra analisada, foram geradas uma média de 50 imagens com diferentes amplificações. Pois, além de observar a morfologia das nanoestruturas, as imagens foram usadas para calcular o diâmetro médio e a dispersão do tamanho das partículas. Essa etapa de tratamento das imagens e método de cálculo, serão abordados a seguir.

## 3.2.7 Determinação do diâmetro médio das nanopartículas a partir das imagens de MET

As imagens obtidas na Microscopia Eletrônica de Transmissão foram previamente selecionadas para a análise de tamanho das nanopartículas, sendo escolhidas as imagens nas quais as partículas possuíssem bordas nítidas. As micrografias foram importadas para o programa de tratamento de imagens *Image J* - este programa permite calibrar a escala contida na imagem com ferramenta régua. O diâmetro das partículas foi medido usando tal ferramenta e os valores foram exportados para uma tabela.

Como já era esperado, uma mesma amostra apresentou partículas de diferentes diâmetros, pois sistemas reais raramente apresentam uma distribuição de tamanho uniforme. Essa distribuição de tamanho pode ser descrita como uma função do diâmetro f(D) que é satisfatoriamente descrita por uma distribuição log-normal e tem a forma:

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}D\sigma} \exp(-\frac{(\ln D/D_0)^2}{2\sigma^2})$$
 (8)

onde  $D_0$  é o diâmetro mais provável (mediana) e  $\sigma$  é o grau de polidispersão da distribuição de tamanho.

Foi gerado um histograma com os dados experimentais e sobre o histograma foi ajustada a função log-normal. Uma vez determinado os parâmetros da distribuição, foi calculado o diâmetro médio < D >, como segue:

$$< D >= D_0 e^{(\sigma^2/_2)}$$
 (9)

E o desvio padrão:

$$\sigma_D = \langle D \rangle \sqrt{e^{\sigma^2} - 1} \tag{10}$$

#### 3.2.8 Espectroscopia de refletância difusa

A técnica empregada para a caracterização óptica das amostras foi a Espectroscopia UV/vis. As medidas de refletância foram realizadas utilizado o espectrofotômetro UV/vis/NIR Perkin Elmer Lambda 1050 (COMCAP-UEM). Todas as amostras foram medidas na faixa de 200 a 860 nm com passo de 0,25 nm. A energia de *bandgap* foi determinada através do método de Kubelka-Munk [49], seguido da extrapolação linear do gráfico de Tauc [50].

Primeiramente, os valores de refletância são convertidos na função Kubelka-Munk F(R):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$
(11)

е

$$(F(R)hv)^{1/n} = A(hv - E_g)$$
<sup>(12)</sup>

na qual A é o coeficiente de absorção linear do material, hv é a energia do fóton,  $E_g$ é a diferença da *bandgap* óptica e n é uma constante associada à diferentes tipos de transições eletrônicas (n = 1/2, 2, 3/2 ou 3 para transições diretas permitidas, indiretas permitidas, diretas proibidas e indiretas proibidas, respectivamente). Nesse trabalho foi usado  $n = \frac{1}{2}$ .

Em seguida, para cada amostra é gerado um gráfico de Tauc -  $(F(R)hv)^2$  versus hv e por extrapolação do intervalo linear a  $E_g$  é determinada.

#### 3.2.9 Medidas magnéticas

Para a caracterização das propriedades magnéticas foi utilizado o magnetômetro VSM - SQUID (Quantum Design©) instalado no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica / UFSCar. Foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura e em função do campo aplicado para todas as amostras desse trabalho. Ambos os sistemas foram sujeitos às mesmas condições de medidas.

As curvas de magnetização em função da temperatura foram realizadas nos protocolos ZFC (*Zero Field Cooling*) e FC (*Field Cooling*), com um campo magnético externo aplicado de

250 Oe. A amostra foi resfriada até atingir a temperatura de 10K, então, o campo magnético externo foi ligado. A partir desse momento, a amostra foi sendo aquecida com um passo de 3K/min e a magnetização mensurada a cada 1K até atingir 300K (ZFC). Com a temperatura em 300K e mantendo o campo externo ligado, a amostra foi, então, resfriada na mesma taxa de 3K/min enquanto a magnetização foi novamente mensurada a cada 1K até atingir 10K (FC).

As curvas de magnetizações como função do campo magnético aplicado foram obtidas em temperaturas de 10 K e 300 K para os dois sistemas estudados em campos aplicados de  $-70 \ kOe$  a 70 kOe.

#### 3.2.10 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer de todas as amostras dopadas foram realizadas em um espectrômetro convencional, operando em geometria de transmissão, com fonte radioativa de 57Co(Rh) de 50 mCi de atividade nominal, instalado no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do DFI/Universidade Estadual de Maringá. As medidas foram conduzidas em temperatura ambiente e em baixas temperaturas, para este utilizou-se um criostato de hélio de ciclo fechado. O espectrômetro foi calibrado através do  $\alpha$ -Fe como absorvedor, à temperatura ambiente.

O ajuste numérico dos espectros obtidos foi realizado usando o software de ajuste NORMOS, através do método de mínimos quadrados, este código emprega um conjunto de Lorentzianas para calcular a contribuição de cada curva do espectro final. Os parâmetros ajustados foram deslocamento isomérico  $\delta$ , desdobramento quadrupolar 2 $\varepsilon$ , largura de linha  $\Gamma$ , área subespectral e campo hiperfino  $B_{hf}$ .

# **CAPÍTULO 4**

## SISTEMA (In1-xFex)2 O3: RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X E REFINAMENTO RIETVELD

Na Figura 4.1 são apresentados os difratogramas de todas as amostras desse sistema, os quais revelam apenas picos referentes à fase Ia-3. Na Tabela 4.1 são mostrados os parâmetros cristalográficos e microestruturais obtidos através do refinamento.



Figura 4.1- Difratogramas refinados do sistema (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ao observar isoladamente o pico 222 nos difratogramas das diferentes amostras (Figura 4.2) constata-se um alargamento dos mesmos, além de um deslocamento para altos ângulos ao se aumentar a concentração de dopante. Isso indica (i) que ocorre uma redução no tamanho do cristalito, como consequência da dopagem. Yu *et al.* [15] obtiveram resultados similares para nanopartículas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados com ferro, sintetizadas pelo método de combustão. Por outro lado, Krishna *et al.* [25] relataram um aumento do parâmetro de rede com o incremento de Fe em pós sintetizados por reação de estado sólido.



Figura 4.2 - Evolução do pico 222 com a concentração de ferro.

Fabela 4.1 - Parâmetros	s microestruturais	refinados das	amostras	(In <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> )	) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
-------------------------	--------------------	---------------	----------	--------------------------------------	---------------------------------

Amostra x	EDX Fe (at.%)	Parâmetros de rede <i>a</i> (Å)	Volume da célula (ų)	G (Qualidade do ajuste)
0	0	10,1248	1037,91	1,61
0,03	3,6	10,1226	1037,23	1,42
0,08	9,1	10,1195	1036,28	1,36
0,12	14,1	10,1178	1035,76	1,37

Além do tamanho de cristalito, (ii) o parâmetro de rede também diminui com a concentração de ferro e, como consequência, o volume da cela cristalina também o faz, o que é atribuído à diferença entre os raios iônicos do Fe<sup>3+</sup> (64,5 pm) e do In<sup>3+</sup> (80 pm) [51]. Essa redução evolui de forma monótona decrescente com x, como mostra a Figura 4.3, evidenciando que os íons de Fe são incorporados nos sítios do índio na rede do In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Figura 4.3 - Parâmetro de rede e volume da cela cristalina em função da concentração de ferro das amostras (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nenhuma impureza foi detectada através dos espectros de raios x em dispersão em energia, mostrando que a técnica de síntese empregada produz amostras de alta pureza. Os valores de concentração de ferro em % atômico nos sítios do índio obtidos por EDX são mostrados na Tabela 4.1 e verifica-se que a concentração medida está muito próxima da nominal.

Com o resultado dos refinamentos dos difratogramas, foram estimados os tamanhos médios das partículas através do método de Willianson-Hall. Na Figura 4.4, estão apresentados os gráficos WH e os ajustes lineares para cada amostra.



Figura 4.4 - Gráficos WH das amostras (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Os coeficientes angular e linear são usados para o cálculo do diâmetro de cristalito e do estresse da rede, todos esses valores estão apresentados na Tabela 4.2:

	•		•		
Amostra	Parâmetros d	o ajuste linear	ת	Estresse (10 <sup>-3</sup> )	
X	Coeficiente linear ( $10^{-3}$ )	Coeficiente angular ( $10^{-3}$ )	0 <sub>WH</sub> (nm)		
0	4,0	2,1	23,24	0,53	
0,03	4,7	3,2	19,78	0,79	
0,08	5,4	6,2	17,22	1,56	
0,12	5,4	7,2	17,25	1,81	

Tabela 4.2 - Parâmetros de ajuste WH, diâmetro e estresse para o sistema (In1-xFex)2O3.

Os ajustes de WH revelaram um caráter nanométrico das amostras de  $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$ . A Figura 4.5 mostra a relação do tamanho do cristalito e estresse em função da concentração de ferro.



Figura 4.5 - Diâmetro de cristalito e estresse em função da concentração de ferro para as amostras do sistema (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O tamanho de cristalito diminuiu significativamente da amostra não-dopada para a amostra com x = 0,03; seguiu diminuindo para x = 0,08 e se manteve constante para x = 0,12. Quanto ao estresse da rede, este aumenta com o nível de dopagem. Krishna *et al.* [13] também constataram que o tamanho de cristalino diminui com a concentração de ferro na matriz In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entretanto, Chandradass *et al.* [23] obtiveram um aumento no tamanho do cristalito embora, igualmente, uma diminuição no parâmetro de rede com o nível de dopagem com ferro em amostras (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0  $\leq$  x  $\leq$  0,07) preparadas por co-precipitação.

### 4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Nas figuras a seguir são mostradas as micrografias de MET de todas as amostras do sistema  $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$ ; ao lado de cada imagem está o histograma de tamanho de partículas.



Figura 4.6 – Micrografias das amostras In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (In<sub>0,97</sub>Fe<sub>0,03</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Figura 4.7 - Micrografias das amostras (In<sub>0,92</sub>Fe<sub>0,08</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (In<sub>0,88</sub>Fe<sub>0,12</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
As micrografias confirmam o carácter nanométrico das partículas, com formatos aproximadamente esféricos e constituindo agregados. A polidispersão no tamanho e os diâmetros médios foram determinados pela análise nos histogramas e são apresentados na tabela a seguir:

Amostra	Parâmetros do aiu	iste lognormal			
v Annostra	$D_{\rm rank}$		$\langle D \rangle_{MET}$		
<b>^</b>	$\mathcal{D}_0(\mathbf{m})$	0 (1111)	(1111)		
0	19,32	0,26	20 <u>+</u> 5		
0,03	19,99	0,25	21 <u>+</u> 5		
0,08	17,24	0,23	18 <u>+</u> 4		
0,12	13,79	0,22	14 <u>+</u> 3		

Tabela 4.3 - Parâmetros de ajuste lognormal e diâmetro médio das partículas (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Os tamanhos médios das partículas estão em concordância com os respectivos valores calculados pela fórmula WH, confirmando uma significativa redução do tamanho devido à dopagem.

## 4.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA



Os espectros de refletância difusa UV-Vis-NIR são mostrados na Figura 4.8.

Figura 4.8 - Espectros UV-vis das amostras (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A amostra In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possui cor clara, logo é esperado que apresente alta refletância na luz visível (370-750nm). Por outro lado, as amostras dopadas apresentam tom alaranjado, que se torna mais intenso com a concentração de dopante. Essa característica se deve ao aumento da absorção na região do vermelho. Os valores de energia de *bandgap* foram determinados pela extrapolação linear dos gráficos de Tauc e podem ser vistos na Figura 4.9.



Figura 4.9 - Gráficos de Tauc para as amostras (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A energia do *bandgap* para a amostra não-dopada é de 3,36 eV, valor este que está muito próximo aos reportados na literatura. Para as amostras dopadas houve uma significativa redução de  $E_g$  com o nível de dopagem. A Figura 4.10 mostra que  $E_g$  é uma função monótona, decrescente com a concentração de ferro. Yang *et al.* [52] obtiveram resultados similares para filmes de  $\ln_2O_3$  dopados com ferro, eles atribuíram o desvio para o vermelho (*redshift*) à interação de troca sp - d entre os elétrons das bandas do hospedeiro e os elétrons 3d localizados (associados aos cátions de ferro). Como resultado dessa interação, o limite inferior da banda de condução é reposicionado para baixo e o limite superior da banda de valência é reposicionado para cima, levando à diminuição do *gap*.

Por outro lado, Chakraborty *et al.* [53] e Sai Krishna *et al.* [25] relataram um aumento do valor de  $E_g$  (ou *blueshift*) com o aumento da concentração de ferro na matriz  $In_2O_3$  de filmes finos e nanopartículas, respectivamente. Para ambos autores, o aumento no  $E_g$  seria uma evidência do aumento da densidade de portadores de cargas. É possível constatar que as nanopartículas de  $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$  sintetizadas nesse trabalho sofreram uma redução tanto no tamanho da partícula como no  $E_g$  devido à dopagem com ferro. A correlação entre tamanho de partícula e  $E_g$  tem se mostrado um resultado contraditório na literatura, tendo em vista que foi observado (i) uma diminuição do tamanho de partícula e um aumento de  $E_g$  [25], (ii) aumento do tamanho de grãos policristalinos e aumento de  $E_g$  [11] e (iii) aumento de  $E_g$  sem alterações nas diâmetros dos grãos [53].



Figura 4.10 - Evolução do diâmetro do cristalito e  $E_g$  em função da concentração de ferro para as amostras (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

# 4.4 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

As medidas de magnetização em função da temperatura para as amostras de  $(In_{1-} _{x}Fe_{x})_{2}O_{3}$  podem ser vistas na Figura 4.11.



Figura 4.11 - Magnetização em função da temperatura com H = 250 Oe das amostras de (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na Figura 4.12 mostra-se a magnetização em função da temperatura para a amostra x = 0,12 realizadas sob diferentes campos aplicados.



Figura 4.12 - Magnetização em função da temperatura da amostra (In<sub>0,88</sub>Fe<sub>0,12</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> medidas em diferentes campos.

A amostra não-dopada apresenta valores negativos de magnetização, comportamento este típico de um material diamagnético. Esse resultado está de acordo com o reportado na literatura para esse semicondutor na forma *bulk*. Por outro lado, as amostras dopadas apresentam valores de magnetização positivos e monotonicamente crescentes com a redução da temperatura. Um incremento mais significativo no valor das magnetizações é observado para temperaturas abaixo de aproximadamente 30 K, o que também vale para a amostra não-dopada.

Foi observado que para campo aplicado de 250 Oe todas as amostras apresentaram irreversibilidade entre as curvas FC e ZFC. Porém a irreversibilidade desapareceu quando o campo aplicado aumentou para 10 kOe para a amostra x = 0,12 (Figura 4.12).

Na Figura 4.13 a seguir, são mostradas as curvas de magnetização FC e a inversa da susceptibilidade magnética das amostras do sistema  $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$ . Constata-se que nenhuma das amostras satisfaz a lei de Curie-Weiss. Porém, para as amostras dopadas, o comportamento de  $1/\chi$  sugere que ao menos dois regimes magnéticos estão presentes. Um deles prevalece na faixa de temperatura de 300 K – 100 K e o outro para temperaturas abaixo de 100 K, este último seria responsável pelo rápido decréscimo da curva  $1/\chi$ .



Figura 4.13 - Magnetização FC e  $1/\chi$  em função da temperatura para as amostras do sistema  $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$ 

A Figura 4.14 mostra as curvas de magnetização em função do campo aplicado, comomedidas a 10 K e a 300 K, para todas as amostras do sistema  $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$ .



Figura 4.14 - Magnetização em função do campo aplicado para as amostras (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

É possível observar que as curvas de magnetização não atingem saturação magnética, mesmo com campo aplicado de 70 kOe. Também é evidente a diferença sistemática entre as curvas, quando varia a concentração de ferro.

Na curva M(H) da amostra não-dopada, o diamagnetismo foi constatado devido ao comportamento típico (retas de coeficiente angular negativo). Foi, então, subtraída a contribuição diamagnética ( $\chi_{10K} = 4,29 \times 10^{-7}$ ;  $\chi_{300K} = 5,2 \times 10^{-7}$ ) e as curvas corrigidas revelaram histerese magnética em ambas as temperaturas – em 10K foram obtidos  $H_c = 381 \ Oe \ e \ Ms = 104 \times 10^{-6} emu/g$  enquanto em 300K, foram obtidos os valores  $H_c = 121 \ Oe \ e \ Ms = 33 \times 10^{-6} emu/g$ .



Figura 4.15 - Curvas M(H) da amostra  $In_2O_3$  sem a contribuição diamagnética.

O surgimento de ferromagnetismo devido à nanoestruturação não é um resultado inédito [55]. Esse fenômeno está ligado ao fato que, em nanoestruturas, a contribuição da área superficial domina os efeitos devido ao volume. No caso particular do In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as vacâncias de oxigênio são mais abundantes na superfície da partícula, sendo elas responsáveis por acomodar cargas livres, gerando um fraco ferromagnetismo.

Para amostras dopadas, as curvas M(H) foram interpretadas como a soma de uma contribuição FM e PM:  $M(H) = M_{FM}(H) + \chi_{PM} H$ , onde o primeiro termo,  $M_{FM}(H)$ , representa o componente histerético (ou ferromagnético) e o segundo termo,  $\chi_{PM} H$ , é responsável pelo componente linear ou PM.

A contribuição paramagnética ( $M = \chi_{PM}H$ ) foi linearmente ajustada na região de altos campos e subtraída das curvas originais, as curvas resultantes deste ajuste podem ser vistas na Figura 4.16. Os valores de magnetização remanente, campo coercivo, magnetização de saturação, além da susceptibilidade estão listados na Tabela 4.4.



Figura 4.16 – Curvas M(H) resultantes da subtração da contribuição linear das amostras dopadas do sistema  $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$ .

•

Amostra r	Н <sub>с</sub> ( <b>0</b> е)		$\frac{M_R}{(10^{-3}emu/g)}$		M <sub>S</sub> (10 <sup>-3</sup> emu/g)		χ (10 <sup>-6</sup> emu/g0e)	
~	10K	300K	10K	300K	10K	300K	10K	300K
0,03	313	90	3,59	0,27	319,56	7,09	7,00	0,56
0,08	804	8	10,80	0,03	408,62	11,48	10,36	2,18
0,12	1007	26	20,27	0,25	599,89	20,06	15,06	3,29

Tabela 4.4 - Parâmetros magnéticos das amostras dopadas do sistema (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Os valores dos parâmetros magnéticos  $M_S \in M_R$  aumentam com o aumento no nível de dopagem nas amostras e com a diminuição da temperatura, para ambas as temperaturas medidas. O campo coercivo  $H_C$  apresentou valores significativos apenas em 10K, seu valor aumentou com a concentração de ferro, sugerindo que a dopagem aumenta a resposta ferromagnética das nanopartículas nessa temperatura. Em temperatura ambiente, os valores de  $H_C$  para as amostras x = 0,08 e 0,12 estão no limite do passo da medida (20 Oe), assim, somente com as medidas de magnetização, não é possível afirmar que tais amostras apresentam FM em TA.

Outros autores tiveram resultados similares. Krishna *et al.* [25] observou que o aumento da concentração de ferro aumentava os valores dos parâmetros magnéticos em nanopartículas de  $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$ . Em contrapartida, Chakraborty *et al.* [53] constataram que os parâmetros magnéticos  $M_S$ ,  $M_R$  e  $H_C$  diminuíram com a dopagem em filmes finos de  $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$  (x = 0,03 e x = 0,07) tratados termicamente em 250°C e 350°C.

### 4.5 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Os espectros Mössbauer (ajustados) das amostras dopadas com x = 0,03, x = 0,08 e x = 0,12 medidas em diferentes temperaturas são apresentados nas Figura 4.17, Figura 4.18 e Figura 4.19, respectivamente. Analisando-se preliminarmente as três séries verifica-se em todos os espectros uma fração paramagnética e outra magnética. Assim, os ajustes dos espectros Mössbauer foram realizados considerando um dubleto e uma distribuição de  $B_{hf}$  (Dist. B<sub>hf</sub> A) para as temperaturas ambiente, 200 K e 100 K. Para as temperaturas de 50 K, 26 K e 4 K, a distribuição anterior foi substituída por um sexteto discreto e uma outra distribuição (Dist. B<sub>hf</sub> B) foi acrescentada na metodologia de ajuste. Os parâmetros hiperfinos ajustados e as áreas subespectrais dos diferentes sítios estão listados na Tabela 4.5.



Figura 4.17 - Espectros Mössbauer ajustados da amostra (In<sub>0,97</sub>Fe<sub>0,03</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> medida em diferentes temperaturas.



Figura 4.18 - Espectros Mössbauer ajustados da amostra (In<sub>0,92</sub>Fe<sub>0,08</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> medida em diferentes temperaturas.

.



Figura 4.19 - Espectros Mössbauer ajustados da amostra (In<sub>0,88</sub>Fe<sub>0,12</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> medida em diferentes temperaturas.

х	Т (К)	Sítio	$\delta(mm/s)$	2 <i>ɛ</i> ( <i>mm/s</i> )	$B_{hf}\left(T\right)$	Γ( <i>mm/s</i> )	Área (%)
	200	Dist. de B <sub>hf</sub> A	0,34	-0,16	38,9*	0,27	24
300	Dubleto	0,37	0,77	-	0,51	76	
	200	Dist. de B <sub>hf</sub> A	0,46	-0,19	44,1*	0,27	22
	200	Dubleto	0,42	0,78	-	0,59	78
	100	Dist. de B <sub>hf</sub> A	0,49	-0,23	50,7*	0,27	20
	100	Dubleto	0,47	0,80	-	0,70	80
		Sexteto	0,50	-0,21	52,8	0,55	24
0,03	50	Dubleto	0,49	0,79	-	0,63	51
		Dist. de B <sub>hf</sub> B	0,53	0,07	31,7*	0,27	25
		Sexteto	0,50	-0,23	53 <i>,</i> 0	0,53	25
	26	Dubleto	0,49	0,77	-	0,60	38
		Dist. de B <sub>hf</sub> B	0,52	0,03	38,5*	0,27	37
		Sexteto	0,49	-0,22	51,6	0,37	24
	4	Dubleto	0,49	0,73	-	0,60	16
		Dist. de B <sub>hf</sub> B	0,47	-0,02	39,8*	0,27	60
	200	Dist. de B <sub>hf</sub> A	0,38	-0,22	43,6*	0,27	54
	300	Dubleto	0,37	0,74	-	0,55	46
	200	Dist. de B <sub>hf</sub> A	0,45	-0,20	47,5*	0,27	59
	200	Dubleto	0,44	0,76	-	0,56	41
	100	Dist. de B <sub>hf</sub> A	0,49	-0,21	50,8*	0,27	60
	100	Dubleto	0,48	0,79	-	0,61	40
		Sexteto	0,50	-0,20	53,1	0,49	54
0,08	50	Dubleto	0,49	0,74	-	0,51	20
		Dist. de B <sub>hf</sub> B	0,49	0,18	29,3*	0,27	26
		Sexteto	0,49	-0,19	53,0	0,62	58
26	26	Dubleto	0,48	0,77	-	0,53	14
		Dist. de B <sub>hf</sub> B	0,50	0,17	29,6*	0,27	28
		Sexteto	0,48	-0,19	51,6	0,41	51
	4	Dubleto	0,49	0,70	-	0,53	9
		Dist. de B <sub>hf</sub> B	0,52	0,06	36,0*	0,27	40
	200	Dist. de B <sub>hf</sub> A	0,38	-0,21	42,1*	0,27	77
	500	Dubleto	0,37	0,73	-	0,55	23
200 100 <b>0,12</b> 50	200	Dist. de B <sub>hf</sub> A	0,44	-0,21	46,5*	0,27	73
	200	Dubleto	0,42	0,77	-	0,57	27
	100	Dist. de B <sub>hf</sub> A	0,49	-0,20	51,0*	0,27	68
	100	Dubleto	0,47	0,81	-	0,63	32
		Sexteto	0,50	-0,20	52,8	0,57	61
	50	Dubleto	0,48	0,76	-	0,54	18
		Dist. de B <sub>hf</sub> B	0,49	0,16	26,6*	0,27	22
		Sexteto	0,50	-0,20	53,0	0,54	59
	26	Dubleto	0,48	0,72	-	0,52	13
		Dist. de B <sub>hf</sub> B	0,49	0,18	26,6*	0,27	28
	4	Sexteto	0,49	-0,20	51,6	0,44	57
		Dubleto	0,49	0,74	-	0,48	5
		Dist. de B <sub>hf</sub> B	0,49	0,05	34,2*	0,27	38

Tabela 4.5 - Parâmetros hiperfinos das amostras dopadas do sistema (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

\* Valor médio de campo hiperfino.

Os valores de  $\delta$  para as componentes consideradas nos ajustes dos espectros obtidos em TA (dubleto e distribuição) revelam que os íons de ferro apresentam valência 3+, o que ocorre nas três amostras. Com a redução da temperatura esses valores aumentam, em função do efeito Doppler de segunda ordem. Quanto aos valores da interação quadrupolar das duas componentes, estes são similares paras as diferentes concentrações de ferro e não variam significativamente com a redução da temperatura.

É plausível atribuir cada uma das componentes a cada um dos sítios cristalográficos do  $In_2O_3$  ocupados pelo ferro. As áreas subespectrais obtidas para a amostra com x = 0,03 sugerem que o dubleto é respectivo ao sítio 24d e a distribuição é respectiva ao sítio 8b, enquanto que estas mesmas áreas, quando obtidas para as amostras x = 0,12, sugerem o contrário. A interpretação adotada neste trabalho é de que a ocupação revelada pela amostra x = 0,12 representa mais corretamente a multiplicidade dos sítios visto que, quanto maior o nível de dopagem, mais a ocupação se aproxima de uma distribuição estatística (i. e. 3:1). A inversão no nível de ocupação apresentada pela amostra x = 0,03 revela tão somente que, de fato, existe uma preferência inicial do ferro pelo sítio 8b. Verifique-se que para a amostra x = 0,08 o ferro distribui-se quase que igualmente entre os dois sítios. Na Figura 4.20, estão apresentados os valores da ocupação para cada amostra, considerando-se um idêntico fator *f* para os dois sítios.



Figura 4.20 - Ocupação pelo ferro dos sítios catiônicos no In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (valores obtidos pela média das áreas relativas em diferentes temperaturas).

No entanto, surge aqui uma interessante questão que é a existência de desdobramento quadrupolar para o ferro que ocupa um sítio octaédrico que no  $\ln_2O_3$  apresenta simetria cúbica. Pode-se atribuir a distorção do sítio 8b ocupado pelo ferro a sua peculiar configuração eletrônica no estado trivalente ( $3d^5$  – camada semipreenchida), significativamente diferente daquela própria do  $\ln^{3+}$  ( $4d^{10}$  – camada preenchida). Quanto à interação quadrupolar apresentada pelo ferro no sítio 24d, esta apenas reflete a distorção do respectivo octaedro, já existente na matriz não-dopada.

Além das observações acima feitas sobre interações hiperfinas de natureza elétrica, ainda há que observar-se que os cátions férricos nos sítios 24d apresentam uma maior tendência no congelamento dos momentos magnéticos, quando comparado aos cátions férricos que ocupam os sítios 8b. Isto se depreende da distribuição de  $B_{hf}$  existente até 100 K (Dist. B<sub>hf</sub> A), atribuída totalmente ao sítio 24d, enquanto que o sítio 8b (dubleto) revela caráter paramagnético até aquela temperatura. No entanto, abaixo de 100 K a área subespectral do dubleto diminui progressivamente, surgindo uma distribuição de  $B_{hf}$  (Dist. B<sub>hf</sub> B) que cresce às expensas daquele, o que sugere um ordenamento parcial dos cátions férricos do sítio 8b. Observe-se ainda que o sexteto discreto que substituiu a distribuição de Bh inicial mantém aproximadamente o mesmo valor de  $B_{hf}$  (~ 51 T), quando a temperatura de medida é reduzida de 50 K para 4 K. A Figura 4.21 mostra a evolução das áreas subespectrais com a redução da temperatura, para todas as amostras.



Figura 4.21 - Evolução das áreas subespectrais para dopadas do sistema (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para todas as amostras dopadas, o ordenamento magnético progressivo da sub-rede 8b está em concordância com o que se verifica na curva 1/x para temperaturas abaixo de 100 K, ou seja, um aumento na magnetização total do sistema.

As razões que justificam a diferença de comportamento magnético para os cátions férricos que ocupam os diferentes sítios podem estar ligadas à geometria das ligações Fe-O-Fe, que propiciam diferentes interações de supertroca. Além disso, considerando a existência de ordem magnética (FM de acordo com os resultado de M(H)), é necessário considerar a formação preferencial de pares cátions férricos na sub-rede 24d. Um modelo que melhor justifique a diferença no magnetismo das duas sub-redes será objeto de estudos futuros, na continuação desse trabalho.

Os estudos experimentais e teóricos encontrados na literatura apontam que o ferromagnetismo em sistemas de  $In_2O_3$  dopado está associado às vacâncias de oxigênio e a presença de Fe<sup>2+</sup> [18, 28, 53]. Contudo, nos resultados apresentados neste trabalho foi verificado que são íons de Fe<sup>3+</sup> os responsáveis pelo caráter ferromagnético das amostras dopadas. Além disto, estas amostras foram tratadas em atmosfera livre, minimizando a criação de vacâncias de oxigênio e seu papel na origem da ordem magnética.

### 4.6 CONCLUSÕES

Amostras de  $(In_{1-x}Fe_x)_2O_3$  (x = 0, 0,03, 0,08 e 0,12) são monofásicas, cristalizadas com estrutura Ia-3, com partículas em escala nanométrica e livres de impurezas.

O ferro entra na rede do In2O3 substitucionalmente e isovalente ao índio e ocupando ambos os sítios cristalográficos da matriz óxida (8b e 24d); a ocupação ocorre preferencialmente no sítio 8b para baixos teores de dopagem, mas distribui-se estatisticamente entre os sítios com o aumento do nível de dopagem.

A dopagem com ferro provoca a diminuição (i) do parâmetro de rede da cela cristalina, (ii) no tamanho da nanopartícula (cristalito) e (iii) no *bandgap*.

As amostras dopadas apresentam dois regimes magnéticos diferentes no intervalo de temperatura 300 K – 4 K, relacionados às diferentes evoluções de ordenamento dos cátions férricos presentes nos dois sítios cristalográficos da matriz de  $In_2O_3$ : um regime existente na faixa de temperatura 300 K -  $\cong$  50 K, resultante do estado PM dos íons Fe<sup>3+</sup> na sub-rede 8b e do estado parcialmente orientado dos íons de Fe<sup>3+</sup> na sub-rede 24d; e outro regime existente na faixa de temperatura 50 K – 4K, resultante do ordenamento progressivo dos momentos magnéticos afetos à sub-rede 8b, em conjunto com a sub-rede 24d plenamente ferromagnética, mas não necessariamente alinhados entre si.

# **CAPÍTULO 5**

# SISTEMA Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O: RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X E REFINAMENTO RIETVELD

Na Figura 5.1 são apresentados os difratogramas refinados. São verificados apenas picos da fase monoclínica referente ao grupo espacial C2/c, constatando ausência de segunda fase. Além disso, é possível perceber um alargamento nos picos com o aumento da concentração de ferro. Isso sugere que ocorre uma redução no tamanho do cristalito como uma consequência da dopagem. Contudo, somente através do refinamento será possível obter uma análise mais precisa.



Figura 5.1 – Difratogramas refinados das amostras Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O.

A Tabela 5.1 apresenta os parâmetros cristalográficos e microestruturais de todas as amostras do sistema  $Cu_{1-x}Fe_xO$ . Na sequência, os parâmetros da rede cristalina são confrontados com a concentração de ferro, os gráficos são apresentados na Figura 5.2.

Amostra x	EDX Fe (at.%)	Parâmetros de rede (Å)	Volume da célula (ų)	G (Qualidade do ajuste)
0	0	a = 4,68427 b = 3,42588 c = 5,13184 $\beta = 99,4128$	81,246	4,24
0,01	1,05	a = 4,68407 b = 3,42422 c = 5,13071 $\beta = 99,3872$	81,191	2,58
0,02	1,68	a = 4,68076 b = 3,42486 c = 5,12955 $\beta = 99,3721$	81,134	2,88
0,03	2,75	a = 4,67780 b = 3,42602 c = 5,12929 $\beta = 99,3251$	81,117	2,13
0,04	3,71	a = 4,67640 b = 3,42686 c = 5,12897 $\beta = 99,2999$	81,113	1,91

Tabela 5.1 - Parâmetros microestruturais das amostras Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O.



Figura 5.2 - Parâmetros de rede e volume da cela em função da concentração de ferro para o sistema Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O.

Pode-se observar que os parâmetros de rede *a* e *c*, diminuem monotonicamente, enquanto o parâmetro *b* sofreu uma redução entre x = 0,00 e x = 0,01 e, depois, seguiu aumentando linearmente com o nível de dopagem, enquanto que o volume da cela cristalina diminui progressivamente com x. Admitindo que o ferro seja substitucional ao cobre na rede cristalina, é esperado uma alteração nos parâmetros de rede e a contração no volume da cela cristalina, tendo em vista a diferença de tamanho entre os raios iônicos Cu<sup>2+</sup> (57 pm) e Fe<sup>3+</sup> (49 pm) [51].

Ainda na Tabela 5.1 são mostrados também os valores de concentração de ferro em % atômica dos sítios de cobre obtidos pelos espectros de raios x em dispersão em energia. Nenhuma impureza foi detectada e a concentração medida está muito próxima da nominal. Com o resultado dos refinamentos dos difratogramas, foram estimados os tamanhos médios das partículas através do método de Willianson-Hall. Na Figura 5.3, estão apresentados os gráficos WH e os ajustes lineares para cada amostra. E na sequência, os parâmetros de ajuste, o diâmetro e o estresse da rede são apresentados na Tabela 5.2.



Figura 5.3 - Gráficos de WH do sistema Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O.

Tabela 5.2 - Parâmetros de ajuste WH, diâmetro do cristalito e estresse da rede do sistema
Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O.

	Parâmetros d	o ajuste linear			
Amostra x	Coeficiente linear (10 <sup>-3</sup> )	iente Coeficiente $(10^{-3})$ angular $(10^{-3})$		Estresse (10 <sup>-3</sup> )	
0	1,3	4,8	99,25	1,20	
0,01	3,9	3,1	33,68	0,78	
0,02	5,2	7,3	25,14	1,82	
0,03	7,6	5,7	17,17	1,42	
0,04	8,3	6,0	15,86	1,49	

Os ajustes de WH revelaram o caráter nanométrico das amostras de Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O. A Figura 5.4 mostra a relação do tamanho do cristalito e estresse da rede em função do nível de dopagem.



Figura 5.4 - Diâmetro de cristalito e estresse da rede em função do nível de ferro para as amostras do sistema Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O.

Verifica-se que o tamanho de cristalito é uma função decrescente da concentração de ferro, diminuindo drasticamente da amostra x = 0 para x = 0,01 e mais moderadamente para  $x \ge 2$ . Por outro lado, os valores de estresse não apresentaram uma relação monótona com o nível de dopante.

A redução do tamanho de partícula devido à dopagem com ferro relatada nesse trabalho já foi observada também em nanofolhas de CuO dopadas com ferro preparadas pelo método hidrotermal [57] e filmes finos de CuO dopados com ferro preparados por spray de pirólise [58]. Em contrapartida, foi relatado um aumento no tamanho de partícula para nanopartículas preparadas pela combustão de micro-ondas [59].

## 5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As imagens de MET das amostras x = 0, x = 0,01 e x = 0,04 estão apresentadas na figura



Figura 5.5 – Micrografias das amostras CuO (a),  $Cu_{0,99}Fe_{0,01}O$  (b) e  $Cu_{0,96}Fe_{0,04}O$  (c).

A micrografia da amostra não-dopada (Figura 5.5(a)) exibe partículas com faces retas, sugerindo que o tratamento térmico além de ser responsável pela formação da fase, também contribuiu para o crescimento das partículas. Isso não é observado nas nanopartículas de x = 0,04. Apesar de todas as amostras terem sido tratadas em mesma temperatura e tempo, a dopagem foi responsável por atrasar o processo de crescimento e, como consequência, as amostras dopadas apresentam tamanhos de partículas bem inferiores à amostra não-dopada.

As micrografias revelam também a formação de agregados para todas as amostras, este comportamento sugere interação ferromagnética entre as partículas. A polidispersão no tamanho das partículas pode ser analisada pelos histogramas, e os diâmetros médios estão apresentados na tabela a seguir:

Amostra	Parâmetros do	$< D >_{MET}$	
x	<i>D</i> <sub>0</sub> (nm)	$\sigma$ (nm)	(nm)
0	92,22	0,23	95 ± 22
0,01	37,05	0,28	39 ± 11
0,04	26,88	0,38	29 ± 11

Tabela 5.3 - Parâmetros de ajuste lognormal e diâmetro médio das partículas de Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O.

Os tamanhos médios das partículas estão em concordância com os respectivos valores calculados pela fórmula WH, confirmando uma redução do tamanho devido à dopagem.

## 5.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA

Os espectros de refletância difusa UV-vis são mostrados na Figura 5.6. O óxido cúprico possui cor preta, logo é esperado que apresentasse alta absorção na luz visível (370-750nm), nesta faixa de energia a refletância se manteve em torno de 15%. As amostras dopadas também apresentam alta absorção, contudo, constatou-se a diminuição da refletância como resultado do aumento da concentração de ferro na matriz CuO. Na faixa do infravermelho, a refletância aumenta para todas as amostras.



Figura 5.6 - Espectros UV-vis das amostras do sistema Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O.

Os valores de  $E_g$  foram obtidos por extrapolação linear e são mostrados na Figura 5.7. Observa-se um desvio para o vermelho (*redshift*) com a diminuição do teor de ferro. Outros autores também relataram a redução de  $E_g$  devido à (i) diminuição do tamanho de cristalito para nanopartículas de CuO não-dopadas [60] e (ii) diminuição da concentração de ferro em nanofolhas [57] e filmes [58] de CuO dopado com ferro. Por outro lado, para nanopartículas de Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O o aumento de x provocou um aumento no  $E_g$  [59].



Figura 5.7 - Gráficos de Tauc para as amostras Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O.

A Figura 5.8 mostra a evolução do tamanho de cristalito e de  $E_g$  em função da concentração de ferro. Nota-se que ambas as magnitudes apresentam uma clara diminuição com dopagens de x = 0,01 ou x = 0,02 - relativamente mais significativa para o tamanho de cristalito - seguido de uma diminuição mais branda para x maiores. Assim, o comportamento mostrado pelas amostras preparadas nesse trabalho é qualitativamente próximo ao verificado em [57] e [58], mas oposto aos descritos em [59].



Figura 5.8 – Evolução do diâmetro do cristalito e  $E_g$ em função da concentração de ferro para as amostras Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O.

# 5.4 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO



As curvas de magnetização em função da temperatura para todas as amostras podem ser vistas na Figura 5.9:

Figura 5.9 - Magnetização versus temperatura com H = 250 Oe das amostras  $Cu_{1-x}Fe_xO$ .

A amostra não-dopada de CuO apresenta um comportamento típico de um óxido cúprico *bulk*. Como apresentado na seção 2.3.3, o CuO apresenta uma transição suave entre o estado ordenado e paramagnético. Assim, a temperatura de Néel foi determinada através do gráfico da derivada segunda da curva FC, na qual revelou um ponto de inversão em T = 213K, concordando os valores reportados na literatura.



Figura 5.10 - Determinação da temperatura de Néel da amostra CuO.

Para a amostra x = 0,01, a curva ZFC apresentou um comportamento magnético semelhante à curva da amostra não-dopada, enquanto a curva FC é ligeiramente diferente. Assim, é plausível considerar que a dopagem não elimina o caráter antiferromagnético, embora é esperado que as transições de temperatura tenham sofridos deslocamentos.

Por outro lado, as amostras dopadas x = 0,02, 0,03 e 0,04 apresentaram um mesmo comportamento nas magnetizações em função da temperatura, em todas elas constata-se irreversibilidade entre as curvas FC e ZFC, além de revelar um pico alargado na curva ZFC. A presença de um máximo na magnetização ZFC é típica de sistemas superparamagnético ou de vidro de spin, com a diferença que somente em vidros de spin ocorre um mínimo na  $M_{FC}$  em
temperaturas inferiores ao pico da  $M_{ZFC}$  [61]. Sendo assim, foram estudadas as derivadas primeiras das curvas FC e o resultado negou a presença de tal mínimo. Desse modo, as amostras dopadas x = 0,02, 0,03 e 0,04 tratam-se de partículas com comportamento superparamagnético.

Para as amostras  $x \ge 0,02$  a curva FC se desvia dos dados da ZFC e assumindo valores de maiores, mas elas tendem a se coincidir para as temperaturas mais altas. No entanto, para essas amostras, a temperatura de irreversibilidade é superior a 300 K, portanto não é possível determiná-la através dos resultados obtidos.

A temperatura correspondente ao máximo da  $M_{ZFC}$  é chamada de temperatura de bloqueio  $T_B$  e indica a transição entre o estado superparamagnético e ferromagnético. Na Figura 5.11, mostram os valores de  $T_B$  determinados a partir da derivada primeira da curva ZFC.



Figura 5.11 - Temperaturas de bloqueio para as amostras  $x \ge 2$  do sistema Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O.

As temperaturas de bloqueio não mostraram ser fortemente dependentes do tamanho de partícula e da concentração de dopante. Esse comportamento se opõe aos resultados reportados por Rao *et al.* [43] para os quais  $T_B$  aumentou com o aumento do tamanho das partículas e, contrariamente, Gaur *et al.* [35] obtém que a  $T_B$  aumentou com a diminuição do tamanho das partículas.

A divergência entre  $T_B$  e  $T_{irr}$  verificada nas curvas M(T) indica uma significativa distribuição no tamanho das nanopartículas no composto. Assim, parte dos momentos começam a "congelar" em  $T_{irr}$ , enquanto a fração majoritária de nanopartículas na amostra é bloqueada somente em  $T_B$ . Outro indicativo de distribuição do tamanho das partículas é o largo pico das curvas  $M_{ZFC}$  [62], pois o tamanho da partícula está diretamente ligado à intensidade do seu momento magnético. Esse resultado está em concordância com os histogramas de tamanho de partícula obtidos pelas imagens de MET, nos quais comprovam o caráter de polidispersão dessas amostras.

Outros autores relataram superparamagnetismo em sistemas semelhantes. Rao *et al.* [43] verificam SPM em amostras de nanoestruturas de CuO não-dopadas e Gaur *et al.* [34] obtiveram este comportamento para nanopartículas de CuO dopado com ferro. Esses autores atribuem comportamento SPM aos spins descompensados da superfície da partícula, baseando-se em um modelo sugerido por Néel. Neste modelo, a redução do tamanho de partículas antiferromagnéticas leva a uma anomalia cristalográfica na superfície da partícula, dando origem a spins descompensados, que, em baixas temperaturas podem induzir um ordenamento ferromagnético [64]. Em um estudo mais recente, Mandal *et. al.* [65] demonstram que partículas antiferromagnéticas nanoestruturadas apresentam uma grande quantidade de spins descompensados na superfície da partícula.

A Figura 5.12 mostra as curvas de magnetização em função do campo aplicado, comomedidas a 10 K e a 300 K, para todas as amostras do sistema  $Cu_{1-x}Fe_xO$ .



Figura 5.12 - Magnetização em função do campo aplicado para as amostras Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O.

A amostra não-dopada apresentou um comportamento AFM típico de CuO *bulk* nas medidas de M(T), apesar disso, uma pequena histerese é observada nas curvas M(H) (Figura 5.13). Esta contribuição FM é atribuída àquelas partículas de tamanhos inferiores a 30 nm observadas nas análises de MET.



Figura 5.13 - Curvas M(H) da amostra CuO.

Para amostras dopadas, as curvas M(H) podem ser interpretadas como uma soma de duas contribuições, descritas por  $M(H) = M_{FM}(H) + \chi_{AFM} H$ , onde o primeiro termo,  $M_{FM}(H)$ , representa um componente histerético (ou ferromagnético) e o segundo termo,  $\chi_{AFM} H$ , é responsável por um componente linear ou AFM. A contribuição do AFM ( $M = \chi_{AF}H$ ) foi linearmente ajustada na região de altos campos e subtraída da curva como-medida, as curvas resultantes deste ajuste podem ser vistas na Figura 5.14. Os valores de magnetização remanente, campo coercivo, magnetização de saturação, além da susceptibilidade estão listados na Tabela 5.4.



Figura 5.14 – M(H) resultantes da subtração da contribuição linear das amostras dopadas do sistema Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O.

Amostra x	Н <sub>с</sub> ( <b>0</b> е)		$M_R$ (10 <sup>-3</sup> emu/g)		<i>M<sub>s</sub></i> (10 <sup>-3</sup> emu/g)		χ (10 <sup>-6</sup> emu/g0e)	
	10K	300K	10K	300K	10K	300K	<b>10</b> K	300K
0,01	1122	2	9,2	0,1	47,0	20,3	4,9	4,0
0,02	761	14	11,8	0,3	114,7	25,3	7,6	4,7
0,03	978	53	44,8	4,0	234,9	91,8	8,9	5,3
0,04	995	17	81,6	2,2	343,5	171,8	9,6	5,7

Tabela 5.4 - Parâmetros magnéticos das amostras dopadas do sistema Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O.

Os valores de  $M_S$ ,  $M_R$  e  $H_C$  apresentaram uma tendência a aumentar com a concentração de ferro e decrescer com a temperatura. A saturação em temperatura ambiente acontece rapidamente (com campos mais baixos). Por outro lado, em baixas temperatura, os momentos estão interagindo mais fortemente, então é necessário campos maiores para atingir a saturação. Além disso, de acordo com a Tabela 5.4, a  $\chi_{AFM}$  aumenta com a concentração de ferro e a diminuição da temperatura. Estes resultados indicam um caráter duplo de FM e AFM das amostras a baixas temperaturas.

#### 5.5 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Os espectros Mössbauer ajustados das amostras dopadas x = 0,01, x = 0,02, x = 0,03 e x = 0,04 medidas em diferentes temperaturas são apresentados nas Figura 5.15, Figura 5.16, Figura 5.17 e Figura 5.18. Os parâmetros hiperfinos ajustados e as áreas subespectrais dos diferentes sítios estão listados na Tabela 5.5.



Figura 5.15 - Espectros Mössbauer ajustados de  $Cu_{0,99}Fe_{0,01}O$  medida em diferentes temperaturas.



Figura 5.16 - Espectros Mössbauer ajustados de Cu<sub>0,98</sub>Fe<sub>0,02</sub>O medida em diferentes temperaturas.



Figura 5.17 - Espectros Mössbauer ajustados de Cu<sub>0,97</sub>Fe<sub>0,03</sub>O medida em diferentes temperaturas.



Figura 5.18 - Espectros Mössbauer ajustados de Cu<sub>0,96</sub>Fe<sub>0,04</sub>O medida em diferentes temperaturas.

x	т		δ	26	Bhe	Г	Área
	( <b>K</b> )	Sítio	(mm/s)	(mm/s)	(T)	(mm/s)	(%)
0,01		Dist. de B <sub>bf</sub>	0.31	-0.01	8.1*	0.27	87
	300	Sexteto	0.32	0.09	52.3	2.0	13
		Dist. de B <sub>bf</sub>	0.39	0.01	8.4*	0.27	90
	200	Sexteto	0.37	0.08	52.1	1.80	10
	150	Dist. de B <sub>hf</sub>	0,40	0,02	11,1*	0,27	91
		Sexteto	0,37	0,07	52,1	1,72	9
	100	Dist. de B <sub>hf</sub>	0,44	-0,01	16,5*	0,27	89
		Sexteto	0,43	0,09	52,3	1,65	11
	50	Dist. de B <sub>hf</sub>	0,45	0,01	23,2*	0,27	89
		Sexteto	0,42	0,07	52,3	1,35	11
	25	Dist. de B <sub>hf</sub>	0,44	0,01	30,8*	0,27	89
		Sexteto	0,43	0,04	52,5	1,15	11
		Dist. de B <sub>hf</sub>	0,44	-0,03	41,3*	0,27	90
	4	Sexteto	0,44	0,02	51,9	0,93	10
0,02		Dist. de B <sub>hf</sub>	0,31	-0,02	10,6*	0,27	81
	300	Sexteto	0,34	0,10	52,0	1,90	18
		Dist. de B <sub>hf</sub>	0,43	0,02	34,4*	0,27	84
	25	Sexteto	0,48	0,18	53,5	0,96	16
	300	Dist. de B <sub>hf</sub>	0,34	-0,02	18,0*	0,27	80
		Sexteto	0,34	0,05	52,1	1,80	20
	100	Dist. de B <sub>hf</sub>	0,42	-0,02	20,7*	0,27	81
		Sexteto	0,49	0,19	53,7	0,79	20
	50	Dist. de B <sub>hf</sub>	0,44	-0,01	26,4*	0,27	80
0,05	50	Sexteto	0,50	0,13	53,8	0,78	20
	25	Dist. de B <sub>hf</sub>	0,46	-0,01	33,0*	0,27	80
		Sexteto	0,49	0,11	53,3	0,81	20
	Λ	Dist. de B <sub>hf</sub>	0,45	-0,04	42,9*	0,27	80
	4	Sexteto	0,50	0,11	52,5	0,50	20
0,04	300	Dist. de B <sub>hf</sub>	0,35	-0,03	13,3*	0,27	80
		Sexteto	0,34	0,06	51,9	1,80	20
	200	Dist. de B <sub>hf</sub>	0,40	-0,02	14,3*	0,27	79
		Sexteto	0,40	0,11	51,9	1,56	21
	150	Dist. de B <sub>hf</sub>	0,41	0,01	17,8*	0,27	80
		Sexteto	0,47	0,10	52,6	1,40	20
	100	Dist. de B <sub>hf</sub>	0,41	-0,04	20,9*	0,27	80
		Sexteto	0,50	0,05	51,8	0,8	20
	E0	Dist. de B <sub>hf</sub>	0,42	-0,04	27,0*	0,27	79
	50	Sexteto	0,48	0,02	52,3	0,69	21
	25	Dist. de B <sub>hf</sub>	0,44	-0,05	35,1*	0,27	80
		Sexteto	0,50	0,05	52,3	0,62	20
	4	Dist. de B <sub>hf</sub>	0,44	-0,05	44,6*	0,27	78
		Sexteto	0,49	-0,03	52,3	0,46	22

Tabela 5.5 - Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer ajustados da Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O em função da temperatura.

\* Valor médio de campo hiperfino.

Os espectros Mössbauer em temperatura ambiente apresentam um dubleto assimétrico que foi sendo convertido em uma distribuição de sextetos ao reduzir a temperatura. Além do dubleto, foi constatada a presença de um sexteto que foi se tornando mais definido para as temperaturas mais baixas. Assim, todos os espectros foram ajustados com um sexteto discreto e uma distribuição de campo magnético hiperfino.

Os parâmetros ajustados revelam que, para todas as amostras,  $2\varepsilon \in B_{hf}$  são relativamente independentes da temperatura, enquanto que  $\delta$  aumenta devido ao efeito Doppler de segunda ordem. Curiosamente, as áreas relativas dos dois componentes permanecem quase constantes para as diferentes temperaturas.

Houve um aumento da área subespectral do sexteto da amostra x = 0,01 para x = 0,04, indicando que o sexteto discreto está correlacionado com a concentração de ferro na amostra. Os parâmetros hiperfinos e áreas relativas revelam um comportamento muito semelhante sob temperatura decrescente, além de possuírem parâmetros hiperfinos próximos sob temperaturas iguais.

O sexteto discreto manteve o mesmo valor de  $B_{hf}$  para diferentes temperaturas, enquanto  $\Gamma$  diminui com a diminuição da temperatura. Esta evolução espectral variando a temperatura é a assinatura hiperfina de relaxação (superpara)magnética [15, 16], estando em concordância com os resultados de magnetização em função da temperatura. No caso da espectroscopia <sup>57</sup>Fe Mössbauer, abaixo da  $T_B$ , os espectros Mössbauer irão apresentar uma componente de seis linhas (um sexteto) para cada sítio magnético de ferro no material. Enquanto, para temperaturas acima da  $T_B$ , os espectros consistirão em singletos ou dubletos. É comum uma mesma amostra apresentar espectros complexos devido a distribuição de  $T_B$ , resultando em tempos médios de relaxação e, neste caso, ajustes com rotinas matemáticas apropriadas deverão ser aplicados [67]. No presente caso, o tempo de relaxação é maior em comparação com a escala de tempo de medida de Mössbauer, logo os espectros consistem em sextetos com linhas que se tornam mais estreitas à medida que a temperatura diminui.

Em relação às distribuições do campo hiperfino, as amostras exibiram um aumento no valor médio de  $B_{hf}$  como consequência da redução da temperatura. Esse comportamento foi observado por outros autores, em espectros Mössbauer de amostras de CuO dopado com baixas concentrações de ferro [36, 37, 38].

118

De acordo com os resultados de magnetização e EM, é plausível considerar a presença de duas fases magnéticas em uma única partícula: uma é a fase SPM, que explica os efeitos de relaxação demonstrados pela evolução do sexteto discreto com a temperatura, induzindo uma ordem FM em baixas temperaturas; o outro é uma fase PM, que corresponde à distribuição hiperfina do campo magnético quando transita progressivamente para AFM, ao passo que a amostra é resfriada.

Portanto, este sistema nanoestruturado dopado com ferro pode ser comparado com nanopartículas não-dopadas de CuO, para as quais duas regiões magnéticas foram identificadas [32, 56]. Uma delas é o caroço, antiferromagnético a temperaturas inferiores a 200 K, responsável pela contribuição linear nas curvas M(H) e pela distribuição hiperfina do campo magnético observada nos espectros Mössbauer. A outra, é a camada externa de partículas, superparamagnética a temperatura ambiente devido aos spins descompensados da superfície. Em temperaturas suficientemente baixas, as nanopartículas de Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O interagem ferromagneticamente, explicando as curvas histeréticas e o sexteto discreto observados nas análises de magnetização e Mössbauer, respectivamente. Esse modelo é esboçado na Figura 5.19. Evidentemente, a dopagem com ferro na matriz CuO, além de alterar as temperaturas de transição magnética, também se correlaciona com a intensidade das interações ferromagnéticas.



Figura 5.19 - Modelo de duas regiões magnéticas para as nanopartículas de Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O.

#### 5.6 CONCLUSÕES

Amostras de Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O (x = 0, 0,01, 0,02, 0,03 e 0,04) são monofásicas, cristalizadas com estrutura C2/c, com partículas em escala nanométrica e livres de impurezas.

A dopagem com ferro altera os parâmetros de rede da cela cristalina da matriz monoclínica do CuO. Essa alteração é tal que os parâmetros de rede *a* e *c* bem como o ângulo  $\beta$  diminuem monotonicamente com a concentração de ferro, enquanto que o parâmetro de rede *b* apresenta um mínimo para x = 0,01. O volume da cela unitária também diminui com a concentração de ferro, diminuição essa atribuída à diferença entre os raios iônicos do Fe<sup>3+</sup> (menor) e do Cu<sup>2+</sup> (maior).

O tamanho de partícula e o *bandgap* de energia estão fortemente correlacionados com o nível de dopagem, ambos diminuindo com o aumento da concentração de ferro.

Um modelo plausível para descrever as nanopartículas de CuO dopadas com ferro, cuja morfologia é aproximadamente esférica, é que estas apresentam duas regiões magnéticas diferentes: o caroço, caracterizado por flutuações AFM, e uma camada superficial, na qual spins descompensados são responsáveis pelo caráter SPM e, eventualmente, pela interação FM entre as nanopartículas em baixas temperaturas.

## **CAPÍTULO 6**

### **CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS**

Neste trabalho foram investigados dois diferentes sistemas, (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O preparados e caracterizados pelas mesmas metodologias. Em ambos os casos a síntese resultou em nanopartículas monofásicas, cuja caracterização revelou comportamentos magnéticos complexos.

O sistema (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por ser um caso clássico de candidato a DMS sobre o qual recaía uma maior expectativa de efetivamente apresentar ferromagnetismo em temperatura ambiente, revelou atender parcialmente ao esperado. No entanto, a existência de duas subredes cristalográfica e magneticamente diferentes compõe um cenário a exigir estudos adicionais, que viabilizem uma melhor compreensão do sistema. Para efetiva aplicação deste sistema em dispositivos spintrônicos, é interessante empenhar-se nos seguintes objetivos:

⇒ Identificar as direções de magnetização das sub-redes 24d e 8b, através de outras técnicas de caracterização;

⇒ Estudar o efeito de novos tratamentos térmicos nas propriedades físicas de interesse; ⇒ Dopar o  $In_2O_3$  com outros cátions magnéticos, caracterizando os novos sistemas quanto às propriedades estruturais, ópticas e magnéticas.

O sistema Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O, embora não se constituísse candidato natural à DMS, no sentido de permitir o transporte de corrente polarizada em spin através de um mecanismo de níveis ou bandas de energia introduzidos no gap pela dopagem com ferro, mostrou-se um promissor semicondutor ferromagnético. Como no caso anterior, para aprofundar o conhecimento e,

consequentemente, aumentar as perspectivas de aplicação tecnológica desse sistema, é necessário:

⇒ Aplicar outras técnicas de caracterização para comprovar a estruturação magnética
 "caroço (AFM) + camada superficial (FM)";

⇒ Estudar o efeito de novos tratamentos térmicos nas propriedades físicas de interesse;

 $\Rightarrow$  Determinar o limite de solubilidade do ferro no CuO.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, "Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende," *Science*, vol. 287, no. 5455, pp. 1019–1022, 2000.
- [2] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, and T. College, "Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides," *Nat. Mater.*, vol. 4, pp. 173–179, 2005.
- [3] A. O. De Souza, F. F. Ivashita, V. Biondo, A. Paesano, and D. H. Mosca, "Structural and magnetic properties of iron doped ZrO<sub>2</sub>," J. Alloys Compd., vol. 680, pp. 701–710, 2016.
- [4] A. O. de Souza, V. Biondoa, P. W. C. Sarvezuka, J. V. Bellinia, P. R. Anizellib, D. A. M.
- Zaiab and A. Paesano Jr., "Síntese, liofilização e caracterização de acetato de <sup>57</sup>Fe(III)," *Quim. Nova*, vol. 37, no. 7, pp. 1132–1137, 2014.
- [5] A. Hirohata and K. Takanashi, "Future perspectives for spintronic devices," J. Phys. D.
   Appl. Phys., vol. 47, no. 193001, 2014.
- [6] I. Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma, "Spintronics: Fundamentals and applications," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 76, pp. 323–410, 2004.
- S. A. Wolf *et al.*, "Spintronics: a spin-based electronics vision for the future," *Science.*, vol. 294, pp. 1488–1495, 2001.
- [8] J. K. Furdyna, "Diluted magnetic semiconductors," J. Appl. Phys., vol. 64, no. 4, pp. R29-R64, 1988.
- [9] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, and A. Endo, "(Ga,Mn)As : A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 3, pp. 362–365, 1996.
- [10] C. Zener, "Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with Perovskite structure," *Phys. Rev.*, vol. 82, no. 3, pp. 403–405, 1951.
- [11] S. H. Babu, S. Kaleemulla, N. M. Rao, and C. Krishnamoorthi, "Indium oxide: A transparent, conducting ferromagnetic semiconductor for spintronic applications," J. Magn. Magn. Mater., vol. 416, pp. 66–74, 2016.
- [12] C. Sena, M. S. Costa, E. L. Muñoz, G. A. Cabrera-Pasca, L. F. D. Pereira, J. Mestnik-Filho,

A. W. Carbonari, and J.A.H. Coaquira, "Charge distribution and hyperfine interactions in the vicinity of impurity sites in  $In_2O_3$  doped with Fe, Co, and Ni," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 387, pp. 165–178, 2015.

- [13] N. S. Krishna, S. Kaleemulla, G. Amarendra, N. M. Rao, C. Krishnamoorthi, M. Kuppan,
   M. R. Begam, D. S. Reddy, and I. Omkaram, "Structural, optical, and magnetic properties of Fe doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders," *Mater. Res. Bull.*, vol. 61, pp. 486–491, 2015.
- [14] O. D. Jayakumar *et al.*, "Structural and magnetic properties of (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.0≤x≤0.25) system: Prepared by gel combustion method," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 5, pp. 052504, 2007.
- [15] J. Yu, L. B. Duan, Y. C. Wang, and G. H. Rao, "Influence of fuel-to-oxidizer ratio on the magnetic properties of Fe-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by solution combustion method," J. Solid State Chem., vol. 182, no. 6, pp. 1563–1569, 2009.
- [16] S. Khatoon, K. Coolahan, S. E. Lofland, and T. Ahmad, "Solvothermal synthesis of In<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0.05≤x≤0.15) dilute magnetic semiconductors: Optical, magnetic, and dielectric properties," J. Am. Ceram. Soc., vol. 96, no. 8, pp. 2544–2550, 2013.
- [17] D. Bérardan, E. Guilmeau, and D. Pelloquin, "Intrinsic magnetic properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and transition metal-doped-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, pp. 983–989, 2008.
- [18] S. Kohiki *et al.*, "Doping of Fe to In<sub>2</sub>O<sup>3</sup>," *Thin Solid Films*, vol. 505, pp. 122–125, 2006.
- [19] D. Chu et al., "Structural, optical, and magnetic properties of Fe-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocubes," J. Mater. Res., vol. 23, no. 10, pp. 2597–2601, 2008.
- [20] O. M. Lemine *et al.*, "Defect-induced room temperature ferromagnetism in mechanically milled nanocrystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder," *Mater. Lett.*, vol. 181, pp. 152–155, 2016.
- [21] G. Peleckis, X. L. Wang, S. X. Dou, and S. X. Dou, "Room-temperature ferromagnetism in Mn and Fe codoped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, pp. 132507, 2006.
- [22] Y. K. Yoo *et al.*, "Bulk synthesis and high-temperature ferromagnetism of (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>σ with Cu co-doping," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 4, pp. 042506, 2005.
- [23] J. Chandradass, M. Balasubramanian, S. Kumar, D. S. Bae, and K. H. Kim, "Effect of Fe doping on the room temperature ferromagnetism in chemically synthesized (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.07) magnetic semiconductors," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 1, pp. 333–336, 2010.

- [24] S. Yan, S. Ge, W. Qiao, Y. Zuo, F. Xu, and L. Xi, "Control of ferromagnetism in Fe-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by carbothermal annealing," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 323, pp. 264–267, 2011.
- [25] N. S. Krishna *et al.*, "Structural, optical, and magnetic properties of Fe doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders," *Mater. Res. Bull.*, vol. 61, pp. 486–491, 2015.
- [26] X. Li, C. Xia, G. Pei, and X. He, "Synthesis and characterization of room-temperature ferromagnetism in Fe- and Ni-co-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," J. Phys. Chem. Solids, vol. 68, no. 10, pp. 1836–1840, 2007.
- [27] S. Yan, H. Ou, L. Zhang, J. He, and J. Yu, "Control of ferromagnetism in (In<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via F doping of electron carriers," *Mater. Res. Bull.*, vol. 61, pp. 120–123, 2015.
- [28] S. Yan, W. Qiao, W. Zhong, C.-T. Au, and Y. Dou, "Effects of site occupancy and valence state of Fe ions on ferromagnetism in Fe-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diluted magnetic semiconductor," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 6, p. 062404, 2014.
- [29] A. Singhal, S. N. Achary, J. Manjanna, O. D. Jayakumar, R. M. Kadam, and A. K. Tyagi, "Colloidal Fe-doped indium oxide nanoparticles: Facile synthesis, structural, and magnetic properties," J. Phys. Chem. C, vol. 113, no. 9, pp. 3600–3606, 2009.
- [30] Q. Zhang *et al.*, "CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 60, pp. 208–337, 2014.
- [31] T. H. Tran and V. T. Nguyen, "Copper oxide nanomaterials prepared by solution methods, some properties, and potential applications: a brief review," Int. Sch. Res. Not., vol. 2014, pp. 1–14, 2014.
- [32] S. Layek and H. C. Verma, "Room temperature ferromagnetism in Fe-doped CuO nanoparticles," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol 13, no. 3, pp. 1848– 1853, 2013.
- Y. R. Park *et al.*, "Ferromagnetism in <sup>57</sup>Fe-doped cupric oxide," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 244, no. 12, pp. 4578–4581, 2007.
- [34] S. Manna and S. K. De, "Room temperature ferromagnetism in Fe doped CuO nanorods," J. Magn. Magn. Mater., vol. 322, no. 18, pp. 2749–2753, 2010.
- U. K. Gaur, A. Kumar, and G. D. Varma, "Fe-induced morphological transformation of 1 D CuO nanochains to porous nanofibers with enhanced optical, magnetic and ferroelectric properties," J. Mater. Chem. C, vol. 3, no. 17, pp. 4297–4307, 2015.

- [36] A. Kuzmin *et al.*, "Effect of pressure and temperature on the local structure and lattice dynamics of copper(II) oxide," *Phys. Procedia*, vol. 85, pp. 27–35, 2016.
- [37] M. Heinemann, B. Eifert, and C. Heiliger, "Band structure and phase stability of the copper oxides Cu<sub>2</sub>O , CuO , and Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>," *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 11, pp. 115111, 2013.
- [38] D. Wu, Q. Zhang, and M. Tao, "LSDA+U study of cupric oxide: Electronic structure and native point defects," *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 73, no. 23, pp. 235206, 2006.
- [39] J. B. Forsyth, P. J. Brown, and B. M. Wanklyn, "Magnetism in cupric oxide," J. Phys. C Solid State Phys., vol. 21, no. 15, pp. 2917–2929, 1988.
- [40] B. X. Yang, J. M. Tranquada, and G. Shirane, "Neutron scattering studies of the magnetic structure of cupric oxide," *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 1, pp. 174–178, 1988.
- [41] P. J. Brown, T. Chattopadhyay, J. B. Forsyth, and V. Nunez, "Antiferromagnetism in CuO studied by neutron polarimetry," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 3, no. 23, pp. 4281– 4287, 1991.
- [42] A. Punnoose, H. Magnone, M. S. Seehra, and J. Bonevich, "Bulk to nanoscale magnetism and exchange bias in CuO nanoparticles," *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 64, no. 17, pp. 1–8, 2001.
- [43] G. N. Rao, Y. D. Yao, and J. W. Chen, "Superparamagnetic behavior of antiferromagnetic CuO nanoparticles," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 41, no. 10, pp. 3409–3411, 2005.
- [44] S. Manna and S. K. De, "Room temperature ferromagnetism in Fe doped CuO nanorods," J. Magn. Magn. Mater., vol. 322, no. 18, pp. 2749–2753, 2010.
- [45] S. Stewart, R. Borzi, G. Punte, and R. Mercader, "Phase stability and magnetic behavior of Fe-doped CuO powders," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 57, no. 9, pp. 4983–4986, 1998.
- [46] R. A. Borzi *et al.*, "Effect of ion doping on CuO magnetism," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 9, pp. 4870–4872, 2000.
- [47] "Fullprof." [Online]. Available: https://www.ill.eu/sites/fullprof/.
- [48] G. K. Williamson and W. H. Hall, "X-ray line broadening from filed Aluminium and Wolfram," Acta Metall., vol. 1, pp. 22–31, 1953.
- [49] L. Yang and B. Kruse, "Revised Kubelka Munk theory. I. Theory and application," J. Opt. Soc. Am., vol. 21, no. 10, pp. 1933–1941, 2004.

- [50] J. Tauc, "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si," *Mater. Res. Bull.*, vol. 3, no. 1, pp. 37–46, 1968.
- [51] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," Acta Crystallogr. Sect. A, vol. 32, no. 5, pp. 751– 767, 1976.
- [52] D. Yang, D. Feng, Z. Wu, G. Ma, J. Liu, and Y. An, "Structure, optical and magnetic properties of (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films by magnetron sputtering," J. Alloys Compd., vol. 619, pp. 869–875, 2015.
- [53] D. Chakraborty and O. L. Kuppan Munuswamy, Kaleemulla Shaik, Madhusudhana Rao Nasina, Sreekantha Reddy Dugasani, "Evidence of room temperature ferromagnetism due to oxygen vacancies in (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films," *J. Electron. Mater.*, vol. 47, no. 3, pp. 2155–2164, 2018.
- [54] D. Yang *et al.*, "Oxygen vacancy-induced room temperature ferromagnetism and magnetoresistance in Fe-Doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films," *J. Alloys Compd.*, vol. 603, no. 8, pp. 52– 56, 2014.
- [55] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, and C. N. R. Rao, "Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides," *Physical Review B*, vol. 74. no. 16, pp. 161306, 2006.
- [56] S. Yan, W. Qiao, W. Zhong, C. Au, and Y. Dou, "Effects of site occupancy and valence state of Fe ions on ferromagnetism in Fe-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diluted magnetic semiconductor," *Applied Physics Letters*, vol.104, no. 6. pp. 062404, 2014.
- [57] E. Swatsitang, A. Karaphun, S. Phokha, S. Hunpratub, and T. Putjuso, "Magnetic and optical properties of Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O nanosheets prepared by the hydrothermal method," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 83, no. 2, pp. 382–393, 2017.
- [58] F. Z. Chafi *et al.*, "Fe-doped CuO deposited by spray pyrolysis technique," in 2015 3rd International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), 2015.
- [59] N. Mohamed Basith, J. Judith Vijaya, L. John Kennedy, and M. Bououdina, "Structural, optical and room-temperature ferromagnetic properties of Fe-doped CuO nanostructures," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 53, pp. 193–199, 2013.
- [60] S. Rehman, A. Mumtaz, and S. K. Hasanain, "Size effects on the magnetic and optical

properties of CuO nanoparticles," *Journal Nanoparticle Research.*, vol. 13, no. 6, pp. 2497–2507, 2011.

- [61] S. Bedanta and W. Kleemann, "Supermagnetism," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, pp.013001, 2009.
- [62] G. Narsinga Rao, Y. D. Yao, and J. W. Chen, "Evolution of size, morphology, and magnetic properties of CuO nanoparticles by thermal annealing," J. Appl. Phys., vol. 105, no. 9, pp. 093901, 2009.
- [63] U. K. Gaur, A. Kumar, and G. D. Varma, "CuO nanochains to porous nanofibers with enhanced optical, magnetic and ferroelectric," J. Mater. Chem. C, vol. 3, pp. 4297– 4307, 2015.
- [64] B. D.- C. DeWitt, "*Relativity, Groups and Topology,*" London: Gordon and Breach, Science Publishers Ltd., 1964.
- [65] S. Mandal, K. S. R. Menon, S. K. Mahatha, and S. Banerjee, "Finite size versus surface effects on magnetic properties of antiferromagnetic particles," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 23, 2011.
- [66] G. C. Papaefthymiou, "The Mössbauer and magnetic properties of ferritin cores," *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj.*, vol. 1800, no. 8, pp. 886–897, 2010.
- [67] J. Fock, M. F. Hansen, C. Frandsen, and S. Mørup, "On the interpretation of Mössbauer spectra of magnetic nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 445, pp. 11–21, 2018.
- [68] T. V. Chandrasekhar Rao and V. C. Sahni, "Magnetic transitions in cupric oxide: The effect of oxygen defects," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 6, no. 30, 1994.

## ANEXOS

## 8.1 ANEXO 1 - ARQUIVOS .PCR

8.1.1 Sistema (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

COMM I034 ! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 2.023 
 I State
 <thState</th>
 State
 <t . !Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana 1 0 2 0 1 1 4 0 0 3 0 -1 1 0 0 0 1 . ! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1 1.033010 1.033010 1.00000 40.000 8.0000 0.9100 0.0000 0.000 0.0000 0.0000 . INCY Eps R\_at R\_an R\_pr R\_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0 15 0.10 1.00 1.00 1.00 0.000 0.004000 123.2520 0.000 0.000 !2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1 5.5019 7.1747 6966.0537 0.00 6258 8408 0.00 9.2193 5268.7441 0.00 11.0781 4813.1348 0.00 12.7509 14.9814 4621.9053 0.00 4211.0854 0.00 3694.2153 0.00 16.4684 17.9554 3212.9736 0.00 18.8848 2754.9412 0.00 2135.5364 21.4870 0.00 22.6022 2043.0830 0.00 24.4610 1775.6948 0.00 26.8773 1526 6454 0.00 1163.9761 31.3383 0.00 37.4721 1029.4027 0.00 45.8364 959 9621 0.00 58,1041 850.3553 71.1152 761.9506 0.00 84.6840 749.7601 0.00 98 6245 680 3504 0.00 114.4238 676.5563 0.00 ! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1 10.00 0.00 1 !Number of refined parameters : Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1 -0.00031 11.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0 . ! Data for PHASE number: 1 ==> Current R\_Bragg for Pattern# 1: 0.00 In2O3 . !Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More 5 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 0 4022.135 0 5 0 I. <--Space group symbol Ia-3 
 X
 Y
 Z
 Biso
 Occ
 In Fin N\_t Spc / Codes
 0.25000
 0.25000
 0.00000
 0.15393
 0
 0
 0
 0
 !Atom Typ 8b In 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.46710 0.00000 0.25000 0.00000 0.48571 0 0 0 0 24d In 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 01 0 0.38900 0.15417 0.38515 0.00000 1.00000 0 0 0 0 
 0.38900
 0.18417
 0.38313
 0.00000
 1.00000
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 <t 8b Fe 24d Fe 0.00 0.00 0.00 0.00 0.000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.000 
 !----->
 Profile Parameters for Pattern # 1

 ! Scale
 Shape1
 Bov
 Str1
 Str2
 Str3
 Strain-Model

 0.38272E-04
 0.86757
 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0

 0.00000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0
 0

 !
 U
 V
 W
 X
 Y
 GauSiz
 LorSiz Size-Model

 0.144052
 0.089302
 0.073029
 -0.005221
 0.000000
 0.00000
 0.00000
 0

 0.000
 0.000
 0.000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0
 0.0000
 0

 0.122619
 10.122619
 10.122619
 10.22619
 10.20000
 90.000000
 90.000000

 0.00000
 0.00000
 0.00000
 90.000000
 90.000000
 90.000000
 . ! Scale 

 10.122619
 10.122619
 90.000000
 90.000000
 90.000000

 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000

 ! Pref1
 Pref2
 Asy1
 Asy2
 Asy3
 Asy4

 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000

 0.00
 0.00
 0.00
 0.00
 0.00000
 0.00000

 0.00
 0.00
 0.00
 0.00
 0.00
 1.000

 ! 2Th1/TOF1
 2Th2/TOF2
 Pattern to plot
 10.000
 123.252
 1

#### (In<sub>0,97</sub>Fe<sub>0,03</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 2.023 
 ! Files => DAT-file: I034.dat, PCR-file: I034-3%

 !Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut

 0
 5
 1
 21
 1
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 1
 1
 Ilpr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana 1 0 2 0 1 1 4 0 0 3 0 -1 1 0 0 0 1 ! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1 1.033010 1.033010 1.00000 40.000 8.0000 0.9100 0.0000 0.000 0.0000 0.0000 . INCY Eps R\_at R\_an R\_pr R\_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0 15 0.10 1.00 1.00 1.00 0.000 0.004000 123.2520 0.000 0.000 !2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1 5.5019 7.1747 6966.0537 0.00 6258 8408 0.00 9.2193 5268.7441 0.00 11.0781 4813.1348 0.00 12 7509 4621 9053 0.00 4211.0854 14,9814 0.00 16.4684 3694.2153 0.00 17.9554 3212.9736 0.00 18 8848 2754 9412 0.00 21.4870 2135.5364 0.00 22.6022 2043.0830 0.00 24 4610 1775.6948 0.00 26.8773 1526.6454 0.00 31.3383 1163.9761 0.00 37.4721 1029.4027 0.00 45 8364 959 9621 0.00 58.1041 850.3553 0.00 71.1152 761.9506 0.00 84.6840 749.7601 0.00 98 6245 680 3504 0.00 114.4238 676.5563 0.00 ! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1 0.00 10.00 1 !Number of refined parameters . I Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1 -0.00031 11.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0 ! Zero 1--! Data for PHASE number: 1 ==> Current R\_Bragg for Pattern# 1: 0.00 In2O3 Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More 4022.135 0 5 0 5 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 I. I a -3 !Atom Typ In 8b 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.46710 0.00000 0.25000 0.0000 0.48571 0 0 0 0 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.38900 0.15417 0.38515 0.00000 1.00000 0 0 0 0 24d In 01 0 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.25000 0.25000 0.25000 0.00000 0.02201 0 0 0 8b Fe 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.46710 0.00000 0.25000 0.00000 0.00100 0 0 0 0 24d Fe 
 I Scale
 Shape1
 Boy
 Str1
 Str2
 Str3
 Strain-Mode

 0.38272E-04
 0.86757
 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000
 ! Scale Str3 Strain-Model 0 0.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model 0.144052 0.089302 0.073029 -0.005221 0.000000 0.000000 0.000000 0 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 a b c alpha beta gamma #Cell Info 10.122619 10.122619 10.122619 90.000000 90.000000 90.000000 

 10.122619
 10.122619
 10.122619
 10.122619
 90.00000
 90.00000

 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000

 ! Pref1
 Pref2
 Asy1
 Asy2
 Asy3
 Asy4

 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000

 0.00
 0.00
 0.00
 0.00
 0.00
 0.00000

 12.01
 10.21
 21
 21
 27
 Detect

 10.000 123.252 1

COMM I034

#### (In<sub>0,92</sub>Fe<sub>0,08</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 1.855 
 ! Files => DAT-file: 1035.dat, PCR-file: 1035-concentracoes

 !Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut

 0
 5
 1
 21
 1
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 1
 1
 Ilpr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana 0 0 1 0 1 0 4 0 0 3 0 -1 1 0 0 0 0 ! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1 1.033010 1.033010 1.00000 40.000 8.0000 0.9100 0.0000 0.000 0.0000 0.0000 . INCY Eps R\_at R\_an R\_pr R\_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0 15 0.10 1.00 1.00 1.00 0.000 0.004000 123.2520 0.000 0.000 !2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1 5.5019 7.1747 6966.0537 0.00 6258 8408 0.00 9.2193 5268.7441 0.00 11.0781 4808.0425 0.00 12 7509 4662 6250 0.00 14,9814 4286.0894 0.00 16.4684 3775.3503 0.00 17.9554 3215.2771 0.00 18 8848 2787 4048 0.00 2242.6694 21.4870 0.00 22.6022 2080.9026 0.00 24 4610 1816.7836 0.00 26.8773 1584.7871 0.00 31.3383 1223.8643 0.00 37.4721 1098.5684 0.00 45 8364 1019.4099 0.00 0.00 58.1041 899.5081 804.3943 71.1152 0.00 84.6840 789.6148 0.00 98 6245 716 2909 0.00 114.4238 703.3062 0.00 ! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1 0.00 10.00 2 !Number of refined parameters Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1 0.00170 21.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0 ! Zero Data for PHASE number: 1 ==> Current R\_Bragg for Pattern# 1: 0.00 In2O3 . Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More 5 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 3412.462 0 5 0 I. I a -3 !Atom Typ In 8b 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.46758 0.00000 0.25000 0.0000 0.48854 0 0 0 0 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.38878 0.15361 0.38740 0.00000 0.99189 0 0 0 0 24d In 01 0 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.25000 0.25000 0.25000 0.00000 0.06472 0 0 0 8b Fe 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.46758 0.00000 0.25000 0.00000 0.01146 0 0 0 0 24d Fe 
 !----->
 Profile Parameters for Pattern # 1

 ! Scale
 Shape1
 Bov
 Str1
 Str2
 Str3
 Strain-Model

 0.41402E-04
 0.82464
 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0

 11.00000
 0.0000
 0.000
 0.000
 0.000
 1
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0

 !
 U
 V
 W
 X
 Y
 Gausiz
 LorSiz Size-Model
 0.268422
 0.228426
 0.092983
 -0.004039
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000</ 

COMM I034-8%

#### (In<sub>0,88</sub>Fe<sub>0,12</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 1 888 
 ! Files => DAT-file: 1038.dat, PCR-file: 1038-12%

 !Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut

 0
 5
 1
 21
 1
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 1
 1
 Ilpr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana 0 0 1 0 1 0 4 0 0 3 0 -1 0 0 0 0 0 ! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1 1.033010 1.033010 1.00000 40.000 8.0000 0.9100 0.0000 0.000 0.0000 0.0000 . INCY Eps R\_at R\_an R\_pr R\_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0 20 0.10 1.00 1.00 1.00 0.000 0.004000 123.2520 0.000 0.000 !2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1 5.5019 7.1747 6966.0537 0.00 6258 8408 0.00 9.2193 5268.7441 0.00 11.0781 5392.1978 61.00 12 7509 5446 2192 71.00 5285.8135 14,9814 81.00 16.4684 4526.9517 91.00 17.9554 3849.4800 101.00 18 8848 3360 3557 111.00 21.4870 2765.2959 121.00 22.6022 2513.2703 131.00 24 4610 2144 6536 141.00 1888.1840 26.8773 151.00 31.3383 1523.3441 161.00 37.4721 1346.3723 171.00 45 8364 1311 3019 181.00 58.1041 1030.0922 191.00 71.1152 901.3504 201.00 84.6840 866.4686 291.00 98 6245 770 6843 301.00 114.4238 724.0073 51.00 ! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1 0.00 10.00 30 !Number of refined parameters Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1 0.00282 11.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0 Data for PHASE number: 1 ==> Current R\_Bragg for Pattern# 1: 0.00 Furth ATZ Nvk Npr More 4035.085 0 5 0 Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth 5 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 I. I a -3 !Atom Typ 0 In1 In In2 In 01 0 Fe1 Fe 0.46831 0.00000 0.25000 0.00000 0.14217 0 0 0 0 FE2 Fe 
 FE2
 Fe
 0.40031
 0.00000
 0.20000
 0.00031

 251.00
 0.00
 0.00
 0.00
 0.00
 0.00

 !----->
 Profile Parameters for Pattern # 1
 1
 5
 5
 5

 !----->
 Profile Parameters for Pattern # 1

 ! Scale
 Shape1
 Bov
 Str1
 Str2
 Str3
 Strain-Model

 0.31526E-04
 0.76674
 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0

 21.00000
 31.000
 0.000
 0.000
 0.000
 0.000

 !
 U
 V
 W
 X
 Y
 GauSiz
 LorSiz Size-Model

 0.349669
 0.245145
 0.095007
 -0.001683
 0.000000
 0.000000
 0

 0.139009
 0.243143
 0.093007
 0.001083
 0.000000
 0.00000
 0

 211.000
 221.000
 231.000
 41.000
 0.000
 0.000
 0.000

 a
 b
 c
 alpha
 beta
 gamma
 #Cell Info

 10.117809
 10.117809
 10.117809
 90.000000
 90.000000
 90.000000

 241.00000
 241.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000

 ! Pref1
 Pref2
 Asy1
 Asy2
 Asy3
 Asy4

 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000

 0.00
 0.00
 0.00
 0.00
 0.00000
 0.00000

 10.00
 0.00
 0.00
 0.00
 0.00
 1.0000

 ! 2Th1/TOF1
 2Th2/TOF2
 Pattern to plot
 10.000
 123.252
 1

COMM (In0.88Fe0.12)2O3

#### 8.1.2 Sistema Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O

CuO

COMM CO11 ! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 19.70 ! Files => DAT-file: C011-0%.dat, PCR-file: C011 - Copia lJob Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut $0\ 5\ 1\ 30\ 1\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 1\ 1$ !Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana 0 0 1 0 1 0 4 0 0 3 0 0 0 0 0 0 0 Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1 1.455600 1.455600 1.00000 40.000 8.0000 0.9100 0.0000 0.00 0.0000 0.0000 . INCY Eps R\_at R\_an R\_pr R\_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0 15 0.10 1.00 1.00 1.00 0.0000 0.004000 123.2520 0.000 0.000 . !2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1 20.0000 7395.0259 0.00 22.2305 23.7175 4859.6265 0.00 5589,1353 0.00 25.2045 4761.2393 31.00 27.4349 4027.3577 41.00 29.4795 3609 0203 51.00 31.7100 3054.8135 61.00 35.0558 2782.5215 71.00 37.6580 2265.8564 81.00 39 7026 2132 7039 91.00 42.4907 101.00 1912.6345 44.5353 1847.1935 111.00 47.3234 1765.1421 121.00 131.00 48.8104 1639.7041 51.2268 1547.5531 141.00 56.2454 1553.9714 151.00 59 2193 1608 3328 161.00 65.9108 1455.4497 171.00 68.8848 1431.6838 181.00 72.4164 1300.1437 191.00 1402.3014 76 1338 201.00 80.0372 1228.6771 211.00 86.5428 1109.3794 221.00 89 7026 1114.8939 231.00 93.6059 1161.9636 241.00 97.6952 1065.8707 251.00 261.00 271.00 103 4572 1133.1027 1066 4855 108 6617 999.7508 113.1227 281.00 122.4164 987.7289 291.00 ! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1 25.00 0.00 33 !Number of refined parameters ! Zero . ! Data for PHASE number: 1 ==> Current R\_Bragg for Pattern# 1: 0.00 CuO Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More 2 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 318.182 0 5 0 
 IC 1 2/c 1
 <--Space group symbol</th>

 IAtom Typ
 X
 Y
 Z
 Biso
 Occ
 In Fin N\_t Spc /Codes

 Cu1
 Cu
 0.25000
 0.00000
 0.00000
 0.50000
 0
 0
 0
 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.00 0 !-----> Profile Parameters for Pattern # 1
 ! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
 0.49635E-01 0.69000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
 0.49635E-01 0.69000 0.000 0.0000 0.00000 0.00000 0
 U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
 0.164659 -0.002329 0.015382 -0.005602 0.000000 0.00000 0.000000 0
 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.0000 0.0000
 a b c alpha beta gamma #Cell Info
 4.684170 3.425810 5.132012 90.000000 99.411705 90.000000
 301.00000 311.00000 321.00000 0.00000 331.00000 0.00000
 ! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
 0.00000 0.0000 0.0000 0.00000 0.00000
 0.000 0.000 0.0000 0.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.0000 0.0000 ! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot 25.000 123.252 1

#### Cu<sub>0,99</sub>Fe<sub>0,01</sub>O

! Files => DAT-file: Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut 0 5 1 30 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 . !Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana 0 0 1 0 1 0 4 0 0 3 0 -1 0 0 0 0 0 . ! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1 1.455600 1.455600 1.00000 40.000 8.0000 0.9100 0.0000 0.00 0.0000 0.0000 . INCY Eps R\_at R\_an R\_pr R\_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0 15 0.10 1.00 1.00 1.00 0.000 0.004000 123.2520 0.000 0.000 . !2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1 20.0000 7395.0259 0.00 22.2305 4859.6265 0.00 23 7175 5589 1353 0.00 25.2045 5474.5347 0.00 27.4349 4590.9263 0.00 29 4795 4152 0215 0.00 3339.2017 31.7100 0.00 35.0558 2960.4004 0.00 37.6580 2383.8699 0.00 39 7026 2540 0291 0.00 42.4907 2275.5576 0.00 44.5353 2131.4204 0.00 2121.8032 1981.5980 47.3234 0.00 48.8104 0.00 51.2268 1901.5424 0.00 56.2454 1865.5474 0.00 59 2193 1983 6394 0.00 65.9108 1757.9657 0.00 68.8848 1782.7750 0.00 72.4164 1638.9290 0.00 76.1338 1705 1420 0.00 80.0372 1484.0342 0.00 86.5428 1311.9352 0.00 89.7026 1335.1206 0.00 93.6059 1330.5554 0.00 97.6952 1275.3398 0.00 103.4572 1286.3787 0.00 108 6617 1204 2396 0.00 113.1227 1151.0635 0.00 122.4164 1139.7340 0.00 ! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1 25.00 0.00 1 !Number of refined parameters ! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1 -0.02463 11.0 0.00000 0.0 0.000000 0.0 0.000000 0.00 0 1----! Data for PHASE number: 1 ==> Current R Bragg for Pattern# 1: 0.00 CuO Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More 3 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 314.695 0 5 0 I. C 1 2/c 1 !Atom Typ Cu1 Cu 01 0 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.25000 0.25000 0.00000 0.00000 0.00500 0 0 0 0 Fe1 Fe 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 
 !----->
 Profile Parameters for Pattern # 1

 ! Scale
 Shape1
 Bov
 Str1
 Str2
 Str3
 Strain-Model

 0.43377E-01
 0.98027
 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0.00000
 0 25.000 123.252

COMM C012

#### Cu<sub>0,98</sub>Fe<sub>0,02</sub>O

COMM C013 ! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 8.505 ! Files => DAT-file: C013-2%.dat, PCR-file: C013 Ilpr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana 0 0 1 0 1 0 4 0 0 3 0 0 0 0 0 0 0 ! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1 1.455600 1.455600 1.00000 40.000 8.0000 0.9100 0.0000 0.000 0.0000 0.0000 . INCY Eps R\_at R\_an R\_pr R\_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0 15 0.10 1.00 1.00 1.00 0.000 0.004000 123.2520 0.000 0.000 !2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1 20.3717 22.9740 7427.8643 0.00 6282 1787 0.00 25.0186 5351.2026 51.00 27.2491 4545.0049 61.00 29 1078 4174 7632 71.00 3314.6782 31.7100 81.00 34.8699 3307.8220 91.00 38.0297 2453.2324 101.00 39 8885 2472 9395 111.00 2322.6096 41.7472 121.00 44.5353 2191.3770 131.00 52 3420 1946.3092 141.00 56.0595 1913,1736 151.00 59.4052 2087.1760 161.00 65.3532 1771.1674 171.00 68.8848 1822 5935 181.00 71.8587 1678.1702 191.00 73.9033 1690.5802 201.00 79.6654 1598,4402 211.00 82 0818 1499 6295 221.00 86.9145 1383.7423 231.00 93.6059 1413.5801 241.00 97.5093 1381.1239 251.00 108.1041 1326.3444 261.00 113.6803 1235.3807 41.00 122.2305 1256.4296 31.00 ! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1 25.00 0.00 ! 27 !Number of refined parameters ! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1 -0.04033 11.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0 ! Zero Data for PHASE number: 1 ==> Current R\_Bragg for Pattern# 1: 0.00 1\_\_ CuO 
 INAt Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth

 3
 0
 0.0.0.0.1.0
 0
 0
 0
 311
 arth ATZ Nvk Npr More 311.214 0 5 0 . C 1 2/c 1 <--Space group symbol X Y Z Biso Occ In Fin N\_t Spc /Codes 
 IAtom Typ
 X
 Y
 Z
 Biso
 Occ
 In Fin N\_L Spc / Courses

 Cu1
 Cu
 0.25000
 0.25000
 0.00000
 0.49000
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0</ 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00000 0.43436 0.25000 0.00000 0.50000 0 0 0 0 01 0 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.25000 0.25000 0.0000 0.0000 0.01000 0 0 0 0 Fe1 Fe U.UU U.UO 0.00 0.00 0.00 !------> Profile Parameters for Pattern # 1 ! Scale Shape! 
 Image: State of the s 
 0
 V
 W
 X
 Y
 Gaussize
 Lorsize
 Size-Model

 0.831421
 -0.192624
 0.176562
 -0.000807
 0.000000
 0.000000
 0

 271.000
 0.000
 0.000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0

 a
 b
 c
 alpha
 beta
 gamma
 #Cell Info

 4.682346
 3.425931
 5.127409
 90.000000
 99.368980
 90.000000
 1.022/10 0.122/10 0.127/10 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 ! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 ! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot 25.000 123.252 1

#### Cu<sub>0,97</sub>Fe<sub>0,03</sub>O

COMM C014 ! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 4.575 
 ! Files => DAT-file: C014-3% dat, PCR-file: C014

 !Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut

 0
 5
 1
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 1
 1
 . !Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana 0 0 1 0 1 0 4 0 0 3 0 -1 0 0 0 0 0 . ! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1 1.455600 1.455600 1.00000 40.000 8.0000 0.9100 0.0000 0.00 0.0000 0.0000 . INCY Eps R\_at R\_an R\_pr R\_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0 15 0.10 1.00 1.00 1.00 0.000 0.004000 123.2520 0.000 0.000 !2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1 20.3717 7427.8643 0.00 22 9740 6282.1787 0.00 25.0186 5645.1382 0.00 27.2491 4805.7241 0.00 29.1078 31.7100 4357.7104 0.00 3484.4236 0.00 34.8699 3274.7415 0.00 38.0297 2576.0596 0.00 2585.7817 2445.2817 39.8885 0.00 41.7472 0.00 2286.4312 44.5353 0.00 52.3420 2005.3406 0.00 56.0595 1974 7751 0.00 59.4052 2096.5190 0.00 65.3532 1816.1560 0.00 68.8848 71.8587 1852.0746 0.00 1763.7311 0.00 73.9033 1747.4723 0.00 79.6654 1625.4669 0.00 82 0818 1511 8125 0.00 86.9145 1412.2488 0.00 93.6059 1418.7925 0.00 97.5093 1387.3275 0.00 108 1041 1310 8265 0.00 113.6803 1244.4028 0.00 122.2305 1255.2019 0.00 ! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1 25.00 0.00 1 !Number of refined parameters . ! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1 -0.05321 11.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0 ! Data for PHASE number: 1 ==> Current R\_Bragg for Pattern# 1: 0.00 CuO . !Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth 3 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 298. urth ATZ Nvk Npr More 298.597 0 5 0 <--Space group symbol
 X Y Z Biso Occ In Fin N\_t Spc /Codes
 0.25000 0.25000 0.00000 0.00000 0.48000 0 0 0
 0.000 0.00 0.00 0.00
 0.00000 0.44051 0.25000 0.00000 0.48000 0 0 0
 0.00000 0.48000 0 0 0
</pre> . C 1 2/c 1 !Atom Typ Cu1 Cu 

 01
 0
 0.00000
 0.44001
 0.25000
 0.00000
 0.48000
 0
 0
 0

 01
 0
 0.00000
 0.4401
 0.25000
 0.00000
 0.48000
 0
 0
 0

 0.00
 0.00
 0.00
 0.00
 0.00
 0.00
 0.00
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 01 0 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 ! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot 25.000 123.252 1

#### Cu<sub>0,96</sub>Fe<sub>0,04</sub>O

COMM C015 ! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 3.690 
 ! Files => DAT-file: C015-4%.dat, PCR-file: C015

 !Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg IIo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut

 0
 5
 1
 26
 1
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 1
 1
 . !Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana 0 0 1 0 1 0 4 0 0 3 0 -1 0 0 0 0 0 . ! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1 1.455600 1.455600 1.00000 40.000 8.0000 0.9100 0.0000 0.00 0.0000 0.0000 . INCY Eps R\_at R\_an R\_pr R\_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0 15 0.10 1.00 1.00 1.00 0.000 0.004000 123.2520 0.000 0.000 !2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1 20.3717 7427.8643 0.00 22 9740 6282 1787 0.00 25.0186 5980.2222 0.00 5065.1719 0.00 27.2491 29.1078 31.7100 4585.2539 0.00 3722.5117 0.00 34.8699 3499.9031 0.00 38.0297 2758.7014 0.00 39.8885 2772.3645 0.00 2625.0881 41.7472 0.00 44.5353 2468.5498 0.00 52.3420 2183.2241 0.00 56.0595 2161 3340 0.00 59.4052 2291.2043 0.00 65.3532 1999.4822 0.00 68.8848 2042.4596 0.00 71.8587 1954.3257 0.00 73.9033 1937.6075 0.00 79.6654 1774.5060 0.00 1647 0234 82 0818 0.00 86.9145 1547.9877 0.00 93.6059 1541.3799 0.00 97.5093 1509.7786 0.00 108 1041 1425 6135 0.00 113.6803 1360.0529 0.00 122.2305 1370.4055 0.00 ! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1 25.00 0.00 1 !Number of refined parameters . ! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1 -0.05862 11.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0 ! Data for PHASE number: 1 ==> Current R\_Bragg for Pattern# 1: 0.00 CuO . !Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth 3 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 296. urth ATZ Nvk Npr More 296.256 0 5 0 <--Space group symbol
 X Y Z Biso Occ In Fin N\_t Spc /Codes
 0.25000 0.25000 0.00000 0.00000 0.47500 0 0 0 0
 0.000 0.00 0.00 0.00
 0.00000 0.4452 0.25000 0.00000 0.48000 0 0 0
 0.00000 0.4452 0.25000 0.00000
 0.48000 0 0 0 0
</pre> . C 1 2/c 1 !Atom Typ Cu1 Cu 

 01
 0
 0.00000
 0.44452
 0.25000
 0.00000
 0.48000
 0
 0
 0

 0.00
 0.00
 0.00
 0.00
 0.00
 0.00
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 01 0 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 ! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot 25.000 123.252 1

## LISTA DE PUBLICAÇÕES

#### 9.1 Artigos em revistas

- Size-effect on the optical behavior of Fe-doped CuO nanoparticles synthesized by a freeze-drying process
   Oliveira A. A., Valerio-Cuadros M. I., Tupan L. F. S., Ivashita F. F., e Paesano Jr. A. Material Letters (2018)
- 2. Switching the Spin-Crossover Phenomenon by Ligand Design on Imidazole– Diazineiron(II) Complexes

Naheed B., Arruda E. G. R., Domingo A., Oliveira A. A., Galuppo C., Phung Q. M., Orra N. M., Beron F., Paesano Jr. A., Pierloot K. e Formiga A. L. B. *Inorganic Chemistry (2018)* 

#### 3. Magnetic properties of nanostructured Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O

Oliveira A. A., Valerio-Cuadros M. I., Tupan L. F. S., Ivashita F. F. e Paesano Jr. A. *Hyperfine Interactions (2019)* 

#### 4. Structural And Magnetic Characterization Of (Zn<sub>1-x-y</sub>Fe<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>)O

Tupan L. F., Valerio-Cuadros M. I., Oliveira A. A., Souza, A. O., Barco, R., Ivashita F. F., Saitovitch E. B. e Paesano Jr. A. *Hyperfine Interactions (2019)* 

# 5. Fe-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures synthesized by freeze-drying process: structural and optical properties

Oliveira A. A., Valerio-Cuadros M. I., Santaella V., Tupan L. F. S., Ivashita F. F. e Paesano Jr. A. *Material Letters (2019)* 

- 6. Effect of Fe doping on nanoparticles of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic and hyperfine properties Oliveira A. A., Valerio-Cuadros M. I., Tupan L. F. S., Ivashita F. F. e Paesano Jr. A. Journal of Applied Physics – Em preparação
- Core-shell model for Fe-doped CuO nanoparticles
   Oliveira A. A., Valerio-Cuadros M. I., Tupan L. F. S., Ivashita F. F. e Paesano Jr. A.
   Journal of Applied Physics Em preparação

#### 9.2 Publicações em eventos

- XL Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada Búzios (2017)
   Structural and magnetic properties of Fe-doped CuO
   Oliveira A. A.\*, Tupan L. F. S., Ivashita F. F. e Paesano Jr. A.
   \*Apresentação em pôster
- XVI Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (LACAME)

   Santiago de Chile (2018)

   Structural, optical and magnetic characterization of Fe-doped CuO nanoparticles

   Oliveira A. A., Valerio-Cuadros M. I\*., Tupan L. F. S., Ivashita F. F. e Paesano Jr. A.
   \*Apresentação oral
- XVI Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (LACAME)

   Santiago de Chile (2018)

   Structural, optical and magnetic properties of Fe-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

   Oliveira A. A., Valerio-Cuadros M. I\*., Tupan L. F. S., Ivashita F. F. e Paesano Jr. A.
   \*Apresentação em poster