



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

ALEX SOARES DE BRITO

**Estudo das Propriedades Estruturais, Óticas e
Magnéticas de Nanopartículas dos Sistemas**

**$MT_{1-x}Fe_xO$ (MT = Ni e Mn) e
 $(In_{1-x}TR_x)_2O_3$ (TR = Er e Yb)**

MARINGÁ
Janeiro de 2023

ALEX SOARES DE BRITO

**Estudo das Propriedades Estruturais, Óticas e
Magnéticas de Nanopartículas dos Sistemas
 $MT_{1-x}Fe_xO$ (MT = Ni e Mn) e
 $(In_{1-x}TR_x)_2O_3$ (TR = Er e Yb)**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Física da Universidade
Estadual de Maringá como requisito parcial para
obtenção do título de doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Jr.

MARINGÁ
Janeiro de 2023

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

Brito, Alex Soares de
B862e Estudo das propriedades estruturais, óticas
e magnéticas de nanopartículas dos sistemas
 **$MT_{1-x}Fe_xO$ (MT = Ni e Mn) e $(In_{1-x}TR_x)_2O_3$ (TR = Er
e Yb)** / Alex Soares de Brito. -- Maringá, 2023.
234 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Junior.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá,
Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física,
Programa de Pós-Graduação em Física, 2023.

1. Nanopartículas. 2. Dopagem com Fe. 3.
Semicondutor magnético diluído. 4. Monóxidos
antiferromagnéticos. 5. Dopagem com terras raras. 6.
Vacâncias de oxigênio. I. Paesano Junior, Andrea,
orient. II. Universidade Estadual de Maringá de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-
Graduação em Física. V. Título.

CDD 21.ed. 530.412

Ademir Henrique dos Santos CRB-9/1065

Estudo das Propriedades Estruturais, Óticas e Magnéticas de Nanopartículas dos Sistemas $MT_{1-x}Fe_xO$ (MT = Ni e Mn) e $(In_{1-x}TR_x)_2O_3$ (TR = Er e Yb)

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Física.

Aprovado em: 31/01/2023

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Andrea Paesano Jr.
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Marco Antonio Morales Torres
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. José Humberto de Araújo
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Alexandre José Gualdi
Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Flávio Francisco Ivashita
Universidade Estadual de Maringá

*There are many hypotheses in science that are wrong.
That's perfectly alright; it's the aperture to finding out
what's right.*

Carl Sagan – Cosmos.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é o resultado da colaboração, de forma direta e indireta, de muitas pessoas. Como não é possível citar nominalmente a todos, desde já deixo meu muito obrigado.

Agradeço primeiramente a Deus;

Aos meus pais, Milton e Fatima, e meus irmãos, Adriano e Camila, pelo apoio incondicional, que foi fundamental para que esta etapa da minha vida fosse concluída com sucesso;

Ao meu orientador, professor Dr. Andrea Paesano Jr., por seu apoio e confiança que possibilitaram a realização deste trabalho;

Ao professor Dr. Marlon pelo incentivo, apoio e, principalmente, disponibilidade em dividir seu conhecimento científico;

Ao Dr. Valdecir pelo auxílio na preparação do acetato de ^{57}Fe ;

Aos professores do grupo, em especial Flávio e Reginaldo pelo apoio prestado na operação e manutenção dos equipamentos do MATESP, principalmente o difratômetro de raios X e o espectrômetro Mössbauer;

Ao professor Vitor Zanuto pelas medidas de UV-vis;

Ao professor Maurício pelas medidas de espectroscopia Mössbauer sob campo magnético aplicado;

À professora Cristiane da UFSC pelas imagens de TEM;

Ao professor Alexandre da UFSCar pelas medidas de magnetização;

À CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Nanopartículas de $(\text{In}_{1-x}\text{TR}_x)_2\text{O}_3$ (TR = Er e Yb) e $\text{MT}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ (MT = Ni e Mn) foram sintetizadas por meio do tratamento térmico do pó resultante da liofilização da mistura aquosa de acetatos. Os sistemas investigados foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de refletância difusa no UV-vis, medidas de magnetização e espectroscopia Mössbauer. As amostras monofásicas de $(\text{In}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ ($x \leq 0,04$) e $(\text{In}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{O}_3$ ($x \leq 0,05$) foram obtidas após dois tratamentos térmicos: i) 500 °C/1h em atmosfera livre; ii) 400 °C/2h em vácuo. A dopagem com Er e Yb provoca a redução do tamanho de cristalito e aumento da microtensão. O *bandgap* não apresentou mudanças significativas. Para a amostra $(\text{In}_{0,96}\text{Er}_{0,04})_2\text{O}_3$, o XPS revelou uma alta concentração de vacâncias de oxigênio na superfície das partículas. Portanto, o tratamento em vácuo foi eficiente na geração de vacâncias. Contudo, não foi observado FM em temperatura ambiente para as amostras dos sistemas $(\text{In}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$. Por outro lado, em baixa temperatura há indícios da presença de interações ferromagnéticas. Recorre-se ao modelo do polaron magnético ligado para entender o comportamento magnético das amostras de In_2O_3 dopado com Er. As nanopartículas monofásicas de $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x \leq 0,04$) foram produzidas mediante tratamento térmico em 600, 500 e 400 °C por 10 minutos. Tanto a incorporação de Fe à matriz do NiO quanto a diminuição da temperatura de tratamento térmico resultaram na redução contínua do tamanho de partícula. Os dados de XPS e Mössbauer revelaram que o dopante entrou na matriz com estado de valência 3+. A análise da região superficial das partículas da amostra $\text{Ni}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$ revelou que essa região é mais rica em Fe do que o restante da partícula, apresentando uma concentração de cerca de 17%. A caracterização magnética revelou que as amostras investigadas apresentavam uma estrutura magnética do tipo *core-shell*. A presença de histerese magnética e do efeito *exchange-bias* em 2 K revelou a presença de acoplamento entre uma interface *spin glass* (*shell*) e outra antiferromagnética (*core*). As nanopartículas de $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x \leq 0,03$) foram obtidas após tratamento térmico em 800 °C por 1 hora sob atmosfera de nitrogênio. A incorporação de Fe provocou um aumento do parâmetro de rede. Por outro lado, o tamanho de cristalito não apresentou mudança considerável. Os dados de XPS

revelaram a presença de Mn nos estados de valências 2+ e 4+. A presença de Mn^{4+} revelou que parte do Mn localizado nas regiões superficiais foi oxidado. A espectroscopia Mössbauer mostrou a presença de Fe^{3+} e Fe^{2+} . Em temperatura ambiente, cerca de 57 - 65% do dopante está no estado 2+. Com a redução da temperatura essa fração se aproxima de 90%. A caracterização magnética aponta que as nanopartículas de $Mn_{1-x}Fe_xO$ apresentam uma estrutura magnética semelhante àquela proposta para o sistema $Ni_{1-x}Fe_xO$; compostas por um núcleo ordenado antiferromagneticamente circundado por uma camada formada por *clusters* no estado *spin glass*.

Palavras chaves: Nanopartículas; dopagem com Fe; semicondutor magnéticos diluídos; monóxidos antiferromagnéticos; dopagem com terras raras; vacâncias de oxigênio.

ABSTRACT

Nanoparticles of $(\text{In}_{1-x}\text{TR}_x)_2\text{O}_3$ (TR = Er and Yb) and $\text{MT}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ (MT = Ni and Mn) were synthesized by the thermal treatment of the powder obtained by the lyophilization of the aqueous mixture of acetates. The investigated systems were characterized by X-ray diffraction, X-ray excited photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy, UV-vis diffuse reflectance spectroscopy, magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy. The single-phase samples of $(\text{In}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ ($x \leq 0,04$) and $(\text{In}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{O}_3$ ($x \leq 0,05$) were obtained after two heat treatments: i) 500 °C/1h in free atmosphere; ii) 400 °C/2h in vacuo. Er and Yb doping causes a reduction in crystallite size and an increase in microstrain. The bandgap did not show significant changes. For the sample $(\text{In}_{0,96}\text{Er}_{0,04})_2\text{O}_3$, XPS reveals a high concentration of oxygen vacancies on the surface of the particles. Therefore, the vacuum treatment was efficient in generating vacancies. However, FM was not observed in room temperature for the system samples $(\text{In}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$. On the other hand, at low temperature there are indications of the presence of FM interactions. The bound magnetic polaron model is used to understand the magnetic behavior of Er-doped In_2O_3 samples. Single-phase $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x \leq 0,04$) nanoparticles were produced by heat treatment at 600, 500 and 400 °C for 10 minutes. Both the incorporation of Fe into the NiO matrix and the decrease in the heat treatment temperature caused a continuous reduction in particle size. The XPS and Mössbauer data reveal that the dopant was incorporated in the matrix with a 3+ valence state. Analysis of the surface region of the $\text{Ni}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$ sample particles reveals that this region is richer in Fe than the rest of the particle, with an Fe concentration of about 17%. The magnetic characterization revealed that the investigated samples have a core-shell magnetic structure. The presence of magnetic hysteresis and the exchange-bias effect at 2 K reveals the presence of coupling between a spin glass interface (shell) and another antiferromagnetic (core). $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x \leq 0,03$) nanoparticles were obtained after thermal treatment at 800 °C for 1 hour under nitrogen atmosphere. Fe incorporation caused an increase the lattice parameter. On the other hand, the crystallite size showed no considerable change. XPS data reveal the presence of Mn in the 2+ and 4+ valence states. The presence of Mn^{4+} reveals that part of the Mn located in the surface regions was oxidized. Mössbauer spectroscopy reveals the presence of

3+ and 2+. At room temperature, about 57 - 65% of the dopant is in the 2+ state. With decreasing temperature, this fraction approaches 90%. The magnetic characterization revealed that the $Mn_{1-x}Fe_xO$ nanoparticles exhibit a magnetic structure like that proposed for the $Ni_{1-x}Fe_xO$ system; composed of an antiferromagnetically ordered core and an outer layer formed by clusters in the spin glass state.

Keywords: Nanoparticles; Fe-doped; diluted magnetic semiconductors; antiferromagnetic monoxides; rare earth-doped; oxygen vacancies.

LISTA DE ABREVIATURAS

FM	Ferromagnético
GMR	<i>Giant magnetoresistance</i>
TA	Temperatura ambiente
MT	Metal de transição
TR	Terra rara
DMS	<i>Diluted magnetic semiconductors</i>
DMO	<i>Diluted magnetic oxide</i>
BMP	<i>Bound magnetic polaron</i>
AFM	Antiferromagnético
MATESP	Grupo de Materiais Especiais
UEM	Universidade Estadual de Maringá
NP	Nanopartícula
DFT	<i>Density functional theory</i>
SG	<i>Spin glass</i>
DLP	Deposição por laser pulsado
RES	Reação de estado sólido
RKKY	Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida
PM	Paramagnético
FCC	Cúbica de face centrada
ZFC	<i>Zero-Field Cooled</i>
FC	<i>Field Cooled</i>
SPM	Superparamagnético
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>
DRX	Difração de raios X
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
WH	Williamson-Hall
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
COMCAMP	Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa

TEM	<i>Transmission electron microscopy</i>
SAED	<i>Selected area electron diffraction)</i>
EB	Exchange-bias
FWHM	<i>Full width at half maximum</i>
CW	Curie-Weiss
SW3D	<i>Spin-wave 3D</i>

LISTA DE SIMBOLOS

T_C	Temperatura de Curie
V_O	Vacância de oxigênio
k	Vetor de onda
p	Nº de buracos na banda de valência
n	Nº de elétrons livres na banda de condução
Z	Nº de coordenação cátion-cátion
δ	Concentração de defeitos
x	Concentração de cátions dopantes
γ	Razão entre o raio do polaron e o raio de Bohr
$n_{\blacksquare}$	Densidade de defeitos
n_O	Densidade de oxigênio
δ_p	Limiar de percolação do polaron
x_p	Limiar de percolação do cátion
T_B	Temperatura de bloqueio
P_O	Pressão de oxigênio
N	Concentração de BMPs
M	Magnetização
H	Campo magnético
T	Temperatura
H_C	Campo coercivo
M_S	Magnetização de saturação
η	Microtensão
D_C	Tamanho médio de cristalito
$< D >$	Diâmetro médio de partícula
$\sigma_{<D>}$	Desvio padrão
E_g	Valor do <i>bandgap</i>
V	Volume
T_{irr}	Temperatura de irreversibilidade

δ	Deslocamento isomérico
$\Delta E_Q/2\varepsilon$	Desdobramento quadrupolar
Γ	Largura de linha
B_{hf}	Campo magnético hiperfino

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	15
CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS DE SEMICONDUTORES	22
2.1 SEMICONDUTORES.....	22
2.2 SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS.....	30
CAPÍTULO 3: ÓXIDO DE ÍNDIO DOPADO COM TERRAS RARAS	41
3.1 DOPAGEM COM TERRAS RARAS	41
3.2 ÓXIDO DE ÍNDIO.....	44
3.3 ÓXIDO DE ÍNDIO DOPADO COM TERRAS RARAS	46
3.4 COROLÁRIO	49
CAPÍTULO 4: MONÓXIDOS DE NÍQUEL E MANGANÊS	51
4.1 INTRODUÇÃO	51
4.2 ESTRUTURA CRISTALINA.....	52
4.3 ÓXIDO DE NÍQUEL	55
4.3.1 Óxido de Níquel Dopado com Ferro	56
4.4 MONÓXIDO DE MANGANÊS.....	66
4.4.1 Monóxido de Manganês Dopado com Ferro.....	69
4.5 COROLÁRIO	70
CAPÍTULO 5: DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	72
5.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	72
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	77
5.2.1 Difração de Raios X.....	77
5.2.2 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva	79
5.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X	79
5.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	80
5.2.5 Espectroscopia de Refletância Difusa	81
5.2.6 Magnetometria	81
5.2.7 Espectroscopia Mössbauer	83
CAPÍTULO 6: ÓXIDO DE ÍNDIO DOPADO COM ÉRBIO E ITÉRBIO	84
6.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	84
6.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X	94
6.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA.....	96
6.4 MAGNETOMETRIA	99
6.5 CONCLUSÕES	110
CAPÍTULO 7: ÓXIDO DE NÍQUEL DOPADO COM FERRO	111

7.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	111
7.2	ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA.....	121
7.3	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X	123
7.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	126
7.5	ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA.....	131
7.6	MAGNETOMETRIA	134
7.7	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	154
7.7.1	Espectroscopia Mössbauer sob Campo Magnético Aplicado	171
7.8	CONCLUSÕES	174
CAPÍTULO 8: MONÓXIDO DE MANGANÊS DOPADO COM FERRO		176
8.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	176
8.2	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X	180
8.3	MAGNETOMETRIA	183
8.4	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	192
8.5	CONCLUSÕES	200
CAPÍTULO 9: CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS DO TRABALHO ..		201
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		203
APÊNDICE		217
FOTOCATÁLISE DO CORANTE REACTIVE BLUE 250 NA PRESENÇA DE		
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL DOPADO COM FERRO		217
INTRODUÇÃO		217
MECANISMO DE FOTOCATÁLISE		218
DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL		221
ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS		222
CONCLUSÃO		228
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		229
ANEXOS		231
ANEXO 1 – DIFRATOGRAMA DA FERRITA DE NÍQUEL.....		231
ANEXO 2 – DIFRATOGRAMA DA HEMATITA.....		232

1

Capítulo 1

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Desde a década de 1970, a miniaturização dos transistores vem obedecendo a “*lei de Moore*”. Segundo essa “lei”, o número de transistores presente em um *chip* deve dobrar a cada dois anos. Atualmente um *chip* presente em um dispositivo eletrônico contém cerca de 30 bilhões de transistores, cada um com tamanho de 5 nm. Esse avanço tem permitido que a quantidade de informação que pode ser processada, armazenada e transmitida por unidade de área de *chip*, memória e fibra ótica, respectivamente, seja aumentada exponencialmente. Apesar do grande sucesso alcançado nas últimas décadas, muitos acreditam que o limite de validade da *lei de Moore* foi atingido. Nesse sentido, há um consenso de que no futuro próximo haverá uma mudança de paradigma em relação aos métodos de processamento, armazenamento e transmissão de dados [1].

A tecnologia da informação que utilizamos atualmente está baseada na carga e no *spin* do elétron. Nos dispositivos de armazenamento de informações, os dados são gravados por meio de *bits* magnéticos em dispositivos confeccionados a partir de materiais **ferromagnéticos (FMs)** ou ferrimagnéticos. Por outro lado, o processamento desses dados fica a cargo de um *chip* – semicondutor – magneticamente inerte que utiliza apenas a carga do elétron para desempenhar tal função. Neste ponto, é natural conjecturar um dispositivo – confeccionado a partir de um semicondutor FM – que utilize tanto a carga quanto o *spin* do elétron. Esse dispositivo poderia transportar uma corrente polarizada em *spin* e, portanto, adicionaria um

grau de liberdade à eletrônica convencional. Nesse caso, seria possível armazenar e processar informações ao mesmo tempo em um dispositivo único. No entanto, os semicondutores mais utilizados na eletrônica convencional como silício (Si), germânio (Ge) e arseneto de gálio (GaAs), não contêm átomos magnéticos em sua estrutura e, portanto, não apresentam ordem FM [2,3].

Nas últimas décadas tem-se intensificado a investigação de semicondutores com o objetivo de aplicação na **spintrônica**. A spintrônica está incumbida de compreender os fenômenos relacionados ao *spin* do elétron e propor, projetar e desenvolver dispositivos funcionais capazes de empregar esses fenômenos [1]. Em resumo, a spintrônica combina propriedades magnéticas e de transporte em materiais multifuncionais. Neste contexto, a spintrônica está desempenhando um papel importante para o estabelecimento de um novo paradigma no campo da tecnologia da informação.

Evidências experimentais e estudos teóricos apontam no sentido de que os dispositivos confeccionados com base na spintrônica venham a se destacar em relação à velocidade de processamento de dados, baixo consumo de energia, não volatilidade dos dados armazenados e alta densidade de armazenamento de informações, quando comparados aos dispositivos baseados na eletrônica convencional [4,5]. Em vista disso, acredita-se que a spintrônica tenha potencial para revolucionar o campo da eletrônica da mesma forma que o desenvolvimento do transistor o fez [6].

A descoberta do efeito de **magnetorresistência gigante** (GMR, do inglês, *giant magnetoresistance*), na década de 1980, foi o gatilho para as pesquisas que culminaram no desenvolvimento do primeiro dispositivo da spintrônica, a **válvula de spin**. Esse dispositivo é composto de estruturas FMs multicamadas e, nos dias de hoje, é utilizado na cabeça de leitura em disco rígido [5].

Durante décadas o desenvolvimento dos materiais FMs e dos semicondutores sucedeu de forma dissociada, com os materiais FMs sendo usados principalmente para armazenamento de dados e os semicondutores empregados na confecção de dispositivos de processamento de dados [2]. Em virtude dos semicondutores mais utilizados na eletrônica – Si, Ge e GaAs – não apresentarem ordenamento magnético, em paralelo ao desenvolvimento da spintrônica surgiu a necessidade de transformar os semicondutores convencionais em semicondutores FMs. Isto seria de tal forma que eles agreguem tanto as propriedades usuais dos semicondutores quanto as propriedades magnéticas características dos materiais FMs.

Estudos realizados na década de 1960 mostraram que as propriedades semicondutoras coexistem com ferromagnetismo em alguns calcogenetos de európio e espinélio [4]. No entanto, todos esses compostos apresentam processo de produção complexo e **temperatura de Curie (T_C)** extremamente baixa. A ausência de ordem magnética em **temperatura ambiente (TA)** inviabilizou que esses semicondutores tivessem aplicações práticas – em condições normais de temperatura – na spintrônica. A dificuldade de produção de materiais semicondutores que apresentem altas T_C (> 300 K) tem sido um dos maiores obstáculos para o desenvolvimento da spintrônica [7].

Uma forma de contornar esse problema é tentar transformar semicondutores convencionais – preferencialmente não magnéticos, mas não necessariamente – em semicondutores FMs através da incorporação de íons magnéticos de forma substitucional e homogênea à matriz semicondutora. Os elementos mais utilizados nas dopagens de semicondutores são os **metais de transição (MTs)**, tais como: Fe, Co, Ni, Cu, Mn e Cr. Entretanto, mais recentemente, tem emergido uma nova linha de pesquisa com foco na exploração das propriedades magnéticas de semicondutores dopados com elementos de **terras raras (TRs)**, tais como Gd, Eu, Er, Nd, Sm, Ce, entre outros [7]. A introdução de íons magnéticos, em substituição aos cátions não magnéticos de uma matriz semicondutora, tem se mostrado uma estratégia promissora na produção de semicondutores com ordenamento FM em TA. A dopagem de materiais semicondutores – tais como: GaAs, InAs, ZnO, CuO, NiO, In_2O_3 , SnO_2 e TiO_2 – com íons magnéticos de MTs ou de TRs constitui uma classe de materiais conhecida com **semicondutores magnéticos diluídos** (DMSs, do inglês, *diluted magnetic semiconductors*).

Quando falamos em DMS estamos, em princípio, nos referindo a uma matriz não magnética dopada com íons magnéticos. O desafio é transformar essa matriz em FM através da incorporação de íons magnéticos à sua estrutura sem que haja formação de fases adicionais. Entretanto, as matrizes semicondutoras que exibem ordem **antiferromagnética (AFM)** na forma *bulk*, como CuO e NiO, têm emergido como excelentes candidatas no processo de busca de **óxidos magnéticos diluídos** (DMOs, do inglês, *diluted magnetic oxides*) que apresentem ordem FM, preferencialmente, acima da TA.

A aplicação prática de um dispositivo spintrônico em situações cotidianas requer que ele seja funcional em uma faixa normal de temperatura – 223 a 393 K – [8,9]. Em outras palavras, para um material DMS ser viável para aplicações ele deve apresentar temperatura de ordenamento FM de cerca de 400 K, além de ter custo moderado e processo de produção

acessível. A produção de DMSs com T_C acima da TA tem sido um dos obstáculos habitualmente enfrentado nessa área de pesquisa. A maioria dos semicondutores dopados com íons magnéticos exibem ordem FM abaixo de 300 K, quando esta se faz presente. Várias pesquisas realizadas em GaAs e InAs dopados com MTs reportaram que esses materiais apresentam T_C muito baixa. Resultados promissores foram alcançados quando óxidos semicondutores foram dopados com MTs [10–17]. A literatura reporta que os óxidos ZnO, TiO₂, SnO₂ e In₂O₃ podem apresentar ordenamento FM com elevadas T_C quando dopados com pequenas concentrações de MTs ou TRs.

Os DMSs representam um desafio duplo para os pesquisadores da área: preparar semicondutores que apresentem ferromagnetismo em TA e explicar o(s) mecanismo(s) envolvido(s) na origem dessa ordem magnética. Existem muitas controvérsias acerca do mecanismo responsável pela origem do ferromagnetismo observado em alguns semicondutores dopados com impurezas magnéticas. Isso ocorre porque a formação de *clusters* (Figura 1.1b), ricos em íons magnéticos, e fases secundárias (Figura 1.1c), que são difíceis de serem detectadas por meio de técnicas convencionais de caracterização estrutural, como a difração de raios X, podem contribuir para a ordem FM relatada para o material [18].

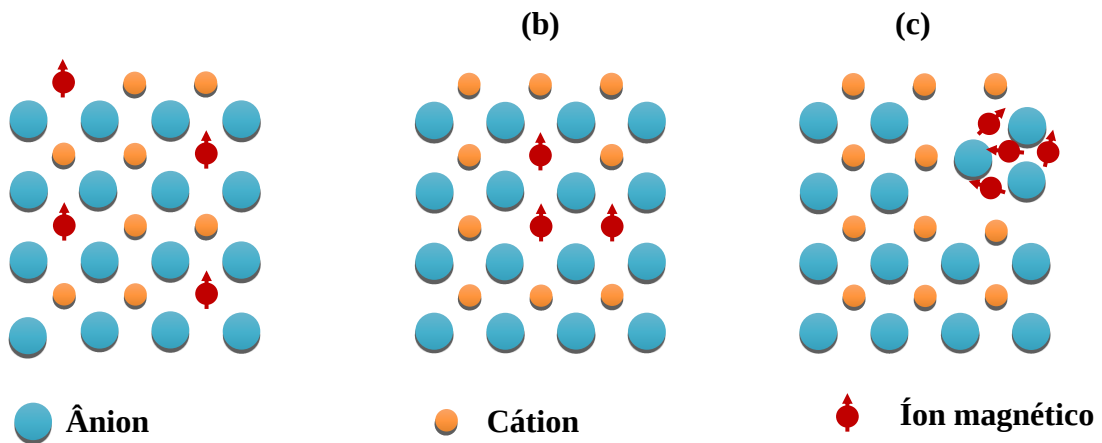


Figura 1.1: Íons magnéticos dopantes incorporados a uma matriz semicondutora podem formar (a) uma distribuição homogênea, (b) *clusters* magnéticos ou (c) fases secundárias.

A ordem magnética presente em alguns semicondutores FM e DMSs pode ser explicada com base no acoplamento dos íons magnéticos por intermédio de portadores de carga. Nos semicondutores do *tipo p*, como o $Ga_{1-x}Mn_xAs$, os portadores são buracos na banda de valência 4p. Os portadores também podem ser elétrons, como no caso dos semicondutores magnéticos de TRs, como o EuS, onde os portadores são elétrons da banda de condução 5d/6s

[19]. Para alguns DMOs, acredita-se que o ferromagnetismo seja estabelecido por meio da interação de troca entre os elétrons d ou f das impurezas magnéticas por intermédio dos elétrons s da matriz hospedeira. Contudo, para a maioria dos DMOs a ordem FM tem sido explicada a partir da consideração de que elétrons presos às **vacâncias de oxigênio (V_o)** formam **polarons magnéticos ligados** (BMPs, do inglês, *bound magnetic polarons*) que, por sua vez, mediam as interações de troca entre os momentos magnéticos das impurezas localizadas dentro do seu campo de ação. A teoria do BMP é empregada em compostos isolantes ou semicondutores nos quais os portadores são fortemente localizados. Em muitos sistemas investigados o ferromagnetismo mediado por portadores livres ou por polarons não são capazes de explicar a ordem magnética estabelecida. Nesse caso, os pesquisadores geralmente associam a ordem FM à presença de defeitos intrínsecos, tais como vacâncias, intersticiais e defeitos de superfície. Todavia, ainda não está totalmente compreendido como a presença desses defeitos pode influenciar na ordem magnética apresentada por um material DMS [7].

É fato conhecido que os TRs apresentam momentos magnéticos maiores e anisotropia orbital mais forte quando comparado aos MTs, características que fazem com que esses elementos sejam grandes candidatos a incorporar propriedades FMs aos óxidos semicondutores dopados. Além do mais, como os elétrons da camada $4f$ dos elementos de TRs são localizados, estudos teóricos indicam que esses elétrons podem se acoplar fortemente aos elétrons s da matriz hospedeira, com possibilidade de produzir ferromagnetismo mediado por portadores livres [20]. Ainda assim, as propriedades estruturais, óticas e, principalmente, magnéticas de semicondutores dopados com TRs são bem menos estudadas que as propriedades dos semicondutores dopados com MTs, provavelmente, devido ao grande raio iônico e, portanto, a baixa solubilidade desses elementos na maioria das matrizes semicondutoras. Mais recentemente, as pesquisas com semicondutores dopados com metais de TRs despertaram interesse [18] devido ao relato de ferromagnetismo com alta T_C [21] e momento magnético robusto [22]. Segundo consta da literatura examinada, Teraguchi *et al.* [21] foram os primeiros pesquisadores a reportarem ordem FM com T_C acima da TA em DMSs com íons de TRs. Em seu trabalho, publicado em 2002, eles afirmam ter obtido T_C acima de 400 K para **filmes finos** de $Ga_{0,94}Gd_{0,06}N$ depositados através da técnica de **epitaxia de feixe molecular assistida por plasma de radiofrequência**. O interesse nos elementos de TRs foi intensificado após o relato de Dhar *et al.* [22], em um artigo publicado em 2005, de que GaN dopado com Gd apresentava momento magnético médio por átomo de Gd de $4000 \mu_B$, bem distante do valor de $8 \mu_B$ apresentado pelo íon de Gd^{3+} livre.

Além da busca pela obtenção de semicondutores com ordem FM em TA, com foco no desenvolvimento da spintrônica, os materiais DMSs são objetos de estudos para investigação de novas propriedades físicas, isto é, pesquisa em física fundamental, como o estudo do efeito Hall anômalo, que é inexistente ou muito fraco em semicondutores não dopados, e os efeitos magneto-ótico e magnetoelétrico que surgem a partir do desdobramento, por meio do efeito Zeeman, da banda de condução de semicondutores dos grupos II-VI dopados com Mn [7]. Quando as dimensões de um material são reduzidas à escala nanométrica a razão superfície volume aumenta, fazendo com que as propriedades magnéticas sofram drásticas mudanças, quando comprada ao material na forma *bulk*. Além disso, nessa escala, a presença de vacâncias e outras anomalias estruturais podem tornar as propriedades magnéticas singulares, como relatado para os monóxidos AFMs. Nesse sentido, a preparação de DMSs nanoestruturados torna-se mais atraente, devido à perspectiva de compressão da física que governa o nanomagnetismo e a expectativa de aplicação.

Aqui vale destacar o trabalho que vem sendo desenvolvido pelo **Grupo de Materiais Especiais (MATESP)** da **Universidade Estadual de Maringá (UEM)** na linha de DMSs. O MATESP tem considerável experiência na síntese e na caracterização das propriedades magnéticas de semicondutores dopados com MTs, principalmente semicondutores óxidos dopados com Fe, devido à expertise do grupo em espectroscopia Mössbauer. Foram investigados a incorporação de pequenas concentrações de Fe no In_2O_3 , no CuO, no ZrO_2 , no ZnO e no ZnS, além de Co e Mn no ZnO [23–26].

De forma a continuar a investigação de novos candidatos a DMSs realizadas pelo MATESP, este trabalho de tese de doutorado tem como objetivo investigar as propriedades dos monóxidos de níquel (NiO) e manganês (MnO) dopados com pequenas concentrações de Fe e do óxido de índio (In_2O_3) dopado com Er e Yb. A escolha dos monóxidos AFMs está fundamentada em relatos que apontam que esses materiais podem apresentar uma estrutura magnética do tipo **core-shell** quando na forma nanoestruturada. Isso posto, o processo de dopagem de **nanopartículas (NPs)** AFMs poderia intensificar a ordem FM eventualmente presente e tornar esse material apropriado para aplicações na spintrônica. Nesse sentido, a dopagem com Fe pode intensificar uma possível ordem FM devido à natureza nanométrica do sistema. Soma-se a isso o fato de que os monóxidos AFMs geralmente apresentam propriedades magnéticas anômalas quando na forma nanoestruturada, tais como: alto campo coercivo, efeito *exchange-bias*. Para a dopagem com íons de TRs, a diferença entre os íons substituído e o substituto não deve ser muito grande para que, de fato, o íon dopante entre de forma

substitucional. Desta forma, o In_2O_3 é um dos candidatos mais promissores a semicondutor magnético diluído com íons de TRs. Consideramos o Er e o Yb – para a dopagem do In_2O_3 – por serem TRs que apresentam altos valores de momento magnético por átomo e menores raio iônico quando comparado aos demais lantanídeos.

Neste ponto, cabe destacar a técnica de síntese empregada na preparação desses sistemas: liofilização da mistura aquosa dos acetatos matriz e dopante, com posterior tratamento térmico. Esse método se destaca por ser simples, rápido, barato e de fácil execução, além de possibilitar que os reagentes sejam amalgamados de forma homogênea a nível atômico [27], que é fundamental para que o dopante possa entrar de forma substitucional e não forme fases indesejadas. Além disso, a técnica de liofilização é raramente utilizada na preparação de amostra. O MATESP foi pioneiro na aplicação dessa técnica na síntese de DMSs.

A fim de fundamentar a compreensão do leitor acerca dos conceitos abordados neste trabalho, o [Capítulo 2](#) discorre sobre as propriedades básicas de materiais semicondutores e dos DMSs, além de apresentar uma descrição de dois importantes modelos empregados na literatura para explicação da ordem FM eventualmente presente em semicondutores dopados com MTs ou TRs. A revisão acerca das principais propriedades do óxido de índio e dos monóxidos níquel e manganês, além de alguns resultados reportados na literatura sobre a dopagem desses óxidos, são apresentadas nos [Capítulos 3 e 4](#), respectivamente. No [Capítulo 5](#) é detalhado o processo de síntese e caracterização dos sistemas investigados. Os resultados obtidos e suas respectivas análises estão separados por sistemas. Nos [Capítulos 6, 7 e 8](#) são abordados os sistemas $(\text{In}_{1-x}\text{TR}_x)_2\text{O}_3$ (TR = Er e Yb), $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ e $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, nessa ordem. Por fim, no [Capítulo 9](#) são apresentadas as conclusões e perspectivas acerca do presente estudo.

2

Capítulo 2

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS DE SEMICONDUTORES

Neste capítulo é apresentado uma breve revisão sobre propriedades gerais de semicondutores e dos semicondutores dopados com íons magnéticos.

2.1 Semicondutores

Os semicondutores são materiais conhecidos por apresentarem condutividade intermediária entre os metais e os isolantes [9,28]. Essa propriedade é decorrente do *gap* de energia – banda de energia proibida – apresentado por esses materiais, que permite que alguns elétrons da banda de valência – na verdade, poucos – sejam promovidos, por excitação térmica à banda de condução, deixando um número igual de estados desocupados na banda de valência, chamados **buracos**. Em um semicondutor, tanto os elétrons excitados para a banda de condução quanto os buracos deixados por estes se comportam como portadores de carga e, portanto, contribuem para a condutividade elétrica no material [29]. Contudo, a condutividade elétrica nesses materiais depende tanto da concentração quanto da mobilidade dos elétrons/buracos [30].

As propriedades semicondutoras foram reportadas pela primeira vez por Seebeck, em 1822, para o **sulfeto de chumbo (PbS)** e depois por Faraday, em 1833, para o **sulfeto de prata (Ag₂S)**. Compostos iônicos que não apresentam quantidade estequiométrica dos elementos

metálico e/ou não metálico, tais como ZnO e NiO, exibem propriedades semicondutoras [31]. A condutividade elétrica dos materiais semicondutores pode ser ajustada em uma ampla faixa de valores por meio da incorporação de impurezas dopantes, tornando esses materiais ideais para aplicações na indústria, como catalisadores, emissores de luz, sensores, varistores e células solares [9].

A invenção do transistor por Shockley, Bardeen e Brattain, em 1947, pode ser considerada como o nascimento da eletrônica moderna [9]. Esse dispositivo consistia em um bloco de germânio com dois contatos de ouro bem próximos e isolados eletricamente [32]. Nos dias atuais, cerca de 30 bilhões de transistores são integrados em um único *chip*. Além dos transistores, os dispositivos à base de semicondutores como diodos, detectores, termistores e comutadores são amplamente utilizados na indústria eletrônica e estão presentes no nosso dia a dia. É quase impossível citar um aparelho moderno que não contenha um dispositivo semicondutor [9,29].

Em relação ao tipo de transição eletrônica, os semicondutores podem ser classificados como semicondutores de *gap* direto ou de *gap* indireto. Nos semicondutores de ***gap* direto** a transição do elétron do topo da banda de valência para o fundo da banda de condução é acompanhada pela conservação do **vetor de onda (k)** isso decorre do fato de que o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência estão relacionados a um mesmo valor de k , como ilustrado na Figura 2.1a. Por outro lado, em um semicondutor com ***gap* indireto** o processo de transição envolve a absorção de um fóton e a criação de um elétron, um buraco e um fônon. Isso ocorre por que o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência estão associados a valores diferentes de k e uma transição direta viola a lei de conservação do momento (Figura 2.1b) [29].

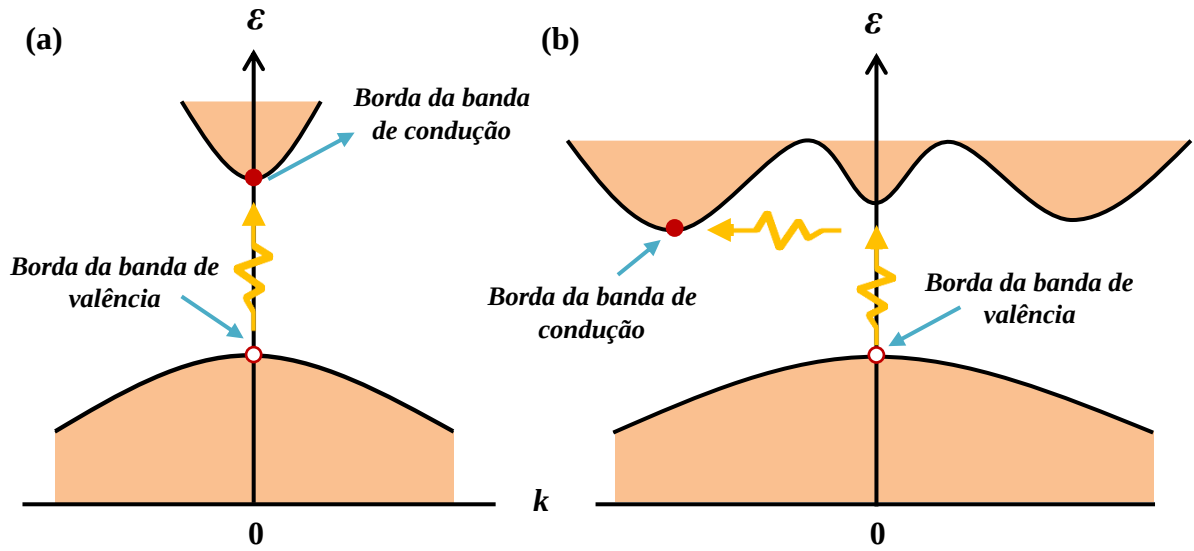


Figura 2.1: Processo de absorção óptica de um semiconductor com *gap* (a) direto e (b) indireto. Adaptado de [29].

A Figura 2.2 apresenta a estrutura de bandas do NiO e do In_2O_3 calculadas usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês, *density functional theory*). Como o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência ocorrem em um mesmo valor de k (Γ), ambos os óxidos apresentam *gap* direto.

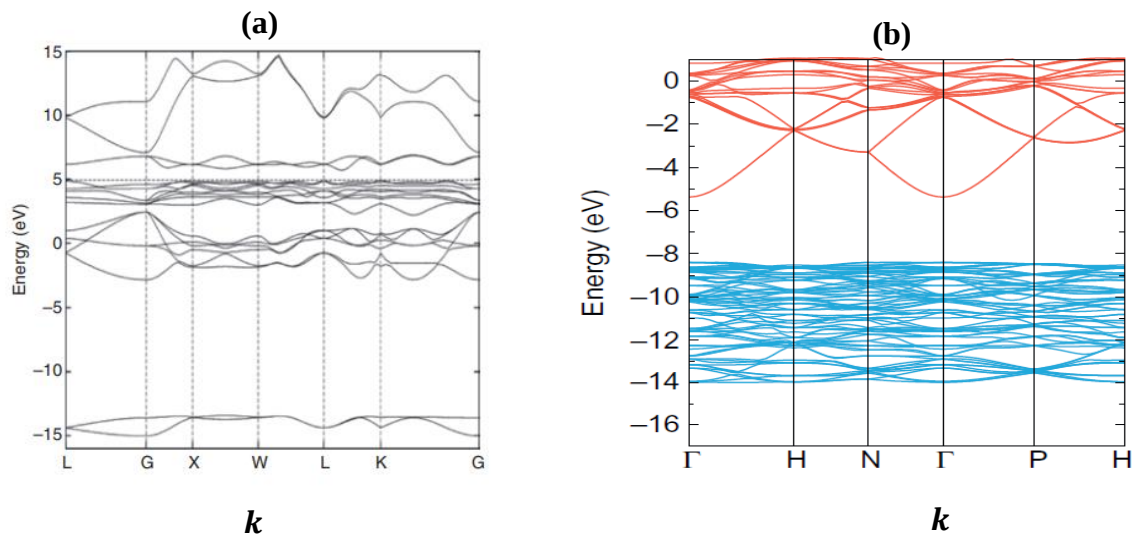


Figura 2.2: Estrutura de bandas do (a) NiO e do (b) In_2O_3 calculadas usando a Teoria do Funcional da Densidade [33,34].

Os semicondutores ocorrem em diferentes composições químicas com uma grande variedade de estruturas cristalográficas [35]. Em relação à composição química, os

semicondutores podem ser classificados em elementares ou compostos. Os semicondutores formados por um único elemento químico, como o *Si* e o *Ge*, são conhecidos como **semicondutores elementares**. Por outro lado, aqueles formados por dois ou mais elementos são referidos como **semicondutores compostos** e são separados conforme o grupo que seus elementos constituintes pertencem na tabela periódica [28]. Existe uma gama de semicondutores binários, metálicos ou óxidos, com fórmula química **AB**. Quando A é um elemento do **grupo 12** ou IIB e B um elemento **grupo 16** ou VIB, os semicondutores são conhecidos como **semicondutores II-VI**. Sulfeto de zinco (*ZnS*), óxido de zinco (*ZnO*), telureto de cádmio (*CdTe*) e seleneto de cádmio (*CdSe*) são alguns exemplos de semicondutores II-VI. Quando A é um elemento do **grupo 13** ou IIIB e B um elemento do **grupo 15** ou VB, os semicondutores são conhecidos como **semicondutores III-V**; é o caso do arseneto de gálio (*GaAs*), fosfeto de gálio (*GaP*), nitreto de gálio (*GaN*) e fosfeto de índio (*InP*). A combinação binária de um elemento metálico do grupo 13 com um calcogênio – grupo 16 ou VIB – resulta em um material conhecido como **semicondutor III-VI**. O **óxido de índio** (*In₂O₃*) é um dos compostos integrantes desse grupo [29]. À medida que os elementos constituintes de um semicondutor binário se encontram mais afastados com relação aos seus grupos na tabela periódica suas ligações químicas tornam-se mais iônicas e a magnitude do *bandgap* aumenta. Desta forma, o material torna-se mais isolante – ou menos condutor –, sendo estes conhecidos como **semicondutores de gap largo** [36]. Isso explica por que, em geral, os semicondutores II-VI apresentam *bandgap* maiores do que os semicondutores III-V.

A presença de defeitos na estrutura cristalina dos semicondutores é uma das principais responsáveis pela manifestação das mais notáveis propriedades desses materiais. Esses defeitos são classificados, de acordo com sua geometria e forma, em pontuais, lineares ou superficiais [28]. De forma geral, um defeito pode ser definido como qualquer imperfeição no arranjo periódico regular dos átomos em um cristal. **Os defeitos pontuais** podem ser classificados como intrínsecos ou extrínsecos. Os defeitos intrínsecos, tais como **vacâncias**, **intersticiais** e **antisítios**, são nativos do cristal e, em geral, estão associados a semicondutores não estequiométricos. Os defeitos extrínsecos têm origem a partir da incorporação de impurezas de forma substitucional ou intersticial à matriz semicondutora. A necessidade de manter a neutralidade elétrica faz com que os defeitos pontuais sejam mais complexos nos cristais iônicos. A ausência de dois íons de cargas opostas – divacância cátion-ânion – é conhecida como **defeito de Schottky**. Se um íon ocupa uma posição intersticial, seu sítio fica vacante. Esse par de defeitos, vacância-intersticial, é chamado de **defeito de Frenkel** [28]. A [Figura 2.3](#)

apresenta uma ilustração, em duas dimensões, de um cristal com defeitos pontuais e um cristal iônico com defeitos de Schottky e de Frenkel. **Defeitos lineares** são imperfeições que se estende pelo cristal ao longo de uma linha. Ao longo dessa linha, a simetria da rede pode ser distorcida em relação a translação ou a rotação. A distorção da simetria translacional e rotacional são chamadas de **deslocamento** e **dissociação**, respectivamente. Os **defeitos superficiais** decorrem de falhas de empilhamento, limites de grãos, superfícies ou interface entre sólidos diferentes [9,36].

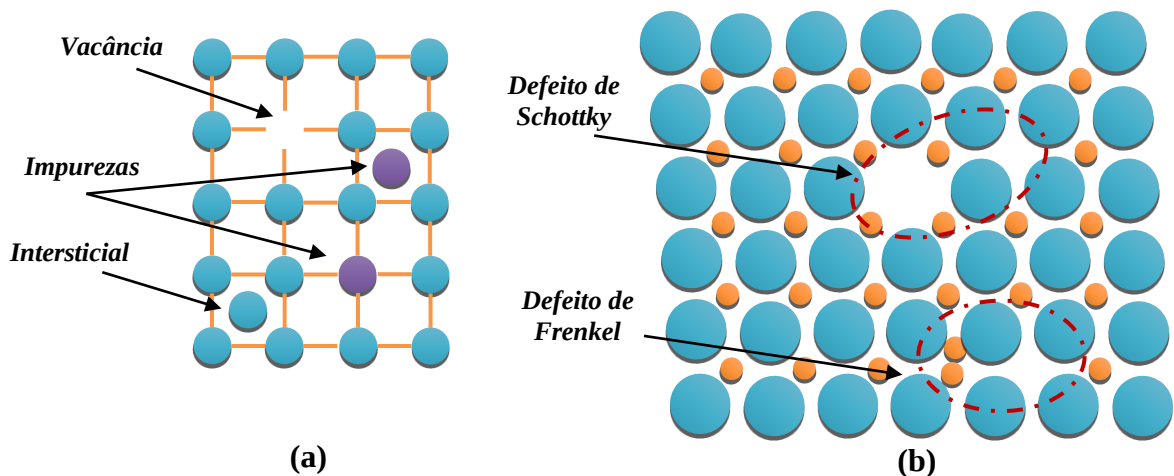


Figura 2.3: Representação em duas dimensões (a) de um cristal com defeitos pontuais (vacância, intersticial e impurezas) e (b) de um cristal iônico ilustrando um defeito de Schottky e um defeito de Frenkel. Adaptado de [9,28].

Os semicondutores podem ser classificados, ainda, em duas categorias: **intrínsecos** ou **extrínsecos**. Um material semicondutor é referido como intrínseco quando ele está na forma pura, sem impurezas em sua matriz [28]. Nos semicondutores intrínsecos a **concentração de buracos na banda de valência (p)** é igual ao **número de elétrons livres na banda de condução (n)**. A adição controlada de impurezas – isto é, dopantes – a uma matriz semicondutora produz um semicondutor extrínseco [30,37].

Praticamente todos os semicondutores comerciais são extrínsecos [36]. Isso acontece porque as propriedades elétricas desses materiais são extremamente afetadas pela presença de impurezas, por menor que seja, pois estas introduzem elétrons ou buracos no cristal [36]. Os átomos dopantes, quando incorporados à matriz semicondutora, podem tanto receber quanto doar elétrons. Quando cedem um elétron – ou mais – os dopantes são conhecidos como **impurezas doadoras** e o semicondutor é dito do **tipo n** – tipo negativo –, pois a concentração de elétrons na banda de condução é maior do que a de buracos na banda de valência [28]. Como

forma de ilustrar a semicondutividade extrínseca do tipo n considera-se a incorporação de átomos do grupo 15 da tabela periódica – isto é, P, As, Sb – ao cristal do silício. Nesse material, cada átomo de Si tem quatro elétrons de valência, que estão ligados de forma covalente a outros quatro átomos adjacentes. Os elementos do grupo 15 apresentam cinco elétrons na camada de valência, dessa forma, somente quatro desses elétrons poderão participar das ligações covalentes, pois existem apenas quatro ligações possíveis com os átomos de Si vizinhos. Esse elétron extra é fracamente ligado ao átomo dopante, tendo uma energia de ligação extremamente pequena, da ordem de 0,044 eV a 27 °C [28] (Figura 2.4). Por conseguinte, o elétron extra pode ser facilmente desprendido da impureza dopante, tornando-se um elétron livre na banda de condução [28,30,36]. A Figura 2.5 apresenta uma ilustração do diagrama de bandas de energia para um semicondutor extrínseco do tipo n .

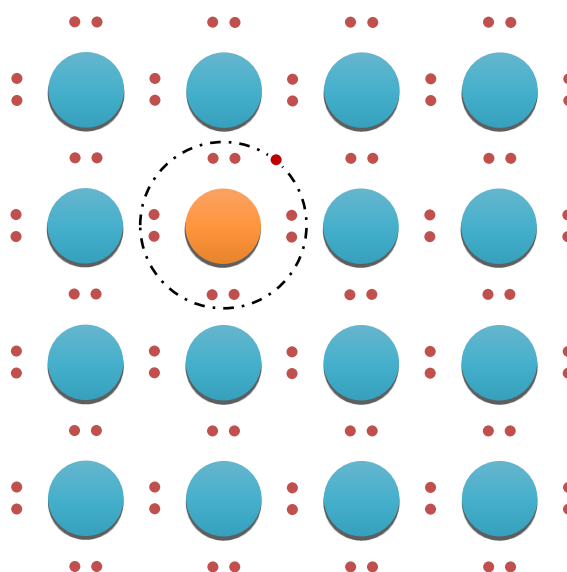


Figura 2.4: Modelo da semicondutividade extrínseca do tipo n . A incorporação de um átomo pentavalente – esfera verde –, como o P, em substituição ao Si – esfera azul – tetravalente resulta em um elétron extra – esfera vermelha – fracamente preso ao átomo dopante. Adaptado de [36].

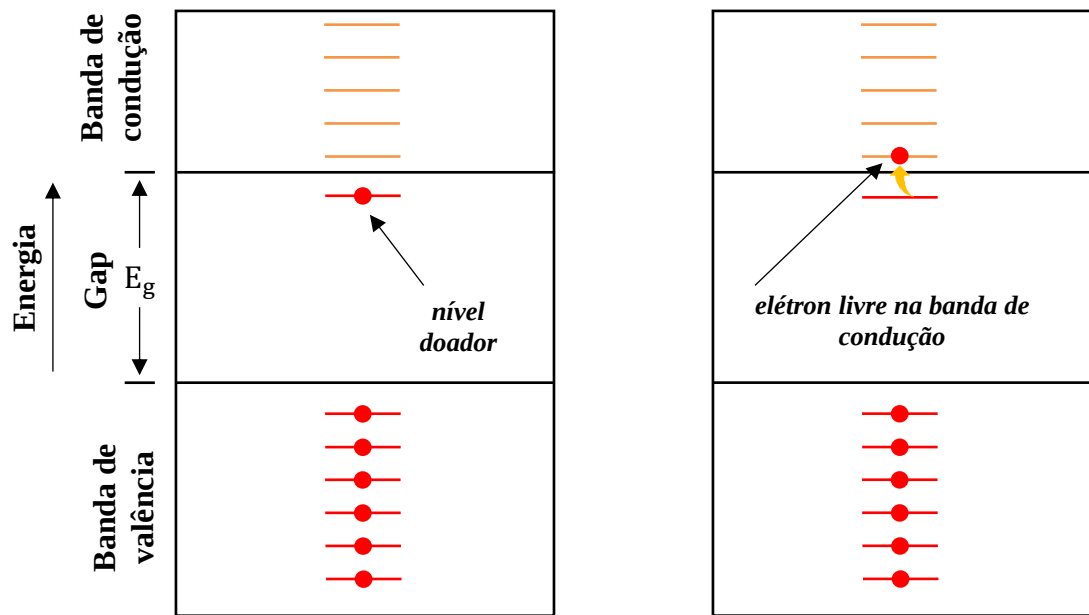


Figura 2.5: Ilustração esquemática **(a)** da banda de energia para uma impureza doadora com nível de energia dentro da banda proibida, próximo à borda da banda de condução, e **(b)** do processo de excitação do elétron extra para a banda de condução. Adaptado de [36].

Em TA, a energia térmica é suficiente para excitar muitos elétrons do nível doador para a banda de condução. Desta forma, o número de elétrons na banda de condução é maior do que o de buracos na banda de valência ($n \gg p$). Além disso, alguns elétrons de condução podem recombinar-se com os buracos na banda de valência, resultando na diminuição do número de buracos em relação ao semicondutor não dopado [30,37].

Por outro lado, quando o Si é dopado com átomos de elementos trivalentes pertencentes ao grupo 13 da tabela periódica, tais como Al, B, Ga, observa-se o efeito oposto. Os átomos trivalentes possuem um elétron a menos do que o necessário para realizar as ligações covalentes com os átomos vizinhos – deficiência de um elétron de valência –, ou seja, existe um buraco na estrutura da ligação, devido à ausência de um orbital de ligação. Esse buraco é fracamente preso à impureza dopante e pode desprender-se dela através da transferência de um elétron de uma ligação vizinha, como ilustrado na Figura 2.6 [28]. A Figura 2.7 apresenta uma ilustração do diagrama de bandas de energia para um semicondutor extrínseco do tipo p.

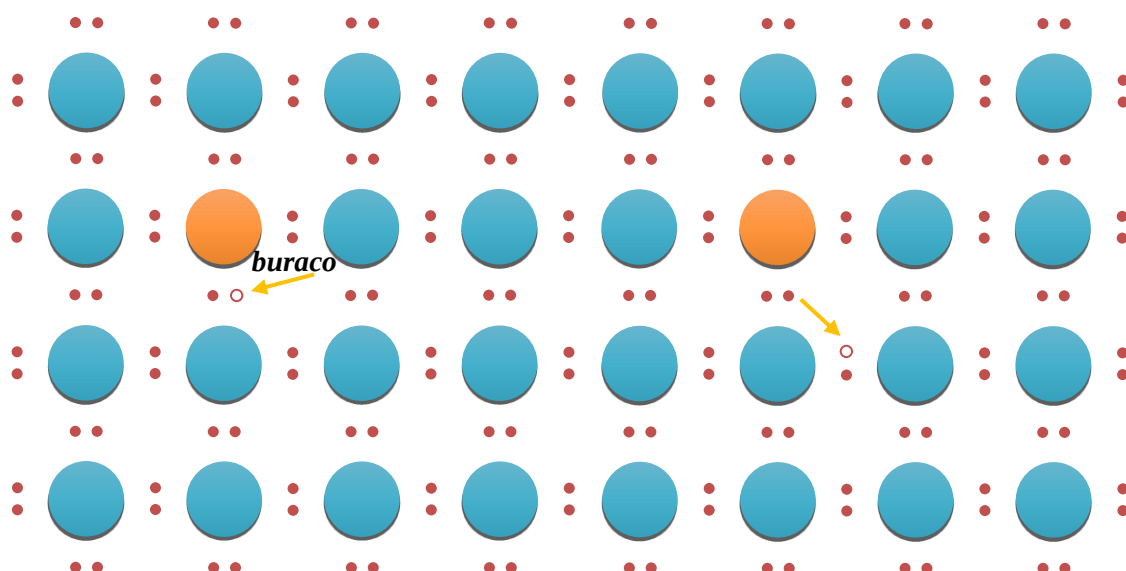


Figura 2.6: Modelo de semicondutividade extrínseca do tipo *p*. A substituição de um átomo de Si por um átomo trivalente resulta em uma deficiência de um elétron de valência ou, de forma equivalente, produz um buraco em uma das ligações . A aplicação de um campo elétrico externo, por exemplo, fornece energia suficiente para que um elétron vizinho seja atraído para esse buraco. Esse novo buraco, criado na rede do Si, se comporta como um portador de carga positiva. Adaptado de [30].

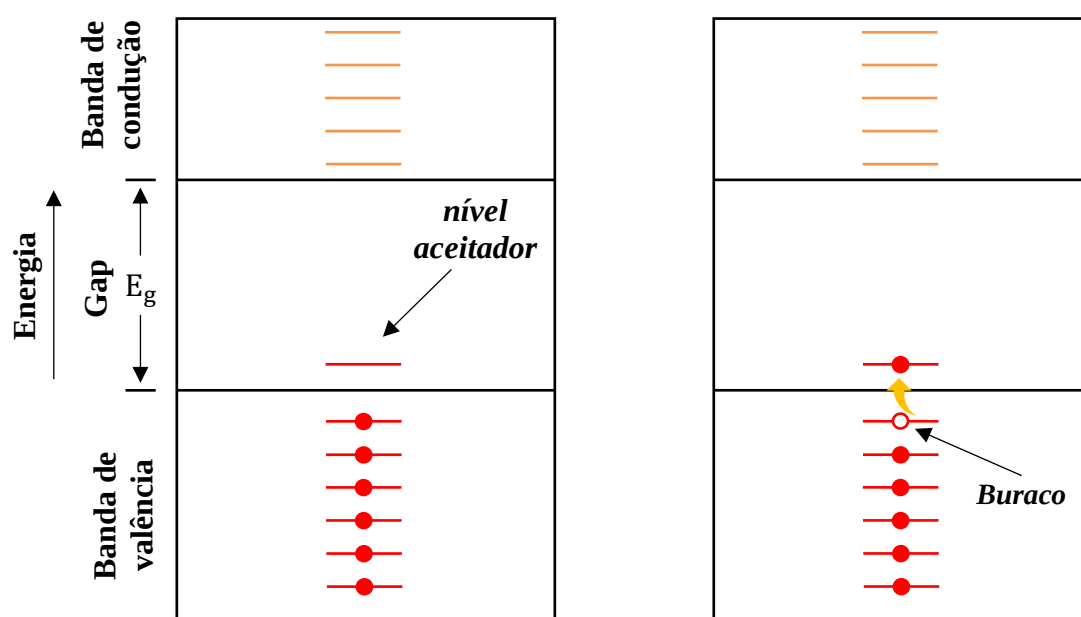


Figura 2.7: (a) Diagrama de bandas de energia para um semicondutor extrínseco do tipo *p* mostrando a posição do nível aceitador introduzido através da incorporação de um elemento do grupo 13, de forma substitucional, ao cristal do Si. (b) Uma pequena energia é requerida para excitar um elétron da banda de valência para o nível dos aceitadores. Esse processo gera um buraco na banda de valência. Adaptado de [30].

Esse tipo de semicondutor extrínseco apresenta uma concentração de buracos muito maior do que a de elétrons, isto é, $p \gg n$. Como a condutividade elétrica é oriunda principalmente dos buracos, que podem ser vistos como portadores de carga positiva, esses semicondutores são conhecidos como do tipo p . Alguns elétrons da banda de condução podem se combinar com os buracos da camada de valência, resultando na diminuição do número de elétrons de condução [37].

Em sua grande maioria, os semicondutores não apresentam ordem FM. Os semicondutores mais conhecidos, devido a suas inúmeras aplicações no campo da eletrônica, isto é, Si , Ge e $GaAs$ têm em comum o fato de apresentarem comportamento diamagnético [38,39]. Apesar de rara, a coexistência de propriedades FMs e semicondutoras em um mesmo material é de conhecimento desde a década de 1960. Os casos mais conhecidos de semicondutores FMs são os compostos com fórmula química EuX ($X = O, S$ ou Se) e $CdCr_2X_4$ ($X = S$ ou Se). No entanto, todos apresentam temperatura de ordenamento FM extremamente baixa; cerca de 70 K para os calcogenetos e 142 K para os espinélios, o que impossibilitou que esses semicondutores FMs pudessem ter aplicações práticas [3,7,40].

Uma possível forma de transformar semicondutores convencionais, como $GaAs$, ZnO e In_2O_3 , em semicondutores FMs é através da substituição de uma pequena fração dos cátions da matriz semicondutora – principalmente, mas não necessariamente, não magnética – por íons magnéticos de transição (Fe , Co , Ni , Mn , Cr , Cu) ou de TRs (Gd , Eu , Nd , Er , Yb , Tb). O semicondutor dopado com íons magnético é conhecido como **semicondutor magnético diluído** [2].

2.2 Semicondutores Magnéticos Diluídos

Nos últimos anos, um novo grupo de semicondutores que, possivelmente, apresenta simultaneamente propriedades semicondutoras e ferromagnetismo tem despertado grande interesse da comunidade científica mundial. Isso fez com que diversos pesquisadores concentrassem seus esforços na realização de estudos experimentais e teóricos a fim de compreender a física por trás dos fenômenos complexos apresentados por esses semicondutores especiais. Esses materiais são conhecidos como semicondutores magnéticos diluídos. Os DMSs são produzidos a partir da substituição de uma pequena fração dos cátions metálicos da matriz semicondutora, tais como $GaAs$, GaN , GaP , InS , ZnO , In_2O_3 , por íons magnéticos de transição

(Mn^{2+} , $Fe^{3+(2+)}$, Co^{2+}) ou de TRs (Gd^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+}) [40]. De forma resumida, os DMSs são semicondutores dopados com impurezas magnéticas. Como mostra a Figura 2.8, em geral, a diferença entre um material DMS e um semicondutor FM reside no fato de que apenas uma pequena fração dos átomos presentes na estrutura de um DMS apresenta momento magnético líquido. O CuO, o MnO e o NiO são exceções, pois os cátions substituídos são magnéticos.

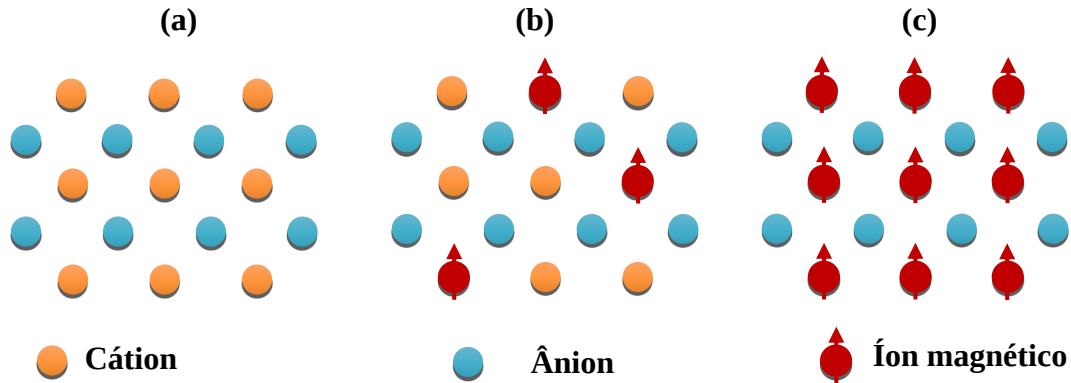


Figura 2.8: Representação bidimensional de um semicondutor (a) não magnético, (b) magnético diluído e (c) ferromagnético. Adaptada de [2].

Os compostos binários constituídos por elementos dos grupos 12 e 16 – tais como $ZnSe$, $CdTe$, $CdSe$ – dopados com MTs (Mn , Fe , Co , Cr) foram os DMSs mais estudados na década de 1980. Os materiais que compõem esse grupo apresentam comportamento magnético do tipo *spin glass* (SG) ou ferromagnetismo com T_C extremamente baixa – da ordem de poucos Kelvin –, portanto, são inadequados para aplicações tecnológicas que exigem ordem FM com T_C acima da TA [41]. A única exceção desse grupo é o $ZnTe$ dopado com Cr que apresentou ordem FM em condições ambiente. Na década de 1990 a atenção foi voltada aos semicondutores III-V, devido à descoberta de ferromagnetismo no $In_{1-x}Mn_xAs$, e depois no $Ga_{1-x}Mn_xAs$. No entanto, a T_C máxima alcançada foi de cerca de 200 K. Apesar da ausência de ordem FM em TA, grande progresso foi alcançado, como a demonstração, em baixa temperatura, do funcionamento de dispositivos baseados em $Ga_{1-x}Mn_xAs$, tais como válvula de *spin*, emissor de luz polarizada por *spin* e transistor de efeito de campo de *spin*. Embora a ordem magnética relatada ocorra abaixo da TA, esse resultado representou um grande avanço quando comparado àqueles obtidos para os semicondutores II-VI [2,7].

Um novo impulso para a pesquisa na área de DMSs foi dado em 2000 quando Dietl *et al.* [42] apresentaram um modelo teórico – concebido para explicar a ordem FM do $GaAs$ dopado com Mn – que fazia previsão da temperatura de ordenamento magnético para vários

semicondutores dopados com 5% de Mn. O modelo de Dietl *et al.* [42] aplicado ao $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$ e ao $\text{Ga}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{N}$, ambos com concentração de buracos de $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, indicou que esses materiais poderiam exibir ordem FM acima da TA, como mostra o diagrama da Figura 2.9. O trabalho de Dietl e colaboradores instigou pesquisadores em todo o mundo a buscarem evidências experimentais da existência de ferromagnetismo em temperaturas próxima e acima da TA, como proposto em seu modelo.

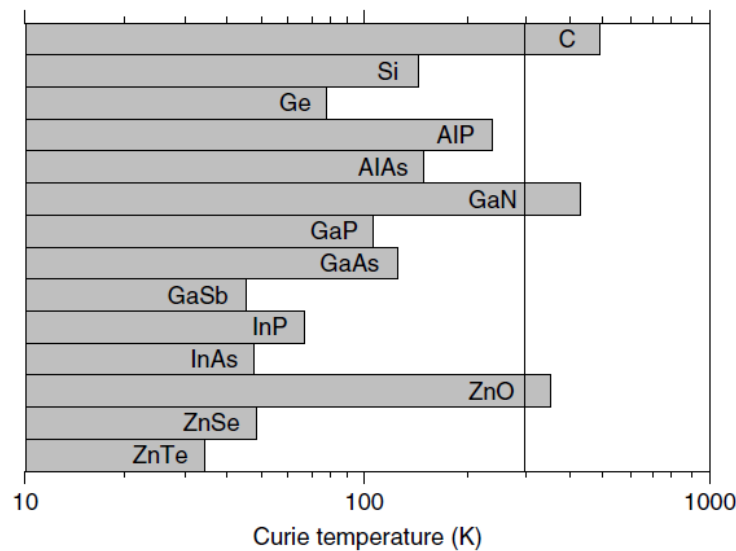


Figura 2.9: Valores estimados para a T_C de semicondutores do tipo p dopados com 5% de Mn e contendo $3,5 \times 10^{20}$ buracos por cm^3 [43].

Embora a maioria dos óxidos sejam isolantes, alguns são conhecidos por exibirem propriedades semicondutoras, tais como ZnO , In_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , CuO e NiO . Esses óxidos semicondutores, quando dopados com íons magnéticos, são conhecidos como **óxidos magnéticos diluídos** e constituem um subgrupo dos DMSs. A linha de pesquisa em DMOs pode ser dividida em três categorias: **i)** DMOs dopados com MTs; **ii)** DMOs dopados com elementos de TRs; **iii)** DMOs co-dopados com MTs e/ou TRs.

A investigação de DMOs foi impulsionada pela publicação de um estudo sobre o $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, em 2001, por Matsumoto *et al.* [44], que reportava ferromagnetismo, embora o primeiro relato de ferromagnetismo em DMOs tenha sido atribuído a um estudo, acerca do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, publicado em 1999 [45]. Segundo Coey e Rode [19], estes e outros resultados reportados na sequência causaram grande surpresa por três razões: **i)** presença de ordem magnética para filmes finos com concentração de íons magnéticos abaixo do **limiar de percolação**; **ii)** relato de ordem FM quando o esperado para óxidos seria acoplamento AFM;

iii) os filmes exibiam ordem FM em TA, embora nenhum DMS tenha exibido, até então, ordem magnética em TA. Desde então, inúmeros outros estudos relataram reposta FM em TA para esses e outros óxidos – SnO_2 , In_2O_3 entre outros – que tiveram uma pequena fração dos seus cátions substituídos por íons de MTs, tanto na forma de filmes finos quanto na forma de pó [46].

Após a comprovação de que o ferromagnetismo observado tinha origem intrínseca, o entendimento amplamente aceito à época era que essa ordem magnética era mediada por portadores de cargas livres, devido, principalmente, ao estudo teórico publicado por Dietl *et al.* [42]. Alguns anos depois, vários estudos propuseram que o mecanismo responsável pela ordem magnética em DMOs está associado à presença de defeitos por meio da formação de BMPs, em grande parte, influenciados pelo estudo publicado por Coey *et al.* [47], em 2005. Nesses estudos, foram observados a presença de ferromagnetismo em materiais altamente isolantes, o que não é compatível com o mecanismo do ferromagnetismo mediado por portadores de cargas livres. Além disso, o ferromagnetismo mediado por buracos não é capaz de explicar a ordem magnética observada nos DMOs, exceto naqueles do tipo *p* [46].

A investigação em óxidos semicondutores dopados com MTs é uma linha de pesquisa consolidada, nos últimos anos foram publicados inúmeros estudos. A Tabela 2.1 exibe valores de T_C obtidos para ZnO , NiO e In_2O_3 dopados com pequenas concentrações de diferentes MTs. Inúmeros estudos têm focado na investigação da ordem magnética apresentada em TA por alguns materiais DMSs, impulsionados, principalmente, por previsões teóricas. Esse escrutínio tem como objetivo compreender comportamentos que desafiam a nossa compreensão do magnetismo em sólidos, como as temperaturas de ordem FM acima da TA e o alto momento magnético por cátion reportado para alguns DMOs [2]. Embora muitos modelos teóricos tenham sido propostos nos últimos anos, ainda há muitos fatos a serem explicados sobre a origem do ferromagnetismo nesses materiais.

A ordem magnética presente na maioria dos óxidos tem origem no acoplamento entre os momentos magnéticos vizinhos, resultantes das camadas $3d$, $4d$ ou $4f$ semipreenchidas. Esse acoplamento ocorre, geralmente, através da interação de **supertroca** ou de **dupla troca**. No entanto, para um material não magnético com concentração de cátions magnéticos abaixo do **limiar de percolação** essas interações são incapazes de explicar a origem da ordem magnética. O valor de x_p é aproximadamente $2/Z$, onde Z é o **número de coordenação cátion-cátion**. Para os óxidos, os valores típicos de Z estão entre 6 e 12, o que resulta em x_p maior que 15%.

Todavia, as concentrações de dopantes são geralmente muito menores que esse valor [8], como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Alguns valores de T_C reportados na literatura para ZnO, NiO e In_2O_3 dopados com pequenas concentrações de diferentes íons de MTs.

Material	Síntese	Dopagem	T_C (K)	Referência
ZnO	DLP ^a	V: 5-15%	>350	[10]
	RES ^b	Mn: 2,0%	>420	[11]
	RES	Fe (Cu): 5% (1%)	550	[12]
	DLP	Co: 5-25%	>280	[48]
	Síntese em solução	Ni: 0,9%	>350	[13]
NiO	Hidrotérmico	Mn: 2%	>653	[49]
In_2O_3	DLP	Fe: 5%	927	[14]
	DLP	Ni: 5-7,8%	>400	[15]
	RES	Mn: 5%	46	[50]
	Evaporação reativa	Cr: 2%	850-970	[16]
	Sol gel	Co: 1,9	>400	[17]

^a deposição por laser pulsado; ^b reação de estado sólido

É surpreendente o fato de que óxidos não magnéticos dopados com pequenas frações de cátions magnéticos exibam temperatura de ordem magnética tão alta quanto aquelas apresentadas por óxidos magnéticos com alta concentração de íons magnéticos em sua estrutura. A Figura 2.10 apresenta um histograma da temperatura de Curie e Néel de cerca de 1000 óxidos magnéticos. Apesar da alta concentração de íons magnéticos, apenas 25% desses óxidos apresentam temperaturas de ordenamento magnético acima de 500 K, mas nenhum excede 1000 K [8].

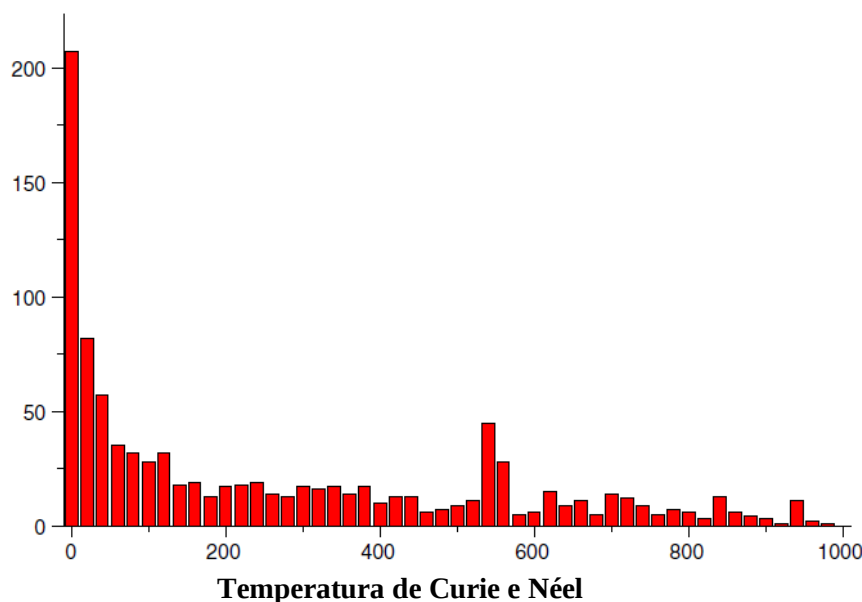


Figura 2.10: Histograma da temperatura de ordenamento magnético de cerca de 1000 óxidos magnéticos [8].

Os modelos físicos desenvolvidos para explicar o ferromagnetismo em DMSs podem ser divididos em duas categorias: a primeira concentra os modelos baseados na **interação RKKY** (Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida) e a segunda é fundamentada na formação de BMPs, através do confinamento de elétrons em defeitos [7]. Em resumo, as interações mais expressivas são, geralmente, aquelas mediadas por portadores de carga livres – elétrons ou buracos – ou polarons. Entretanto, a ordem FM pode ser induzida por vários mecanismos agindo de forma simultânea. A literatura apresenta inúmeros modelos teóricos que explicam ou fazem previsão acerca da ordem FM em diversos semicondutores dopados com MTs ou TRs, entre esses, destacam-se os modelos apresentados por Dietl *et al.* [42] e Coey *et al.* [47]. De forma resumida, esses modelos propõem que o acoplamento FM entre os *spins* dos cátions dopantes é mediado por portadores itinerantes – buracos na banda de valência – ou por BMPs, respectivamente. Cada qual fornece explicações satisfatórias para determinados grupos de DMSs. Contudo, nenhum dos modelos é capaz de prever ou fornecer explicações acerca do comportamento magnético dos DMSs de forma universal [4].

O modelo do **ferromagnetismo mediado por buracos** na banda de valência – também conhecido como modelo do campo médio de Zener –, proposto para explicar a temperatura de transição nos semicondutores II-VI e III-V, está fundamentado na teoria proposta por Zener para explicar o ferromagnetismo em metais e foi apresentado por Dietl *et al.* [42]. Segundo a teoria de Zener, a interação de troca direta entre momentos magnéticos localizados sempre apresenta caráter AFM. Assim, a ordem FM observada em metais é atribuída à interação dos

elétrons de condução com os momentos magnéticos localizados dos íons. Dessa forma, o acoplamento FM observado em metais só é possível por meio de uma interação indireta, por intermédio dos elétrons livres. O modelo original de Zener foi posteriormente abandonado pois ele não considerava o caráter itinerante dos elétrons nem as oscilações quânticas da polarização do *spin* do elétron em torno do *spin* localizado. Em semicondutores magnéticos diluídos os efeitos quânticos em média são zero, pois a distância média entre os portadores é muito maior do que entre os *spins*. Nesse caso, o modelo de Zener torna-se equivalente ao modelo RKKY [2,4,18,51]. A Figura 2.11 apresenta uma ilustração do mecanismo responsável pela origem do ferromagnetismo em DMSs do tipo *p*.

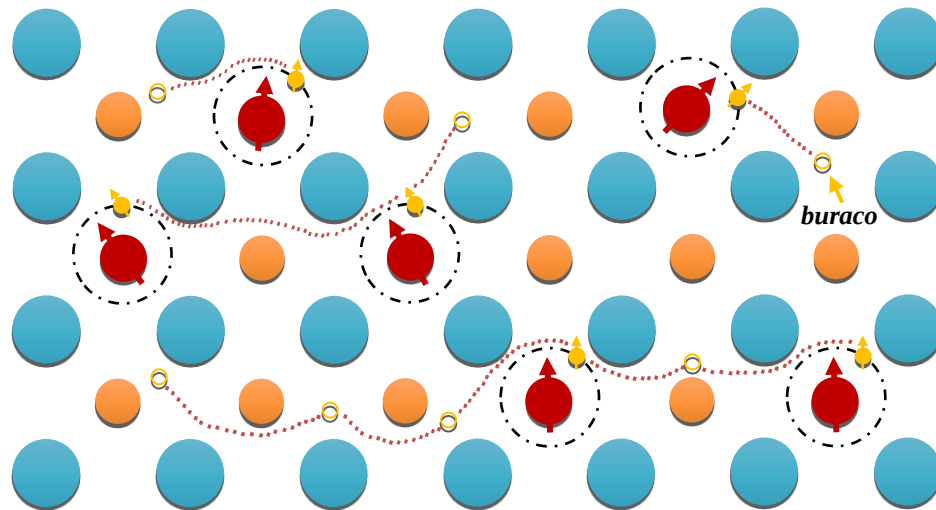


Figura 2.11: Ilustração do modelo do ferromagnetismo mediado por buracos em um semicondutor magnético diluído do tipo *p*.

O modelo do ferromagnetismo mediado por buracos tem sido verificado em vários estudos experimentais, onde se constatou que a ordem FM pode ser aprimorada aumentando a densidade de portadores ou introduzindo mais defeitos. Segundo Dietl [52], há um consenso na área de DMSs no sentido de que a origem do ferromagnetismo observado em semicondutores do **tipo III-V** – arsenetos, fosfetos e antimonetos – e do **tipo II-VI** – teluretos – dopados com *Mn* tem como origem a interação de troca entre os momentos magnéticos localizados mediado por buracos na camada de valência.

Quando aplicado, principalmente, ao *GaAs* e ao *InAs* dopados com *Mn*, o modelo formulado por Dietl tem tido bastante êxito na explicação de várias propriedades desses DMSs, tais como: T_C , magnetização, fator de Landé, constante de Gilbert, anisotropia

magnetocristalina com sua dependência com a tensão e temperatura, rigidez magnética, efeito Hall anômalo, entre outras [52].

Devido à baixa concentração de buracos na banda de valência, o modelo do ferromagnetismo mediado por buracos não é aplicável para a maioria dos óxidos magnéticos diluídos, além disso ele não leva em consideração a presença de V_O ou outros defeitos comumente presentes nos óxidos. Como alternativa, Coey *et al.* [47] apresentaram um modelo em que o ferromagnetismo é mediado por doadores rasos que formam **polarons magnéticos ligados**; esses BMPs se sobrepõem para criar uma banda de impureza de *spin* polarizados. Os BMPs são resultados da combinação das interações de Coulomb e troca magnética. O BMP é formado por um portador localizado ligado a um defeito – isto é, impurezas magnéticas em semicondutores III-V ou V_O em óxidos magnéticos diluídos –, por meio da interação eletrostática, em uma órbita hidrogênica. O raio dessa órbita pode se estender por distâncias comparáveis aos parâmetros de rede e, portanto, abranger vários íons dopantes [8,51]. A Figura 2.12 apresenta uma ilustração dos BMPs em um óxido dopado com íons magnéticos.

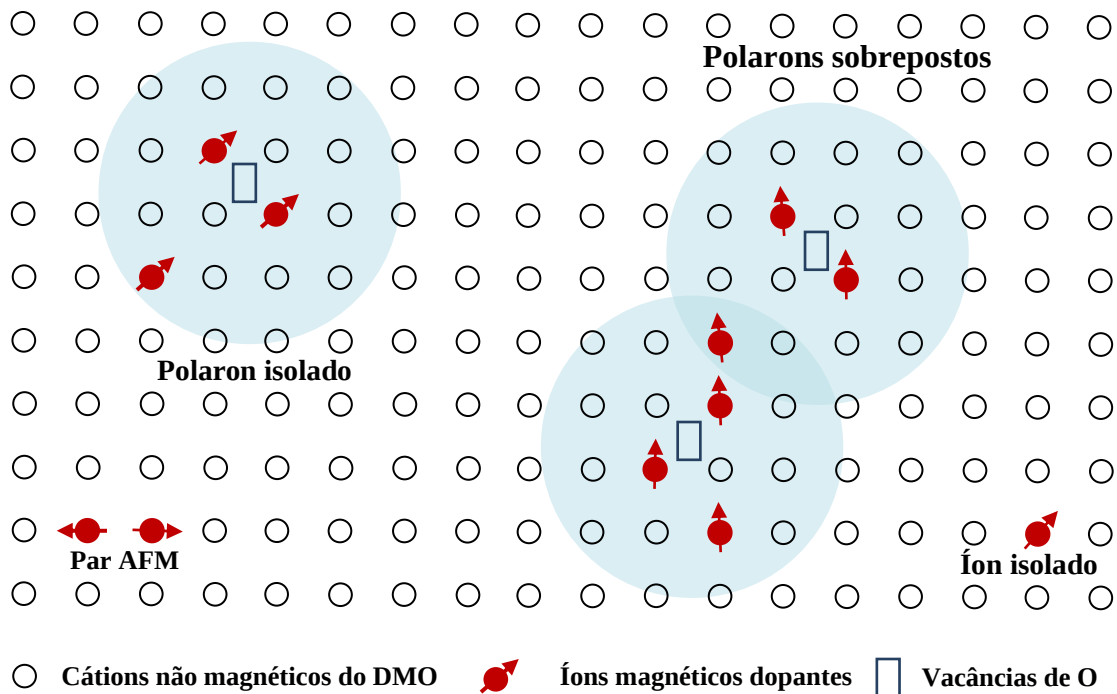


Figura 2.12: Representação em duas dimensões dos polarons magnéticos ligados em um óxido semiconductor magnético diluído. Os retângulos representam as vacâncias de oxigênio, onde os elétrons estão presos. O círculo em azul representa a extensão do polaron (da função de onda do elétron). Os cátions magnéticos dopantes são representados por pequenos círculos preenchidos cortados por setas vermelhas. Adaptado de [47].

Dependendo da concentração de dopante, um polaron pode abranger vários cátions magnéticos. Geralmente, o acoplamento entre o momento do cátion e o *spin* do elétron confinado é FM quando a camada $3d$ está com menos da metade preenchida. Por outro lado, o acoplamento entre os cátions dopantes localizados dentro do raio do BMP é sempre FM. Os BMPs podem, eventualmente, se sobrepor em duas situações: **i)** quando ocorre aumento da densidade de defeitos **ii)** ou quando a temperatura é reduzida. O aumento da densidade de defeitos produz mais BMPs e a diminuição da temperatura resulta no aumento do raio dos BMPs. Essa sobreposição resulta no alinhamento dos momentos magnéticos dos cátions localizados dentro dos domínios dos BMPs formando *clusters* FMs. Supondo-se que os polarons sejam objetos esféricos distribuídos aleatoriamente pelo material, a percolação é alcançada quando eles ocupam aproximadamente 16% do volume do material. Em termos da **concentração de defeitos** – $\delta = n_{\blacksquare}/n_O$, onde $n_{\blacksquare}$ e n_O são, respectivamente, a densidade de defeitos e de oxigênio –, o limiar de percolação para o surgimento de uma ordem FM de longo alcance é atingido quando $\gamma^3 \delta_p \approx 4,3$, onde γ é razão entre o raio do polaron e o raio de Bohr [4,41,47].

A [Figura 2.13](#) mostra como o comportamento magnético de um DMO ($[A_{1-x}B_x][O_{1-\delta}\blacksquare_{\delta}]_n$) muda em função da **concentração de dopante (x)** e de defeitos. Uma ordem FM de longo alcance será observada quando a concentração de defeitos for maior do que o **limiar de percolação do polaron (δ_p)** e a concentração de cátions magnéticos for menor do que o **limiar de percolação do cátion (x_p)** – $\delta > \delta_p$ e $x < x_p$. Para concentrações de dopantes acima de x_p , interações de supertroca entre as impurezas magnéticas vizinhas resultará em uma ordem AFM ou ferrimagnética. Resultados experimentais têm relatado uma diminuição da magnetização com o aumento da concentração de dopante, concordando com a previsão de acoplamento antiparalelo dos momentos magnéticos [53]. Por outro lado, abaixo de δ_p existem apenas BMPs isolados ou pequenos grupos de BMPs sobrepostos. Nesse caso, o material apresentará comportamento **paramagnético (PM)** [53].

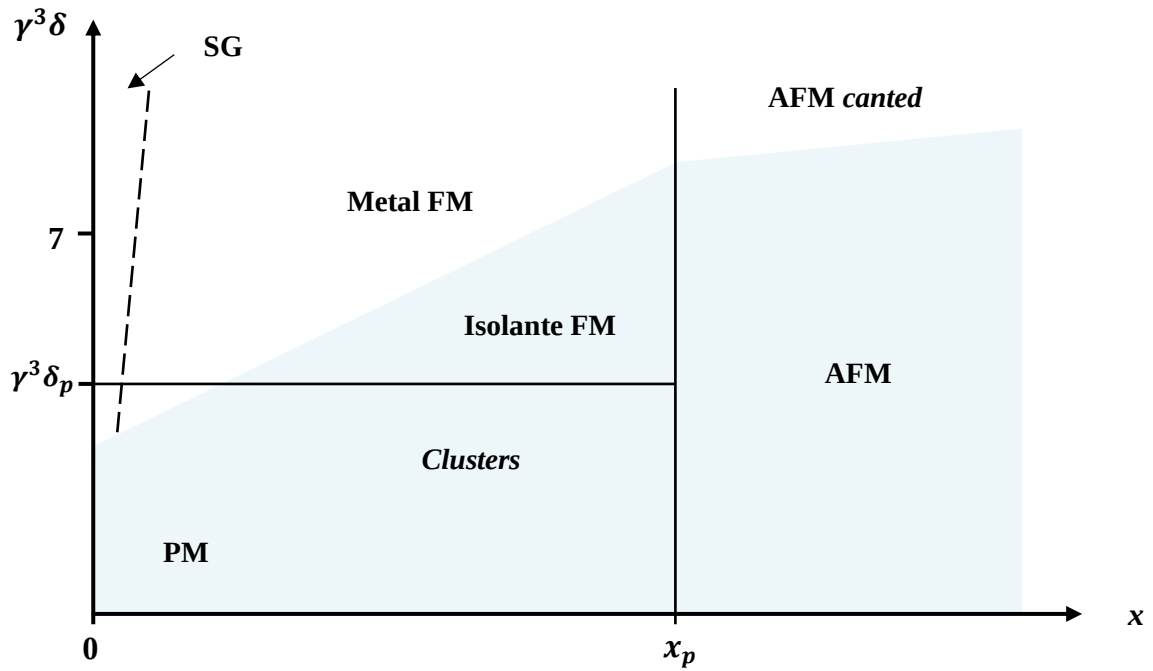


Figura 2.13: Diagrama de fase magnética para óxidos magnéticos diluídos. Os parâmetros x_p e δ_p são, respectivamente, o limiar de percolação do cátion e do polaron. O parâmetro γ é razão entre o raio do polaron e o raio de Bohr. A área em azul indica as regiões na qual a concentração de portador é baixa e o sistema é isolante. Adaptado de [47].

Aplicando a teoria do campo molecular, a T_C estimada para um DMO com fórmula química $A_{0,9}B_{0,1}O_{1-0,01}$ foi de 18 K. Para contornar esse problema, Coey *et al.* [47] modificaram o modelo através da introdução da hibridização dos orbitais $3d$ das impurezas magnéticas com os orbitais dos polarons, como ilustrado na Figura 2.14, e obtiveram valores de T_C condizentes com os dados experimentais. Em algum momento, à medida que δ aumenta, a banda de impureza se fundirá com a banda de condução e, portanto, esse modelo perderá a validade e será necessário uma abordagem diferente [19].

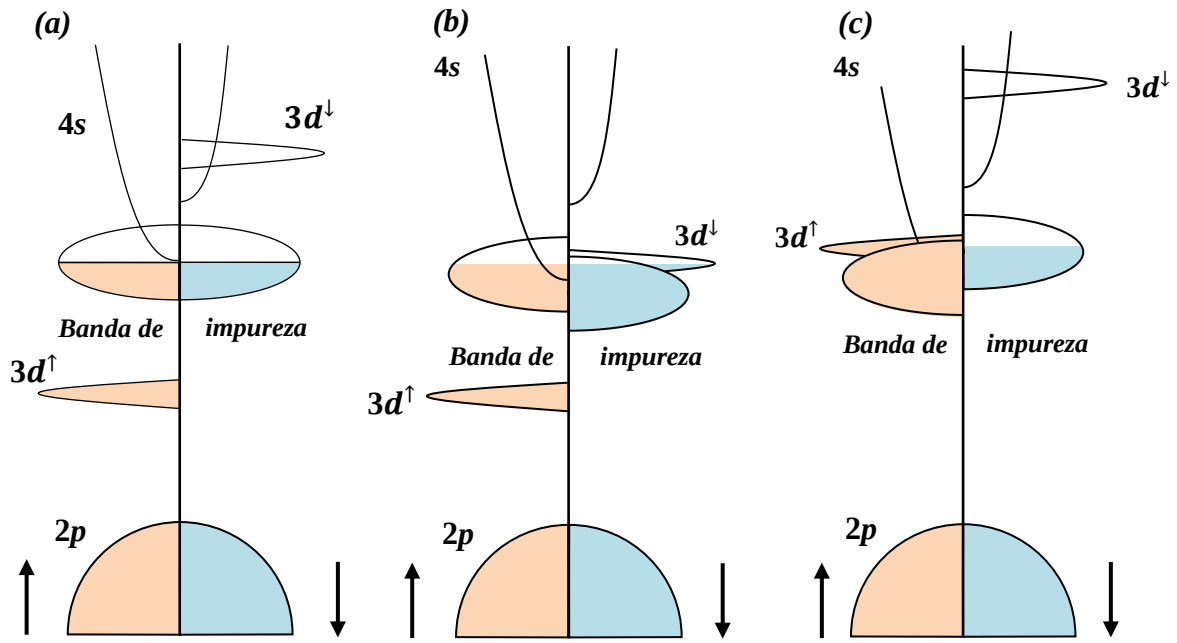


Figura 2.14: Ilustração da estrutura de bandas de um óxido dopado com MTs. (a) Posição do nível 3d para um material que exibe baixa T_C , devido ao pequeno *splitting* da banda de impurezas. Posição da banda de *spin* (b) minoritária e (c) majoritária que resulta em alta T_C . Adaptado de [47].

Geralmente, uma ordem FM está associada à presença de átomos com as camadas d ou f parcialmente preenchidas. No entanto, tem-se observado ferromagnetismo em TA em sistemas que não contêm átomos magnéticos, tais como ZnO , CeO_2 , Al_2O_3 , In_2O_3 e SnO_2 nanoestruturados [54]. Acredita-se que essa ordem magnética tenha origem no acoplamento FM entre *spins* descompensados localizados na superfície das nanopartículas; esses *spins* são devido à presença de defeitos. Para diferenciar esse comportamento magnético daquele gerado por cátions magnéticos, esse fenômeno é referido como **ferromagnetismo d^0** . Dessa forma, parece haver duas fontes responsáveis pelo surgimento de uma ordem FM, **defeitos** e **dopantes magnéticos**. Em óxidos diluídos, geralmente, ambas são necessárias, entretanto, em óxidos não magnéticos a primeira é suficiente [19].

3

Capítulo 3

CAPÍTULO 3: ÓXIDO DE ÍNDIO DOPADO COM TERRAS RARAS

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre as propriedades estruturais e magnéticas do óxido de índio dopado com íons de terras raras.

3.1 Dopagem com Terras Raras

Recentemente, a comunidade científica passou a demonstrar grande interesse nas propriedades de óxidos semicondutores dopados com elementos de TRs. Esse interesse tem resultado em um número considerável de publicações com enfoque nas propriedades magnéticas desses óxidos. Nesse universo de publicações, destacam-se SnO_2 , TiO_2 e, principalmente, ZnO dopado com Gd e Eu .

A literatura contém diversos relatos de ferromagnetismo em TA para ZnO dopado com pequenas concentrações de íons de TRs. Entretanto, existem muitas questões em aberto acerca do comportamento magnético desse material. Além disso, é comum nessa área de pesquisa estudos conflitantes entre si. A primeira questão que surge quando se investiga esses sistemas é se de fato os íons de TRs são incorporados de forma substitucional à matriz semicondutora. Esse questionamento surge devido à diferença de raio iônico entre o íon substituído e o substituto, que é muito grande quando se dopa com TRs. Em geral, o limite de solubilidade reportado na literatura é pequeno, no entanto, esse parâmetro depende da técnica de síntese

empregada. Alguns estudos destacam-se por reportarem a incorporação de forma substitucional de até 15% de TRs sem a formação de fases secundárias [55–57]. Contudo, cabe aqui destacar que a principal técnica de caracterização estrutural usada – difração de raios X – pode não ser capaz de revelar a presença de fases minoritárias, devido à pequena quantidade e/ou a mal cristalização.

Quando constatado a presença ou quando há indícios da existência de V_O , a ordem FM eventualmente observada para o ZnO dopado com TRs tem sido associada à presença de BMPs. Roqan *et al.* [58] e Venkatesh *et al.* [59] apresentaram resultados que apontam no sentido de que o **tratamento térmico sob vácuo** pode induzir ordem FM em TA. Roqan *et al.* [58] reportaram que filmes dopados com baixa concentração de Gd ($< 0,9\%$) e preparados por meio da técnica de DLP, sob baixa pressão de oxigênio (P_O), apresentaram ferromagnetismo em TA com alto momento magnético por átomo de Gd ($10 \mu_B$). Quando esses filmes foram preparados sob alta P_O não foi observada a presença de ordem magnética, sendo relatado comportamento diamagnético. Para demonstrar que o ferromagnetismo pode ser induzido por defeitos associados às V_O , esses filmes diamagnéticos foram submetidos a tratamento térmico em 350°C sob vácuo. Após esse tratamento os filmes tornaram-se FMs. Esse mesmo processo aplicado à amostra não dopada resultou em um comportamento diamagnético. Esse resultado evidencia que uma pequena quantidade de Gd é necessária para o surgimento da ordem FM.

Apesar de muitos estudos associarem a ordem FM eventualmente observada à presença de BMPs, poucos pesquisadores de fato investigaram a convergências dos dados experimentais com o modelo citado. Franco Jr. *et al.* [60] e Arora *et al.* [61] fazem parte desse grupo. Para compreender o comportamento magnético apresentado pelo ZnO dopado com Eu, Franco Jr. *et al.* [60] realizaram uma análise quantitativa nas curvas de magnetização de todas as amostras dopadas. Essa análise foi executada a partir do ajuste da Equação 3.1 às curvas $M(H)$.

Equação 3.1

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_0 \mathbf{L}(x) + \chi_m \mathbf{H}$$

O primeiro e o segundo termo da Equação 3.1 são, respectivamente, as contribuições do BMP e PM. O parâmetro M_0 é igual a $N M_s$, onde N é o número de BMPs envolvidos e M_s é o momento magnético por BMP (magnitude do momento alinhado em um BMP). $L(x) = \coth x - 1/x$ é a função de Langevin com $x = m_{eff} H / k_B T$, onde m_{eff} é o momento magnético espontâneo efetivo por BMP – fisicamente, um grande valor de m_{eff} significa um

rápido aumento da magnetização do BMP com H , k_B é a constante de Boltzmann e χ_m é a suscetibilidade magnética do material.

Por meio do resultado do ajuste, Franco Jr. *et al.* [60] constataram um aumento da densidade de BMPs (N) com a concentração de dopante; quando a porcentagem de Eu aumentou de 1 para 3%, N elevou-se de $0,09 \times 10^{13}$ para $3,47 \times 10^{13}$ BMP/cm³. No entanto, a concentração de BMP é muito menor do que o limiar de percolação do polaron para o ZnO – que é da ordem de 10^{20} BMP/cm³. Dessa forma, os autores afirmam que o modelo do BMP não é capaz de explicar a ordem FM reportada. Citam, também, que essa ordem FM pode ter origem nos defeitos presentes na rede do ZnO , mas destacam a necessidade de estudos adicionais para compreensão do mecanismo responsável pelo ferromagnetismo, como medidas de espectroscopia Mössbauer, por exemplo.

Por outro lado, Arora *et al.* [61], realizando a mesma análise matemática feita por Franco Jr. *et al.* [60], encontraram um valor para a concentração de BMPs que é 4 ordens de grandeza maior que aquele reportado em [60]. Os pesquisadores relataram que os resultados obtidos a partir do ajuste estão de acordo com os dados experimentais e, portanto, o modelo do BMP obteve sucesso na explicação da ordem magnética observada para o sistema $Zn_{1-x}Sm_xO$. Eles propõem ainda que outros defeitos, tais como tensão de rede, distorção e limite de grão, podem também contribuir para o surgimento do ferromagnetismo observado.

Existem relatos na literatura de comportamento FM para outros sistemas óxidos dopados com TRs, tanto na forma de filmes quanto pó, tais como: $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ [62]; $Ti_{1-x}Er_xO_2$ [63]; $Ti_{1-x}Sm_xO_2$ [64]; $Sn_{1-x}Sm_xO_2$ [65]; $Sn_{1-x}Ce_xO_2$ [66,67]. Por outro lado, há relatos de ausência de ordem magnética para NPs de $Ti_{1-x}Gd_xO_2$ [68,69] e $Sn_{1-x}Gd_xO_2$ [70,71]. Contudo, para pequenas concentrações de Gd , Coelho-Júnior *et al.* [72] observaram que NPs desse material exibiram uma mistura de comportamento de FM e PM. Aragón *et al.* [73] relataram comportamento semelhante para NPs de SnO_2 dopadas com até 5% de Er .

Como veremos na Seção 3.3, dentre os óxidos semicondutores mais investigados, o In_2O_3 é o que apresenta a literatura mais exígua quando se trata de dopagem com TRs.

3.2 Óxido de Índio

O trabalho de Georg Rupprecht, publicado em 1954, é considerado o marco inicial no estudo do In_2O_3 . Nesse trabalho, Rupprecht oxidou uma camada de índio metálico depositada por evaporação e descobriu que o produto resultante, In_2O_3 , era condutor e transparente ao espectro visível [74]. Além dessas propriedades, o óxido de índio é bem conhecido por ser um **semicondutor do tipo n** que apresenta banda proibida larga ($\sim 3,75$ eV). Essas propriedades são as responsáveis pelo grande interesse científico nesse composto, materializado através das inúmeras possibilidades de aplicações tecnológicas. O In_2O_3 vem sendo utilizado em células solares, monitores de tela plana, diodos emissores, sensores de gás, entre outros [75].

O In_2O_3 é um polimorfo, isto é, pode existir em pelo menos duas diferentes fases cristalográficas, uma **estável** (cúbica) e outra **metaestável** (romboédrica) [76]. A fase romboédrica é alcançada, geralmente, através do emprego de elevada temperatura e pressão. Nas duas fases o número de coordenação é 6 para o In^{3+} e 4 para o O^{2-} [74,75,77]. A representação da estrutura cristalina da fase estável é exibida na Figura 3.1.

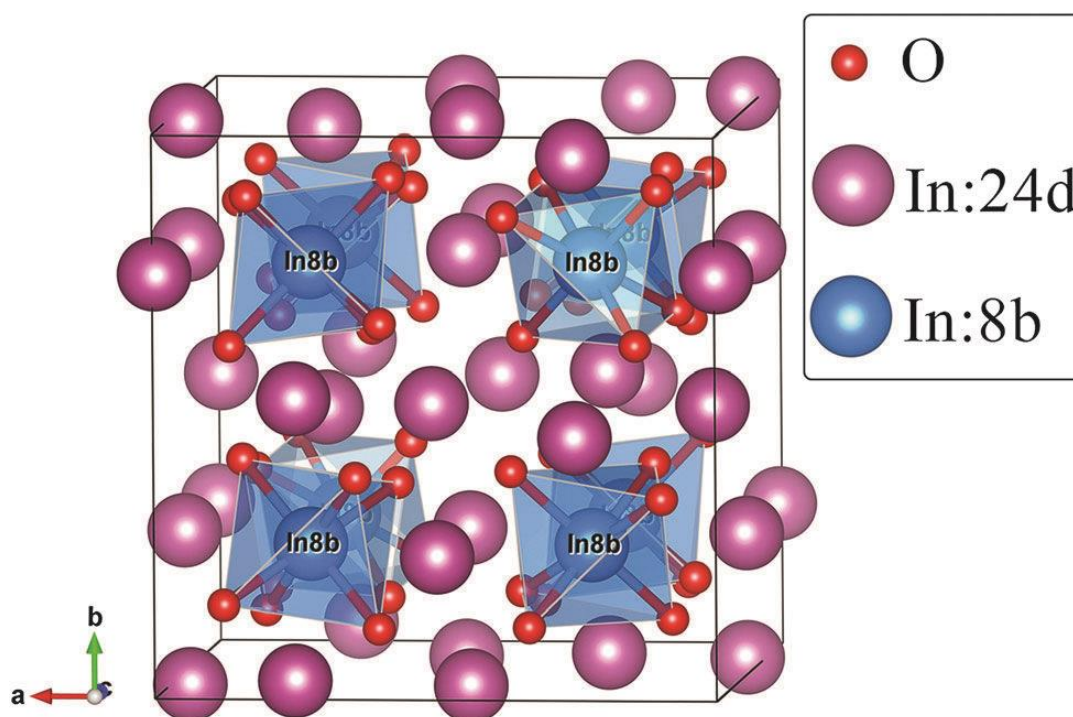


Figura 3.1: Estrutura cristalina cúbica do óxido de índio (In_2O_3) [78].

A fase estável do In_2O_3 cristaliza na **estrutura cúbica** do mineral $(\text{MnFe})_2\text{O}_3$ (grupo espacial $\text{Ia}\bar{3}$, nº 206). Essa fase apresenta **estrutura cúbica de corpo centrado** ($a = b = c =$

10,077 Å) com cada célula unitária ($V = 1023,28 \text{ Å}^3$) [75] sendo composta por 80 átomos (16 fórmulas unitárias de In_2O_3); desse total, 32 são átomos de In e 48 são átomos de O . Os 32 átomos de índio estão distribuídos em dois **sítios não-equivalentes**, como ilustrado na [Figura 3.2](#); 8 íons estão localizados nas posições de Wyckoff 8b, em **coordenação octaédrica**, e 24 íons estão localizados nas posições 24d, em **coordenação prisma trigonal**. Os sítios *b* estão envoltos por 6 átomos de oxigênio equidistantes ($\sim 2,19 \text{ Å}$), enquanto os sítios *d* estão localizados no centro de **octaedros distorcidos** formados por átomos de oxigênio [76]. Por sua vez, os átomos de oxigênio ocupam as posições de Wyckoff 48b. É fato conhecido que essa estrutura apresenta V_O e muitos pesquisadores atribuem a elas a boa condutividade e, quando presente, o comportamento FM [75,77,79].

Na forma *bulk*, o óxido de índio apresenta **comportamento diamagnético**. No entanto, quando sintetizado na forma de nanoestruturas ele **pode apresentar ordem FM em TA** [79]

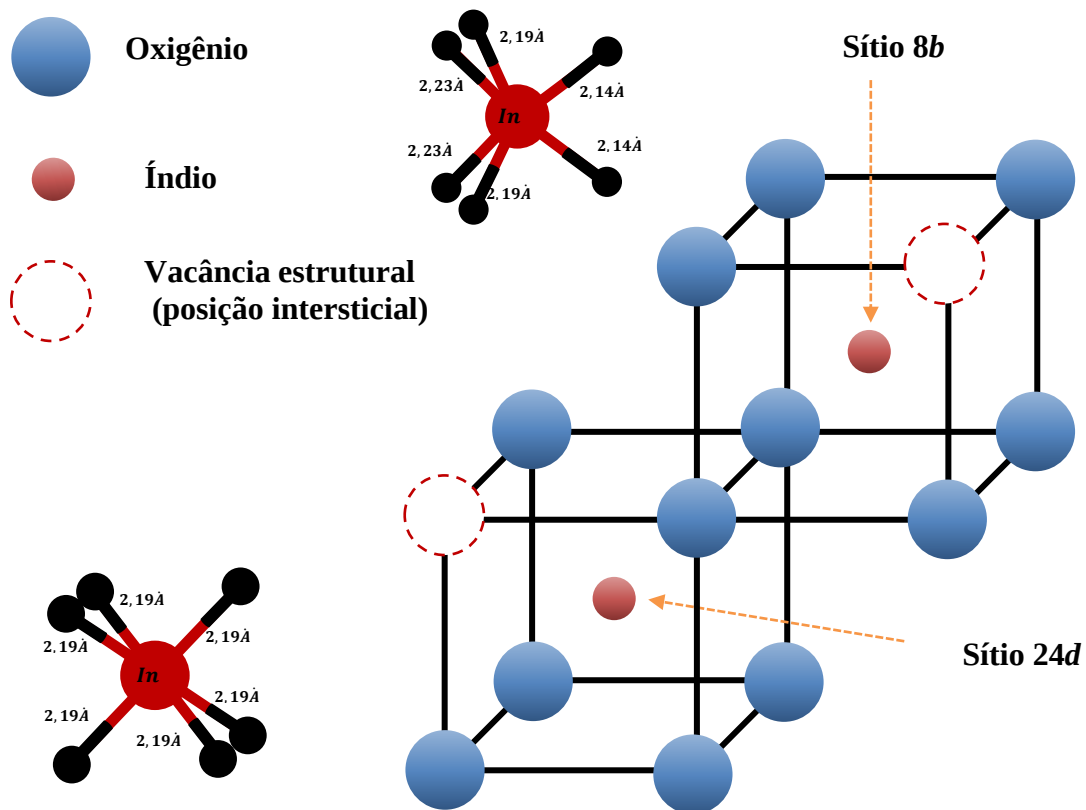


Figura 3.2: Representação dos sítios 8b e 24d da estrutura cristalina do In_2O_3 .

3.3 Óxido de Índio Dopado com Terras Raras

São raros os estudos que exploraram as propriedades magnéticas do In_2O_3 dopado com íons de TRs. Em uma busca realizada na literatura especializada encontrou-se apenas 5 estudos que investigaram as propriedades magnéticas do óxido de índio dopado com elementos da série dos lantanídeos que apresentam a camada $4f$ semipreenchida [80–84]. Desse total, 3 estudos abordam a dopagem com Nd , 1 com Gd e 1 com Dy . Cabe aqui destacar que não foi encontrado estudo de dopagem com íons de Er ou Yb .

Os estudos apresentados por Xing *et al.* [80], Lv *et al.* [81] e Salkar *et al.* [82] relataram que a incorporação de Nd^{3+} à estrutura do In_2O_3 fez com que seu comportamento magnético transitasse, em ambiente, de diamagnético para FM. Os filmes finos investigados por Xing *et al.* [80] foram preparados pela **técnica de DLP**, seguido de tratamento térmico em 900 °C. Por meio de medidas de XPS (do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) os pesquisadores determinaram que a estequiometria do filme dopado é $(\text{In}_{0,985}\text{Nd}_{0,015})_2\text{O}_{2,89}$, isto é, a concentração de dopante é de 1,5%. Esse resultado sinaliza que a introdução de Nd na matriz do In_2O_3 é acompanhada pela formação de V_O .

A amostra pura apresentou comportamento diamagnético, enquanto a amostra dopada exibiu uma histerese magnética com H_C de 135 Oe e M_S de 0,1615 μ_B por fórmula unitária, caracterizando um claro comportamento FM. A análise das curvas $M(T)$ indica que o $(\text{In}_{0,985}\text{Nd}_{0,015})_2\text{O}_{2,89}$ apresenta **T_C de cerca de 375 K**.

A confirmação de que a amostra dopada apresentava V_O fez com que Xing *et al.* [80] atribuísem o comportamento FM à presença de BMPs. De acordo com os pesquisadores, uma V_O pode capturar um elétron que está fracamente preso a um cátion de Nd localizado próximo a esse defeito. Esses elétrons localizados polarizam os cátions magnéticos de Nd localizados no entorno da V_O para formar os BMPs. Quando a densidade de BMPs atinge o limiar de percolação, a sobreposição entre os BMPs poderá induzir uma ordem FM de longo alcance, como aquela relatada para o filme de $(\text{In}_{0,985}\text{Nd}_{0,015})_2\text{O}_{2,89}$.

Por sua vez, Lv *et al.* [81] investigaram **filmes de In_2O_3 dopados com 2,6% de Nd** preparados por meio da **técnica de deposição por vapor químico**. A Figura 3.3 apresenta as curvas $M(H)$, obtidas nas temperaturas de 200 e 300 K, e $M(T)$, nos protocolos **ZFC** (do inglês, **Zero-Field Cooled**) e **FC** (do inglês, **Field Cooled**), para a amostra dopada, além da curva $M(H)$, em TA, para a amostra não dopada (*inset*). A curva $M(H)$ para a amostra não dopada apresentou um claro comportamento diamagnético. Em contraste, a incorporação de Nd à matriz do In_2O_3

promoveu a constituição de uma ordem FM em TA, com H_C de 100 Oe e M_S de 0,12 emu/g. Assumindo que os átomos de Nd estejam distribuídos homogeneamente pela matriz semicondutora e que todos contribuam para a ordem FM observada, a magnetização de saturação por fórmula unitária calculada foi de $0,1055 \mu_B$. Esse valor está em conformidade com aquele reportado por Xing *et al.* [80]. Lv e colaboradores também propõem que a ordem FM observada no filme dopado seja mediada por BMPs. As curvas de magnetização em função da temperatura (Figura 3.3b) indicam que **a temperatura de ordem FM se encontra acima de 400 K**. Esse valor é ligeiramente maior do que aquele reportado por Xing *et al.* [80] para filmes finos de In_2O_3 dopados com 1,5% de Nd.

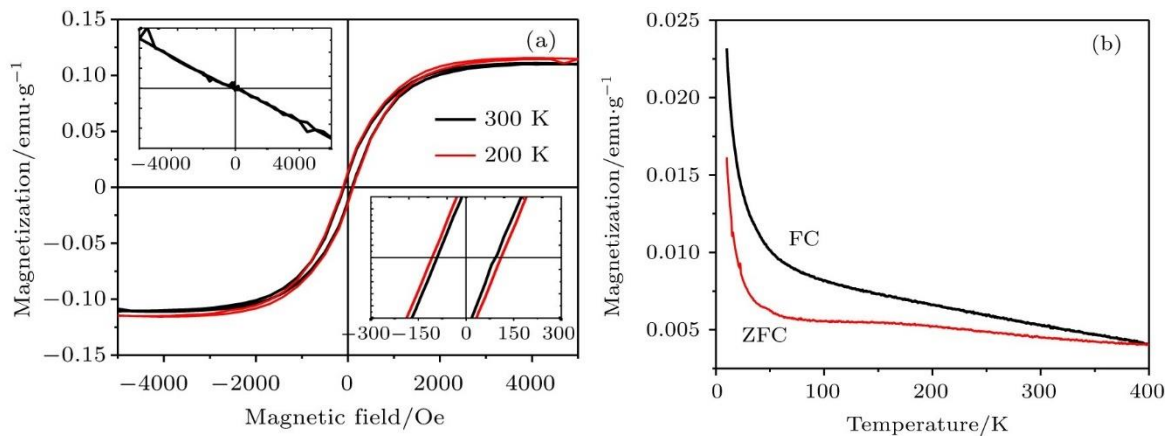


Figura 3.3: (a) Curvas de magnetização em função do campo aplicado, obtidas em 200 e 300 K, para a amostra dopada. O *inset* superior apresenta a curva de $M(H)$ para a amostra não dopada e o inferior, uma ampliação das curvas de $M(H)$ próximo à origem. (b) Curvas de magnetização em função da temperatura nos protocolos ZFC e FC com campo aplicado de 500 Oe para a amostra dopada [81].

Salkar *et al.* [82] prepararam NPs monofásicas de In_2O_3 dopadas com até 20% de Nd por meio do método de autocombustão. Nesse estudo, foi reportado uma redução no tamanho de cristalito (52 para 44 nm) e no valor do *bandgap* (3,22 para 3,14 eV) com aumento da concentração de Nd. A caracterização magnética indica que as NPs não dopadas são diamagnéticas enquanto as NPs dopadas apresentam resposta FM em TA. As curvas $M(T)$ (Figura 3.4) indicam que essa ordem FM perdura acima da TA.

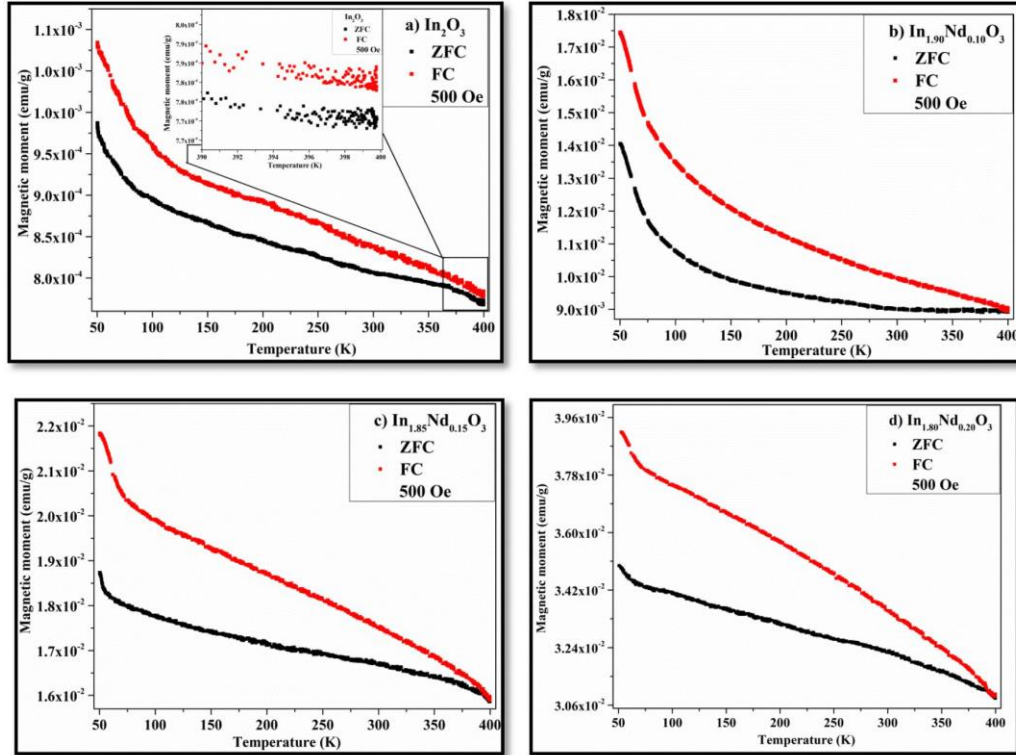


Figura 3.4: Curvas $M(T)$ nos protocolos ZFC e FC para as NPs do sistema $(\text{In}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{O}_3$ [82].

Hosamani *et al.* [83] reportaram mudança no comportamento magnético de NPs de In_2O_3 de diamagnetismo para ferromagnetismo fraco, passando por paramagnetismo, quando dopadas com Gd . De acordo com esse estudo, foram preparadas **NPs monofásicas de In_2O_3 com concentração de 0, 5 e 10% de Gd** através do **método de autocombustão**. Os pesquisadores observaram que a incorporação dos íons de Gd é acompanhada pela redução do tamanho de cristalito e do valor do *bandgap*, e pelo aumento da microtensão. Em TA a amostra não dopada apresentou comportamento diamagnético, enquanto as NPs de $(\text{In}_{0,95}\text{Gd}_{0,05})_2\text{O}_3$ e $(\text{In}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})_2\text{O}_3$ exibiram paramagnetismo e ferromagnetismo fraco, respectivamente. (Figura 3.5). Porém, esta última apresentou H_c extremamente pequeno (7,21 Oe). Os pesquisadores propõem que a ordem FM seja induzida pela hibridização entre os orbitais $3d$ do Gd e $2p$ do O , que foi verificada por meio da espectroscopia de absorção de raios X.

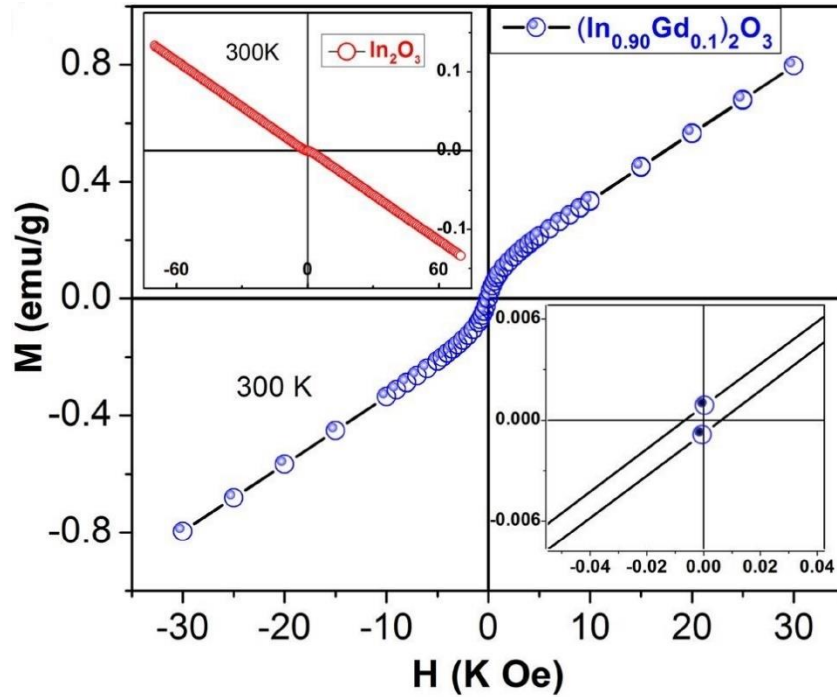


Figura 3.5: Curvas de histerese magnética obtidas em 300 K para NPs de $(\text{In}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_2\text{O}_3$. O *inset* inferior exibe uma visão ampliada dessa curva próxima à região central. O *inset* superior apresenta a curva $M(H)$ para NPs de In_2O_3 [83].

Em um outro estudo, [Hosamani et al. \[84\]](#) investigaram a dopagem de **NPs de In_2O_3** com até **10% de Dy**. Os resultados apresentados nesse estudo são semelhantes àqueles reportados pelo mesmo grupo para o In_2O_3 dopado com *Gd*, com pouca dissonância, como aumento do *bandgap* com a concentração de Dy. Em relação as propriedades magnéticas, apesar do H_c extremamente pequeno (2 Oe), os pesquisadores afirmaram que a amostra $(\text{In}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_2\text{O}_3$ apresenta ferromagnetismo fraco em TA. Para esse sistema, acredita-se que a ordem FM observada tenha origem nos defeitos associados ao oxigênio e ao acoplamento de curto alcance entre os íons de Dy^{3+} .

3.4 Corolário

O fato dos íons de TRs apresentarem momentos magnéticos muito maiores do que aqueles exibidos pelos íons metálicos de transição é um dos motivos que encorajam a investigação de sistemas óxidos semicondutores dopados com elementos de TRs, visto que, quando incorporados a uma matriz hospedeira, esses elementos têm potencial para melhorar a ordem magnética apresentada pelo material quando comparado ao mesmo material dopado com

MTs. Entretanto, umas das maiores dificuldade enfrentadas nessa linha de pesquisa é a baixa solubilidade dos cátions dopantes nas matrizes óxidas, devido a enorme diferença de tamanho entre o íon dopante e o cátion substituído. Apesar disso, vários resultados promissores foram reportados, principalmente para o ZnO.

Devido à pequena diferença entre o raio iônico do In^{3+} e dos íons TR^{3+} , somado à estrutura cristalina semelhante apresentada pelo In_2O_3 e pela maioria dos óxidos de TRs, o In_2O_3 é um dos sistemas mais promissores para o estudo de dopagem com TRs. Contudo, ainda são escassas as investigações das propriedades magnéticas desse sistema.

Em grande parte dos estudos de DMOs, a ordem FM eventualmente observada é associada à presença de V_O . Revela-se a percepção de que a presença de íons magnéticos e V_O são pré-requisitos suficientes para o estabelecimento de uma ordem FM em um óxido. Diante o exposto, a investigação do efeito da dopagem – com Yb e Er – e da presença de V_O nas propriedades magnéticas do In_2O_3 é de suma importância.

4

Capítulo 4

CAPÍTULO 4: MONÓXIDOS DE NÍQUEL E MANGANÊS

O foco deste capítulo é apresentar, de forma resumida, as propriedades estruturais e magnéticas dos monóxidos de níquel e de manganês não dopados e dopados com *Fe*. Para tanto, descreve-se resultados de alguns estudos reportados na literatura, considerados mais relevantes e que investigaram as propriedades estruturais e magnéticas desses óxidos.

4.1 Introdução

Os monóxidos de níquel (*NiO*) e manganês (*MnO*) são materiais bem conhecidos por apresentarem ordem **AFM**, com temperaturas de Néel de cerca de 523 K e 122 K [85], respectivamente, e propriedades semicondutoras. Para o *NiO*, a semicondutividade surge devido a um desvio na estequiometria do $Ni_{1-\delta}O$ de cerca de $\delta = 5 \times 10^{-4}$ [86], isto é, a estrutura do óxido de níquel apresenta vacâncias de Ni^{2+} . Além disso, relatos na literatura apontam que as propriedades semicondutoras do *NiO* podem ser ajustadas pela introdução de impurezas dopantes à sua estrutura cristalina. Por outro lado, estudos magnéticos publicados indicam que quando as dimensões dos monóxidos AFMs são reduzidas à escala nanométrica e/ou quando adicionado pequenas concentrações de dopantes à

sua estrutura poderá apresentar comportamento magnético do tipo **ferromagnetismo**, **superparamagnetismo** ou **SG** [87]. Muitas teorias foram propostas para explicar esses comportamentos. A teoria mais aceita atualmente está fundamentada na presença de *spins* descompensados na região superficial das partículas.

O interesse no estudo dos monóxidos de MTs está fundamentado nas propriedades magnéticas anômalas geralmente apresentadas por esses materiais quando na forma nanoestruturada [88]. Na literatura é reportado que o NiO e o MnO apresentam comportamento magnético distinto daquele observado em sistemas na forma *bulk*, tais como valores elevados para o momento magnético e a coercividade, **efeito *exchange-bias***, ferromagnetismo, superparamagnetismo e SG [87]. Isso posto, nota-se que as nanopartículas AFMs são importantes tanto no sentido fundamental quanto do ponto de vista para a aplicação como, por exemplo, em dispositivos que utilizam o efeito *exchange-bias*, tal como as válvulas de *spin*.

É fato conhecido que o processo de dopagem fornece uma forma eficiente de modificar as propriedades estruturais, elétricas, magnéticas e óticas dos materiais por meio da introdução de impurezas de forma homogênea e controlada. Dentre os monóxidos de MTs, o NiO é o mais estudado quando se trata de dopagem. Por outro lado, em relação à dopagem do MnO foi encontrado apenas um estudo, publicado em 1966. O Fe, devido ao seu raio iônico comparável ao do Ni e do Mn, é uma das alternativas mais viáveis para dopagem do NiO e do MnO.

4.2 Estrutura Cristalina

O óxido de níquel é um material de **cor verde escura** ou **preta*** que na forma mineral é conhecido como **bunsenita** [89]. Por sua vez, o MnO é um óxido de **cor verde** que na forma mineral é conhecido como **manganosita** [89]. Quando no estado PM, ambos os óxidos cristalizam na estrutura **cúbica de face centrada** (FCC), conhecida como sal de rocha. O NaCl é o protótipo dessa estrutura cristalina. Nessa estrutura, tanto os ânions quanto os cátions estão localizados no centro de **octaedros** regulares, como ilustrado na [Figura 4.1](#). Nos vértices desse poliedro estão localizados os 6 primeiros vizinhos de ambos os íons. A estrutura do NiO (MnO) é formada a partir do empilhamento alternado de camadas hexagonais bidimensionais de Ni^{2+} (Mn^{2+}) e O^{2-} . Dessa forma, a estrutura cristalina do NiO (MnO) pode ser vista como uma

* A variante de cor verde escura é observada quando a porcentagem em massa do Ni é de 78,5%. Por outro lado, a variante de cor preta é observada quando a porcentagem de Ni está na faixa de 76-77% [94].

superposição de duas subredes FCC, uma para cada tipo de íon. No estado AFM, a estrutura cristalina apresenta uma pequena distorção, tornando-se minimamente **romboédrica** (α , β e $\gamma \neq 90^\circ$). Essa distorção da rede do NiO (MnO), abaixo da temperatura de Néel, tem origem em dois mecanismos: i) **magnetostrição** – que surge a partir da energia de anisotropia e depende da orientação dos momentos magnéticos – e ii) **exchange-striction** – que surge devido à dependência da energia de troca em distâncias interiônicas [90]. A distorção reportada para a rede do MnO é maior que a do NiO [91]; a distorção máxima para o ângulo da estrutura cúbica do NiO e do MnO é, respectivamente, $6''$ e $26'$ [85]. Essa distorção consiste em uma compressão da rede ao longo da diagonal. No entanto, como a distorção na rede é pequena em TA, ela é geralmente ignorada, sendo usado a estrutura cúbica para descrever o NiO [90,92]. A Figura 4.2 apresenta uma ilustração da célula unitária do NiO e do MnO [93]. A Tabela 4.1 apresenta valores típicos para alguns parâmetros desses óxidos.

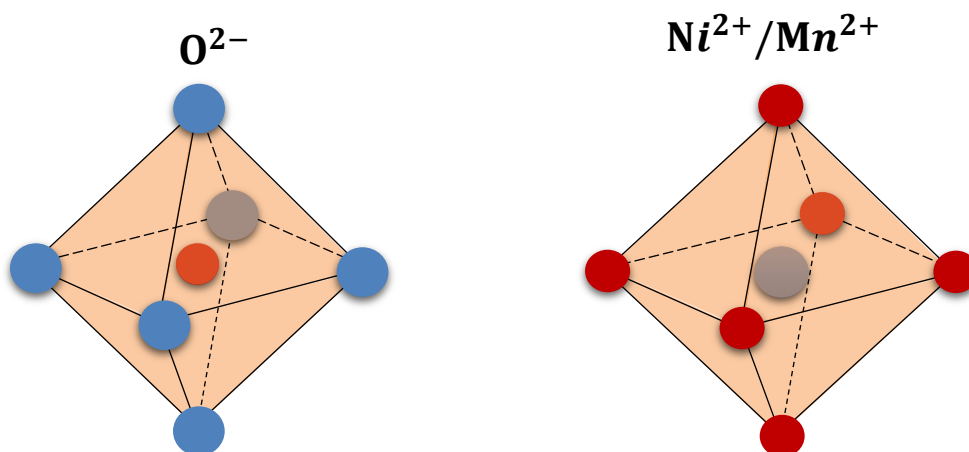


Figura 4.1: Sítio cristalográfico octaédrico da estrutura do NiO/MnO. Os íons de Ni^{2+} (Mn^{2+}) ocupam o centro de octaedros formados por íons de O^{2-} e vice-versa.

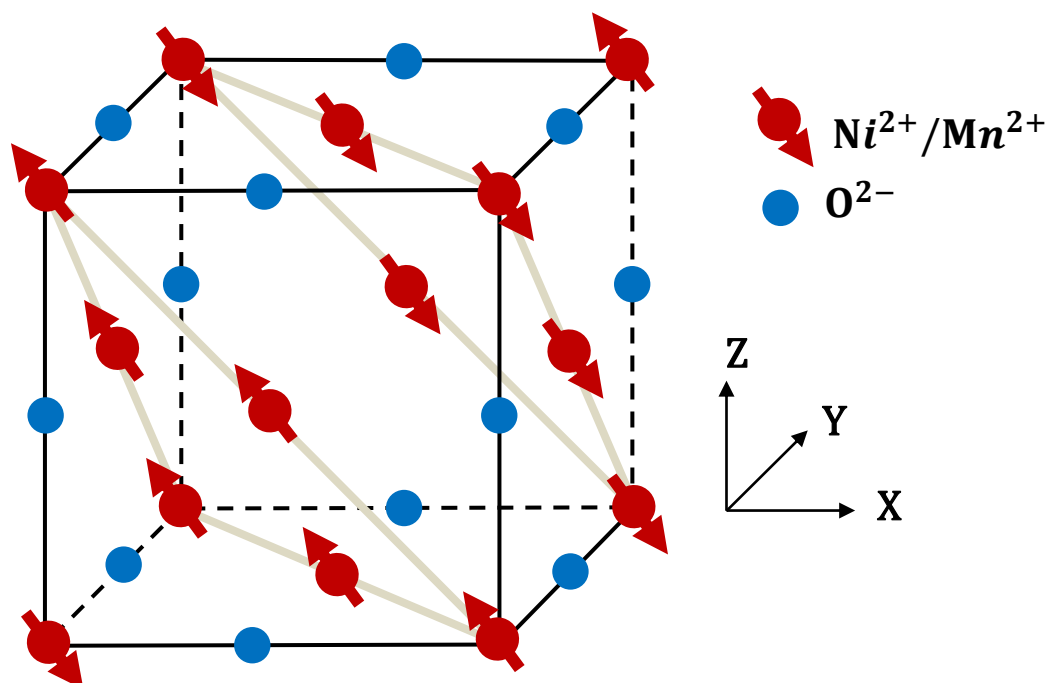


Figura 4.2: Célula unitária e estrutura magnética do NiO/MnO .

Tabela 4.1: Parâmetros estruturais característicos do NiO e do MnO [89,94,95].

	NiO	MnO
Sistema cristalino	Cúbico	
Grupo espacial	$O_h^5 - Fm 3m$ (n° 225)	
Tipo de estrutura	Sal de rocha – NaCl	
Parâmetro de rede	4,1769 Å	4,444 Å
Densidade	6,67 g/cm ³	5,18 g/cm ³
Cor	Verde escuro/preto	Verde

Na estrutura cúbica apresentada pelo NiO e MnO , os *spins* estão ordenados ferromagneticamente em camadas paralelas aos planos (111), empilhadas de forma a alternar a direção dos *spins*, resultando em um ordenamento AFM [90] como mostrado na Figura 4.2.

4.3 Óxido de Níquel

Na forma *bulk*, o NiO apresenta ordem AFM em TA. Entretanto, há relatos na literatura de ordem FM em TA quando a amostra é formada por NPs. Esses resultados estão de acordo com a teoria proposta por Néel, em 1961, de que NPs AFMs poderiam exibir ferromagnetismo fraco ou superparamagnetismo. Néel propôs que os momentos magnéticos localizados na superfície das partículas não estariam acoplados de forma AFM, mas sim ferromagneticamente ordenados paralelo ao eixo de alinhamento antiferro do interior da partícula [96]. De acordo com esse modelo, NPs AFMs podem apresentar uma estrutura magnética composta por um **núcleo** (*core*) antiferromagneticamente ordenado, circundado por uma **camada de spins** (*shell*) ordenados ferromagneticamente, como ilustrado na Figura 4.3.

Inicialmente, acreditava-se que esse comportamento tinha como origem a presença de *clusters* de Ni metálico ou de Ni^{3+} na estrutura cristalina do NiO. Contudo, hoje em dia há consenso no sentido de que o superparamagnetismo tem origem no desbalanço entre os íons de Ni^{2+} presentes nas subredes magnéticas de *spins up* e *down* localizadas na região superficial, resultando em *spins* descompensados [97]. Muitas teorias e modelos foram propostos para explicar o mecanismo responsável pelo acoplamento FM dos *spins* localizados na camada superficial das NPs de NiO. No entanto, ainda não é totalmente compreendido o motivo pelos quais os *spins* se acoplam de forma FM.

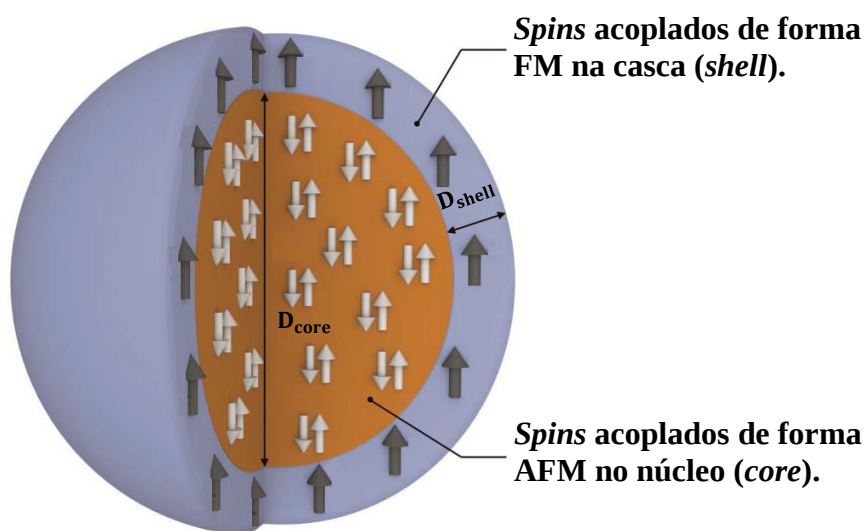


Figura 4.3: Estrutura *core-shell* apresentada por NPs AFMs. Adaptado de [98].

Medidas de suscetibilidade AC em função da temperatura realizadas por [Tiwari e Rajeev \[99\]](#) em NPs de NiO com diferentes tamanhos confirmaram a presença de uma estrutura magnética do tipo *core-shell* ([Figura 4.4](#)). A presença de suscetibilidade não nula significa que essas NPs AFMs exibem também ordem FM. Para partículas com tamanhos acima de 100 nm a suscetibilidade é zero. O aumento da suscetibilidade com a redução do tamanho das NPs de NiO, como observa-se na [Figura 4.4](#), está associado ao aumento da quantidade de átomos de Ni na superfície com *spins* acoplados ferromagneticamente.

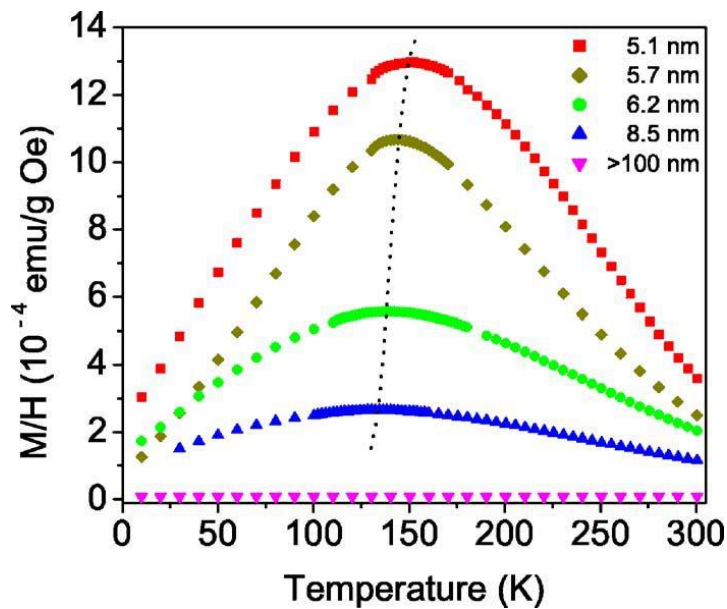


Figura 4.4: Suscetibilidade AC em função da temperatura para NiO com diferentes tamanhos em um campo 1,0 G e frequência de 10 Hz [\[99\]](#).

4.3.1 Óxido de Níquel Dopado com Ferro

[Wang et al. \[87\]](#) reportaram ordem FM em TA mais intensa para o sistema $Ni_{1-x}Fe_xO$ do que aquelas reportadas para os sistemas $Zn_{1-x}Mn_xO$, $Zn_{1-x}Ni_xO$ e $Ti_{1-x}Co_xO_2$. As amostras foram preparadas por meio do **método de coprecipitação**, com tratamento térmico posterior. As amostras dopadas com até 2% de Fe são monofásicas. Por outro lado, para a amostra dopada com 5% foi observado a presença de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); para concentrações maiores, a amostra torna-se uma mistura de NiO, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $NiFe_2O_4$. A [Figura 4.5](#) apresenta as curvas $M(H)$ em diferentes temperaturas e a dependência da coercividade com a temperatura para a amostra $Ni_{0,98}Fe_{0,02}O$. Como os efeitos de tamanho de partículas não foram capazes de

explicar o ferromagnetismo observado, os pesquisadores propõem que esse comportamento tem como origem a presença de *clusters* FMs.

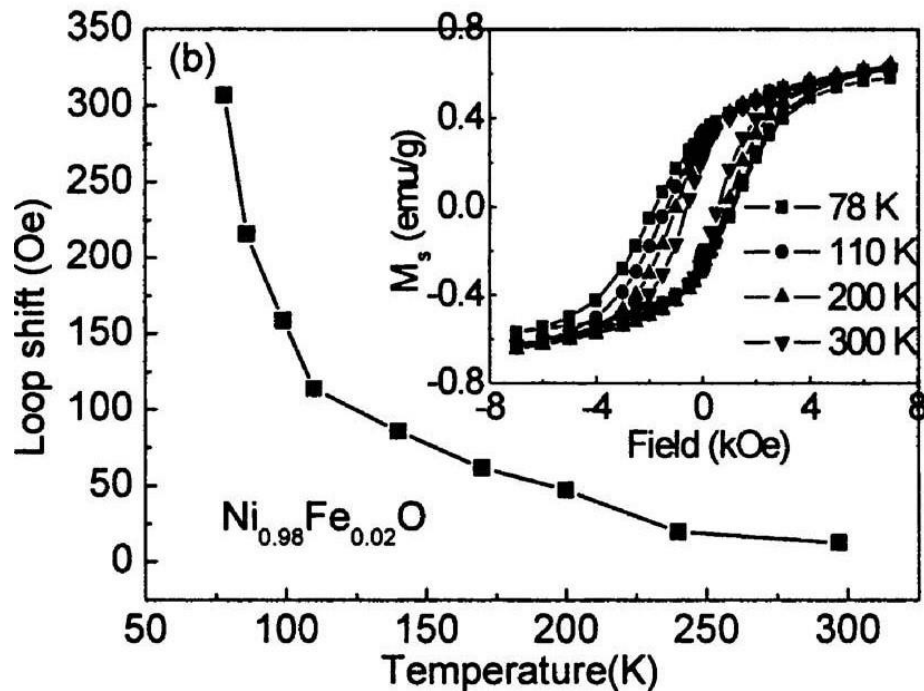


Figura 4.5: Dependência da coercividade com a temperatura para a amostra $Ni_{0.98}Fe_{0.02}O$. O inset apresenta as curvas $M(H)$ da amostra $Ni_{0.98}Fe_{0.02}O$ em diferentes temperaturas [87].

Mishra *et al.* [100] investigaram as propriedades estruturais e magnéticas de NPs de NiO e $Ni_{0.97}Fe_{0.03}O$. As amostras foram obtidas após tratamentos térmicos em 400 e 700 °C durante 4 horas em atmosfera livre. Apenas a amostra dopada obtida após tratamento térmico em 400 °C apresentou estrutura cristalina monofásica. Para essa temperatura de tratamento, o tamanho de partícula para as amostras não dopada e dopada foi estimado em 14 e 7 nm, respectivamente.

A Figura 4.6 apresenta as curvas de magnetização em função da temperatura nos protocolos ZFC e FC para as amostras não dopada e dopada, obtidas após tratamento térmico em 400 °C. A curva ZFC de ambas as amostras apresenta dois picos. O pico mais largo observado em 90 K para NiO e 140 K para $Ni_{0.97}Fe_{0.03}O$ foi associado ao congelamento dos *spins* localizados no núcleo das NPs, devido à redução da temperatura. Por sua vez, o pico mais estreito localizado em torno de 12 K para a amostra não dopada e 8 K para a dopada são atribuídos ao congelamento dos *spins* localizados na superfície das NPs, resultando em um estado magnético do tipo SG. Logo, os pesquisadores recorrem a um modelo do tipo *core-shell* para explicar o comportamento magnético apresentado pelo sistema investigado.

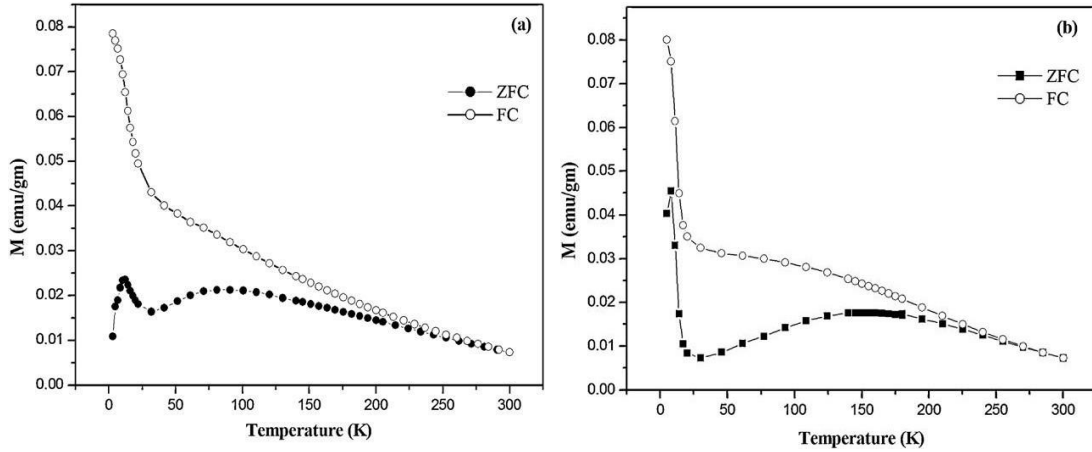


Figura 4.6: Curvas $M(T)$ obtidas sob campo magnético aplicado de 100 Oe para NPs de (a) NiO e (b) $Ni_{0.97}Fe_{0.03}O$ submetidas a temperatura de 400 °C por 4 horas [100].

Em TA, tanto a amostra não dopada quanto a dopada apresentaram histerese magnética característica de material FM (Figura 4.7). No entanto, ainda de acordo com os autores, essa resposta FM advém dos *spins* descompensados localizados no núcleo das partículas. Nessa temperatura, os *spins* descompensados da superfície permanecem desordenados mesmos sob campo magnético aplicado. Os valores encontrados para o campo coercivo e magnetização de remanência são 80 Oe, 20 Oe e 0,072 emu/g, 0,015 emu/g para as amostras não dopada e dopada, respectivamente.

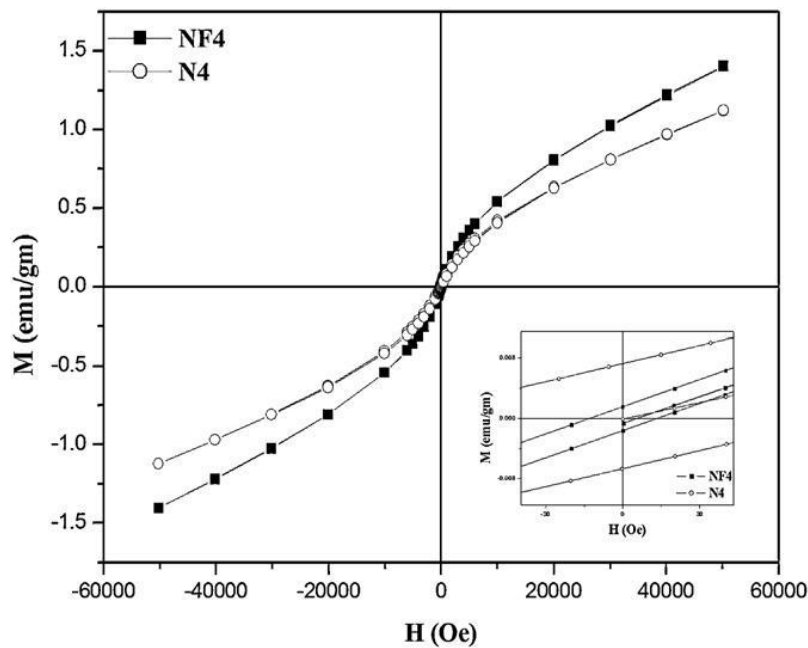


Figura 4.7: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado obtidas em TA para as amostras de NiO não dopado e dopado com 3% de Fe [100].

Gandhi e Wu [101] estudaram a influência da temperatura de tratamento térmico nas propriedades magnéticas do $\text{Ni}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$. Nesse estudo, as amostras – sintetizadas via **método hidrotérmico** – foram tratadas em diferentes temperaturas no intervalo de 400 a 700 °C por 2 horas em atmosfera livre. Segundo os pesquisadores, todas as amostras são monofásicas e exibem ordem FM em TA, bem como efeito de memória magnética.

A Figura 4.8 apresenta as curvas $M(T)$ obtidas – nos protocolos ZFC e FC – sob campo magnético aplicado (H) de 200 Oe para as amostras tratadas em diferentes temperaturas. A curva ZFC da amostra obtida em 400 °C apresenta dois picos: o primeiro em torno de 11 K (T_f) e o segundo por volta de 181 K (T_B). O primeiro pico foi atribuído ao congelamento dos *spins* da superfície, enquanto o segundo foi associado à **temperatura de bloqueio (T_B)** dos *spins* localizados no núcleo das partículas. Para as amostras tratadas em 600 e 700 °C, T_f desaparece e T_B aumenta. Esse aumento de T_B com temperatura de tratamento térmico foi relacionado com o crescimento das partículas e com o aumento das interações intrapartículas.

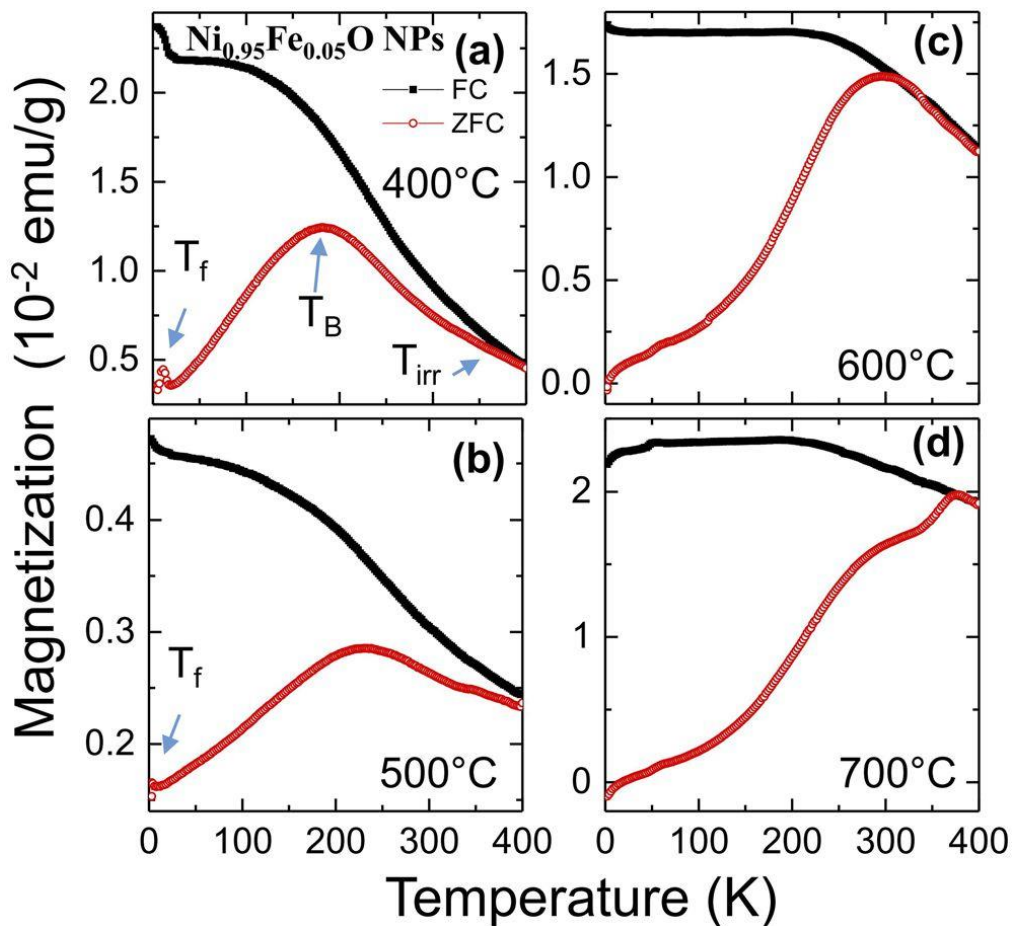


Figura 4.8: Magnetização em função da temperatura para $\text{Ni}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$ tratado nas temperaturas de (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C e (d) 700 °C [101].

Douvalis *et al.* [102] apresentaram um estudo mais completo que investigou a influência da temperatura e do tempo de tratamento térmico nas propriedades do $Ni_{0,98}Fe_{0,02}O$ sintetizado por meio da **técnica de coprecipitação**. Os tratamentos térmicos foram conduzidos na faixa de temperatura entre 400 e 600 °C, com tempo variando entre 1 e 25 horas. O tamanho de partícula estimado está na faixa de 9 a 29 nm, a depender das condições de tratamento térmico. De acordo com a análise estrutural, apenas as amostras obtidas após tratamento térmico em 600 °C com tempo igual ou superior a 4 horas apresentaram indícios da presença de fase secundária, nesse caso, $NiFe_2O_4$.

Foi observado ferromagnetismo em TA para as amostras tratadas em 400 e 600 °C. As amostras tratadas em temperaturas intermediárias (500, 520 e 550 °C) não exibiram ordem FM em TA. Contudo, os resultados de espectroscopia Mössbauer indicam que a ordem FM observada para as amostras submetidas a tratamento térmico em 600 °C tem como origem a fase espinélio da ferrita de níquel.

A Figura 4.9 apresenta as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, em TA, para as amostras tratadas em 400 °C durante diferentes intervalos de tempo. Segundo os autores, esse conjunto de amostra exibe comportamento magnético resultante de uma ordem FM e outra AFM, sendo essa última dominante. A componente FM foi associada à **natureza nanométrica** das amostras.

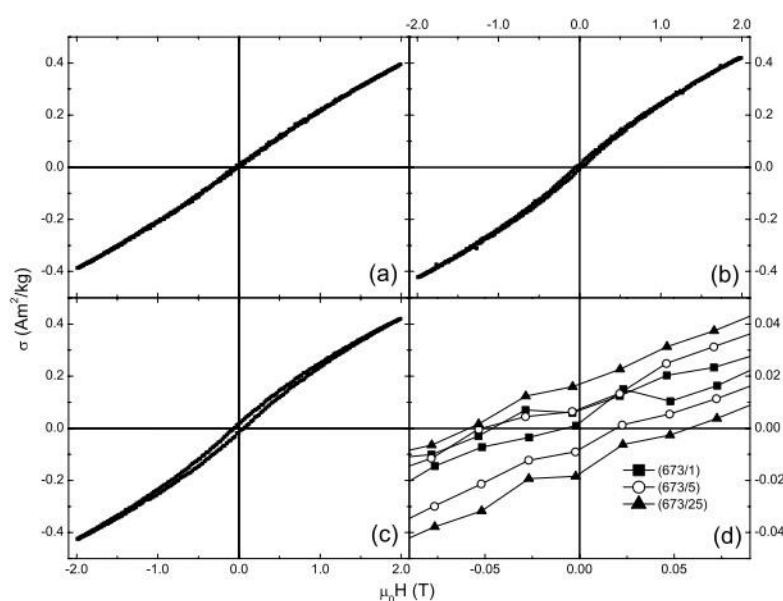


Figura 4.9: Curvas $M(H)$ em TA para amostras de $Ni_{0,98}Fe_{0,02}O$ tratado em 400 °C por (a) 1, (b) 5 e (c) 25 horas. (d) Ampliação das curvas de magnetização em torno da origem [102].

A Figura 4.10 apresenta os espectros Mössbauer obtidos em TA para as amostras tratadas em diferentes condições térmicas. Todas as amostras tratadas abaixo de 500 °C e a amostra tratada nessa temperatura por 1 hora foram ajustadas com dois componentes: um **dubleto** e uma **distribuição magnética**. O dubleto é associado ao **comportamento superparamagnético (SPM)** apresentado pela amostra devido ao pequeno tamanho de partícula, enquanto a distribuição magnética é resultado das contribuições de uma **ordem AFM** e, para as amostras tratadas em 400 °C, de uma **ordem FM**. Com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento térmico o componente SPM é reduzido até desaparecer completamente para amostra 550 °C/4h. O espectro Mössbauer dessa amostra foi ajustado com uma distribuição magnética e dois sextetos. Os sextetos correspondem a cerca de 1% do espectro e foram associados à presença da ferrita de níquel. Com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento térmico, as áreas dos sextetos aumentaram até atingir cerca de 32% para a amostra 600 °C/24h.

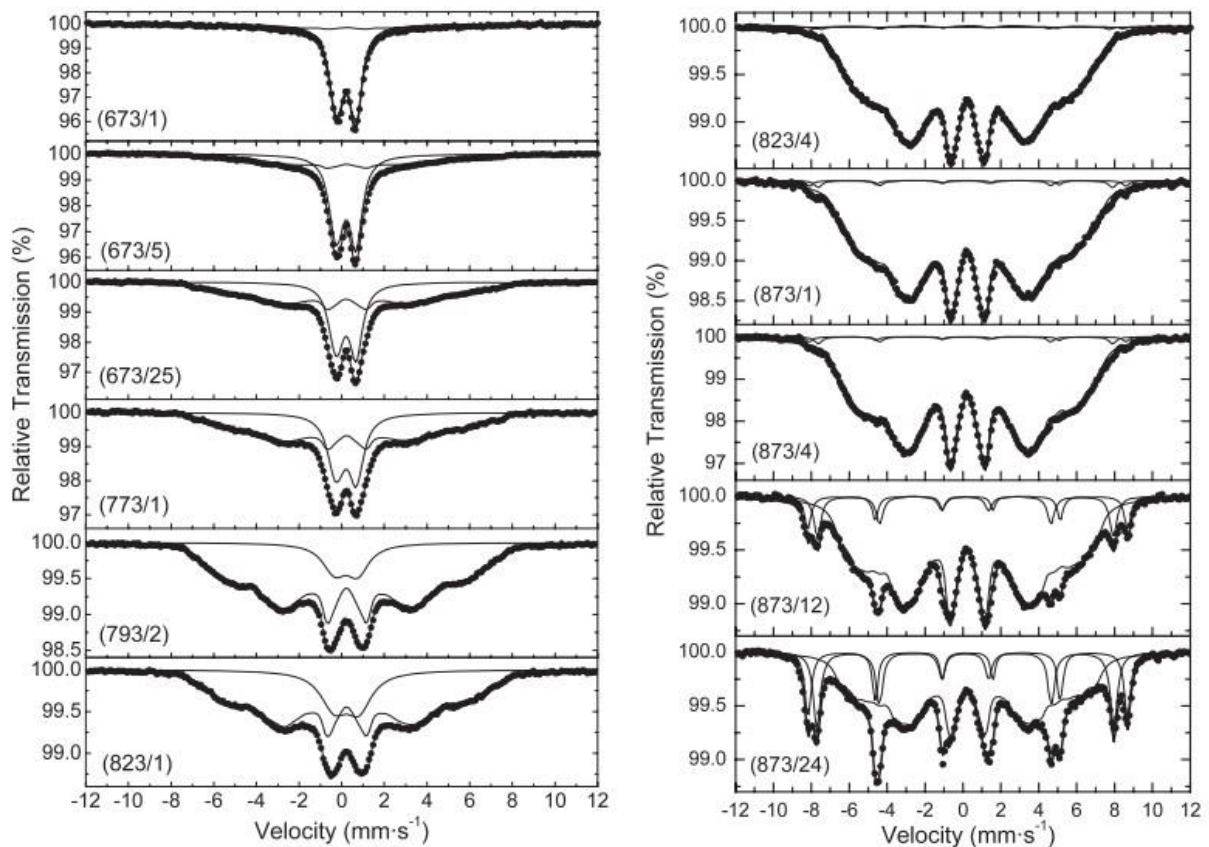


Figura 4.10: Espectros Mössbauer coletados em TA para $\text{Ni}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}$ submetida a diferentes condições de tratamento térmico. As amostras estão identificadas pela temperatura (em Kelvin) e pela duração do tratamento (em hora) [102].

Em baixa temperatura (77 K), o componente SPM desaparece, sendo observado apenas um sexteto com ampla largura de linha, como mostrado na Figura 4.11. Os espectros Mössbauer das amostras obtidas após tratamento em temperaturas abaixo de 550 °C e a amostra 550 °C/1h foram ajustados com uma **distribuição de sextetos**. Para as demais amostras foi necessário adicionar dois componentes magnéticos devido à presença de NiFe_2O_4 . Contudo, segundo os pesquisadores, apenas para a amostra 600 °C/24h a fase espinélio é inequivocamente identificada; para as demais, os sextetos se confundem com a ampla distribuição magnética.

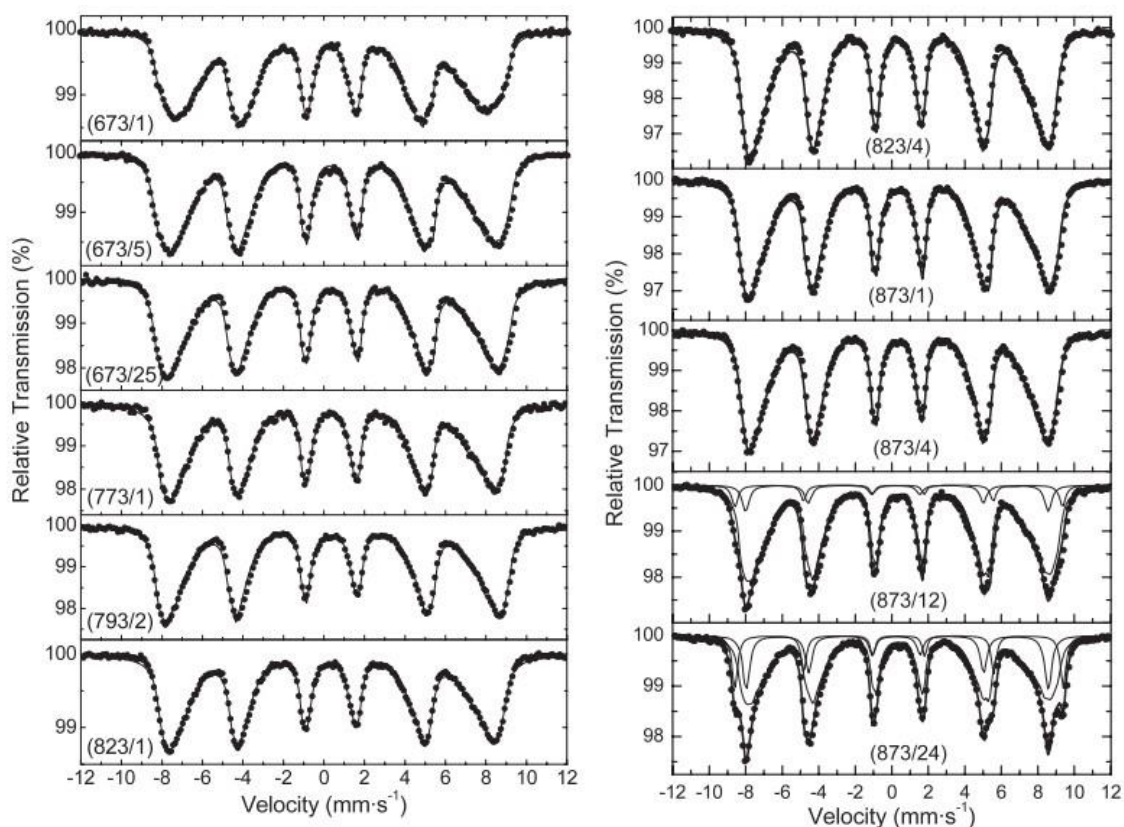


Figura 4.11: Espectros Mössbauer coletados em 77 K para $\text{Ni}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}$ submetido à diferentes condições de tratamento térmico. As amostras estão indicadas pela temperatura (em Kelvin) e pelo tempo tratamento (em hora) [102].

Em contraste com os estudos anteriormente citados, Moura *et al.* [103] obtiveram NPs monofásicas de **NiO dopado com até 10% de Fe**. Essas NPs foram preparadas através do tratamento térmico em 350 °C por 3 horas do pó obtido por meio do **método de coprecipitação**. O XPS da amostra $\text{Ni}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$ revela a presença de Fe em dois estados de oxidação diferentes, 2+ e 3+, com o Fe^{3+} em maior quantidade na superfície.

As medidas de magnetização em função da temperatura revelaram um **comportamento do tipo SPM em TA** para todas as amostras, com a T_B localizada abaixo de 160 K. Todas as

amostras apresentaram aumento da magnetização nas curvas ZFC e FC em torno de 11 K (Figura 4.12a). Esse pico nas curvas $M(T)$ aumenta com concentração de Fe e foi relacionado a efeitos de superfície devido ao tamanho de partícula.

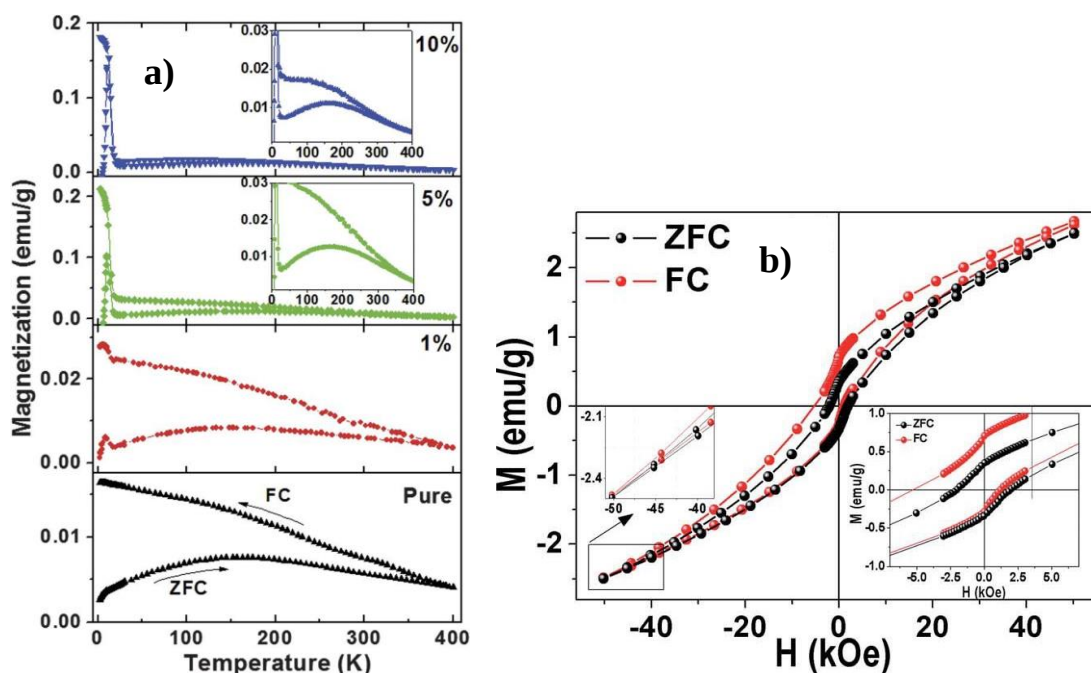


Figura 4.12: (a) Curvas $M(T)$ nos protocolos ZFC e FC obtidas com campo aplicado de 100 Oe para NPs de NiO não dopado e dopado com 1, 5 e 10% de Fe. (b) Curvas $M(H)$ obtidas em 5 K nos protocolos ZFC e FC – amostra resfriada sob campo aplicado de 5 T – para a amostra $Ni_{0.95}Fe_{0.05}O$ [103].

Foram coletadas curvas $M(H)$ em 5 K nos modos ZFC e FC. Os resultados obtidos revelaram que todas as amostras dopadas exibiram o efeito *Exchange-Bias*, que é caracterizado pelo deslocamento da curva ZFC em relação a FC no eixo do campo aplicado, como mostrado na Figura 4.12b para amostra $Ni_{0.95}Fe_{0.05}O$. Esse efeito tem origem na interação entre uma interface FM e outra AFM. Nesse caso, os pesquisadores acreditam que a fase AFM tem origem no núcleo das partículas, enquanto o ferromagnetismo advém dos *spins* localizados na superfície dessas partículas. Dessa forma, também esses pesquisadores recorrem a um modelo do tipo *core-shell* para explicar o comportamento magnético apresentado pelo sistema investigado.

Como forma de investigar a influência da **interação interpartículas** nas propriedades magnéticas do NiO, Bødker *et al.* [104] realizaram estudos de espectroscopia Mössbauer e magnetização no NiO dopado com 0,5% de ^{57}Fe . Como forma de atenuar a interação interpartículas, os pesquisadores processaram uma parte da amostra em um moinho de baixa

energia. Após a moagem, o pó foi disperso em uma solução de HNO_3 e ultrassonado, formando uma suspensão. Uma parte foi recoberta com *oleic acid* e secada e a outra foi apenas liofilizada.

A Figura 4.13 apresenta os espectros Mössbauer obtidos em diferentes temperaturas para as amostras investigadas por Bødker *et al.* [104]. Para a amostra como-sintetizada foi observado um espectro com seis vales levemente assimétrico em 16 K, sendo ajustado com **dois sextetos** de mesmo deslocamento isomérico – 0,51 mm/s – e 0 desdobramento quadrupolar. Um dos sextetos apresenta campo magnético de 55 T e o outro de 53 T. Como o Fe ocupa uma posição que apresenta simetria muito próxima da cúbica, ou seja, sem distorções, **foi observado somente um singlete em TA**. Para as amostras moídas, foram observado um componente adicional em baixa temperatura, um dubleto. Os pesquisadores atribuem esse dubleto a átomos de **Fe localizados possivelmente em posições não cúbica na superfície das partículas**. Como o sexteto da amostra revestida colapsa em temperatura mais baixa do que as demais, os pesquisadores acreditam que nesse sistema as interações interpartículas são pequenas ou inexistentes.

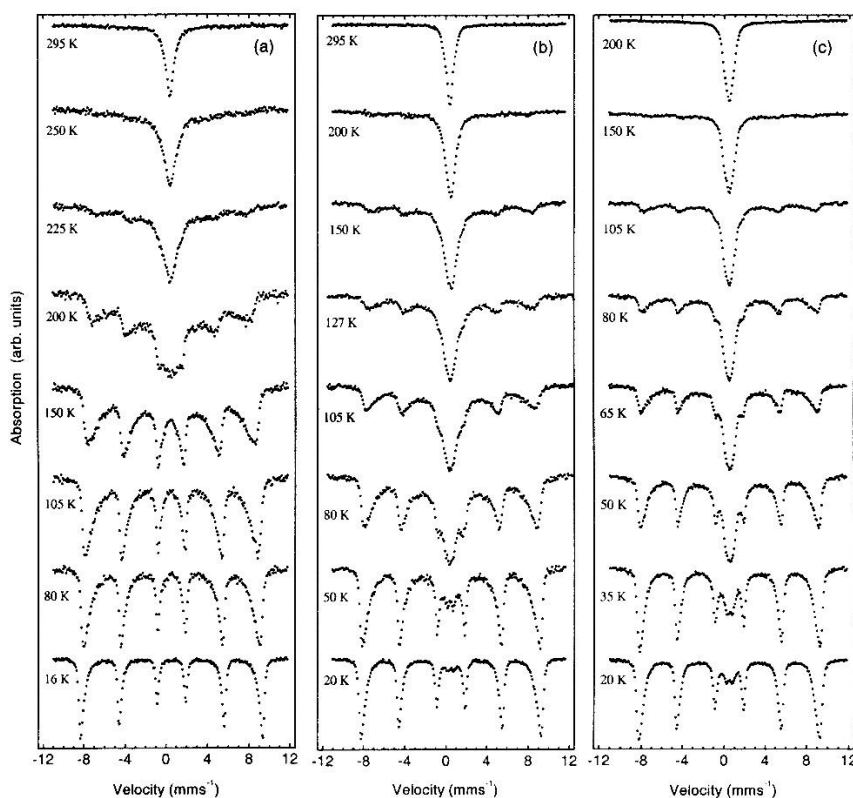


Figura 4.13: Espectros Mössbauer obtidos em diferentes temperatura para NPs de NiO dopadas com 0,5% de Fe **(a)** como-sintetizada, **(b)** liofilizada e **(c)** revestida com *oleic acid* [104].

As medidas de magnetização em função da temperatura mostraram uma redução da temperatura de transição do estado bloqueado para o estado SPM. O pico da temperatura ocorre em 41 ± 3 K para a amostra revestida e 130 ± 6 K para a amostra como-preparada. Sistemas com interações interpartículas mais forte tendem a apresentar temperatura de transição do estado bloqueado para o estado SPM mais alta. Como resultado desse estudo, foi constatado que a moagem da amostra possibilita a separação das partículas sem modificar seu tamanho ou forma. Além da moagem de baixa energia, [Bahl et al. \[105\]](#) reportaram que as interações interpartículas no NiO podem ser reduzidas através da preparação de suspensão aquosa desse material e, posterior, secagem.

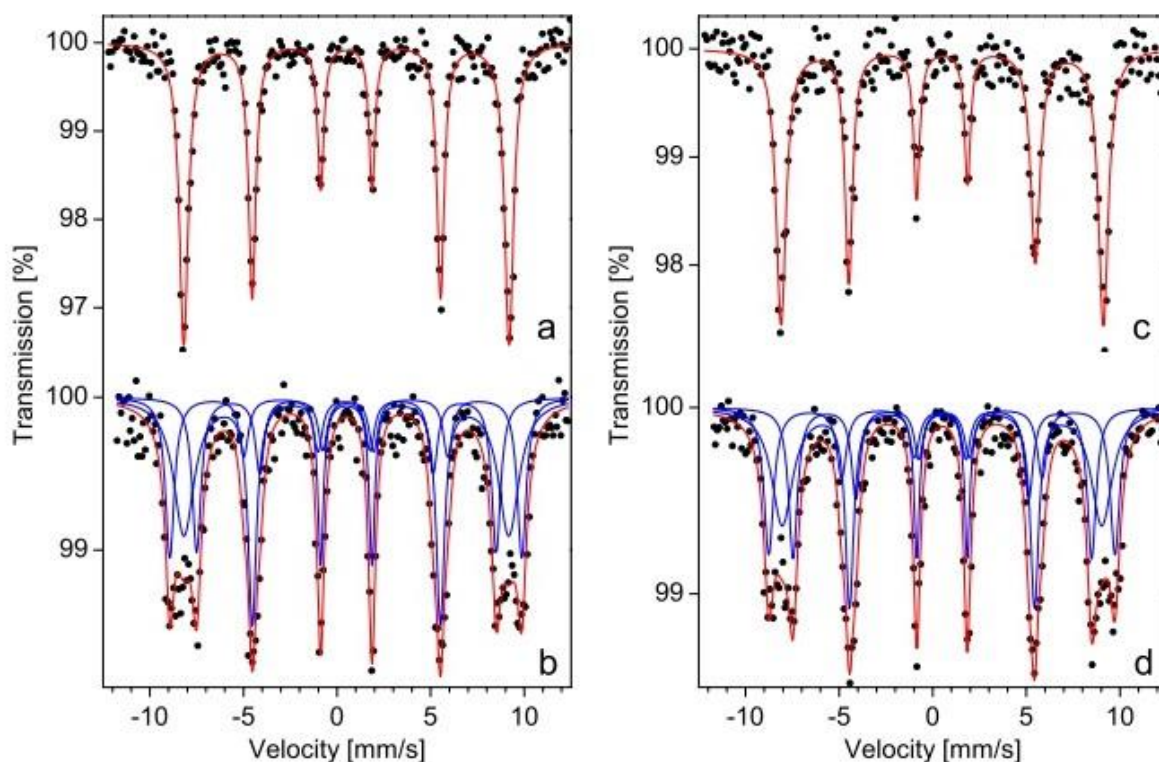


Figura 4.14: Espectros Mössbauer em 6 K para NPs de $\text{Ni}_{0,995}\text{Fe}_{0,005}\text{O}$: como-sintetizada **(a)** sem campo magnético aplicado e **(b)** com campo magnético aplicado de 6 T; como-moída **(c)** sem campo magnético aplicado e **(d)** com campo magnético aplicado de 6 T [92].

Estudo Mössbauer realizado em 6 K sob campo magnético aplicado de 6 T indica que o Fe pode não entrar de forma substitucional na rede do NiO mesmo para pequenas concentrações. Essa conclusão faz parte do estudo publicado por [Bahl et al. \[92\]](#). Nesse estudo, eles realizaram medidas de espectroscopia Mössbauer em 6 K com e sem campo magnético aplicado em amostras de $\text{Ni}_{0,995}\text{Fe}_{0,005}\text{O}$ como-sintetizado e como-moído. Os espectros obtidos em 6 K, sem campo magnético aplicado, para as amostras como-preparada e como-moída

(Figuras 4.14a e 4.14c) foram ajustados com um sexteto com parâmetros hiperfinos semelhantes. Por outro lado, a aplicação do campo magnético paralelo à direção de propagação dos raios γ leva a um desdobramento do sexteto (Figuras 4.14b e 4.14d). O ajuste nessa situação foi feito levando em consideração a presença de 3 sextetos. Um desses sextetos apresenta parâmetros hiperfinos similares àqueles do ajuste do espectro sem campo aplicado. Os outros 2 sextetos, segundo os autores, apresentaram parâmetros hiperfinos compatíveis com os valores reportados na literatura para os espinélios como, por exemplo, a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Dessa forma, acredita-se que a amostra é composta por uma mistura de fases ferrimagnética ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com AFM (NiO).

4.4 Monóxido de Manganês

Na forma *bulk*, o MnO é conhecido por apresentar estrutura cúbica e ordenamento AFM com temperatura de Néel de cerca de 122 K. No entanto, quando na forma nanoestruturada seu comportamento magnético contrasta, geralmente, com aquele exibido pelo material na forma *bulk*, isto é, pode exibir comportamento do tipo SPM, SG ou FM.

Schladt *et al.* [88] relataram a presença de **ordem FM de intensidade fraca para NPs de MnO** com diferentes tamanhos de partículas. A Figura 4.15 apresenta as curvas $M(T)$ das amostras de MnO. Os picos localizados na região de 10 - 20 K foram associados à temperatura de congelamento dos *spins* superficiais. Com a redução do tamanho de partícula observou-se um aumento desse parâmetro devido, segundo os autores, ao aumento da quantidade de *spins* superficiais ocasionado pelo aumento da razão superfície-volume. Como não foi observado a presença do espinélio Mn_3O_4 , os autores afirmam que a ordem FM tem origem nos *spins* superficiais das partículas de MnO. A presença do efeito *exchange-bias* confirmou a presença de acoplamento entre uma fase AFM com outra, possivelmente, FM e, portanto, de uma estrutura do tipo *core-shell*.

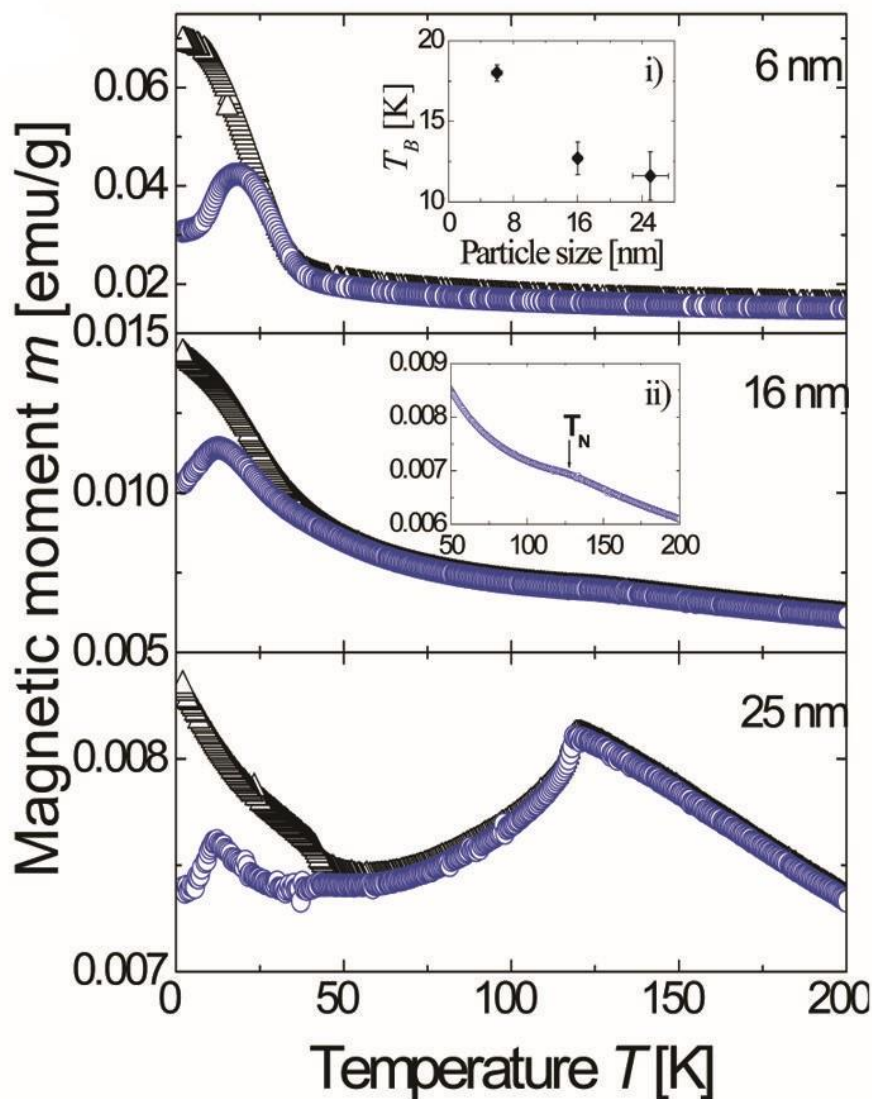


Figura 4.15: Magnetização em função da temperatura para amostras de MnO com diferentes tamanhos de partículas. As curvas foram obtidas com campo magnético aplicado de 100 Oe. Os *insets* (i) e (ii) apresentam, respectivamente, a dependência da temperatura de bloqueio com o tamanho de partícula e uma ampliação da curva de magnetização das NPs de 16 nm na faixa de 50 - 200 K [88].

Park *et al.* [106] reportaram temperatura de irreversibilidade próxima da temperatura ambiente e ausência de transição magnética na região da temperatura de Néel para nanobastões e nanoesferas de MnO, considerado como anômalo pelos autores. As amostras, com diferentes dimensões, foram preparadas por meio do método de **decomposição térmica**. A análise estrutural revelou que **as partículas são compostas por um core-shell estrutural, MnO/Mn₃O₄**. A Figura 4.16 apresenta as curvas M(T) para os nanobastões de MnO com diferentes dimensões e para as nanoesferas de Mn₃O₄ com diâmetro de 5 nm. Os autores identificaram, nas curvas M(T) das amostras de MnO, dois picos, localizados em 35 K e 280 K.

Por outro lado, como mostra a [Figura 4.16c](#), a amostra Mn_3O_4 apresentou apenas um pico, em baixa temperatura. Portanto, o máximo em baixa temperatura presente nas curvas ZFC das amostras de MnO foi associado à presença de Mn_3O_4 . Em relação ao pico em alta temperatura, os pesquisadores não apresentaram uma explicação para essa anomalia.

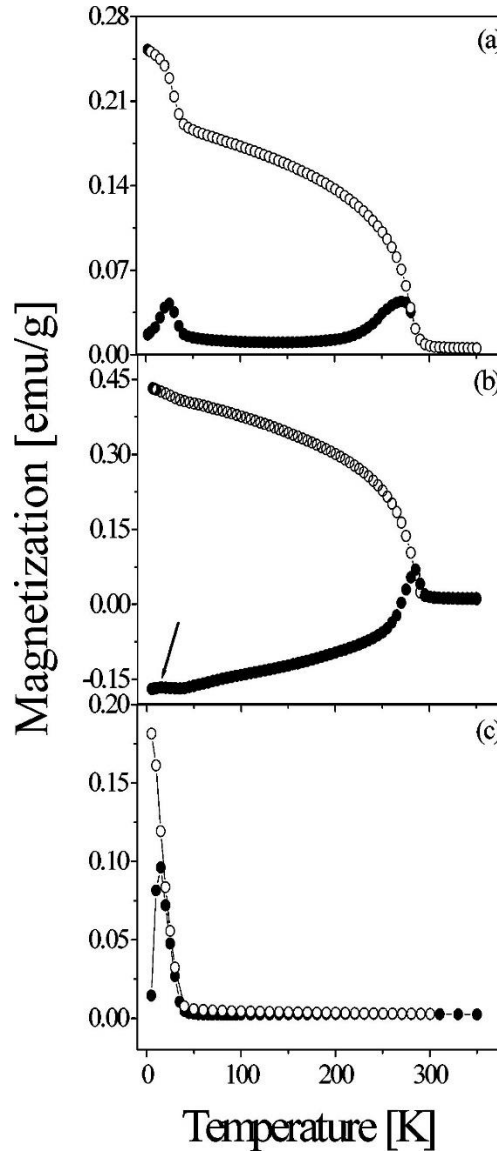


Figura 4.16: Dependência da magnetização com a temperatura obtida sob campo magnético aplicado de 100 Oe para: **(a)** nanobastões de MnO com dimensões 7 nm $\times$ 33 nm; **(b)** nanobastões de MnO com dimensões 8 nm $\times$ 140 nm; **(c)** nanoesferas de Mn_3O_4 com diâmetro de 5 nm [106].

[Lee et al. \[107\]](#) reportaram propriedades magnéticas para o MnO características de materiais FMs. Os valores obtidos em 2 K para a coercividade e a remanência foram 9500 Oe e 1,72 emu/g, respectivamente. A [Figura 4.17](#) apresenta a dependência da coercividade e da

remanência com a temperatura. A amostra investigada – preparada por meio do método de **decomposição térmica** – **não era monofásica**, apresentando uma pequena fração de γ - Mn_2O_3 .

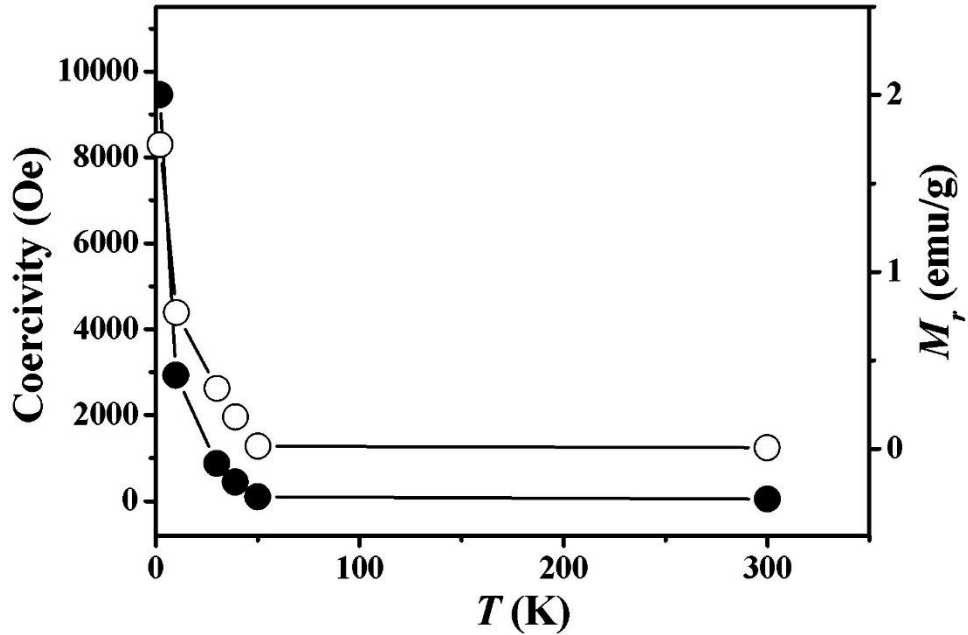


Figura 4.17: Dependência da coercividade e da remanência com a temperatura [107].

4.4.1 Monóxido de Manganês Dopado com Ferro

O levantamento de estudos de MnO dopado com íons de MTs retornou apenas um trabalho, que foi publicado por Siegwarth [85] em 1967. Nesse trabalho, o MnO foi dopado com pequena concentração de Fe objetivando investigar as propriedades magnéticas desse material por meio da espectroscopia Mössbauer. A Figura 4.18 apresenta os espectros obtidos em diferentes temperaturas.

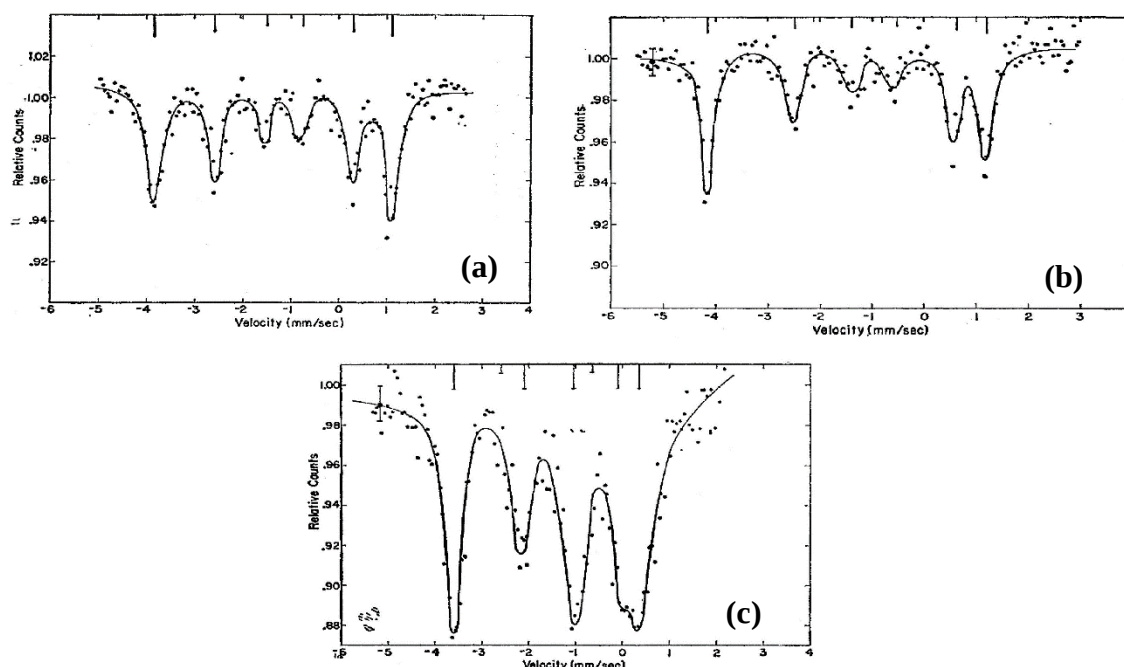


Figura 4.18: Espectros Mössbauer obtidos em (a) 115,7 K, (b) 77 K e (c) 4,2 K para o MnO dopado com Fe [85].

O autor constatou a presença do Fe nos estados de valência $2+$ e $3+$. Em TA, cerca de 75% do Fe estava no estado $2+$. No entanto, em 118 K já não mais se observou componentes correspondentes ao Fe^{3+} . O campo magnético hiperfino e o desdobramento quadrupolar apresentaram comportamentos opostos com a redução da temperatura de medida; o primeiro sofreu uma redução contínua, enquanto o segundo aumentou. Nesse estudo, Siegwarth também investigou o NiO dopado com Fe e observou comportamento análogo. Segundo o pesquisador, a dependência do campo hiperfino para o NiO pode ser explicada em detalhes por meio da teoria do campo cristalino e provavelmente também para o MnO

4.5 Corolário

Apesar da pequena diferença entre os raios iônicos do Fe^{3+} (0,645 Å) e do Ni^{2+} (0,69 Å) [108], constatamos, através de levantamento da literatura, que a solubilidade dos cátions de Fe na estrutura do óxido de níquel é limitada, geralmente, em torno de 5% atômico, como mostram os dados compilados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores reportados na literatura da solubilidade do Fe na estrutura do NiO, e o método de preparação das amostras estudadas.

Síntese	Tratamento térmico	Amostra monofásica	Referência
Coprecipitação	600 °C/4 horas	0 - 2%	[87]
Precipitação	650 °C/6 horas	0 - 3%	[109]
Coprecipitação	350 °C/3 horas	0 - 10%	[103]
Precipitação	...	0 - 2%	[110]

Como se pode perceber, tanto o NiO quanto o MnO, na forma nanoestruturada, apresentam comportamento magnético complexo. Apesar da literatura apresentar diversos modelos concebidos para explicar esse comportamento, ainda existem muitos fatos não compreendido. Essas lacunas em aberto, somado a ausência de estudos de dopagem do MnO, são fatores que nos motivam a investigar esses sistemas.

5

Capítulo 5

CAPÍTULO 5: DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Neste capítulo, descreve-se o método de síntese das amostras de $Ni_{1-x}Fe_xO$, $Mn_{1-x}Fe_xO$, $(In_{1-x}Er_x)_2O_3$ e $(In_{1-x}Yb_x)_2O_3$, assim como as técnicas de caracterização empregadas e os procedimentos de análises dos dados.

5.1 Preparação das Amostras

Os sistemas estudados nesta tese foram sintetizados por meio do método conhecido como **liofilização**, com tratamento térmico subsequente. Os reagentes utilizados para formação da matriz óxida e para fornecer os íons dopantes estavam todos na forma de acetato. A [Tabela 5.1](#) apresenta os acetatos (isto é, precursores como-recebidos) utilizados na preparação dos sistemas $Ni_{1-x}Fe_xO$, $Mn_{1-x}Fe_xO$, $(In_{1-x}Er_x)_2O_3$ e $(In_{1-x}Yb_x)_2O_3$.

O cálculo da quantidade em massa de cada acetato necessária para obtenção de um sistema óxido com $x\%$ (atômico) de dopante – $(A_{1-x}B_x)_yO_z$; $y = 1$ (NiO e MnO) ou 2 (In_2O_3); $z = 1$ (NiO e MnO) ou 3 (In_2O_3) – foi realizado por meio da **Equação 5.1**.

Equação 5.1

$$\text{Massa Acetato de A ou B} = \frac{MM_{Ac} \times m \times x \times y}{MM_{amostra}}$$

Onde MM_{Ac} é massa molar do acetato, x e y são coeficientes estequiométricos do elemento em questão, m é a quantidade em massa da amostra a ser preparada e $MM_{amostra}$ é a sua massa molar.

Tabela 5.1: Acetatos utilizados na preparação dos sistemas investigados.

Acetato	Fórmula química	Fabricante/pureza
In III	$In(CH_3COO)_3$	Aldrich/99,99%
Yb III hidratado	$Yb(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$	Alfa Aesar/99,9%
Er III tetra-hidratado	$Er(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$	Alfa Aesar/99,9%
Ni II tetra-hidratado	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	Aldrich/99,995%
^{57}Fe	$[^{57}Fe_3O(CH_3COO)_6 \cdot (H_2O)_3] CH_3COO$	MATESP†/...
Fe II	$Fe(CH_3COO)_2$	Alfa Aesar/...
Mn II tetra-hidratado	$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	Aldrich/ $\geq 99\%$

Concluído o cálculo estequiométrico, os acetatos foram **dissolvidos em água destilada e deionizada**. Para determinar a quantidade de água necessária para completa dissolução da mistura dos acetatos foi levado em consideração a solubilidade individual de cada acetato, encontrada na literatura [95]. Para evitar a possibilidade de formação de precipitados, a solução foi preparada com uma quantidade menor de acetado do que aquela que o solvente é capaz de dissolver, isto é, foi produzida uma **solução insaturada**. Para que ocorresse a completa dissolução dos acetatos, a **mistura foi ultrassonada** por cerca de 30 minutos.

Após dissolvidos, a mistura homogênea dos acetatos foi **rapidamente congelada** em nitrogênio líquido para evitar a segregação de íons. O processo de secagem das amostras ocorreu por meio da **sublimação do solvente**, devido à redução da pressão (abaixo do ponto triplo da água, $\sim 50 \mu\text{mHg}$) dentro da câmara onde as amostras congeladas se encontravam. Esse processo foi conduzido em um liofilizador (Liotop/L101) por aproximadamente 48 horas[‡]. O pó obtido apresentava baixa densidade e aspecto amorfo.

† Produzido no laboratório do Grupo de Materiais Especiais.

‡ O tempo de secagem depende do volume da solução e, portanto, da quantidade de amostra a ser preparada, bem como da relação área-volume da solução congelada.

A fase almejada para os sistemas estudados foi alcançada por meio de tratamento térmico dos pós liofilizados em atmosfera livre ou controlada. Para as amostras do sistema $Ni_{1-x}Fe_xO$ a fase cúbica foi obtida mediante tratamento térmico em **600 °C** durante **10 minutos** em um forno do tipo tubular (Elite/TSH16/50/180), **sob atmosfera livre**. As amostras foram aquecidas e resfriadas às taxas de **3 e 4 °C por minuto**, respectivamente. Foram preparadas amostras de hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) e de ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$), sob as mesmas condições empregadas na síntese do sistema $Ni_xFe_{1-x}O$, para obtenção dos seus parâmetros Mössbauer e averiguação da presença dessas fases nas amostras de NiO dopado com Fe. Além do tratamento térmico em 600 °C, uma parte do pó liofilizado da mistura de acetato de Ni com acetato de ^{57}Fe – 1 e 3% – foi tratada em outras duas temperaturas, **400 e 500 °C**. Os valores para as taxas de aquecimento e resfriamento e a duração foram os mesmos do tratamento realizado em 600 °C.

Amostra monofásica de MnO é obtida apenas com tratamento térmico do acetato de manganês sob **atmosfera controlada**. Amostras de MnO não dopado e dopado com pequenas concentrações de Fe – isto é, $x \leq 0,03$ – foram obtidas por meio do tratamento térmico em **atmosfera de N₂**. Os pós liofilizados foram inseridos em um tubo de quartzo, com seu interior mantido sob fluxo de N₂. Esse tubo, por sua vez, foi inserido em um forno tubular (Elite/TSH16/50/180). Na sequência, o forno foi aquecido à taxa de **4 °C/min** até **800 °C**, sendo mantido nesse patamar por **1 hora**. Após esse intervalo de tempo, a amostra foi retirada do forno, esfriando sob atmosfera de N₂.

As amostras dos sistemas $(In_{1-x}Er_x)_2O_3$ e $(In_{1-x}Yb_x)_2O_3$ foram tratadas termicamente em um forno do tipo resistivo (EDG/EDG10P-S/3000) em atmosfera livre. As amostras foram aquecidas à taxa de **5 °C/min** até **500 °C**, sendo mantidas nesse patamar por **30 minutos**. Após o tempo preestabelecido para o patamar, a resistência foi desligada e as amostras resfriaram dentro do forno. Tendo como objetivo induzir a formação de V_O, todas as amostras que compõe os sistemas $(In_{1-x}Er_x)_2O_3$ e $(In_{1-x}Yb_x)_2O_3$ foram retratadas em vácuo. As amostras foram inseridas em um tubo de quartzo com uma das extremidades seladas. Esse tubo foi acoplado a uma bomba turbomolecular (Edwards/T-Station 85) e inserido em um forno tubular (Elite/TSH16/50/180). Com a pressão reduzida dentro do tubo ($\sim 2,0 \times 10^{-6}$ mbar), ele foi aquecido a 3 °C por minuto até a **temperatura de 400 °C**, sendo mantido nesse patamar por **2 horas** e depois resfriado a uma taxa de 4 °C/min até a TA.

A [Tabela 5.2](#) apresenta as **condições de tratamento térmico** – temperatura, tempo e atmosfera – empregadas na preparação dos monóxidos de níquel e manganês e do óxido índio não dopados e dopados.

Tabela 5.2: Condições de tratamento – e retratamento – térmico para as amostras de NiO e MnO dopados com pequenas concentrações de Fe e In_2O_3 dopado com Yb e Er.

Sistema	Concentração de dopante (%)	Condições do tratamento Térmico	Identificação das amostras dopadas
$(\text{In}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$	0, 1, 2 e 4	500 °C/30 min (livre)	IEOX [§]
$(\text{In}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{O}_3$	0, 1, 3 e 5	400 °C/2 h (vácuo)	IYOX
$\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$	0, 1, 2, 3 e 4	600 °C/10 min	NFOX
	1	400 °C/10 min	NFO1-400
	3	500 °C/10 min	NFO3-500
		400 °C/10 min	NFO3-400
$\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$	0, 1, 2 e 3	800 °C/1 h (N_2)	MnOXFe

A [Figura 5.1](#) apresenta um diagrama esquemático do processo de preparação das amostras estudadas nesta tese

[§] X é a concentração de dopante.

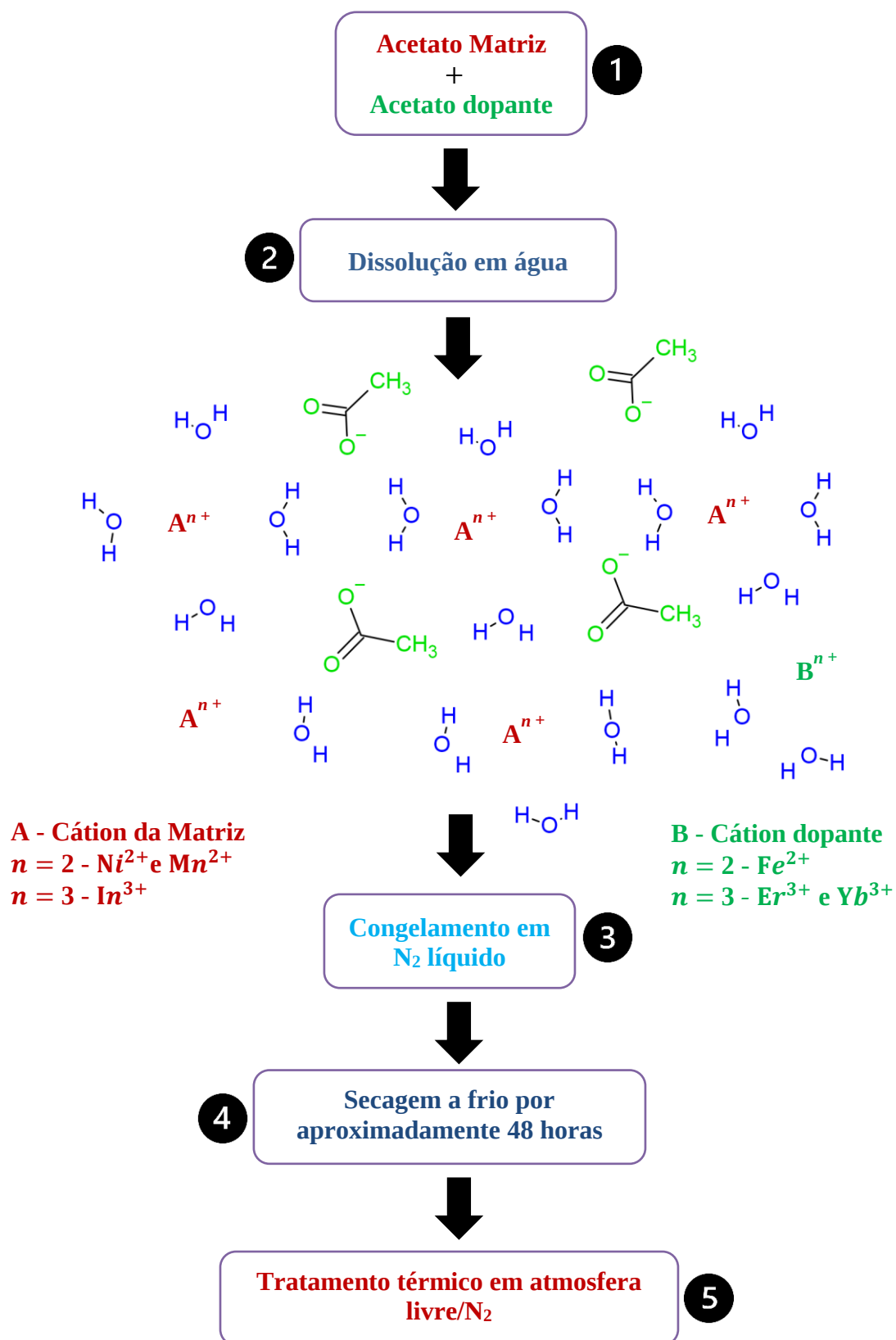


Figura 5.1: Ilustração das etapas do processo de síntese empregado na preparação das amostras.

5.2 Caracterização das Amostras

5.2.1 Difração de Raios X

A identificação da(s) fase(s) formada(s) e a análise da estrutura cristalina foram realizadas com auxílio da **difração de raios X (DRX)**. Todos os difratogramas foram coletados em temperatura ambiente em um equipamento operando na geometria de Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$). Esse equipamento – localizado no laboratório de difração de raios X do MATESP – emite radiação a partir de um **tubo de cobalto**.

Os dados de DRX foram refinados por meio do **método de Rietveld** utilizando o programa **Fullprof**^{**}. O método de Rietveld consiste no ajuste de uma curva teórica aos dados experimentais, por meio do método dos mínimos quadrados, de forma que a diferença entre as curvas teórica e experimental seja a mínima possível. Esse processo resulta no refinamento dos parâmetros iniciais. Os valores iniciais para os parâmetros estruturais das amostras não dopadas foram obtidos a partir das fichas cristalográficas número **259812** (NiO), **9864** (MnO) e **252371** (In₂O₃), catalogadas na **Base de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica** – Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)^{††}. Os parâmetros estruturais refinados da amostra não dopada foram utilizados como parâmetros iniciais para a amostra com a menor concentração de dopante, e assim por diante. O perfil dos picos difratados de todas as amostras investigadas neste trabalho foi ajustado com a **função Pearson VII**. A escolha dessa função ocorreu devido à obtenção de parâmetros fisicamente inaceitáveis quando se utilizou a **função pseudo-Voigt** – $PV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x)$ –, isto é, $\eta > 1$. A literatura aponta a escolha incorreta da função perfil como a causa desse problema. Nessa situação, recomenda-se a utilização da função Pearson VII [111]. A qualidade do refinamento foi avaliada por intermédio do parâmetro $S (= R_{wp}/R_{exp})$. Geralmente, um ajuste é considerado confiável quando o valor de **S** é $\leq 1,3$ [112].

Uma estimativa para o **tamanho de cristalito** e para a **microtensão** foi obtida através do método de **Williamson-Hall (WH)**, utilizando os dados de largura de linha à meia altura obtidos por meio do refinamento. O método de WH considera o alargamento dos picos de difração (β) como resultado do efeito combinado do tamanho de cristalitos (β_c) e da

^{**} Disponível em: <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>

^{††} Acessada por meio do site <https://bdec.dotlib.com.br/>

microtensão (β_η). Portanto, a largura de um pico de difração é resultado da soma da contribuição individual de cada efeito [113].

Equação 5.2
$$\beta = \beta_c + \beta_\eta = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + \eta \tan \theta$$

Essa equação pode ser reescrita como:

Equação 5.3
$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + \eta \sin \theta$$

Aplicação do método de WH consiste na construção de um gráfico de $\beta \cos \theta$ em função de $\sin \theta$. Quando esse gráfico é ajustado por uma função linear, obtém-se a **microtensão** (η) através da inclinação da reta e o **tamanho médio de cristalito** (D_c) a partir da interseção da reta com eixo y – em $k\lambda/D_c$ –, como ilustrado na Figura 5.2. A qualidade do ajuste linear foi avaliada por meio do coeficiente de determinação (R^2). Quando mais perto de 1, melhor o ajuste.

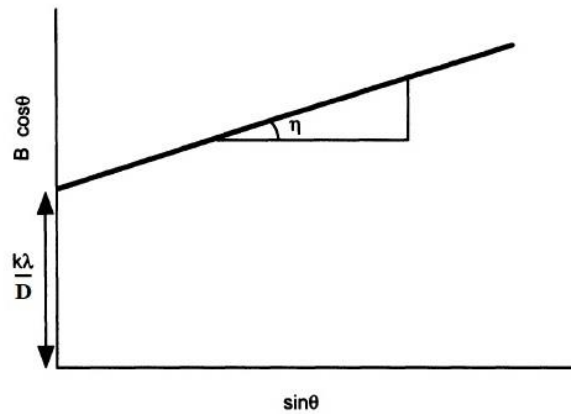


Figura 5.2: Comportamento de $\beta \cos \theta$ em função de $\sin \theta$ [113].

A correção do efeito instrumental na largura de linha foi realizada utilizando a Equação 5.4 [113], devido ao perfil lorentziano dos picos de difração das amostras estudadas.

Equação 5.4
$$\beta = \beta_0 - \beta_i$$

Onde β_0 é a largura de linha à meia altura do pico experimental e β_i é largura devido ao efeito instrumental, determinado a partir de uma **amostra padrão de silício**.

5.2.2 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva

A investigação da **homogeneidade** e da **concentração de dopante** nas amostras do sistema $Ni_{1-x}Fe_xO$ foi realizada por meio da **espectroscopia de raios X por energia dispersiva** (EDS ou EDX, do inglês *energy-dispersive X-ray spectroscopy*). Essas análises foram realizadas em um **microscópio de duplo feixe** (FEI Scios), equipado com um detector de raios X característico, pertencente ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAMP) da UEM. Para obter informações acerca da homogeneidade do dopante, foram coletados espectros em 10 diferentes regiões em cada amostra.

5.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foi empregada para obtenção de informações acerca da **composição química** e do **estado de valência** dos átomos localizados na superfície e em regiões adjacentes a esta. Os espectros XPS foram obtidos em um espectrômetro de raios X (Scienta-Omicron) pertencente ao grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA) do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP). Nesse equipamento, os raios X são produzidos a partir de um anodo de $Al K\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV). Foram analisadas as seguintes amostras: **NFO3**; **NFO3-400**; **MnO**; **Mn_{0,97}Fe_{0,03}O** e **IEO4**. Os espectros XPS foram obtidos tanto no modo de ampla varredura (*survey*) quanto no modo de alta resolução. Os espectros no modo *survey* foram coletados no intervalo de 0 - 1200 eV. Foram obtidos espectros de alta resolução dos níveis de energia **1s** do **O**, **2p** do **Ni**, do **Mn** e do **Fe**, **3d** do **In** e **4d** do **Er**. Os espectros foram analisados usando o **software CasaXPS** [114]. Para obtenção de uma estimativa da composição química superficial, as áreas dos picos de cada elemento químico foram determinadas e normalizadas pelos respectivos **fatores de sensibilidade**.

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Imagens de **microscopia eletrônica de transmissão** (TEM, do inglês *transmission electron microscopy*) e **difração de elétrons** foram realizadas em amostras do sistema $Ni_{1-x}Fe_xO$. Essas análises foram conduzidas em um equipamento (Jeol/modelo JEM 1011) localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Para reduzir as interações entre as partículas, uma pequena quantidade de amostra foi dissolvida em álcool isopropílico e levada ao ultrassom por 30 minutos. Na sequência, foi depositado uma gota dessa mistura em um *grid* aquecido acerca de 40 °C.

O diâmetro de todas as partículas que apresentavam contorno nítido foi medido utilizando o **programa ImageJ**^{††}. Os dados foram exportados para um programa de análise gráfica e plotado, obtendo uma distribuição de **frequência de diâmetros**. Esse histograma foi modelado com a **função lognormal** (Equação 5.5). A partir do ajuste, foi possível obter o diâmetro médio das partículas.

Equação 5.5

$$f(D) = \frac{N}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln D - \ln \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

Nessa equação, μ é o diâmetro mediano e σ é o desvio padrão geométrico da distribuição. O **diâmetro médio** ($\langle D \rangle$) e o **desvio padrão** ($\sigma_{\langle D \rangle}$) foram obtidos através das Equações 5.6 e 5.7, respectivamente.

Equação 5.6

$$\langle D \rangle = \mu \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right)$$

Equação 5.7

$$\sigma_{\langle D \rangle} = \langle D \rangle \sqrt{e^{\sigma^2} - 1}$$

^{††} Disponível em: <https://imagej.nih.gov/ij/>

5.2.5 Espectroscopia de Refletância Difusa

As medidas de refletância difusa, nas regiões do ultravioleta e visível, foram realizadas em um espectrofotômetro (Shimadzu modelo UV 3600i plus, com esfera de integração ISR-603) pertencente ao COMCAP. Os espectros foram coletados na **faixa de 200 a 800 nm** com **passo de 1 nm** para as amostras do sistema $Ni_{1-x}Fe_xO$ e $(In_{1-x}TR_x)_2O_3$ (TR = Er e Yb).

O valor do *bandgap* ótico foi determinado através do método proposto de forma independente por [Tauc et al.\[115\]](#) e [Nevill e Davis \[116\]](#). Nesse método, a natureza e o valor do *bandgap* são descritos por meio da [Equação 5.8](#).

Equação 5.8
$$(\alpha h\nu)^{1/m} = C(h\nu - E_g)$$

Nessa equação, α é coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton, C é uma constante conhecida como parâmetro de desordem, E_g é o valor do *bandgap* e m é um parâmetro relacionado ao tipo de transição; **$m = 1/2$ para transição direta permitida**, $m = 3/2$ para transição direta proibida, $m = 2$ transição indireta permitida e $m = 3$ transição indireta proibida. Neste trabalho, usou-se $m = 1/2$. O coeficiente de absorção é proporcional a **função de Kubelka-Munk** ([Equação 5.9](#)).

Equação 5.9
$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

Na equação acima, R é a refletância. Essa equação pode ser reescrita como:

Equação 5.10
$$(F(R)h\nu)^2 = C(h\nu - E_g)$$

O valor do *bandgap* foi obtido a partir da interceptação no eixo x da reta extrapolada do **gráfico de $(F(R) \times h\nu)^2$ versus $h\nu$** .

5.2.6 Magnetometria

As caracterizações magnéticas DC foram realizadas em **magnetômetros SQUID-VSM** (Quantum Design) localizados nas instalações do **Laboratório de Materiais e Baixas**

Temperaturas (LMBT) do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) para as amostras do sistema $Ni_{1-x}Fe_xO$, do **Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)** para as amostras do sistema $Mn_{1-x}Fe_xO$ e do **Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC)** da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) para as amostras do sistema $(In_{1-x}Er_x)_2O_3$.

Para o sistema $(In_{1-x}TR_x)_2O_3$, foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado apenas para as amostras de **In_2O_3 não dopado e dopado com 1, 2 e 4% de Er**. As curvas $M(T)$ foram obtidas nos protocolos ZFC/FC sob H de **10 e 50 Oe**. Por sua vez, as curvas $M(H)$ foram obtidas com campo magnético aplicado de até 70 kOe nas temperaturas de **300, 100 e 2 K**.

Foram obtidas curvas $M(T)$ e $M(H)$ para todas as amostras do sistema $Ni_{1-x}Fe_xO$. As curvas $M(T)$ foram obtidas nos protocolos ZFC/FC com campo magnético aplicado de 50 Oe para todas as amostras, além de 500 e 5000 Oe para as amostras NiO , $NFO3$ e $NFO4$. As curvas $M(H)$ foram obtidas nas temperaturas de 2 K, 30 K – apenas para as amostras NiO e $NFO4$ – e 300 K. A fim de investigar a presença do efeito *exchange-bias*, foram obtidas curvas $M(H)$ no protocolo FC em 2 K para amostras NiO , $NFO4$ e $NFO3-400$ e em 30 K para as amostras NiO e $NFO4$. Para realizar as medidas no protocolo FC, as amostras foram resfriadas de 300 K para 30 K ou 2 K sob **campo magnético aplicado de 70 kOe**.

O comportamento magnético das amostras de **MnO não dopado e dopado com 1 e 3% de Fe** foi investigado por meio da dependência da magnetização com a temperatura e com o campo magnético. As curvas $M(H)$ foram obtidas em 2 K e 300 K. Por sua vez, as curvas $M(T)$ foram obtidas na faixa de temperatura de 2 K a 300 K nos protocolos ZFC/FC com campo magnético aplicado de 100 Oe. Para a amostra $Mn_{0,97}Fe_{0,03}O$, além desse campo, foram realizadas curvas $M(T)$ sob H de 50, 200 – apenas ZFC –, 1000 e 20000 Oe.

Foram realizadas, ainda, medidas de magnetização AC para as amostras MnO , NiO e $NFO3$. As medidas de magnetização AC foram realizadas em um PPMS (Quantum Design/EverCool II) localizado nas instalações do **Núcleo de Novos Materiais** da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Foi utilizado um campo magnético de prova AC de **10 Oe**. A frequência de oscilação do campo foi variada de **100 até 10000 Hz**.

5.2.7 Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe foram realizadas no **Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do MATESP**. O equipamento empregado na caracterização das amostras de $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ e $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ opera na geometria convencional de transmissão. Foram realizadas medidas desde baixa temperatura (25 K) até acima da temperatura ambiente (373 K). Para as medidas realizadas abaixo da temperatura ambiente, utilizou-se um criostato a He de ciclo fechado. Por outro lado, para a medida realizada em alta temperatura foi usado um forno resistivo. Em todos os casos, a fonte foi movimentada por uma onda triangular de velocidade.

Foram realizadas, ainda, medidas de espectroscopia Mössbauer em 4,2 K sem **campo magnético aplicado** na amostra NFO3 e com **campo magnético aplicado de 5 T** nas amostras NFO1 e NFO3. O campo magnético foi aplicado perpendicular à direção de propagação dos raios γ . Essas medidas foram realizadas nas instalações do Instituto de Física da Matéria Condensada da Universidade Técnica de Braunschweig, na Alemanha.

O ajuste dos dados obtidos foi realizado utilizando o **programa Normos**. Esse programa possui interface para o ambiente DOS e aplica o critério matemático dos mínimos quadrados para o ajuste do espectro.

A escala de velocidade de todas as amostras foi calibrada utilizando uma amostra de $\alpha\text{-Fe}$ medida em temperatura ambiente. O deslocamento isomérico dessa amostra (- 0,11 mm/s) foi tomado como referência para o δ das amostras investigadas.

6

Capítulo 6

CAPÍTULO 6: ÓXIDO DE ÍNDIO DOPADO COM ÉRBIO E ITÉRBIO

Neste capítulo são apresentados os resultados das caracterizações estrutural, ótica e magnética realizadas nas amostras de óxido de índio dopado com de íons de terras raras.

6.1 Difração de Raios X

As amostras estudadas neste capítulo são In_2O_3 não dopado e dopado com 1, 2 e 4% de *Er* e 1, 3 e 5% de *Yb*. O processo de tratamento em vácuo fez com que as amostras mudassem sua coloração de amarelo para cinza. [Yan *et al.* \[117\]](#) também observaram uma mudança na cor do In_2O_3 recozido em vácuo; nesse caso, eles relataram que amostra tornou-se preta após 2 horas de tratamento sob vácuo em 600 °C. Essa mudança de cor observada é resultado da transformação do In_2O_3 estequiométrico em uma estrutura deficiente em oxigênio, isto é, $\text{In}_2\text{O}_{3-y}$.

Os padrões de DRX das amostras de In_2O_3 não dopado e dopado com *Er* e *Yb* são apresentados na [Figura 6.1](#). A posição e a intensidade relativa do padrão de DRX obtido para amostra não dopada é consistente com o padrão apresentado pela fase cúbica do In_2O_3 [\[118\]](#). Por sua vez, os padrões de difração observados para as amostras dopadas são idênticos ao da amostra não dopada, exceto pela redução na intensidade e por um pequeno deslocamento dos

picos em direção a baixos ângulos, devido à entrada do *Er* e *Yb* na rede do In_2O_3 . Como não foi identificado a presença de índio metálico, a mudança de cor – produzida pelo tratamento em vácuo – é intrínseca e foi associada à formação de V_O . Não foi observado indícios da presença de érbia (Er_2O_3) ou itérbia (Yb_2O_3) para concentrações de até 4% de Er^{3+} e 5% de Yb^{3+} . Esses valores – para o limite de solubilidade – ficaram abaixo daqueles reportados para a dopagem dessa matriz com *Nd* [82], *Gd* [83] e *Dy* [84]. Esse resultado não era esperado por dois motivos: *i*) a diferença entre o raio iônico dos íons dopantes (Er^{3+} – 0,89 Å; Yb^{3+} – 0,868 Å [108]) e do cátion substituído (In^{3+} – 0,80 Å) é pequena, especialmente para o Yb^{3+} ; *ii*) as fases minoritárias possíveis de serem formadas – isto é, Er_2O_3 e Yb_2O_3 – cristalizam-se em uma estrutura idêntica à do In_2O_3 .

A técnica de síntese empregada na preparação do sistema pode ser a responsável pela baixa solubilidade dos íons de Er^{3+} e Yb^{3+} na matriz do In_2O_3 , talvez devido a não homogeneidade para altas concentrações de íons de TRs. Quando o acetato dopante (*Er/Yb*) é dissolvido em água, ele se separa em íons TR^{3+} e CH_3COO^- . Em princípio, os íons de TR^{3+} estão distribuídos de forma homogênea pela solução aquosa e cercados por moléculas de água e íons de In^{3+} e CH_3COO^- . Com a sublimação das moléculas de água, os íons TR^{3+} e CH_3COO^- voltam a se ligar. No entanto, para soluções com pequena concentração de acetato de TRs, os íons TR^{3+} estão suficientemente separados uns dos outros e próximos dos íons de In^{3+} . Dessa forma, os íons TR^{3+} provavelmente entram na estrutura cristalina do acetato de índio, formando uma solução sólida. Quando a concentração de acetato de TR aumenta, a probabilidade dos íons de TRs terem outros TRs como vizinhos aumentam. Nessa situação, após a sublimação do solvente, íons TR^{3+} vão se ligar aos íons CH_3COO^- em um arranjo atômico compatível ao do acetato de TR. A formação desse acetato pode causar mudanças na distribuição dos íons dopantes, levando à formação de regiões ricas em átomos de TRs. Ademais, com a decomposição térmica do acetato de TR ocorrendo em temperaturas mais elevadas [119,120], aumentam as chances de produção de fases minoritárias.

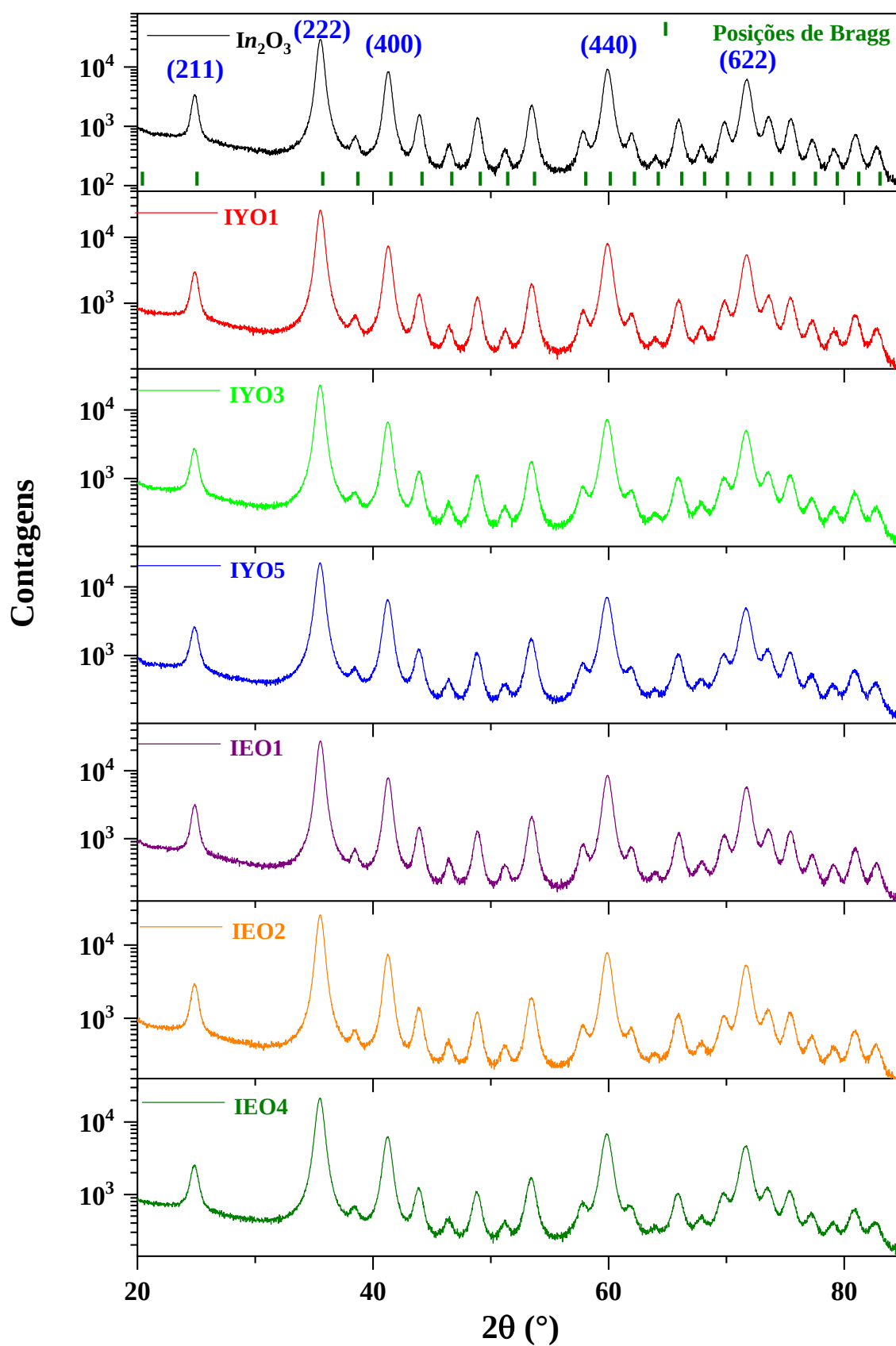


Figura 6.1: Difratomogramas experimentais das amostras dos sistemas $(\text{In}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ e $(\text{In}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{O}_3$ com o eixo da intensidade em escala logarítmica.

Verifica-se que os picos de difração sofrem um deslocamento para a direita com a introdução de íons de Er^{3+} e Yb^{3+} , como mostrado na Figura 6.2 para o pico mais intenso (222). Esse efeito torna-se mais notável para a amostra dopada com 4% de Er^{3+} , devido ao fato de que esse íon apresenta maior raio iônico. O deslocamento do pico de difração mais intenso para a direita é mais uma evidência de que os dois íons de TRs são, de fato, incorporados de forma substitucional à estrutura cristalina do In_2O_3 .

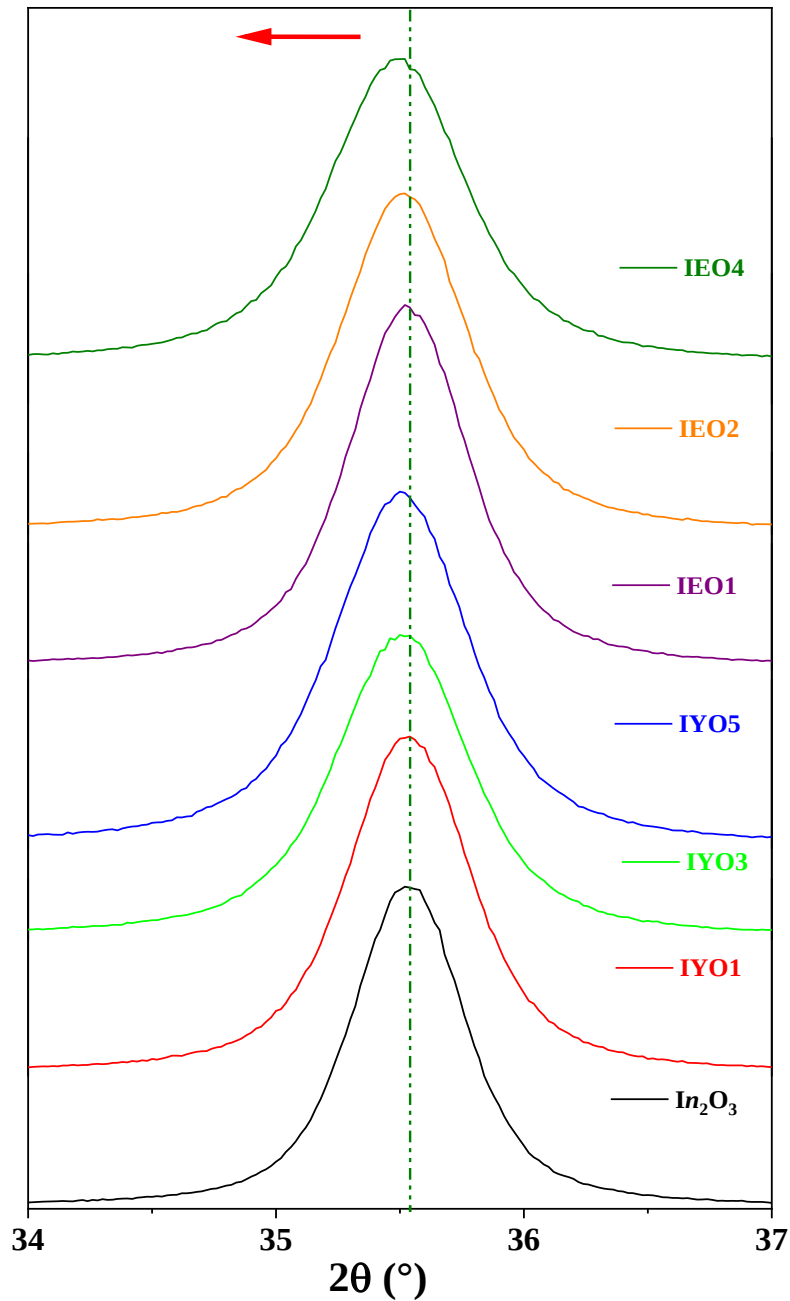


Figura 6.2: Posição do pico de difração (222) no eixo 2θ em função da concentração de íons de Er^{3+} e Yb^{3+} .

A Figura 6.3 apresenta o resultado do refinamento dos dados de DRX da amostra não dopada. Os parâmetros estruturais obtidos para essa amostra (Tabela 6.1) são consistentes com os valores reportados na literatura para esse óxido [121]. Os difratogramas refinados para as amostras dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 6.4 e 6.5 e os parâmetros estruturais refinados estão apresentados na Tabela 6.1. Para ambos os sistemas, a entrada dos íons de TRs é acompanhada de um aumento contínuo e, aproximadamente, linear do parâmetro de rede. Esse comportamento evidencia que os íons de Er^{3+} e Yb^{3+} entram na rede do In_2O_3 de forma substitucional aos íons de In^{3+} . Como os íons dopantes são maiores que os íons de In^{3+} , a incorporação do dopante de forma substitucional resulta em uma expansão das dimensões da célula unitária, como observado.

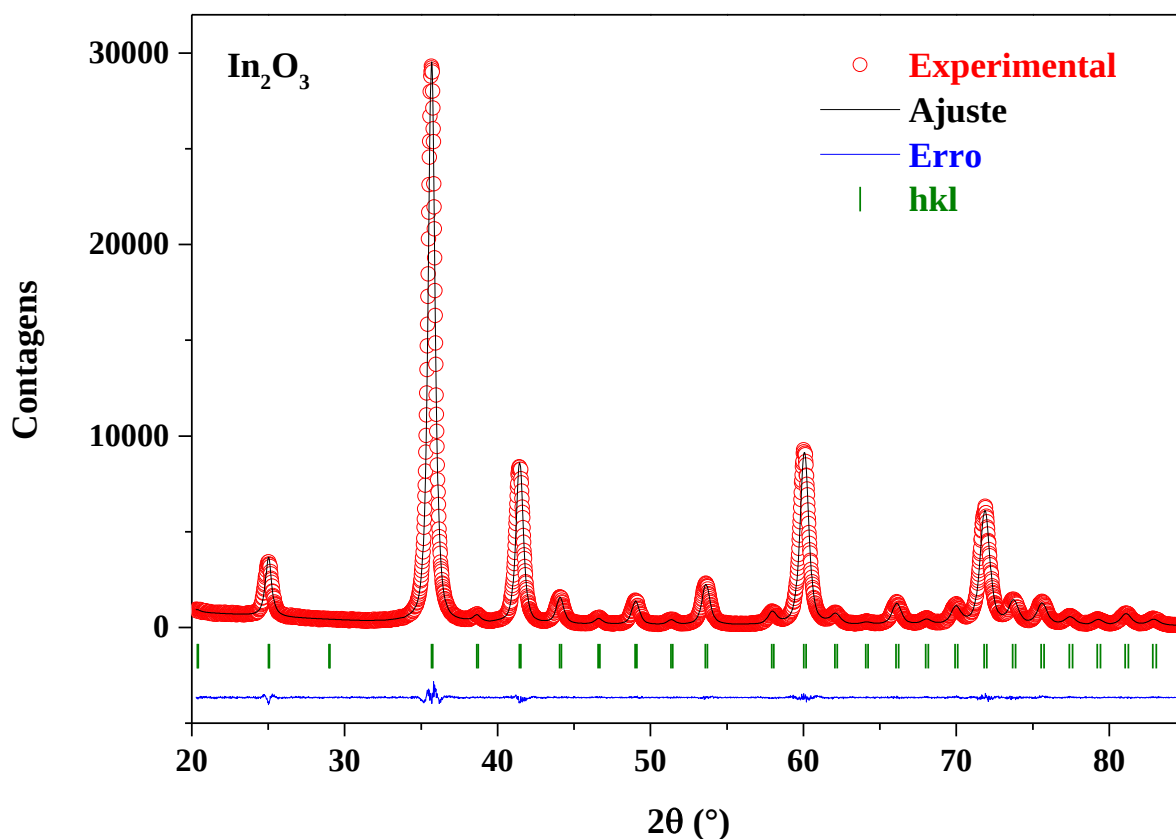


Figura 6.3: Difratograma refinado da amostra de In_2O_3 não dopado.

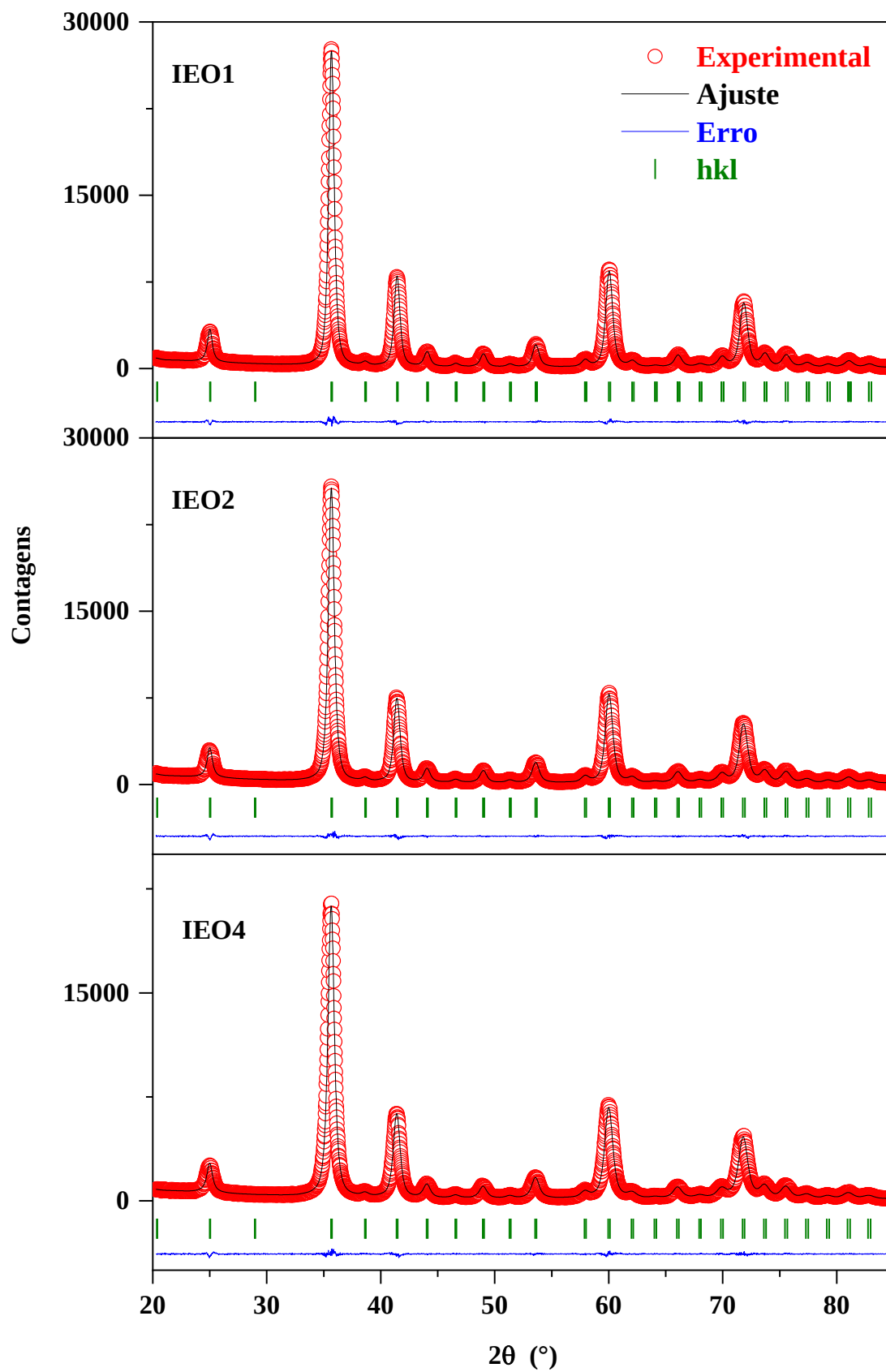


Figura 6.4: Difractogramas refinados das amostras do sistema $(In_{1-x}Er_x)_2O_3$.

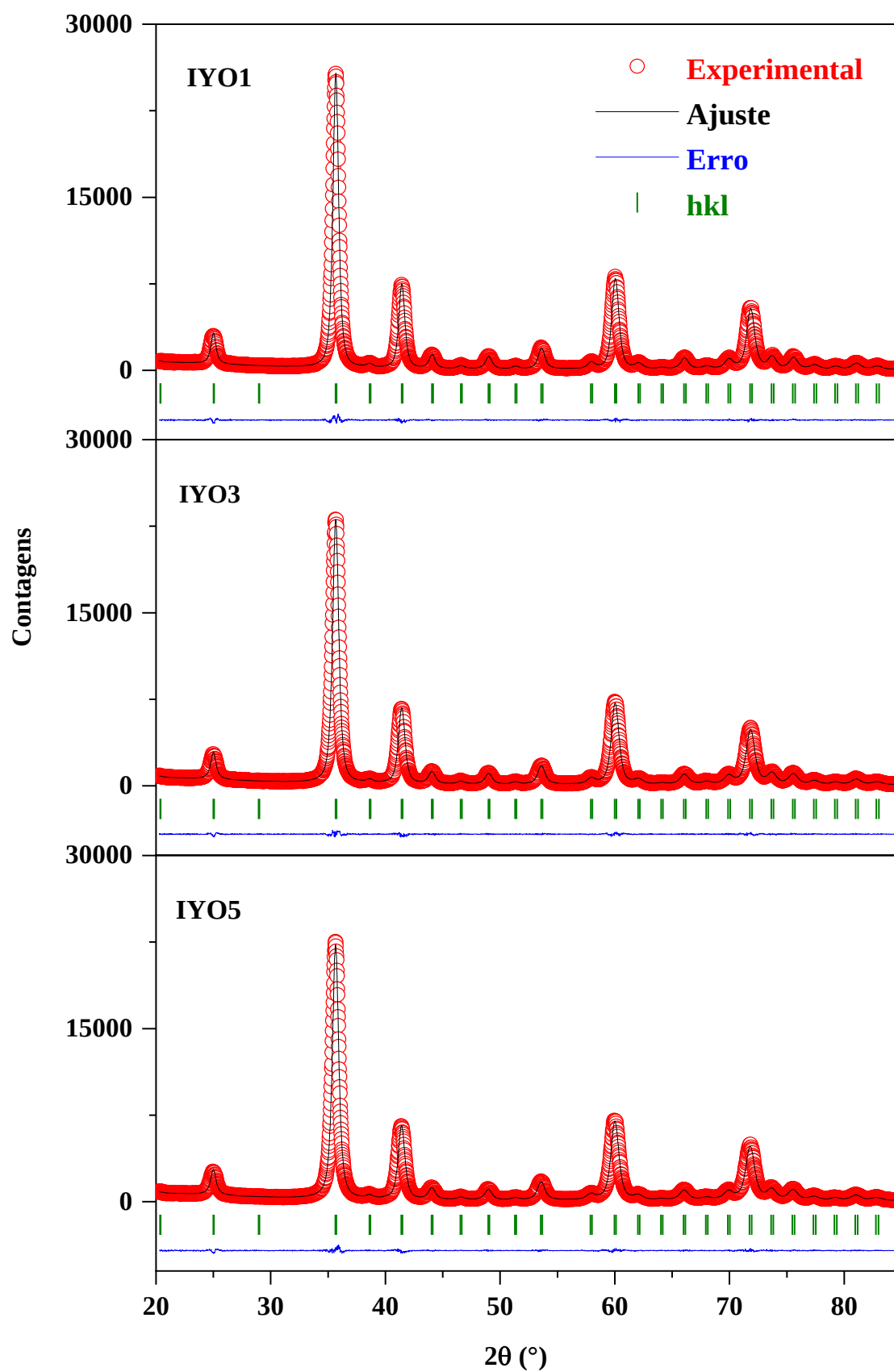


Figura 6.5: Difrátogramas refinados das amostras de In_2O_3 dopado com até 5% de Yb.

Tabela 6.1: Parâmetros estruturais refinados para as amostras dos sistemas $(\text{In}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ e $(\text{In}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{O}_3$ e respectivos fatores de qualidade de ajuste.

Amostra	$a = b = c$ (Å)	Volume (Å)	ρ (g/cm ³)	S
In_2O_3	10,1183(2)	1035,90(4)	7,121	1,22
IEO1	10,1213(1)	1036,85(2)	7,130	1,17
IEO2	10,1240(1)	1037,66(2)	7,136	1,16
IEO4	10,1278(1)	1038,84(2)	7,128	1,10
IYO1	10,1211(1)	1036,78(2)	7,132	1,17
IYO3	10,1230(1)	1037,36(2)	7,156	1,14
IYO5	10,1264(1)	1038,41(2)	7,178	1,14

Devido à diferença de raio iônico entre o In^{3+} e os TRs, a entrada desses elementos na estrutura do In_2O_3 deve ser acompanhada por um aumento da microtensão. A [Figura 6.6](#) apresenta o gráfico de WH. Os valores para o tamanho de cristalito e microtensão, em função da concentração de dopante, estão apresentados na [Figura 6.7](#). Para as amostras do sistema $(\text{In}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$, a incorporação de Er é acompanhada da redução contínua do tamanho de cristalito; D_c é reduzido de 31,8 para 23,9 nm, quando 4% de Er é incorporado à estrutura do In_2O_3 . Para o sistema $(\text{In}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{O}_3$, o processo de dopagem reduz o tamanho de cristalito de 31,8 para 24,7 nm, quando 3% de Yb são incorporados à estrutura do óxido; com o aumento da concentração de Yb para 5% o tamanho de cristalito se mantém praticamente inalterado. Esses resultados revelam que as amostras de In_2O_3 não dopado e dopado com Er e Yb são formadas por nanocristalitos. A redução do tamanho do cristalino do In_2O_3 com a dopagem já foi relatado tanto para dopagem com íons menores quanto com íons maiores do que o In^{3+} . Apesar da ausência de uma explicação consolidada, geralmente associa-se essa redução do tamanho de cristalito à presença de defeitos introduzidos no processo de dopagem. No caso do sistema investigado neste trabalho, existe uma alta concentração de defeitos devido ao tamanho do dopante e à presença de V_O , que provavelmente são responsáveis pelo comportamento observado. Por outro lado, o aumento da concentração de ambos os dopantes intensifica a microtensão da rede. Esse comportamento é resultado da substituição do In^{3+} por íons maiores, além da presença de V_O , como confirmado pelo XPS, devido ao tratamento em vácuo.

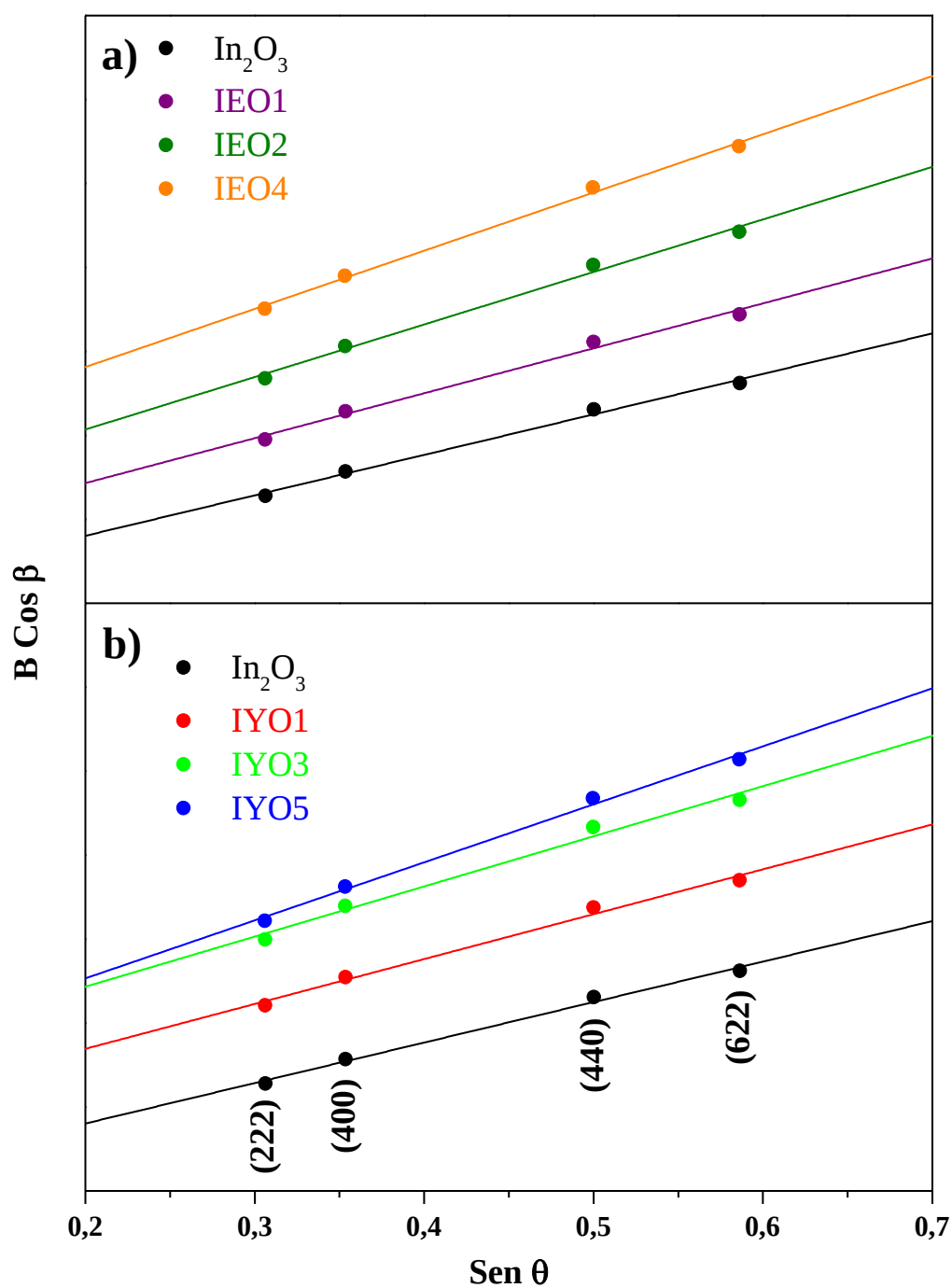


Figura 6.6: Gráfico de WH para as amostras dos sistemas (a) $(In_{1-x}Yb_x)_2O_3$ e (b) $(In_{1-x}Er_x)_2O_3$.

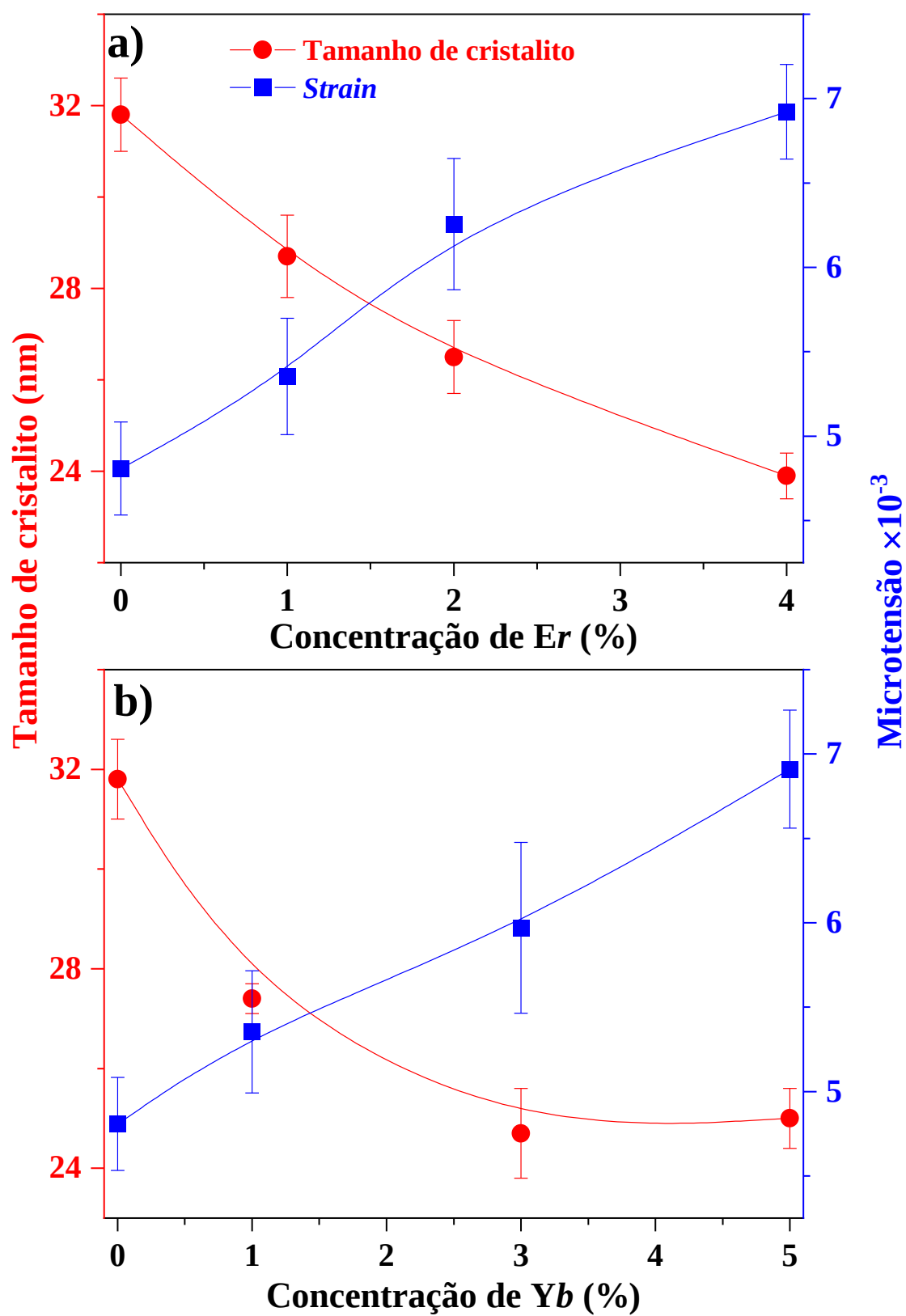


Figura 6.7: Dependência do tamanho de cristalito e da microtensão com a concentração de (a) Er e (b) Yb na estrutura cristalina do In_2O_3 .

6.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

A Figura 6.8 apresenta o espectro XPS da amostra $(\text{In}_{0,96}\text{Er}_{0,04})_2\text{O}_3$ no modo de varredura ampla. A análise desse espectro revela a presença dos seguintes elementos químicos: In, O, Er e C. Os espectros em alta resolução dos níveis de energia 3d do In, 4d do Er e 1s do O estão apresentados na Figura 6.9. O espectro do nível 3d do In se desdobra em dois níveis – $3d_{3/2}$ (452,5 eV) e $3d_{5/2}$ (444,9 eV) –, devido ao acoplamento *spin*-órbita. A posição e a largura de linha dos picos $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ são consistentes com a energia de ligação do In^{3+} no óxido de índio [122,123]. Esse resultado indica que o tratamento em vácuo não reduziu os íons de In^{3+} – localizados na superfície das partículas – para In metálico.

Por sua vez, o espectro do nível 1s do O é resultado da convolução de dois picos – 531,8 e 529,5 eV – e, portanto, foi ajustado com duas gaussianas. Esse resultado indica que existem íons de O em dois ambientes químicos diferentes. Há consenso na literatura no sentido de que o pico O_I é característico de uma rede com ligações In-O-In, isto é, esse pico é assinatura de O presente na estrutura cristalina do In_2O_3 [122]. Por outro lado, a designação do componente O_{II} é controversa e objeto de intenso debate. Considerando que o pico O_{II} é devido aos átomos de O da rede do In_2O_3 localizados nas vizinhanças de V_O – como defendido por alguns pesquisadores [122,124,125] –, obtemos que a razão atômica $\text{O}_I + \text{O}_{II}/\text{In} + \text{Er}$ é de cerca de 2,7, valor este bem maior do que razão atômica de 1,5 do In_2O_3 estequiométrico. Desta forma, quando se considera o O_{II} como assinatura de regiões deficientes em O, obtém-se que a superfície tem um excesso de O, o que é inconsistente, tendo em vista que a amostra foi submetida a tratamento em vácuo. Por outra perspectiva, considerando que o pico O_{II} é a assinatura de O presente em compostos adsorvidos na superfície da amostra, tais como InOOH e $\text{In}(\text{OH})_3$ [126], obtemos que a razão atômica $\text{O}_I/\text{In} + \text{Er}$ é de 0,56, ou seja, a superfície é altamente deficiente em O. Levando em consideração que a amostra foi submetida a tratamento em vácuo, esse resultado é coerente e está de acordo com relatos presentes na literatura [127]. Isso implica que a amostra apresenta uma alta concentração de V_O . Portanto, o processo de tratamento em vácuo foi efetivo na geração de V_O .

Devido à baixa concentração de Er, o espectro em alta resolução do nível de energia 4d do Er não apresentou qualidade formidável, sendo possível identificar apenas o pico correspondente a transição $4d_{5/2}$. A energia de ligação correspondente a esse pico é característica do Er^{3+} [128].

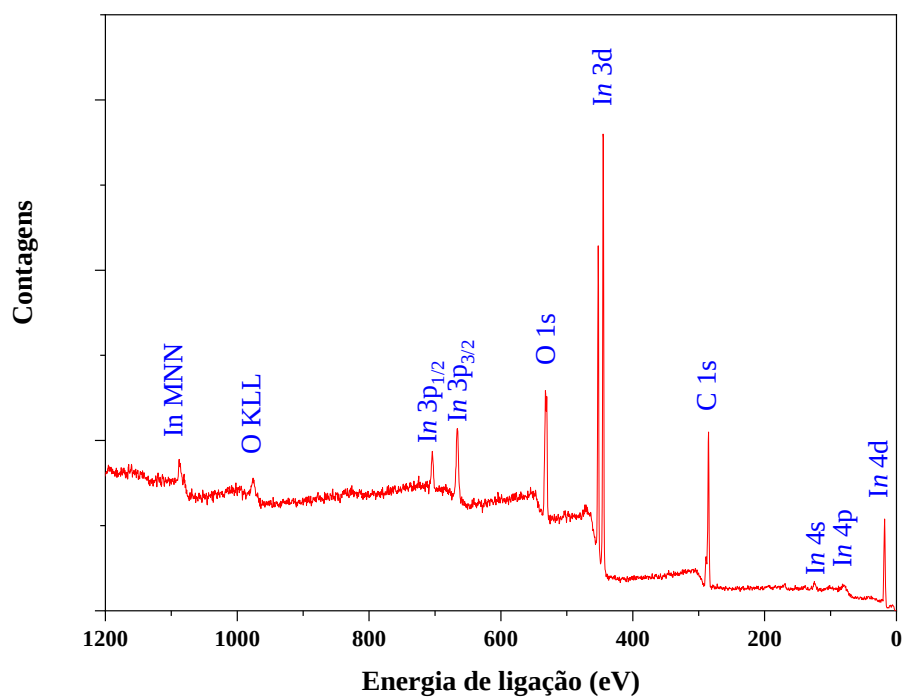


Figura 6.8: Espectro XPS no modo de varredura ampla da amostra $(\text{In}_{0.96}\text{Er}_{0.04})_2\text{O}_3$.

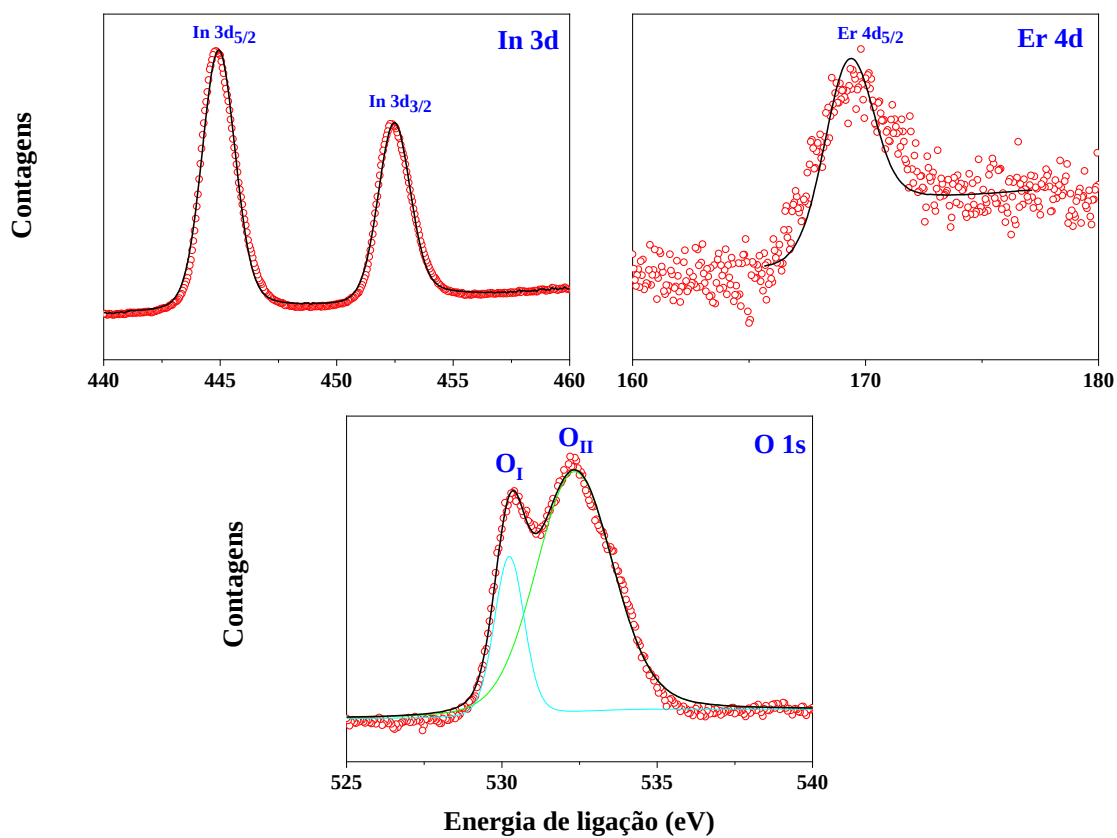


Figura 6.9: Espectros XPS em alta resolução dos elementos constituintes da amostra $(\text{In}_{0.96}\text{Er}_{0.04})_2\text{O}_3$.

A [Tabela 6.2](#) apresenta os parâmetros de ajuste dos espectros XPS da amostra IEO4. A porcentagem atômica de *Er* em relação ao *In* na amostra IEO4 – determinada por meio da normalização da intensidade dos picos por seus respectivos fatores de sensibilidade – é de cerca de 1,8%. Esse resultado indica que a concentração de *Er* na superfície é menor do que o valor nominal.

Tabela 6.2: Parâmetros de ajuste dos espectros XPS da amostra IEO4.

Elemento	Transição	Pico		% atômico	Assinatura
		Posição (eV)	FWHM (eV)		
In^{3+}	$3d_{5/2}$	444,9	1,7	26,8	In_2O_3
	$3d_{3/2}$	452,5	1,6	...	In_2O_3
O^{2-}	$1s$	O _I	530,2	15,0	In_2O_3
		O _{II}	532,3	57,7	O – H
Er^{3+}	$4d_{5/2}$	169,3	2,5	0,5	In_2O_3

6.3 Espectroscopia de Refletância Difusa

A [Figura 6.10 \(a\)-\(g\)](#) apresenta os espectros de refletância difusa obtidos na faixa de 200 a 800 nm. Após o tratamento sob vácuo as amostras de In_2O_3 não dopado e dopado tornaram-se cinza. Portanto, é esperado que elas apresentem refletância menor do que aquela relatada para a amostra sintetizada sob atmosfera livre e que exibe cor amarela. Analisando os espectros contidos na [Figura 6.10 \(a\)-\(g\)](#), observa-se um aumento contínuo da refletância na região do visível com a concentração de *Er* e *Yb*, com exceção das amostras dopadas com 1% de *Er* ou *Yb*, que apresentaram refletância muito maior do que as demais amostras.

Uma estimativa para o valor do *bandgap* foi obtida através da extrapolação linear do gráfico de $\text{Tauc} - (\text{F(R)}h\nu)^2 \times h\nu$ – como mostrado na [Figura 6.10 \(h\)-\(n\)](#).

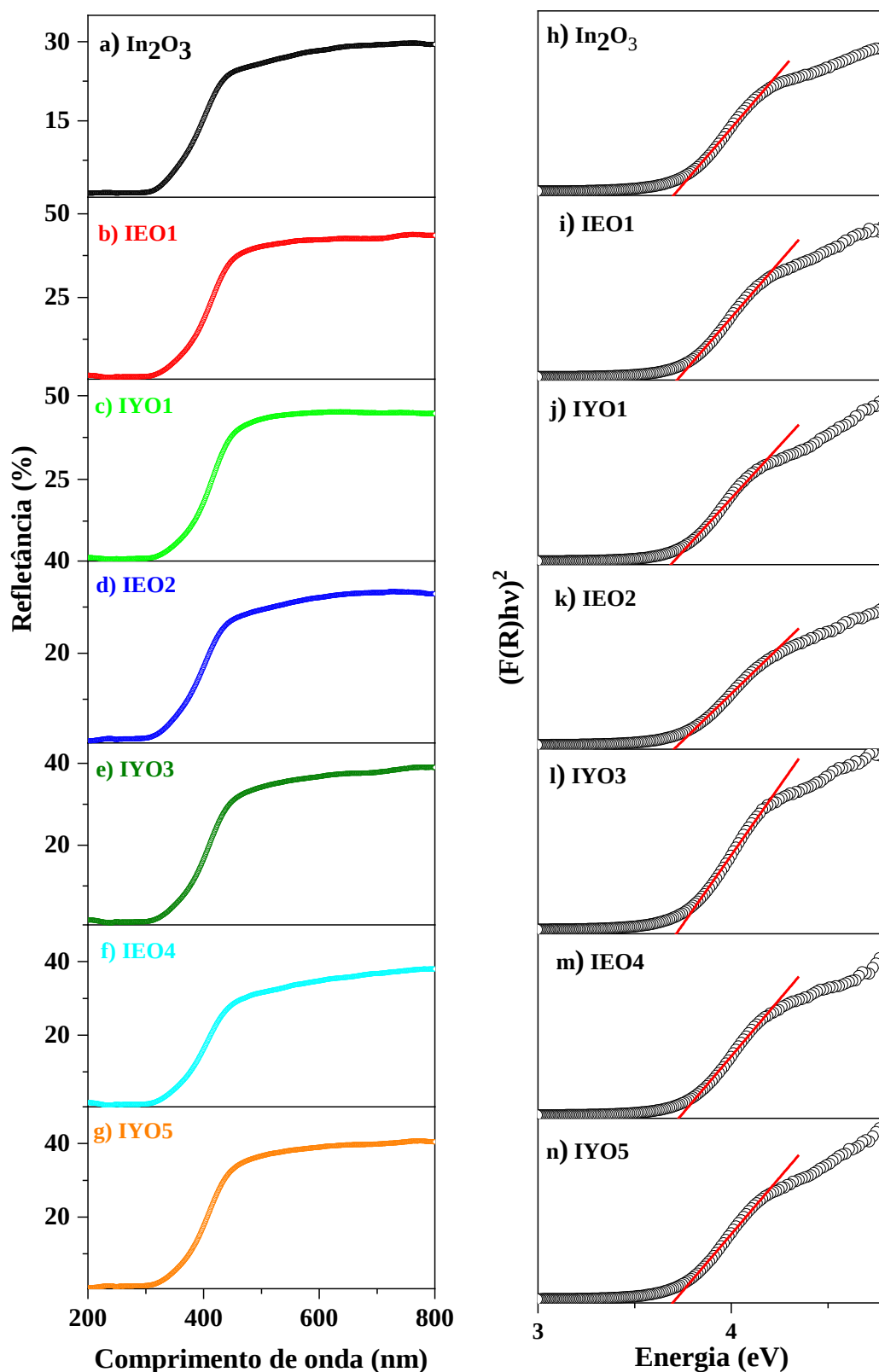


Figura 6.10: (a)-(g) Espectros de refletância difusa UV-vis obtidos para as NPs de óxido de índio não dopado e dopado com Er e Yb. (h)-(n) Gráfico de Tauc para as nanopartículas do sistema $(\text{In}_{1-x}\text{TR}_x)_2\text{O}_3$ (TR = Er e Yb).

A Figura 6.11 apresenta o comportamento do *bandgap* do In_2O_3 em função da concentração de Er^{3+} e Yb^{3+} . O *bandgap* para a amostra não dopada foi estimado em 3,71 eV. Esse valor é coerente com aqueles reportados na literatura para o In_2O_3 [83,84]. Para as amostras dopadas tanto com Er^{3+} quanto Yb^{3+} , o *bandgap* manteve-se praticamente inalterado. Dessa forma, a entrada de Er e Yb e a geração de V_O devido ao tratamento em vácuo não causaram alterações significativas no valor do *bandgap*.

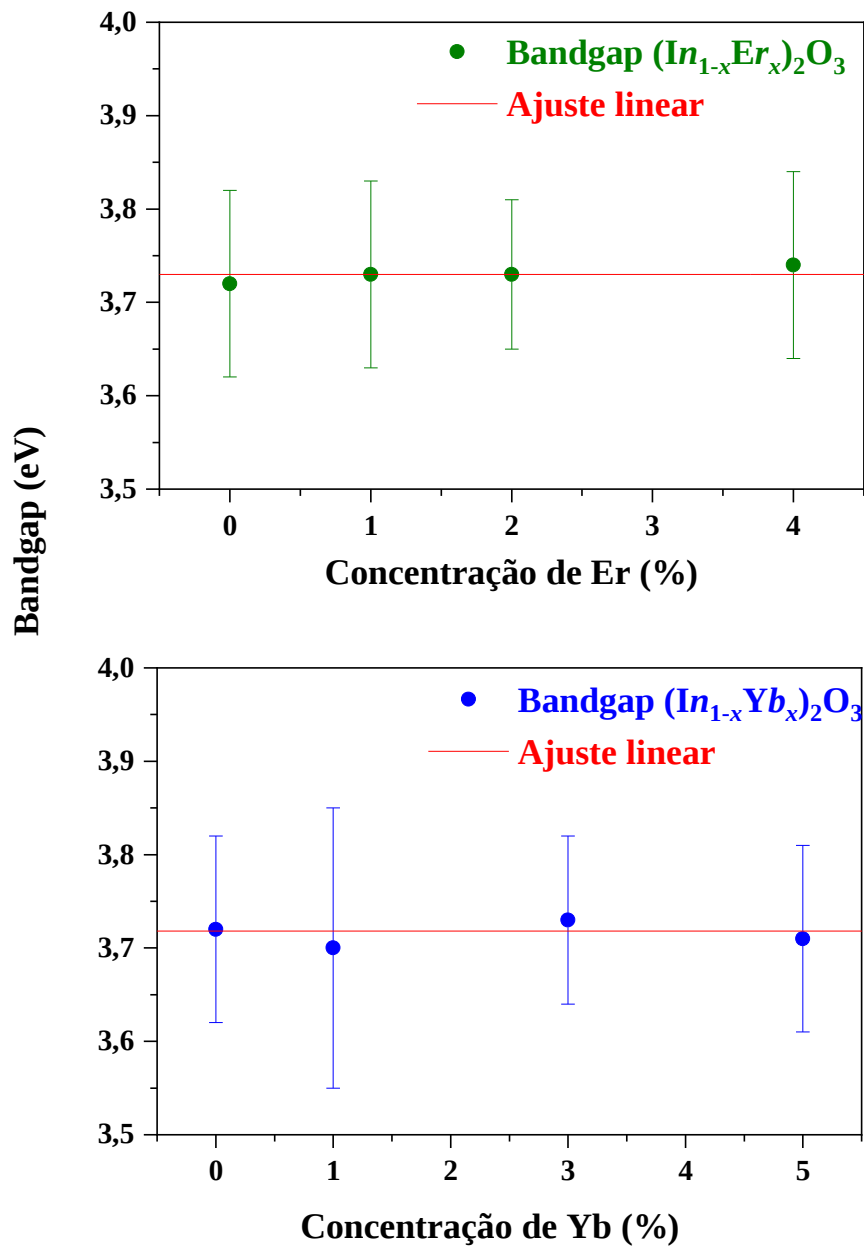


Figura 6.11: Comportamento do *bandgap* do In_2O_3 em função da dopagem com Er e Yb.

6.4 Magnetometria

O comportamento magnético do sistema $(\text{In}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ foi investigado através da análise das curvas $M(H)$ – obtidas em diferentes temperaturas – e $M(T)$ – obtidas sob diferentes campos magnéticos aplicados. As Figuras 6.12 e 6.13 apresentam as curvas $M(T)$, nos protocolos ZFC/FC, obtidas sob campo magnético aplicado de 10 e 50 Oe para as amostras não dopadas e dopadas com diferentes concentrações de Er, respectivamente.

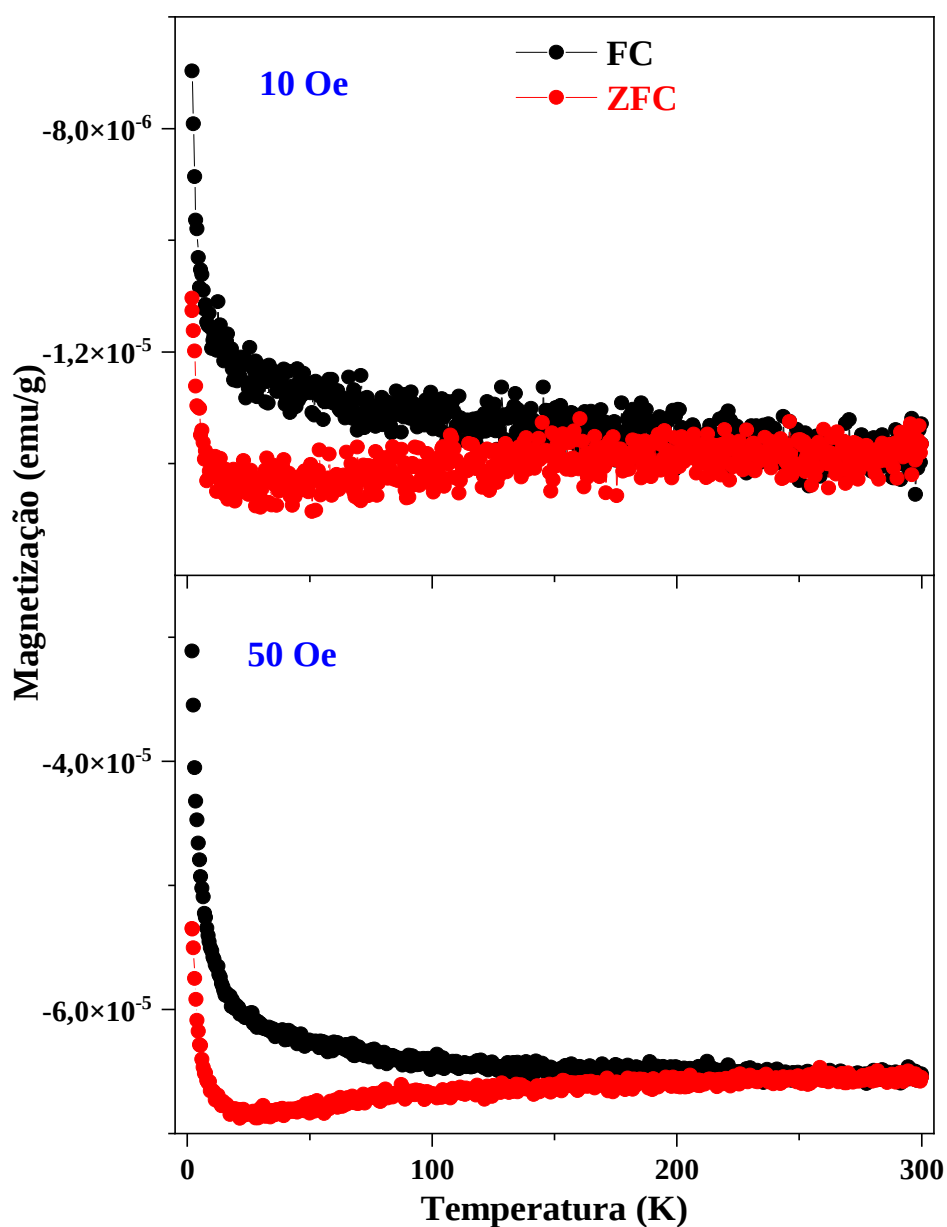


Figura 6.12: Comportamento da magnetização em função da temperatura para o In_2O_3 sob campos magnéticos aplicados de 10 e 50 Oe.

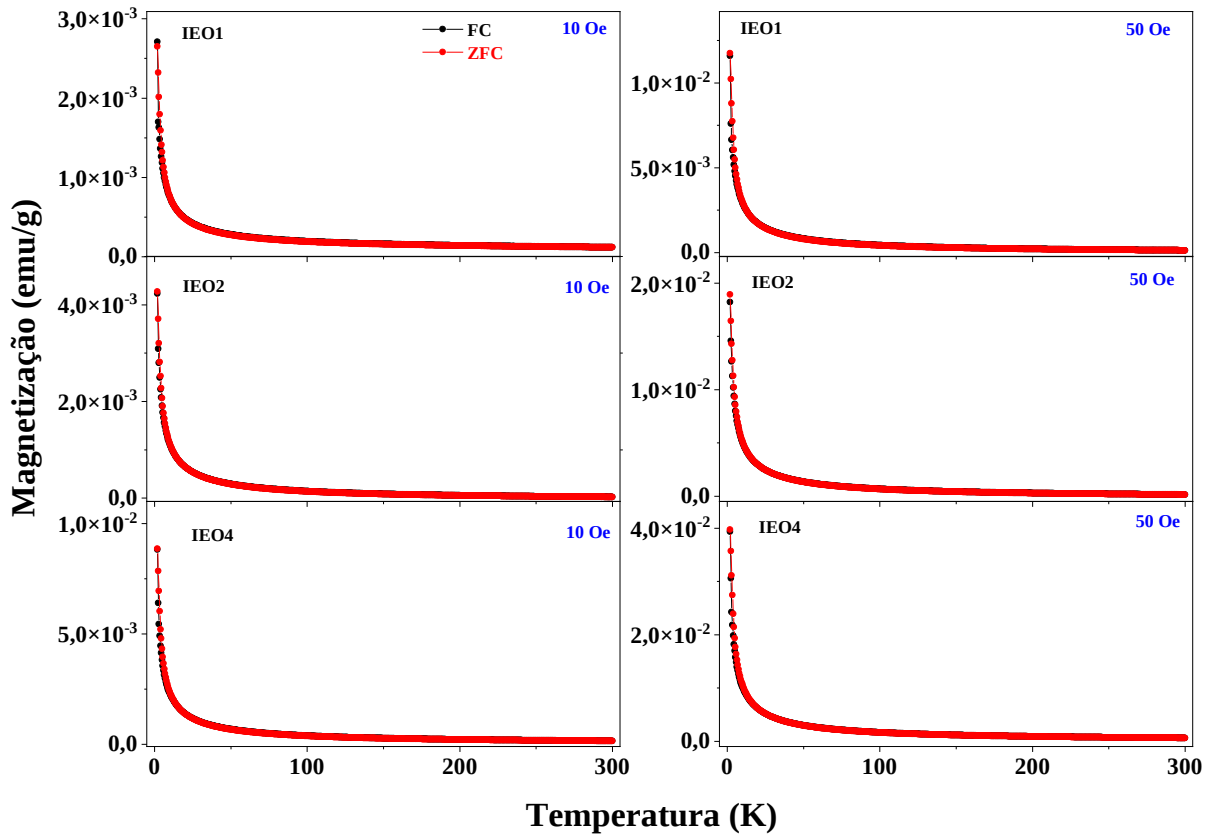


Figura 6.13: Comportamento da magnetização em função da temperatura, sob campos magnéticos aplicados de 10 e 50 Oe, para nanopartículas de In_2O_3 dopadas com Er.

Em uma primeira análise das curvas $M(T)$, verifica-se a ausência de temperatura de bloqueio nas amostras investigadas. As curvas $M(T)$ da amostra não dopada apresentam magnetização negativa, um indício que esta amostra apresenta comportamento diamagnético. Para as amostras dopadas, não se observa separação significativa entre as curvas FC e ZFC no intervalo de 2 a 300 K. O aumento acentuado da magnetização em baixa temperatura, observado em todas as curvas, é característico de materiais DMSs, sendo atribuídos aos íons magnéticos isolados ou fracamente acoplados [129], nesse caso, indicando que o sistema em questão pode apresentar um ordenamento magnético em baixa temperatura.

Tendo em vista que as curvas ZFC foram obtidas sob um pequeno H de 10 e 50 Oe, espera-se que essas curvas representem qualitativamente a dependência da suscetibilidade com a temperatura [130]. A Figura 6.14 apresenta o inverso da suscetibilidade em função da temperatura para as amostras IEO1, IEO2 e IEO4. Observa-se que as curvas $1/\chi$ não obedecem a lei de Curie-Weiss (CW). Portanto, isso significa que as amostras não são totalmente PM ou que esse comportamento não pode ser descrito usando a lei de CW.

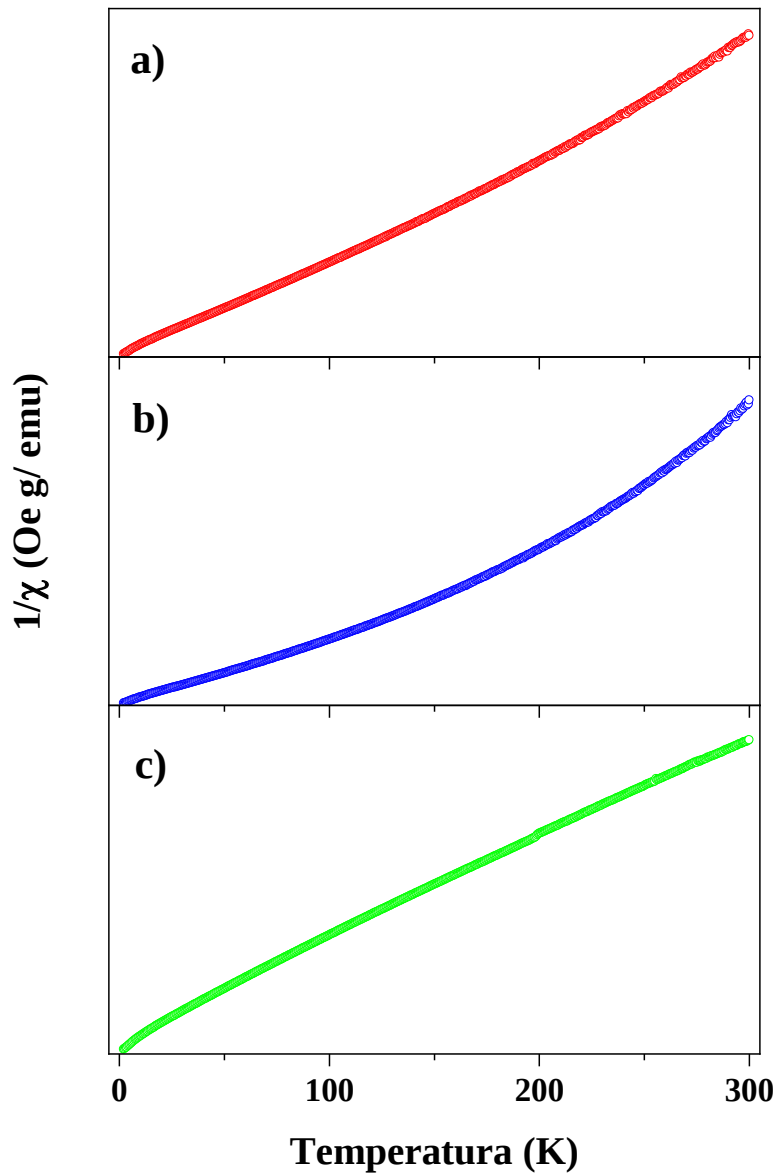


Figura 6.14: Inverso da susceptibilidade em função da temperatura para as amostras **(a)** IEO1, **(b)** IEO2 e **(c)** IEO4. O gráfico foi construído a partir das curvas ZFC obtidas sob campo magnético aplicado de 50 Oe.

As curvas $M(T)$ podem ser ajustadas com diferentes modelos; esse processo ajuda a desvendar o comportamento magnético do sistema. Inicialmente, as curvas FC foram ajustadas com a lei de CW. No entanto, como mostram os gráficos de $1/\chi$ (T), as curvas experimentais não obedecem à lei de CW. Esse comportamento indica que o sistema não é completamente PM e que, portanto, existe ordenamento magnético, possivelmente, em baixa temperatura.

A região de temperatura de 2 a 15 K das curvas FC foi ajustada com a combinação da lei de CW com o modelo de **onda de spin tridimensional** (SW3D) (Equação 6.1) [131].

Equação 6.1

$$M(T) = \frac{CH}{T-\theta} + M(0) \left(1 - AT^{3/2}\right)$$

Nessa equação, o primeiro termo é lei de CW, onde C é constante de Curie e θ é a temperatura de Curie-Weiss. O segundo termo é a equação de Bloch – que descreve a dependência da magnetização em função da temperatura para uma onda de *spin* em uma fase FM –, onde $M(0)$ é magnetização de saturação em 0 K devido à fase FM e A é uma constante relacionada às propriedades estruturais do material [96].

Em baixa temperatura, o ajuste com a lei de CW mais o modelo de SW3D apresenta uma convergência melhor aos dados experimentais quando comparado ao ajuste apenas com lei de CW, como pode ser visto na Figura 6.15. Essa convergência entre a curva teórica e os dados experimentais indica que o sistema é uma mistura de fases PM e FM em baixa temperatura. Esse comportamento pode ser compreendido com base no modelo do BMP. O comportamento PM apresentado pelas amostras pode ter origem na baixa concentração de polarons, que faz com que muitos íons continuem desacoplados ou dentro de polarons isolados. Os parâmetros do ajuste estão apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Parâmetros de ajustes das curvas FC – obtidas sob $H = 50$ Oe – com a combinação da lei de Curie-Weiss e o modelo de onda de *spin* tridimensional para as amostras de In_2O_3 dopado com 1, 2 e 4% de Er.

Amostra	C (emu K/g Oe)	θ (K)	M(0) (emu/g)	A $K^{-3/2}$
IEO1	$1,1 \times 10^{-4}$	1,29	$3,4 \times 10^{-3}$	$9,5 \times 10^{-3}$
IEO2	$5,8 \times 10^{-4}$	0,10	$2,8 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-3}$
IEO4	$7,9 \times 10^{-4}$	0,75	$7,9 \times 10^{-3}$	$7,1 \times 10^{-3}$

O valor positivo de θ para as três amostras indica a presença de interações FMs em baixa temperatura [132]. Na lei de CW, a constante C é proporcional ao volume da fase PM [131]. Desta forma, analisando os valores de C presentes na Tabela 6.3, verifica-se que essa constante aumenta continuamente com a concentração de dopante. Isso posto, constata-se que a fase PM aumenta com a concentração de dopante, devido, provavelmente, ao incremento do número de íons não interagentes.

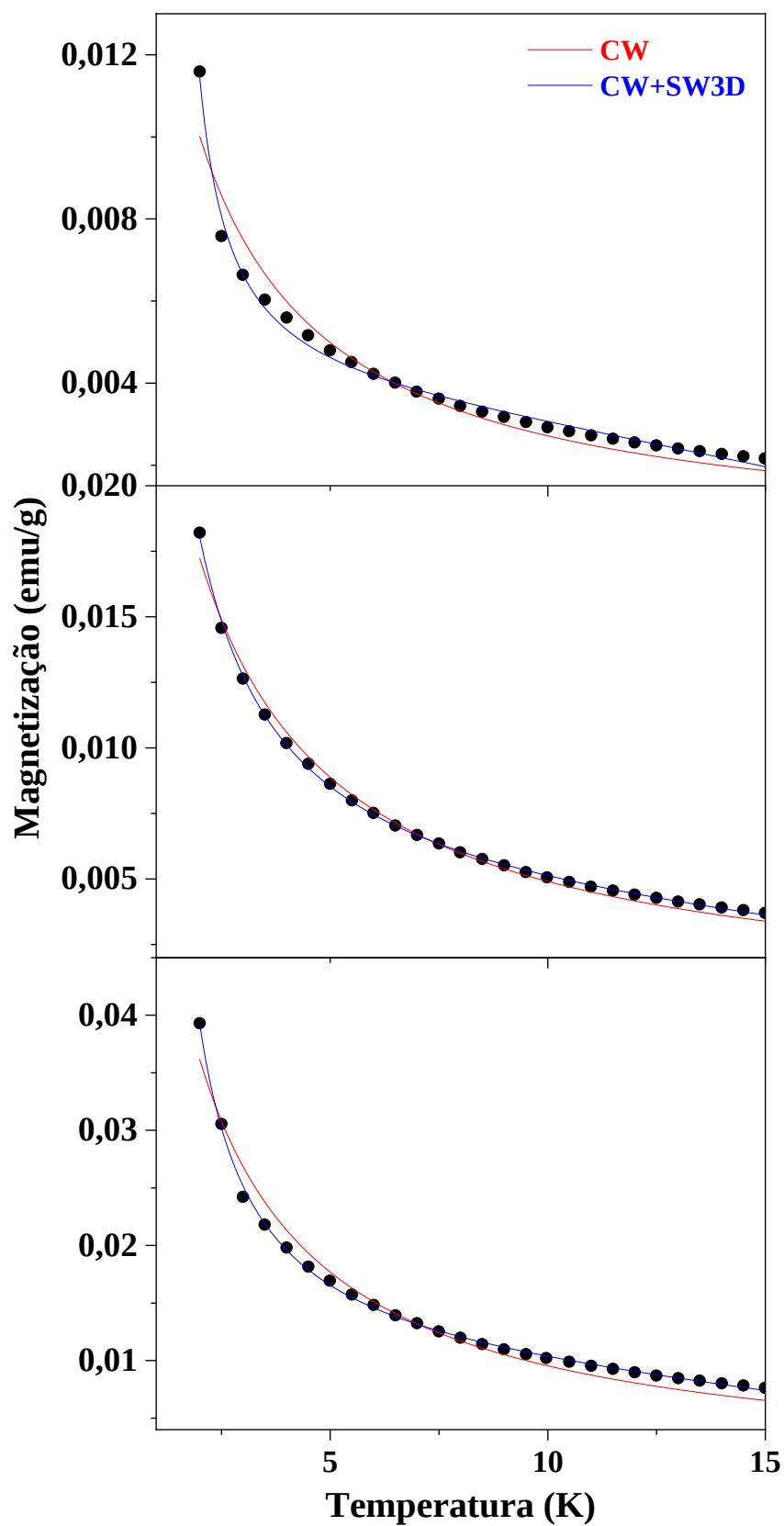


Figura 6.15: Curvas $M^{\text{FC}}(T)$ das amostras IEO1, IEO2 e IEO4 obtidas sob $H = 50$ Oe e ajustadas com a lei de Curie-Weiss e com a combinação da lei de Curie-Weiss com o modelo de onda de *spin* tridimensional, no intervalo de temperatura de 2 a 15 K.

Em princípio, poder-se-ia associar esse sinal FM a uma possível formação de érbia (Er_2O_3), devido à segregação dos íons de Er. De fato, a érbia apresenta ordenamento magnético abaixo de aproximadamente 3 K [133], mas essa ordem é AFM e não FM. Como a magnetização aumenta com a redução da temperatura nas curvas $M(T)$, pode-se descartar a presença de érbia e, também, de uma contribuição dessa fase para a ordem FM observada.

Foram realizadas, ainda, medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em diferentes temperaturas, com H máximo de 7 T. As Figuras 6.16, 6.17 e 6.18 apresentam, respectivamente, as curvas $M(H)$ obtidas em 300, 100 e 2 K para o In_2O_3 não dopado e dopado com diferentes porcentagens de Er. Analisando as curvas obtidas em 300 e 100 K para a amostra não dopada, observa-se comportamento linear com inclinação negativa, indicando que essas NPs são diamagnéticas, apesar do recozimento em vácuo. A ausência de ordem magnética na amostra não dopada causa surpresa, uma vez que a amostra é nanoestruturada e possui V_0 em sua estrutura cristalina, condições suficientes para o surgimento de ordem FM de acordo com vários relatos na literatura [127,134]. No entanto, resultados similares foram reportados por Krishna *et al.* [135], isto é, ausência de ordem magnética após tratamento térmico do In_2O_3 sob vácuo. Para as amostras dopadas as curvas obtidas em 300 e 100 K apresentam comportamento linear até o campo máximo aplicado, não sendo observado histerese para nenhuma amostra. Desta forma, nessa faixa de temperatura, as amostras apresentam comportamento puramente PM.

Diferentemente dos MTs em que os elétrons d são externos e deslocalizados, nos TRs os elétrons f são internos e localizados. Em vista disso, acredita-se que a ordem FM eventualmente observada para semicondutores dopados com TRs tenha como origem o acoplamento de troca magnética inter e intra íon. A interação intra átomo resulta na polarização dos elétrons de condução $6s$ e $5d$ pelos elétrons da camada $4f$. A interação inter íon ocorre devido ao acoplamento dos elétrons $5d/6s$ de átomos vizinhos de forma direta ou – mais provável – indireta. A diferença da forma como as camadas $3d$ e $4f$ se acoplam com as camadas dos átomos vizinhos pode ser o motivo da dificuldade de introdução de uma ordem FM em TA no In_2O_3 dopado com Er^{3+} .

Para as curvas obtidas em 2 K, observa-se um pequeno campo coercivo. Além disso, essas curvas desviam da função de Langevin. Como pode-se observar na Figura 6.16, as curvas apresentadas pelas amostras dopadas exibem uma histerese com uma pequena abertura que se mantém praticamente constante com o aumento da concentração de dopante. O H_C obtido indica

que grande parte do sistema se comporta de forma PM, devido a grande quantidade de átomos de Er^{3+} não interagentes.

De acordo com os resultados obtidos, apenas a presença de íons magnéticos de TRs – com alto momento magnético – e, principalmente, de V_O – confirmada por meio da espectroscopia XPS – parece não ser suficientes para o estabelecimento de uma ordem magnética em TA no In_2O_3 . Em contraste com esses resultados, [Bhakta *et al.* \[136\]](#) reportaram ordem FM em TA para $\text{Zn}_{0,98}\text{Yb}_{0,02}\text{O}$ submetido a tratamento térmico sob vácuo. Nessa mesma linha, [Ma *et al.* \[137\]](#) relataram que uma ordem FM estabelecida no óxido de índio dopado com Ni, após tratamento em vácuo, desaparece após tratamento em ar, voltando a reaparecer após novo tratamento térmico em vácuo.

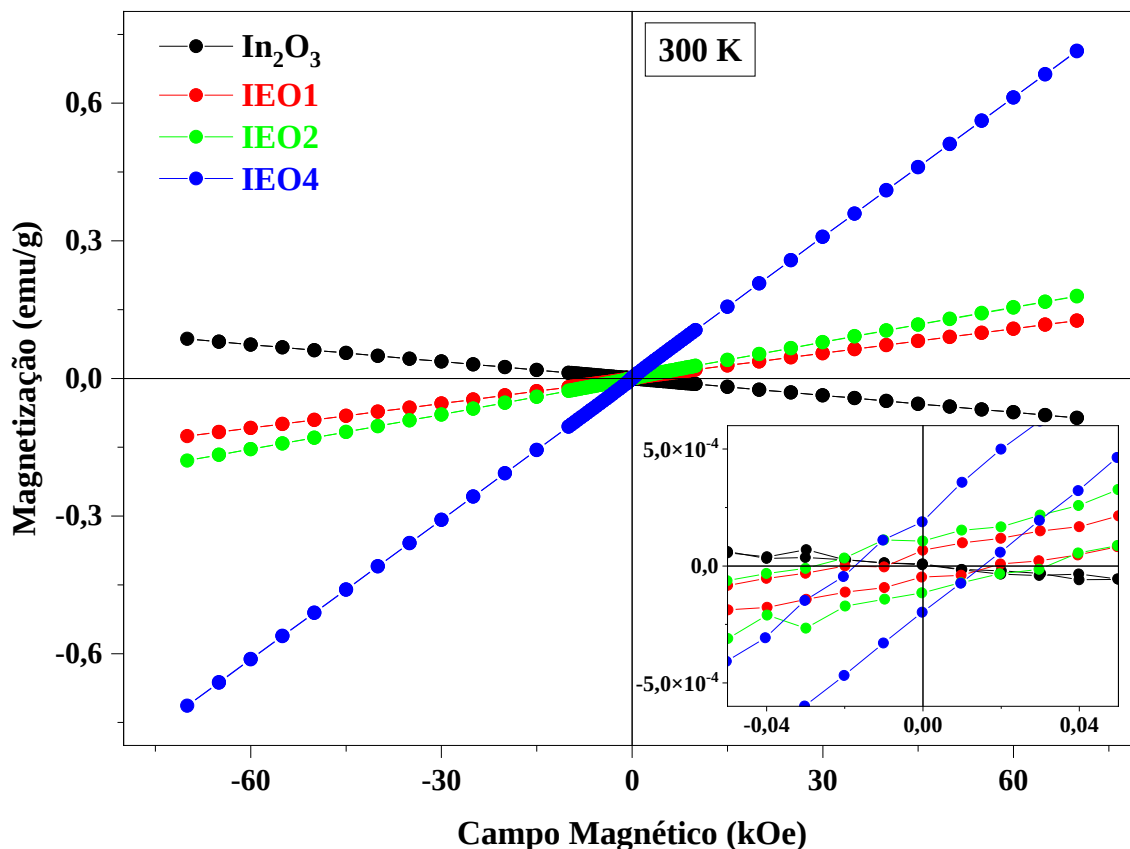


Figura 6.16: Curvas $M(H)$, obtidas em 300 K, para as nanopartículas de óxido de índio não dopado e dopado com até 4% de Er.

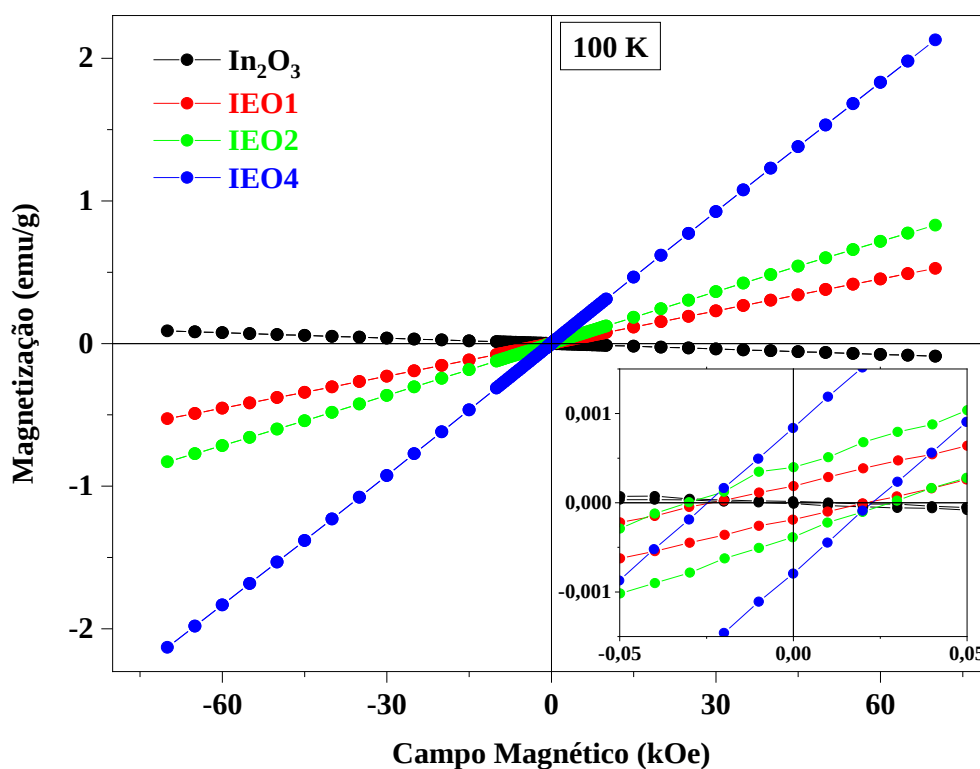


Figura 6.17: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, obtidas em 100 K, para amostras de In_2O_3 não dopado e dopado com 1, 2 e 4% de Er.

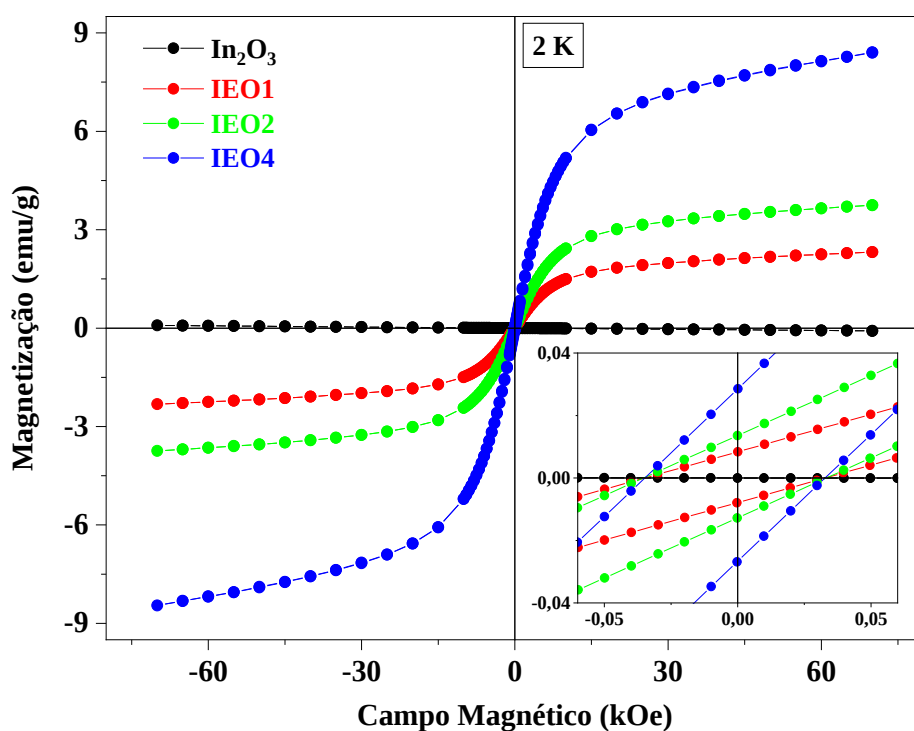


Figura 6.18: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, obtidas em 2 K, para amostras de In_2O_3 não dopado e dopado com 1, 2 e 4% de Er.

Sabendo que o tratamento em vácuo induziu a formação de V_O , uma explicação plausível para o comportamento magnético apresentado pelas NPs de $(In_{1-x}Er_x)_2O_3$ em baixa temperatura é que as vacâncias atuam como mediadores do acoplamento FM entre os íons de Er^{3+} . Nesse caso, recorre-se ao modelo do BMP. Como a ordem magnética ocorre em baixa temperatura, isso significa que existe uma baixa concentração de polarons e, em razão disso, estão totalmente isolados em TA (Figura 6.19a). Com a redução da temperatura da amostra, o raio dos polarons aumentam e, em 2 K, existem vários BMPs acoplados, mas existem ainda muitos BMPs e Er^{3+} isolados (Figura 6.19b). Os BMPs sobrepostos constituem a fase FM, enquanto os íons de Er^{3+} e BMPs isolados integram a fase PM. Essa explicação é coerente pois o ajuste teórico das curvas $M(T)$ indica que a magnetização tem uma contribuição PM e outra FM. Desta forma, a magnetização pode ser escrita como:

Equação 6.2

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_0 \mathbf{L}(x) + \chi_m \mathbf{H}$$

O primeiro termo é a contribuição FM devido à sobreposição dos BMPs e o segundo termo é a resposta PM devido aos momentos magnéticos isolados dos íons de Er^{3+} quanto dos BMPs. Nessa equação, $M_0 = NM_s$, onde N é o número de BMPs por unidade de volume e M_s é o momento magnético espontâneo por BMP, $L(x)$ é a função de Langevin, com $x = Hm_{eff}/K_B T$, onde m_{eff} é o momento magnético efetivo de cada BMP. M_s nos informa a magnitude do momento magnético de um único BMP, enquanto m_{eff} nos diz o quão rápido M_s se alinha a um campo magnético – quanto mais alto o valor de m_{eff} mais rápido o BMP se alinha a um campo H . Assumindo que as interações entre os polarons é negligenciável, podemos considerar $M_s = m_{eff}$.

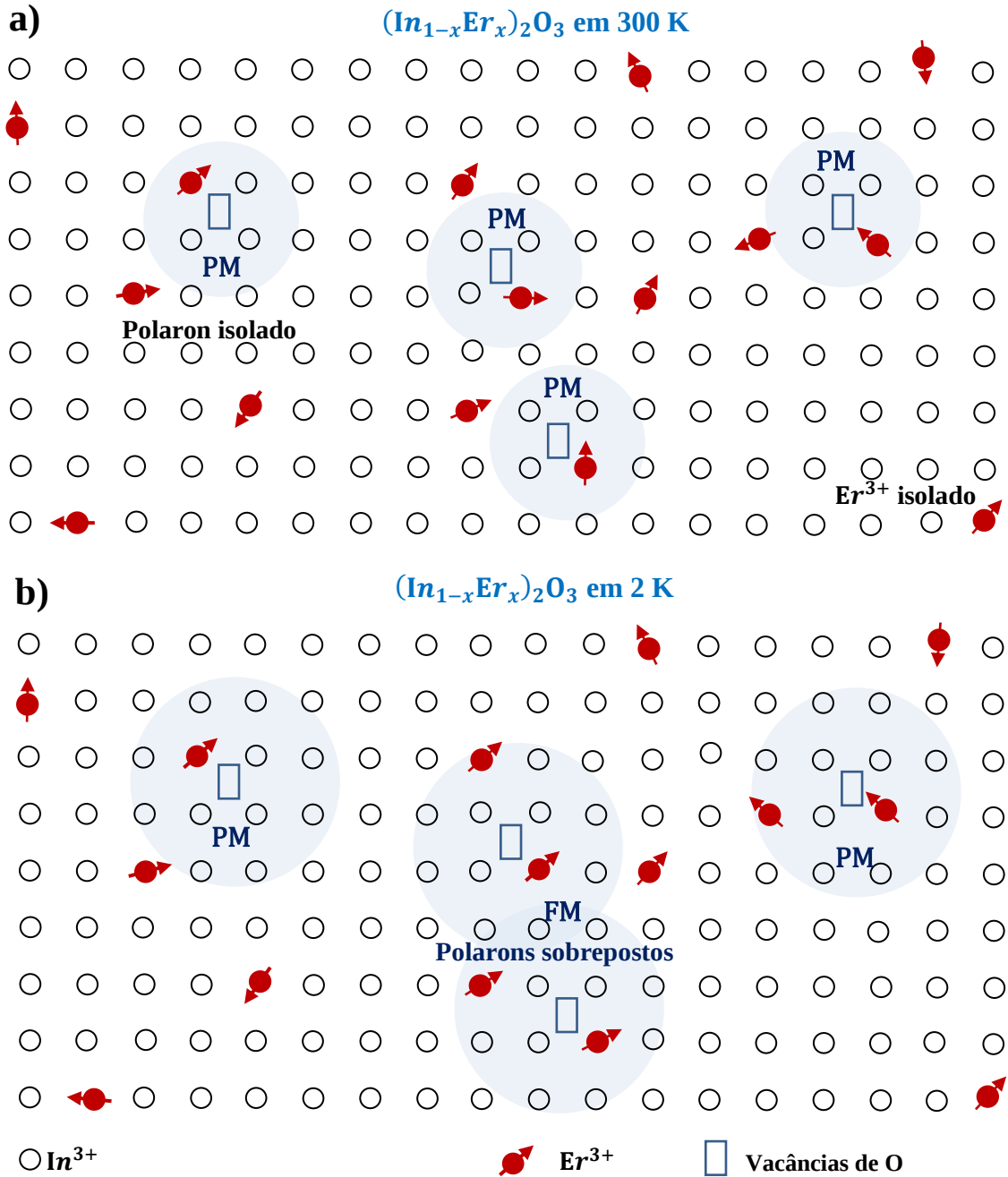


Figura 6.19: Diagrama esquemático dos BMPs – com uma densidade de V_O exagerada – em (a) 300 K e (b) 2 K nas amostras do sistema $(\text{In}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$.

Como forma de fundamentar os indícios de que as V_O são as responsáveis pela presença de interação FM em baixa temperatura, ajustou-se as curvas $M(H)$ obtidas em 2 K com o modelo do BMP (Equação 6.2) e com a função de Langevin. O resultado dos ajustes para as amostras dopadas está apresentado na Figura 6.20, enquanto os parâmetros do ajuste do modelo do BMP estão compilados na Tabela 6.4. Fica evidente que a função de Langevin não converge com os

dados experimentais. Por outro lado, o modelo do BMP se ajusta muito bem aos pontos experimentais.

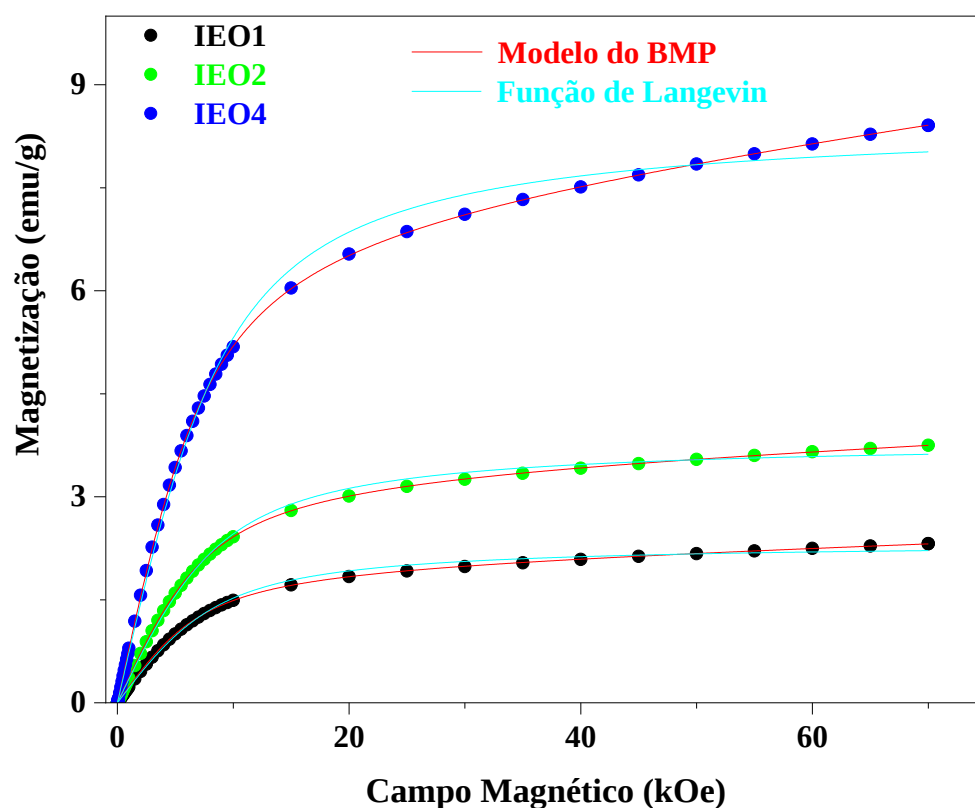


Figura 6.20: Resultado do ajuste do modelo de BMP e da função de Langevin modificada as curvas $M(H)$ obtidas em 2 K para as amostras dopadas com 1, 2 e 4% de Er.

Tabela 6.4: Parâmetros de ajuste do modelo do BMP.

Amostra	$M_0 = NM_s$ (emu/g)	m_{eff} (emu)	χ_m (emu/g Oe)	N (g^{-1})
IEO1	2,03	$8,12 \times 10^{-20}$	$5,30 \times 10^{-6}$	$1,23 \times 10^{19}$
IEO2	3,40	$8,66 \times 10^{-20}$	$7,18 \times 10^{-6}$	$2,31 \times 10^{19}$
IEO4	7,20	$8,61 \times 10^{-20}$	$2,20 \times 10^{-5}$	$4,64 \times 10^{19}$

Os valores obtidos para o parâmetro M_0 são extremamente altos quando comparados aos valores reportados na literatura [138,139]. Por outro lado, a concentração de polarons (N) determinada para as amostras do sistema $(In_{1-x}Er_x)_2O_3$ é 5 ordens de grandeza maior do que o valor obtido por Bora *et al.* [138], para In_2O_3 codopado com Fe e Mn. Apesar disso, os pesquisadores relataram ordem FM em TA. Portanto, no caso do $(In_{1-x}Er_x)_2O_3$, a ausência de

ordem magnética em TA indica que os polarons, apesar de estarem em alta concentração, possuem raio pequeno e, conseqüentemente, não se sobrepõem para produzir uma ordem FM de longo alcance.

6.5 Conclusões

A caracterização estrutural revela que se obteve sucesso na preparação de amostras nanoestruturadas e monofásicas de In_2O_3 dopado com até 4% de *Er* e 5% de *Yb* por meio do tratamento térmico em 500 °C da mistura liofilizada dos acetatos de índio e érbio/itérbio. Visto que os íons de TRs apresentam raios iônicos maiores do que o *In*, a entrada dos íons dopantes provoca uma expansão no parâmetro de rede do In_2O_3 .

A incorporação de impurezas dopantes levou a uma redução do tamanho de cristalito e aumento da microtensão. Para a amostra IEO4, a espectroscopia XPS revela uma alta concentração de V_O nas superfícies das partículas. Portanto, o tratamento em vácuo foi eficiente na geração de vacâncias. Em relação ao *bandgap* do In_2O_3 , a presença das impurezas dopantes e das V_O não causou mudanças significativas em seu valor.

A despeito do alto momento magnético do *Er* (9,59 μ_B) e da alta concentração de V_O não foi observado FM em TA para nenhuma das amostras dopadas com *Er*. Esse resultado contraria uma das principais vertentes da linha de pesquisa de DMOs que afirma que uma ordem FM de longo alcance é constituída pela presença de V_O e íons magnéticos. Infere-se que a presença de íons magnéticos e V_O não são suficientes para produzir uma ordem FM em TA no In_2O_3 , devendo existir outros mecanismos agindo em conjunto para que esse objetivo seja alcançado. Por outro lado, em baixa temperatura há indícios da presença de interações FMs. Considerando o modelo do BMP, uma explicação para a ausência de ordem FM em TA e da possível existência de interações FMs em baixa temperatura é que o raio dos BMPs é pequeno, impossibilitando a sobreposição e, portanto, a formação de uma ordem de longo alcance; com a redução da temperatura os raios aumentam e alguns polarons se sobrepõem, formando clusters FM, que dão origem a uma ordem FM de intensidade fraca.

7

Capítulo 7

CAPÍTULO 7: ÓXIDO DE NÍQUEL DOPADO COM FERRO

Neste capítulo são apresentados os resultados e as análises das caracterizações estrutural, ótica e magnética realizadas nas amostras de $Ni_{1-x}Fe_xO$.

7.1 Difração de Raios X

A Figura 7.1 apresenta os difratogramas, com eixo da intensidade em escala logarítmica, para as amostras do sistema $Ni_{1-x}Fe_xO$. Para o conjunto de amostras investigado, todos os picos de difração observados foram associados à **estrutura FCC** do NiO . Não há indícios da presença de nenhuma outra fase contendo Fe ou Ni , tais como: níquel metálico, ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$), hematita ($\alpha-Fe_2O_3$), maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$), magnetita (Fe_3O_4) ou ferro metálico, para dopagens com até 4% de Fe . Cabe ressaltar que a ausência de picos adicionais não é evidência da ausência de fase(s) secundária(s), isso porque, na identificação de fases minoritárias usando DRX, estamos limitados pela resolução da técnica, bem como pela quantidade e pelo grau de cristalinidade da fase. Portanto, para concentrações de até 4%, **as amostras são monofásicas** dentro da limitação da técnica de DRX. Para concentrações de Fe maiores que 5% foram verificados indícios da presença de um pico de difração característico de uma fase do tipo espinélio, provavelmente, $NiFe_2O_4$. Por conseguinte, o limite de solubilidade do Fe na matriz do NiO está abaixo de 5%. Como

apresentado no [Capítulo 4](#), esse valor está de acordo com os dados reportados na literatura. Assim, para garantir que as amostras preparadas sejam monofásicas, a concentração de dopante foi limitada a 4%. Os dados de DRX indicam que o método de síntese empregado possibilitou a incorporação de forma substitucional de até 4% de Fe à estrutura cristalina do NiO.

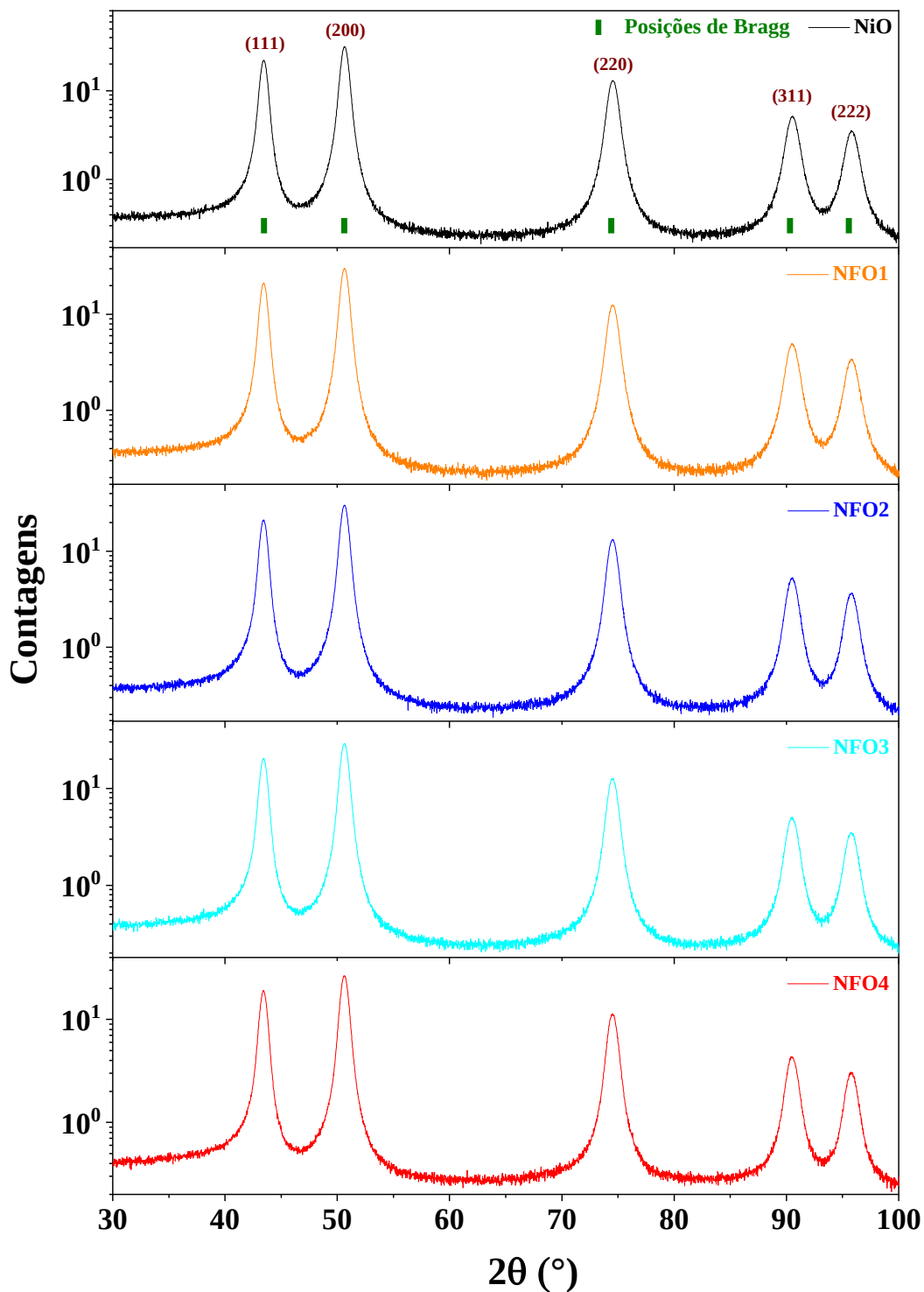
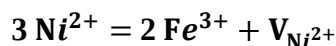


Figura 7.1: Difratogramas experimentais das amostras de óxido de níquel dopado com até 4% de Fe. As barras em verde são as posições de Bragg da estrutura cristalina FCC do NiO.

A análise dos difratogramas da [Figura 7.1](#) revela a ausência de mudança apreciável na posição do pico (200) com a dopagem. Esse comportamento pode ser atribuído a dois fatores: i) pequena quantidade de íons de Ni substituído por íons de Fe; ii) pequena diferença entre os raios iônicos desses dois íons de transição.

De acordo com as análises de XPS e Mössbauer – a serem apresentadas, respectivamente, nas [Seções 7.3 e 7.7](#) –, íons de Ni^{2+} são substituídos por Fe^{3+} , ou seja, cátions trivalentes. Como o raio iônico do Fe^{3+} é levemente menor que o do Ni^{2+} , os resultados obtidos indicam que o raio iônico não é o principal fator que governa a solubilidade dos íons de Fe^{3+} no NiO. Nesse caso, a diferença de valência entre os íons torna-se um fator preponderante no processo de dopagem. Conhecendo a valência do íon dopante, presume-se que a incorporação de dois Fe^{3+} ao NiO leva à formação de uma vacância de Ni^{2+} ($V_{Ni^{2+}}$) devido à necessidade de manter o balanço de cargas, como esquematizado na [Equação 7.1](#). Portanto, a formação de defeitos induzida pela entrada do Fe^{3+} na rede do NiO impossibilita a obtenção de uma amostra monofásica de $Ni_{1-x}Fe_xO$ com alta concentração de Fe. Essa tese é reforçada pelo relato feito por [Moura et al. \[103\]](#) da preparação de amostras monofásicas de NiO dopado com até 10% de Fe com valência 2+ e 3+.

Equação 7.1



Para melhor descrever a estrutura cristalina das amostras, realizou-se um ajuste teórico nos dados de DRX por meio do refinamento Rietveld. Os difratogramas refinados estão apresentados na [Figura 7.2](#), e os parâmetros do ajuste estão compilados na [Tabela 7.1](#). Os valores do parâmetro S obtidos para o refinamento do sistema $Ni_{1-x}Fe_xO$ são pequenos e indicam que os parâmetros estruturais obtidos são precisos e confiáveis [\[112\]](#). Os parâmetros obtidos para o NiO são consistentes com os valores reportados na literatura para esse óxido [\[140\]](#).

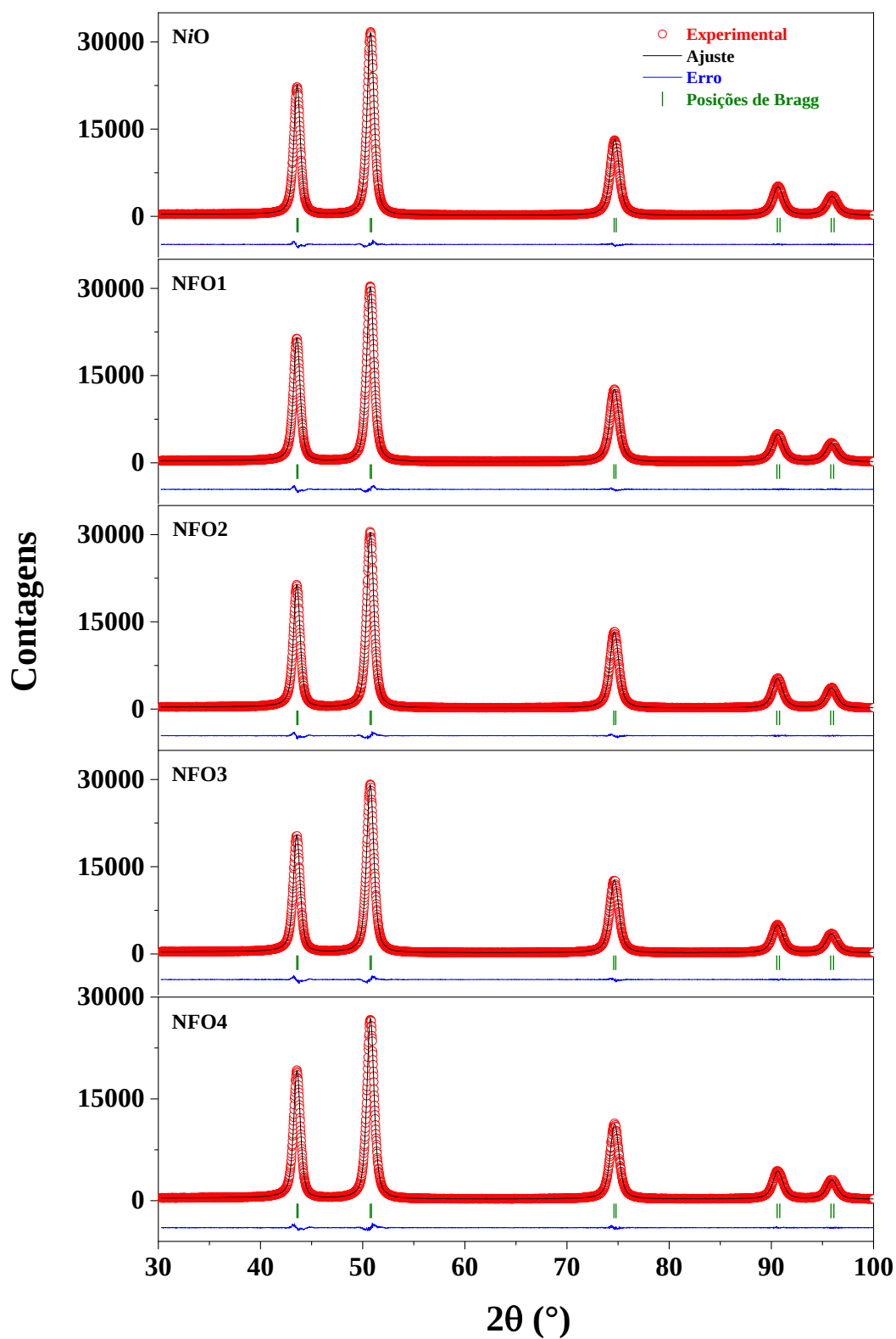


Figura 7.2: Difratogramas refinados das amostras de NiO não dopado e dopado com diferentes concentrações de Fe. Os **círculos vermelhos**, a linha sólida preta, a **linha azul** e as **barras verdes** são, respectivamente, o **padrão observado**, o perfil refinado, a diferença entre o padrão observado e o perfil refinado e as **posições de Bragg**.

Tabela 7.1: Parâmetros estruturais do $Ni_{1-x}Fe_xO$ obtidos por meio do refinamento dos dados de difração de raios X.

Amostra	$a = b = c$ (Å)	Volume (Å)	ρ (g/cm ³)	S
NiO	4,1748(1)	72,763(2) ^{§§}	6,819	1,21
NFO1	4,1762(1)	72,837(4)	6,810	1,23
NFO2	4,1766(1)	72,857(3)	6,797	1,26
NFO3	4,1768(1)	72,867(3)	6,796	1,25
NFO4	4,1756(1)	72,808(3)	6,802	1,22

Examinando os dados apresentados na [Tabela 7.1](#), observa-se que o parâmetro de rede para as amostras dopadas variou entre 4,1756 e 4,1762 Å, o que é levemente maior do que o valor obtido para a amostra não dopada. A ausência de variações consideráveis nos parâmetros estruturais deve-se à pequena diferença de raio iônico entre o átomo dopante ($Fe^{3+} - 0,645$ Å) e o substituído ($Ni^{2+} - 0,69$ Å) [108] além, é claro, da pequena concentração de dopante introduzido na matriz hospedeira.

A [Figura 7.3](#) apresenta o **gráfico de Williamson-Hall** para as amostras do sistema $Ni_{1-x}Fe_xO$. Por meio do ajuste linear desse gráfico, foi obtido a **microtensão** e o **tamanho médio de cristalito**.

^{§§} Os números entre parênteses indicam a incerteza no último dígito.

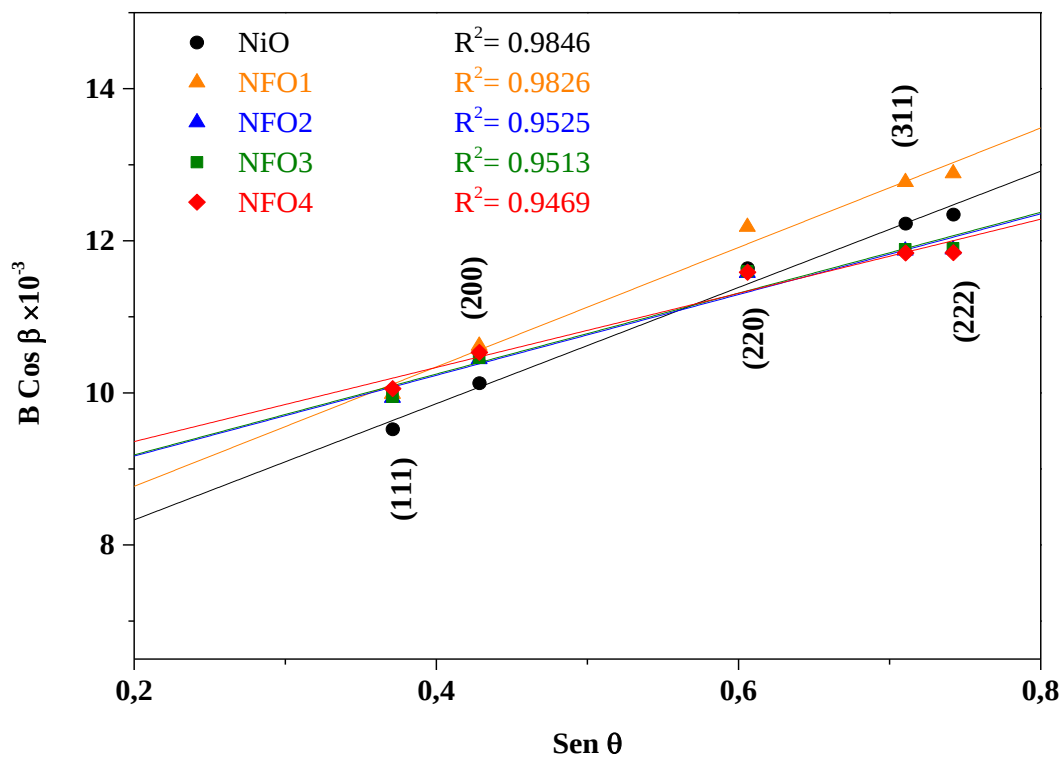


Figura 7.3: Método gráfico de Williamson-Hall aplicado ao sistema $Ni_{1-x}Fe_xO$.

A Figura 7.4 apresenta o comportamento do tamanho de cristalito e da microtensão em função da concentração de Fe incorporada ao NiO. O diâmetro médio de cristalito estimado para a amostra não dopada foi de cerca de 22,63 nm e tornou-se menor à medida que a concentração de dopante aumentou, até atingir o valor de 18,35 nm para a amostra NFO4. Apesar de haver vários relatos na literatura acerca da redução do tamanho de cristalito com o aumento da concentração de dopante, não há ainda uma explicação completamente aceita para esse comportamento [87]. Contudo, **a formação de $V_{Ni^{2+}}$** – devido à diferença de valência entre os íons substituído e substituto – **limita o crescimento do cristalito**. Logo – uma vez que a concentração de $V_{Ni^{2+}}$ é proporcional à quantidade de Fe^{3+} incorporada –, as amostras com maiores concentrações de Fe^{3+} devem apresentar tamanho de cristalito menor, como observado experimentalmente.

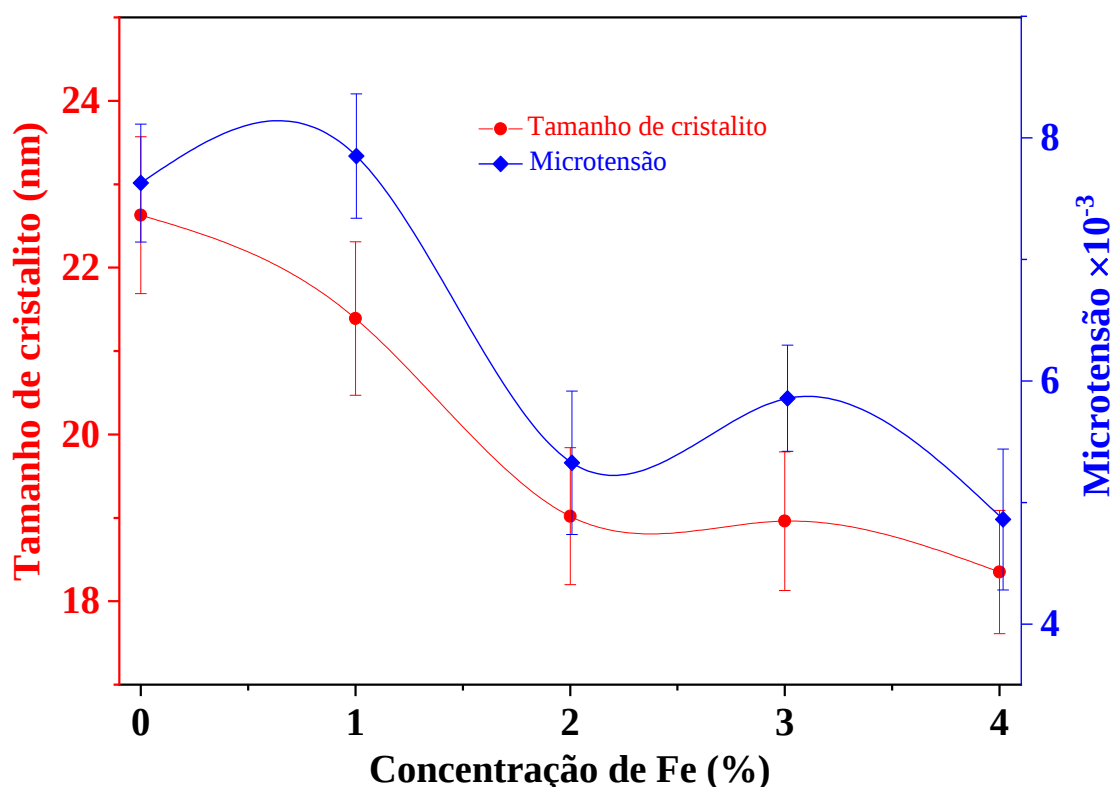


Figura 7.4: Diâmetro médio de cristalito e microtensão em função da concentração de Fe incorporado à estrutura cristalina do NiO.

A microtensão foi reduzida de 0,00763 para 0,00486 com o aumento da concentração de Fe. Esses valores são, respectivamente, 76 e 49 vezes maiores do que a microtensão apresentada pelo silício ($\eta = 0,0001$), que é considerado livre de microtensão [141]. Esse comportamento da microtensão é atípico, pois esperava-se um aumento desse parâmetro com a introdução de Fe, devido à formação de defeitos provenientes do processo de entrada do íon trivalente. No entanto, como os raios iônicos do Fe^{3+} e do Ni^{2+} são bem próximos, assim como a porcentagem de Fe introduzido é pequena, esse comportamento observado pode estar associado ao método de síntese empregado, como sugerido por Gandhi *et al.* [142].

Como o tamanho de cristalito é reduzido com o aumento da concentração de Fe, existem duas variáveis que podem influenciar as propriedades – principalmente magnética – do $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$: i) **concentração de dopante** e ii) **tamanho de cristalito/partícula**. De forma a limitar o número de variáveis envolvidas, a concentração de Fe foi fixada – em 1 e 3% – e o tamanho de cristalito foi modificado por meio da variação da temperatura de tratamento térmico. As amostras foram obtidas após tratamento térmico nas temperaturas de 400, 500 – apenas para a amostra dopada com 3% – e 600 °C. Os difratogramas em escala logarítmica desse conjunto de amostras estão apresentados na Figura 7.5, e os respectivos difratogramas

refinados estão expostos na [Figura 7.6](#). Todos os padrões de DRX apresentados na [Figura 7.5](#) indicam a existência de uma estrutura FCC compatível com o NiO , sem indícios da presença de nenhuma outra fase minoritária contendo Fe e/ou Ni . A comparação entre os padrões de DRX evidencia um aumento na largura de linha e uma redução na intensidade dos picos de difração com a redução da temperatura de tratamento térmico. Esse comportamento pode ser atribuído à redução tanto do grau de cristalinidade quanto do tamanho de cristalito.

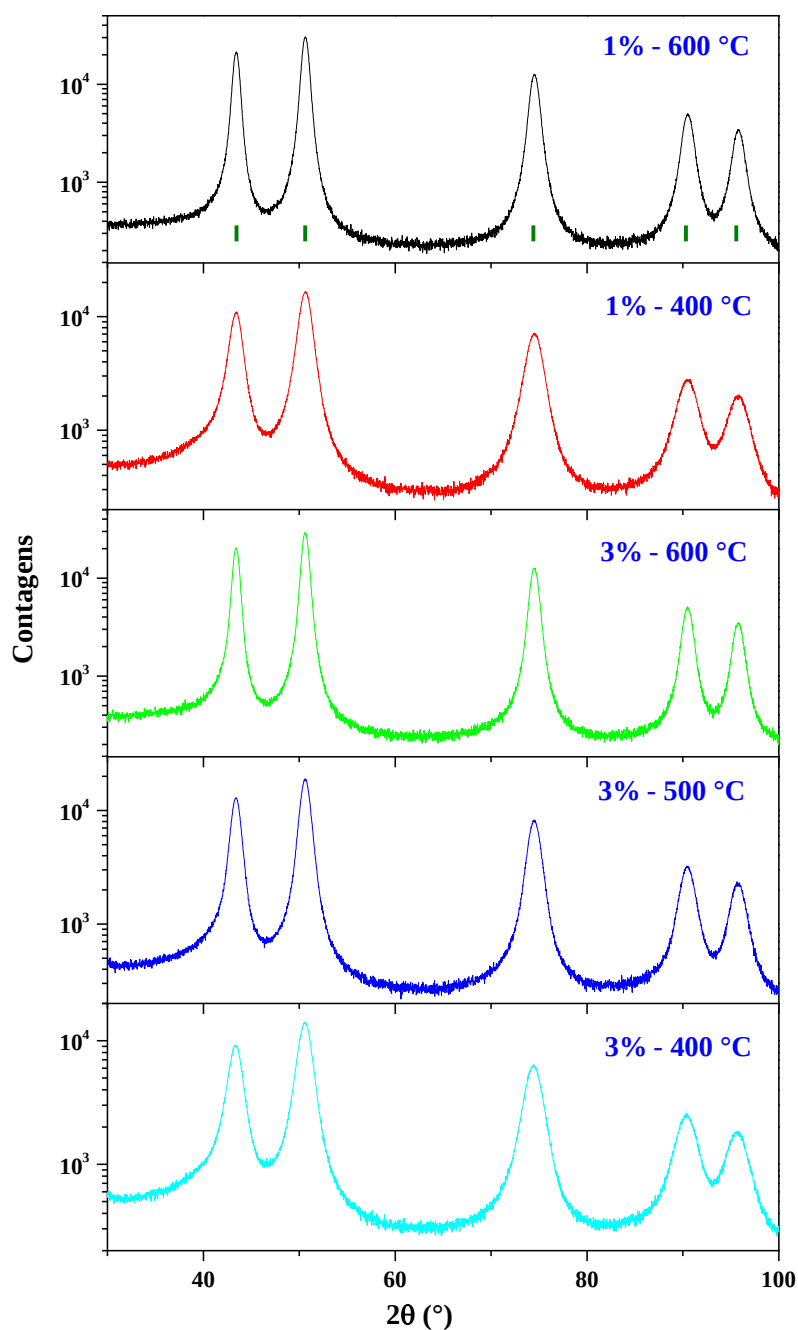


Figura 7.5: Difractogramas experimentais das amostras de $\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$ e $\text{Ni}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}$ obtidas após tratamentos térmicos em diferentes temperaturas.

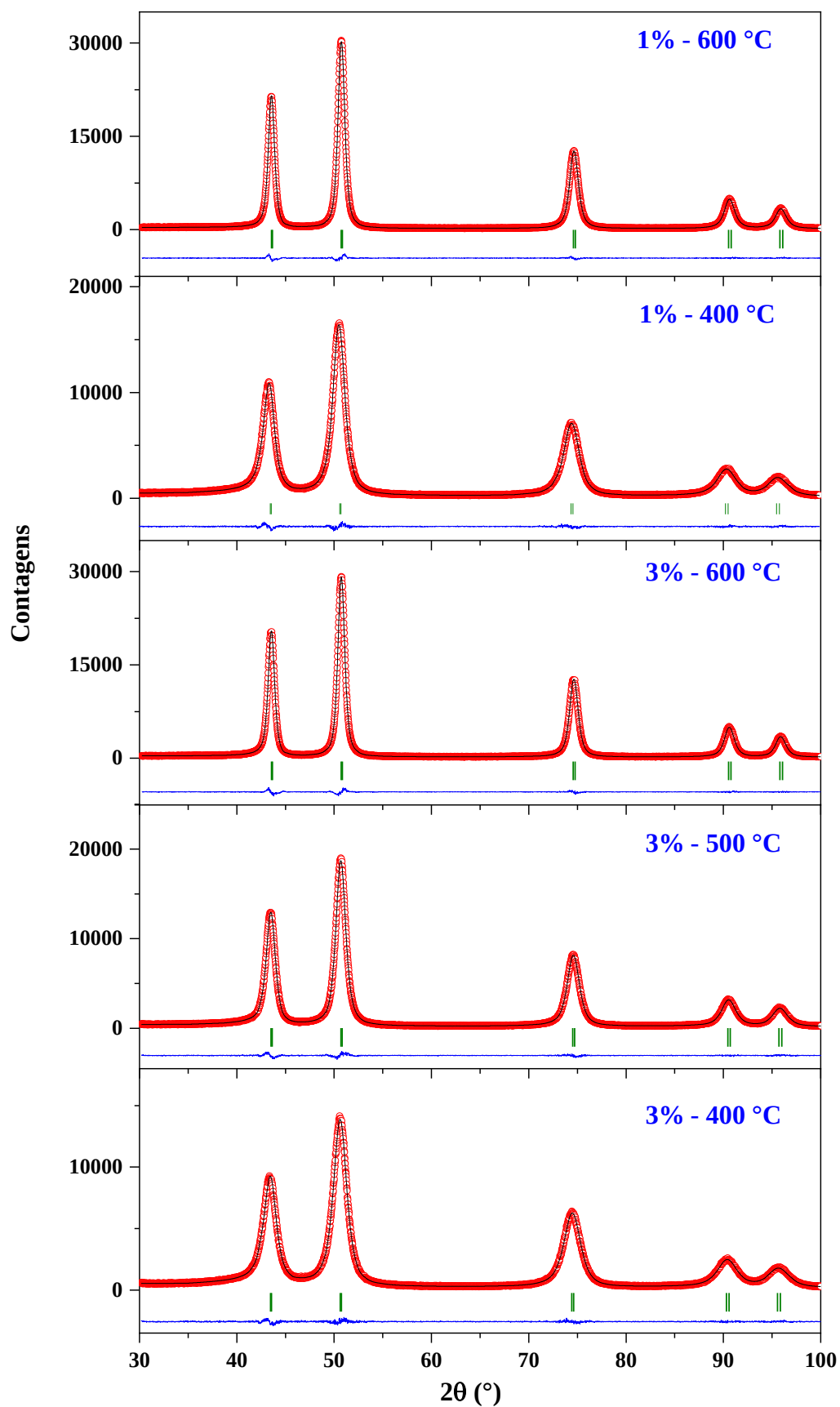


Figura 7.6: Difractogramas refinados das amostras de $Ni_{0.99}Fe_{0.01}O$ e $Ni_{0.97}Fe_{0.03}O$ sintetizadas após tratamento térmico em diferentes temperaturas.

Os parâmetros estruturais – obtidos por meio do refinamento Rietveld –, o tamanho de cristalito e a microtensão – estimados através do método de WH – estão apresentados na [Tabela 7.2](#). Analisando os dados contidos nessa tabela, verifica-se uma pequena redução do parâmetro de rede com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Comportando semelhante foi relatado por [Ghosh *et al.* \[143\]](#) para NPs de NiO com diferentes tamanhos. O tamanho de cristalito cresce continuamente com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Esse comportamento está de acordo com aquele reportado por [Khemprasit *et al.* \[144\]](#) para NPs de $Ni_{0,99}Fe_{0,01}O$ obtidas após tratamento térmico em diferentes temperaturas. Como esperado, a redução da temperatura de tratamento térmico levou a um aumento da microtensão para ambas as amostras, conforme pode-se observar na [Tabela 7.2](#).

Tabela 7.2: Parâmetros estruturais obtidos por meio do refinamento Rietveld dos dados de difração de raios X das amostras de $Ni_{0,99}Fe_{0,01}O$ e $Ni_{0,97}Fe_{0,03}O$ obtidas mediante tratamento térmico em diferentes temperaturas.

Amostra	$a = b = c$ (Å)	Volume (Å)	ρ (g/cm ³)	S	Cristalito (nm)	η 10^{-3}
NFO1	4,1762(1)	72,837(4)	6,810	1,23	21,4(9)	7,8
NFO1-400	4,1878(3)	73,445(8)	6,753	1,14	8,8(1)	8,1
NFO3	4,1768(1)	72,867(3)	6,796	1,25	18,9(6)	5,8
NFO3-500	4,1794(1)	73,004 (6)	6,784	1,14	12,2(2)	8,9
NFO3-400	4,1843(2)	73,258(6)	6,760	1,07	8,64(4)	14,3

7.2 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva

A [Tabela 7.3](#) apresenta os valores médios para a concentração relativa de Fe determinada por meio da espectroscopia de raios X por energia dispersiva para as amostras do sistema $Ni_{1-x}Fe_xO$. A concentração determinada é maior do que a nominal para todas as amostras, exceto para a amostra NFO3. Além disso, nota-se que as amostras não são totalmente homogêneas, como indicam os valores de σ . A [Figura 7.7](#) apresenta uma imagem da amostra NFO4 com indicação das regiões onde foram determinadas a concentração de Fe – com a indicação desses valores – e o espectro de EDS de uma dessas regiões.

Tabela 7.3: Concentração de Fe nas amostras do sistema $Ni_{1-x}Fe_xO$ determinada por meio da espectroscopia de raios X por energia dispersiva.

$Ni_{1-x}Fe_xO$	Concentração de Fe (% atômica)		
	Nominal	Medida	Desvio padrão (σ)
$x = 0,01$	1	1,4	0,2
$x = 0,02$	2	2,3	0,1
$x = 0,03$	3	3,0	0,2
$x = 0,04$	4	4,3	0,3

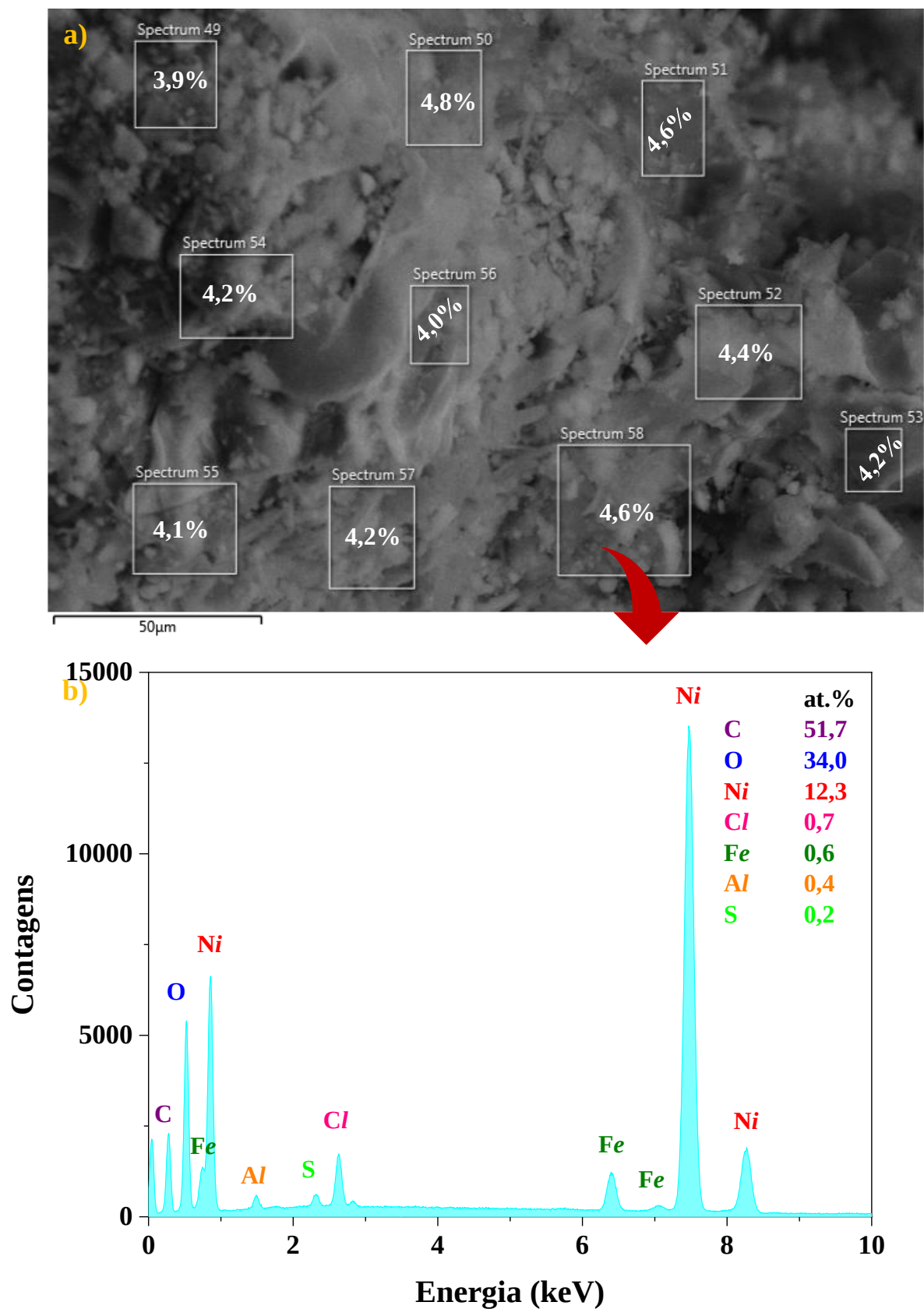


Figura 7.7: (a) Imagem de microscopia eletrônica da amostra NFO4 com a indicação (retângulos) das regiões onde foram determinadas a concentração de Fe e seus respectivos valores. (b) Espectro de EDS de uma região da amostra NFO4.

7.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

Os espectros XPS obtidos no modo completo (*survey*) para as amostras NFO3 e NFO3-400 são mostrados na Figura 7.8. Foi identificada a presença dos seguintes elementos químicos nas regiões superficiais das amostras: **Ni**, **O**, **Fe** e **C**. A presença do C é associada à exposição da amostra ao ar [145].

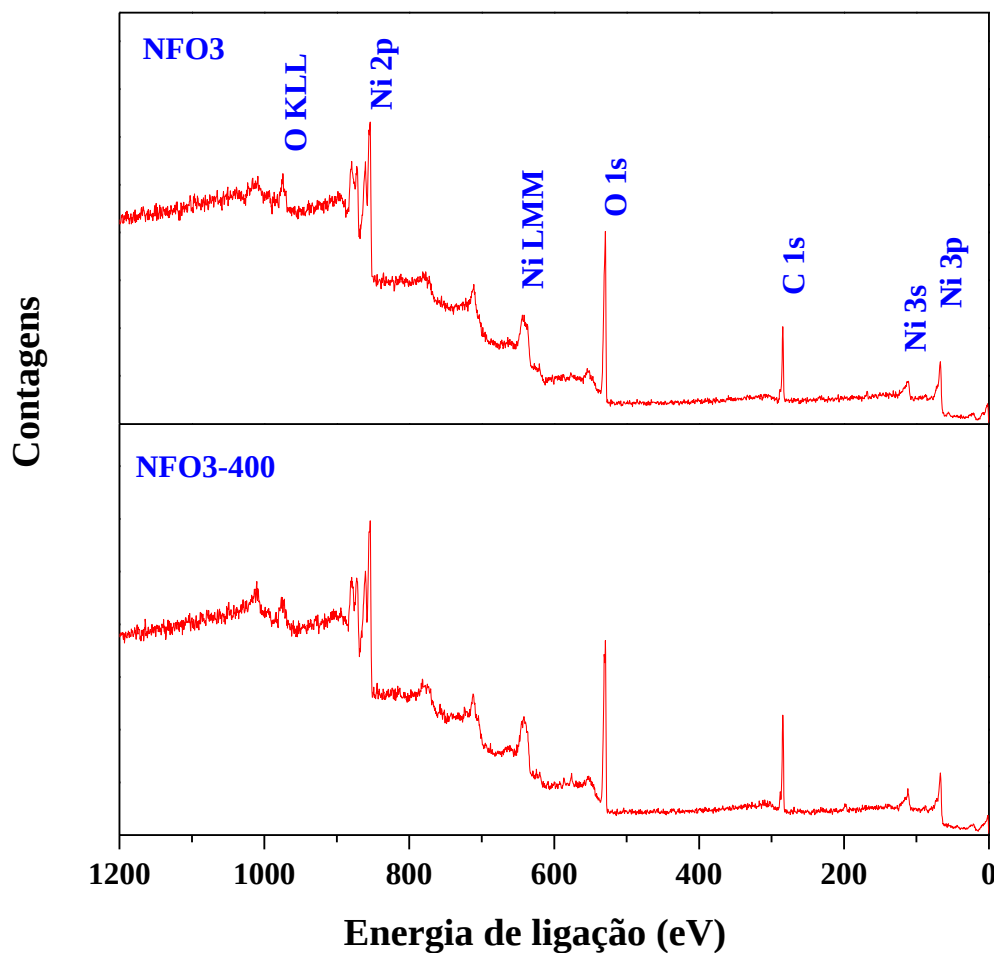


Figura 7.8: Espectros XPS das amostras NFO3 e NFO3-400 no modo de ampla varredura.

A Figura 7.9 apresenta os espectros XPS em alta resolução dos níveis de energia 1s do O e 2p do Ni e do Fe para as amostras NFO3 (a-c) e NFO3-400 (d-f). O espectro do nível de energia 2p do Ni é composto por 4 picos: os dubletos $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ e seus respectivos picos satélites. O melhor ajuste para esse espectro foi alcançado com o emprego de 2 componentes para cada pico. A energia de ligação correspondente aos picos $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ indica que em ambas as amostras o Ni apresenta estado de oxidação – 2+ [146] – e ambiente químico

semelhantes. O espectro XPS do nível de energia 1s do O é resultado da convolução de dois picos, indicando que as amostras contêm duas espécies diferentes de O. O pico localizado na posição de energia de ligação ~ 529 eV é a assinatura dos átomos de O localizados na estrutura cristalina do NiO. Por outro lado, a origem do pico O_{II} é motivo de muita controvérsia. Alguns pesquisadores atribuem essa energia de ligação a átomos de O localizados nas vizinhas de defeitos, tais como vacâncias; outros associam esse pico a átomos de O ligados a C [146] ou H [147] presentes em compostos adsorvidos na superfície das partículas. No caso das amostras em análise, posto que a razão Ni/O deve ser de aproximadamente 1, o pico O_{II} foi atribuído à presença de O ligado a C ou H em compostos adsorvidos na superfície das amostras. Para as duas amostras, os espectros do nível de energia 2p do Fe mostram a presença de dois picos, localizados nas posições de energia de ligação de $\sim 711,5$ e $\sim 724,3$ eV. Essas energias de ligação são características do Fe no estado de valência 3+ [148].

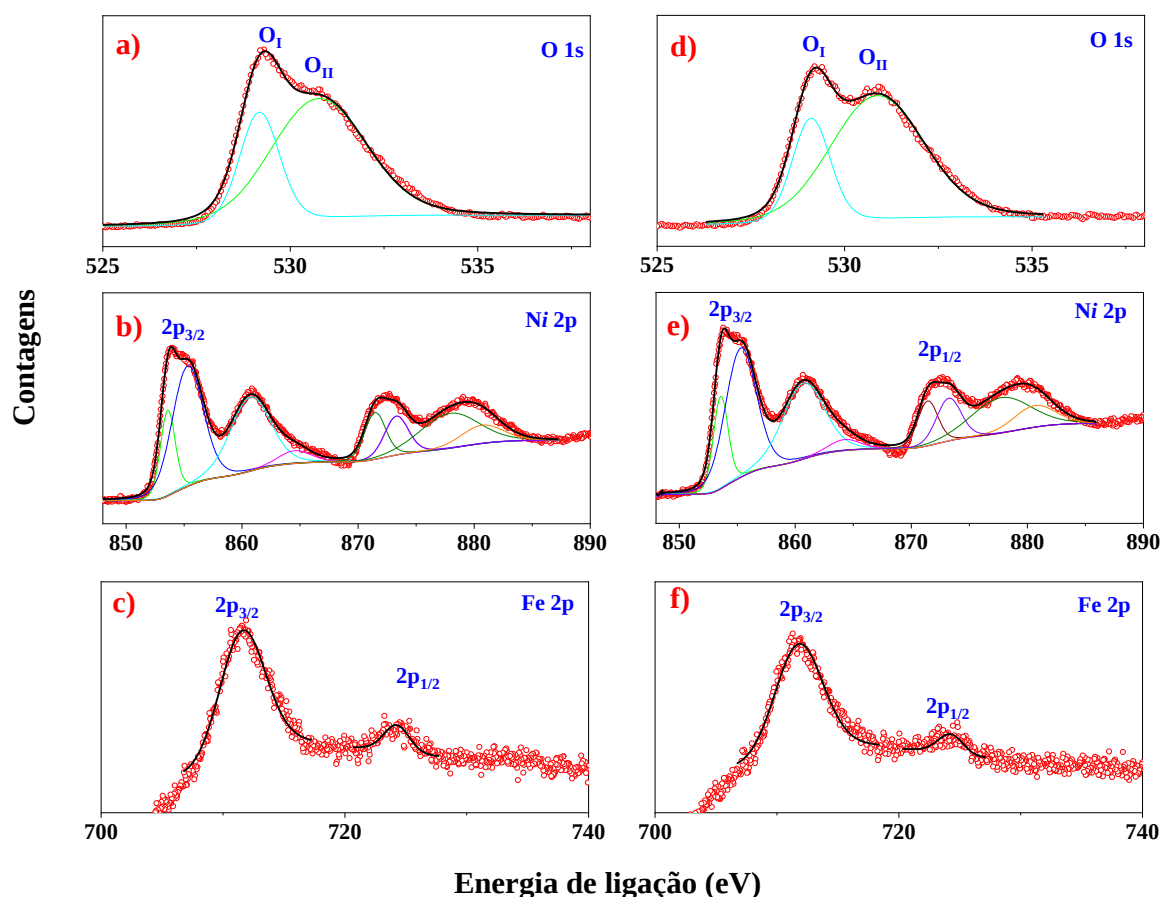


Figura 7.9: Espectros XPS de alta resolução dos níveis de energia 1s do O e 2p do Ni e Fe. Os espectros das figuras *a*, *b* e *c* são da amostra NFO3, e das figuras *d*, *e* e *f* são da amostra NFO3-400.

A [Tabela 7.4](#) apresenta os parâmetros de ajuste dos espectros XPS das amostras NFO3 e NFO3-400. As posições e as larguras de linha à meia altura (FWHM) dos picos do Ni e O contidas nessa tabela são consistentes com os valores reportado por [Mansour \[146\]](#).

Tabela 7.4: Parâmetros de ajuste dos espectros XPS das amostras NFO3 e NFO3-400. Quando as amostras apresentam parâmetros com valores distintos, as células exibem dois valores; nessa situação, o primeiro valor é da amostra NFO3 e o segundo é da amostra NFO3-400.

Elemento	Transição	Pico		% atômica	Assinatura
		Posição (eV)	FWHM (eV)		
Ni ²⁺	2p _{3/2}	853,6	1,5	17,3	NiO
		855,3	3,2		NiO
		860,7	4,2/4,1	...	Satélite
		864,2/864,5	3,3/3,4	...	Satélite
	2p _{1/2}	871,4/871,5	2,1/2,2	...	NiO
		873,2/873,3	2,5/2,4	...	NiO
		877,7/877,9	6,0/5,9	...	Satélite
		880,6/880,7	4,2/4,3	...	Satélite
O ²⁻	1s	O _I 529,2/529,1	1,3/1,2	22,3/20,3	NiO
		O _{II} 530,7/530,9	3,0	56,8/59,0	C – O/O – H
Fe ³⁺	2p _{3/2}	711,5/711,7	4,6/4,8	3,6/3,4	NiO
	2p _{1/2}	724,3	2,5	...	NiO

A composição química estimada para a região superficial das amostras NFO3 e NFO3-400 foi: **Ni_{0,83}Fe_{0,17}O_{1,06}** e **Ni_{0,84}Fe_{0,16}O_{0,98}**, respectivamente. Chama a atenção a quantidade elevada de Fe na região superficial das partículas de Ni_{0,97}Fe_{0,03}O, que é quase 6 vezes a concentração nominal. Pode-se inferir que a superfície é uma região rica em Fe e, portanto, o dopante não está distribuído de forma homogênea pelo volume da partícula.

7.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Imagens representativas do sistema $Ni_{1-x}Fe_xO$ estão apresentadas nas Figuras 7.10 a 7.14. Por meio da análise dessas imagens, verifica-se que as partículas de todas as amostras exibem forma irregular, mas com grande parte delas apresentando forma aproximadamente esférica, aglomeradas e com distribuição no tamanho. Além disso, as micrografias confirmam o caráter nanométrico das partículas. Os aglomerados de partículas podem ter origem na interação interpartícula, por meio do mecanismo dipolo-dipolo. Para estimar o tamanho médio de partícula de cada amostra, foi medido o diâmetro de centenas de partículas em várias micrografias. A partir desses dados, foi construído um **histograma de diâmetro**, apresentado na Figura 7.10 em diante. Através do ajuste desse histograma com a função lognormal, obteve-se o diâmetro médio de partícula. A Figura 7.15 mostra o comportamento do diâmetro médio de partícula em função da concentração de Fe.

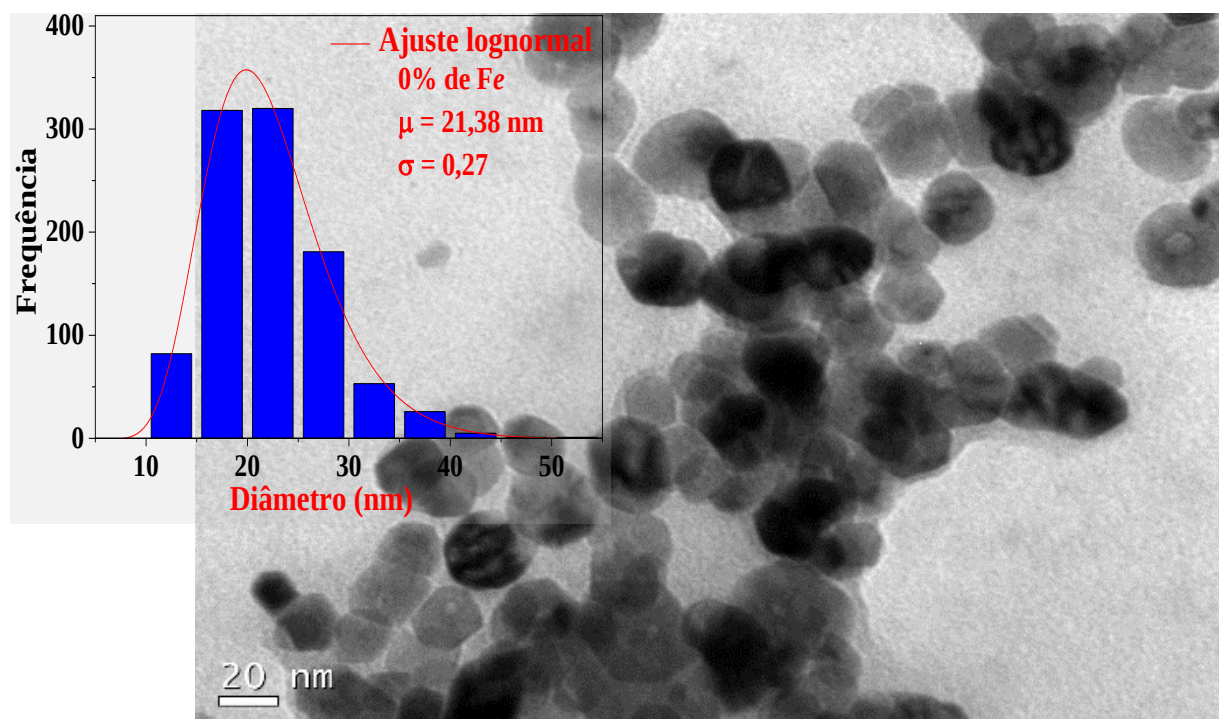


Figura 7.10: Micrografia da amostra NiO. O *inset* apresenta o histograma de diâmetros de partículas ajustado com a função lognormal.

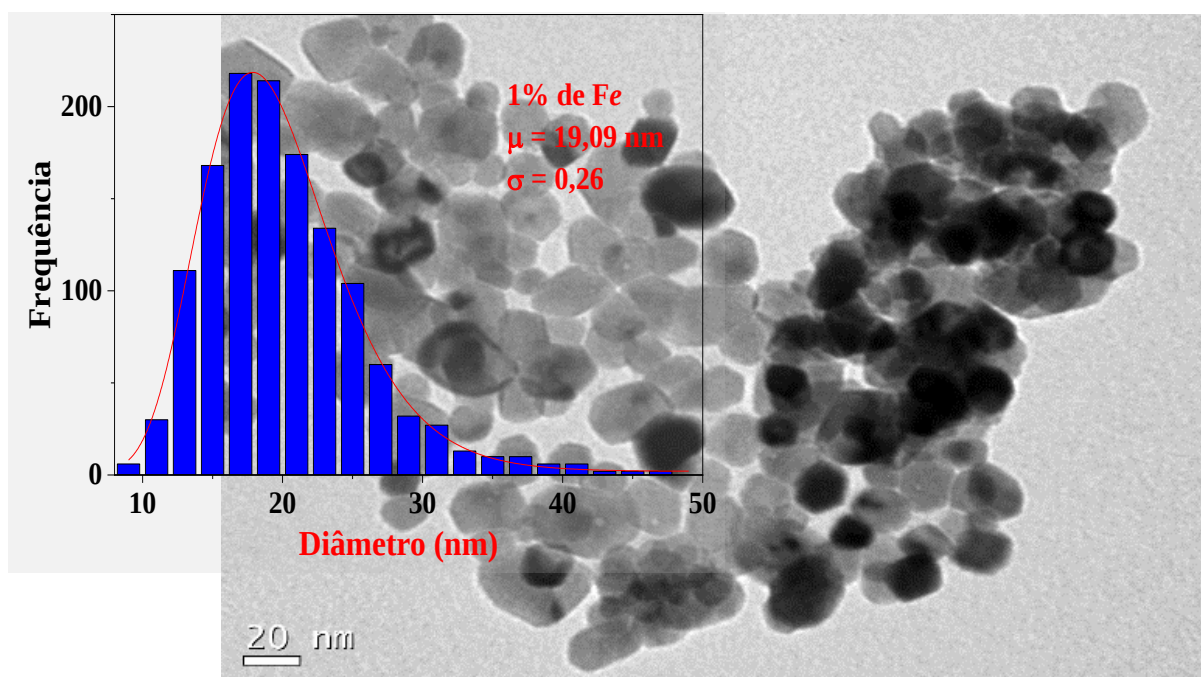


Figura 7.11: Micrografia da amostra NFO1. O inset apresenta o histograma de diâmetros de partículas ajustado com a função lognormal.

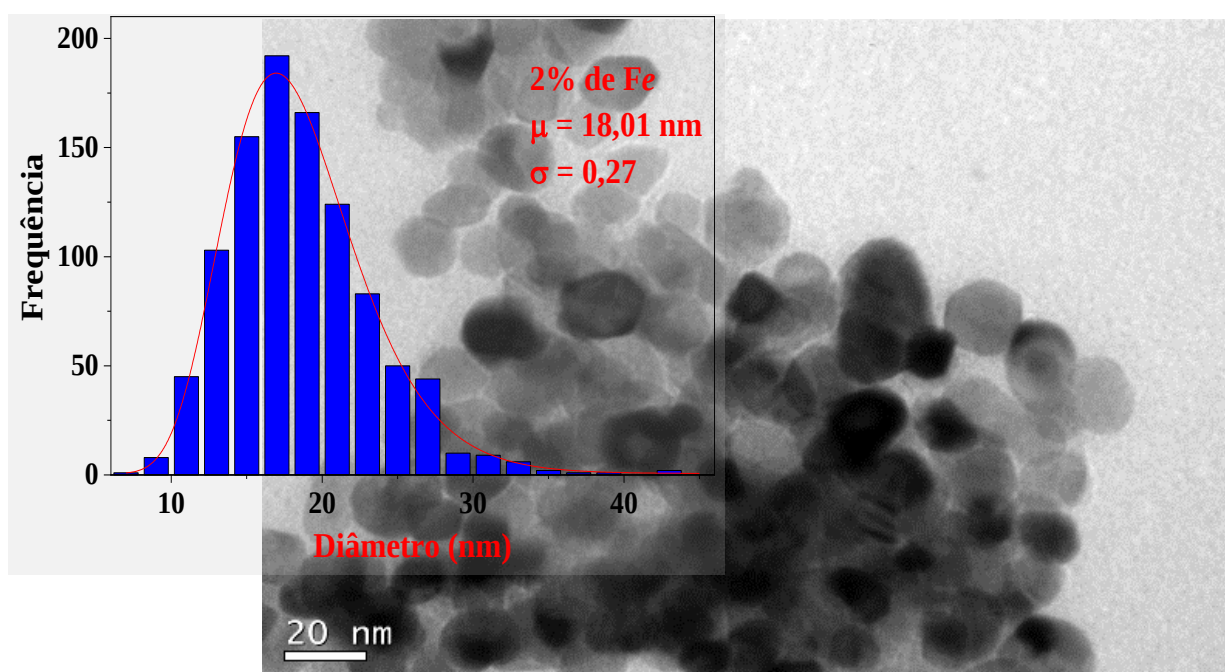


Figura 7.12: Micrografia da amostra NFO2. O inset apresenta o histograma de diâmetros de partículas ajustado com a função lognormal.

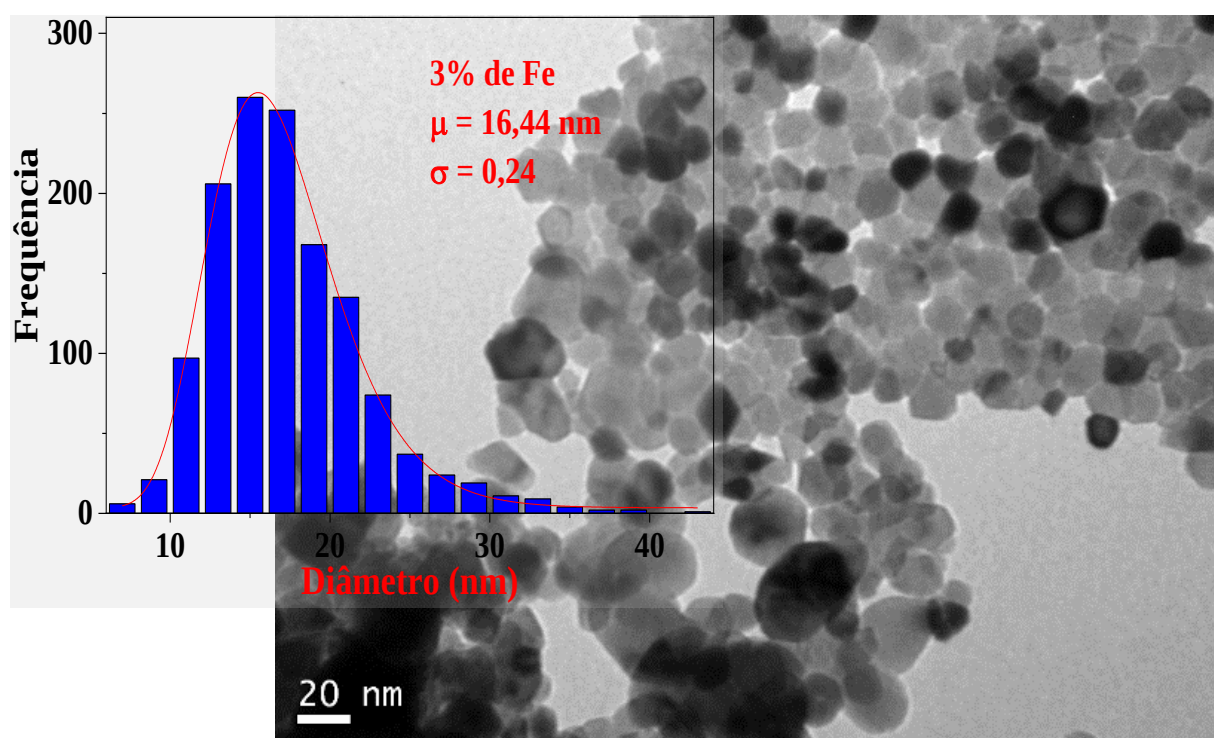


Figura 7.13: Micrografia da amostra NFO3. O *inset* apresenta o histograma de diâmetros de partículas ajustado com a função lognormal.

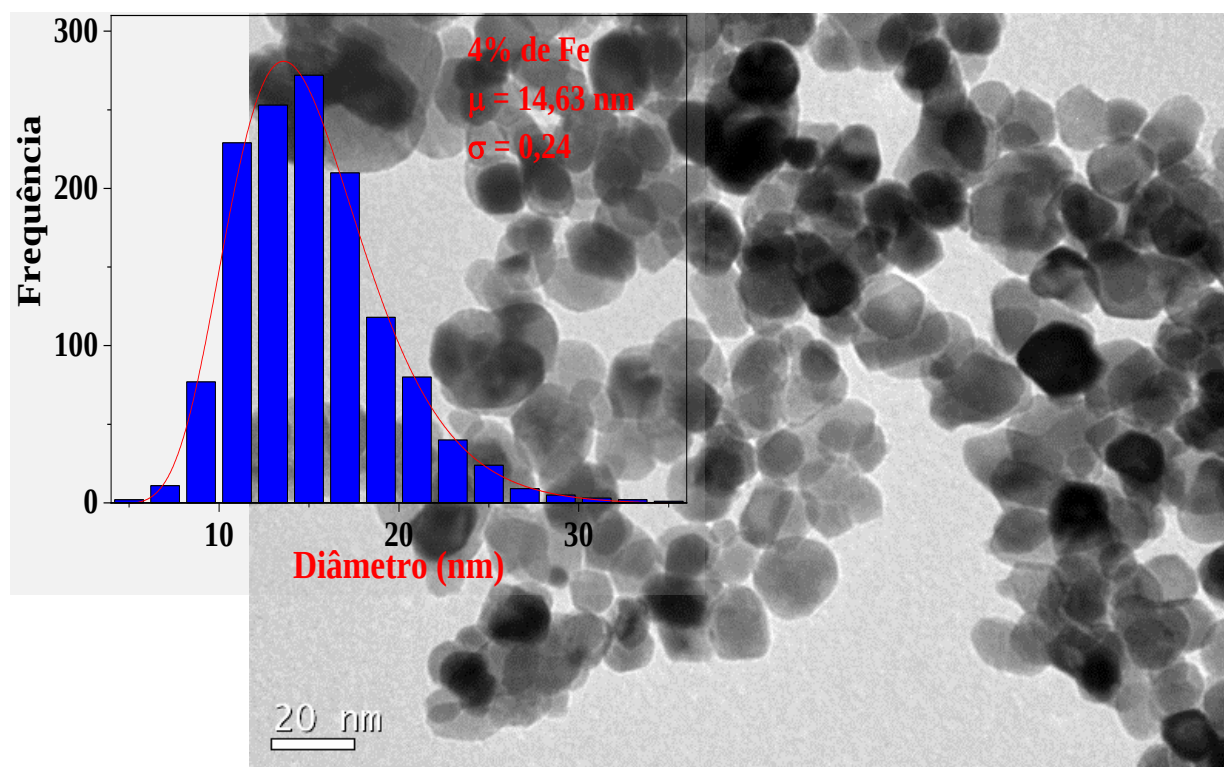


Figura 7.14: Micrografia da amostra NFO4. O *inset* apresenta o histograma de diâmetros de partículas ajustado com a função lognormal.

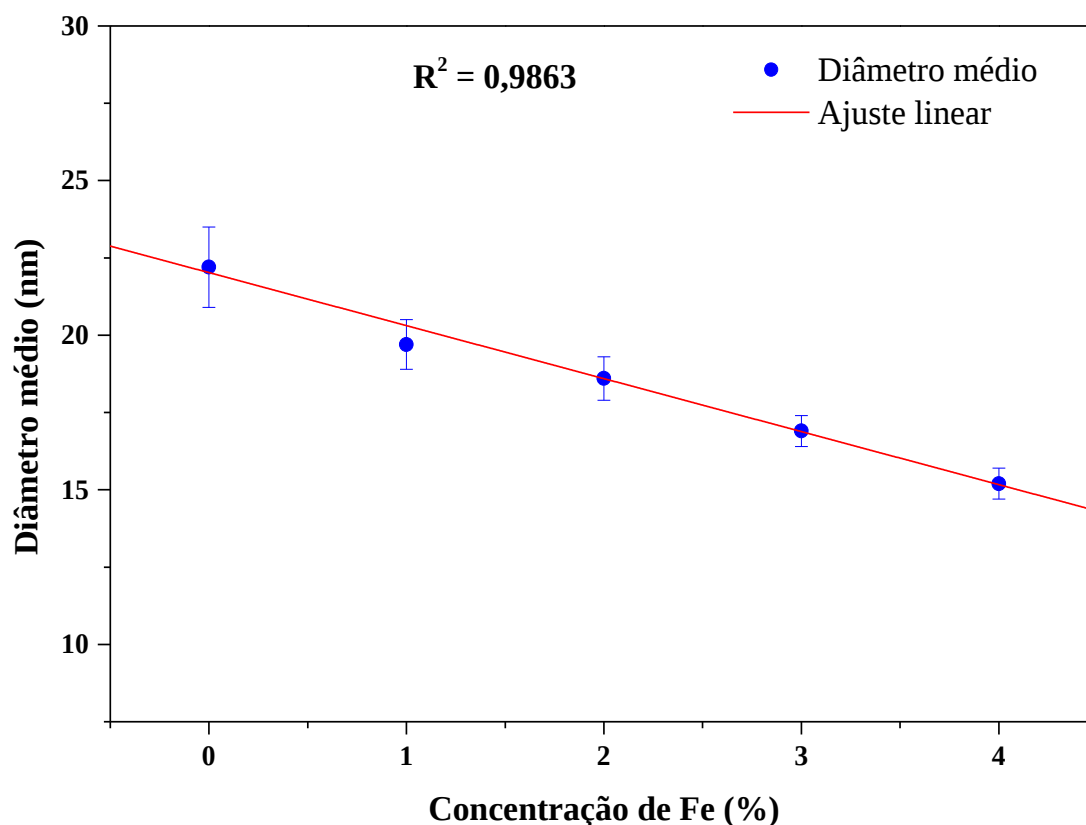


Figura 7.15: Diâmetro médio de partícula, estimado através de imagens de TEM, em função da concentração de Fe.

A incorporação de Fe levou a uma redução contínua e linear no diâmetro médio obtido para as partículas de NiO. **O tamanho médio de partícula foi reduzido de 22,2 nm para 15,2 nm** quando 4% de Fe foram incorporados de forma substitucional à estrutura do NiO. Por conseguinte, todas as amostras do sistema $Ni_xFe_{1-x}O$ são formadas por NPs. O tamanho de partícula tornou-se menos distribuído à medida que a concentração de dopante foi incrementada, como mostram os valores de $\sigma_{<D>}$ na [Tabela 7.5](#). Cabe aqui ressaltar que os valores obtidos através das imagens de TEM estão em concordância com aqueles obtidos por meio do método de Williamson-Hall, como pode-se observar na [Tabela 7.5](#). Isso significa que cada partícula é um monocristal. As estimativas de tamanho de cristalito obtidos através do método de Scherrer e WH apresentam valores divergentes. Esse comportamento já foi relatado na literatura [\[149\]](#) e pode ser explicado da seguinte maneira: a microtensão pode induzir um significativo alargamento nos picos de difração, que não é considerado pelo método de Scherrer; todo alargamento do pico de difração é associado ao tamanho de cristalito, resultando em cristalitos com tamanhos reduzidos. Esse problema é corrigido com a aplicação do método de WH.

Tabela 7.5: Diâmetro médio ($\langle D \rangle$) de partícula e tamanho médio de cristalito – obtido através dos dados de difração de raios X (Scherrer e WH) – para amostras de $Ni_xFe_{1-x}O$.

$Ni_{1-x}Fe_xO$	TEM		Scherrer (nm)	WH (nm)
	$\langle D \rangle$ (nm)	$\sigma_{\langle D \rangle}$		
$x = 0,00$	22,2($\pm 1,3$)	6,3	12,4	22,6($\pm 0,9$)
$x = 0,01$	19,7($\pm 0,8$)	5,4	12,0	21,4($\pm 0,9$)
$x = 0,02$	18,6($\pm 0,7$)	4,9	11,4	19,0($\pm 0,8$)
$x = 0,03$	16,9($\pm 0,5$)	4,2	12,1	18,9($\pm 0,6$)
$x = 0,04$	15,2($\pm 0,5$)	4,3	12,4	18,3($\pm 0,7$)

O padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED, do inglês *selected area electron diffraction*) para as amostras de NiO não dopado e dopado com diferentes concentrações de Fe estão apresentados na [Figura 7.16](#). O padrão SAED desse sistema consiste em um conjunto de anéis concêntricos, com cada um deles associado a um plano cristalográfico (hkl). Esses anéis foram indexados, do mais interno ao mais externo, como (111), (200), (220), (311) e (222). Quando comparamos o padrão da amostra não dopada com o padrão das amostras dopadas, não identificamos a presença de planos cristalográficos (anéis) adicionais àqueles associados ao NiO, indicando a ausência de fases secundárias. A distância interplanar determinada é consistente com os dados de difração de raios X para todas as amostras.

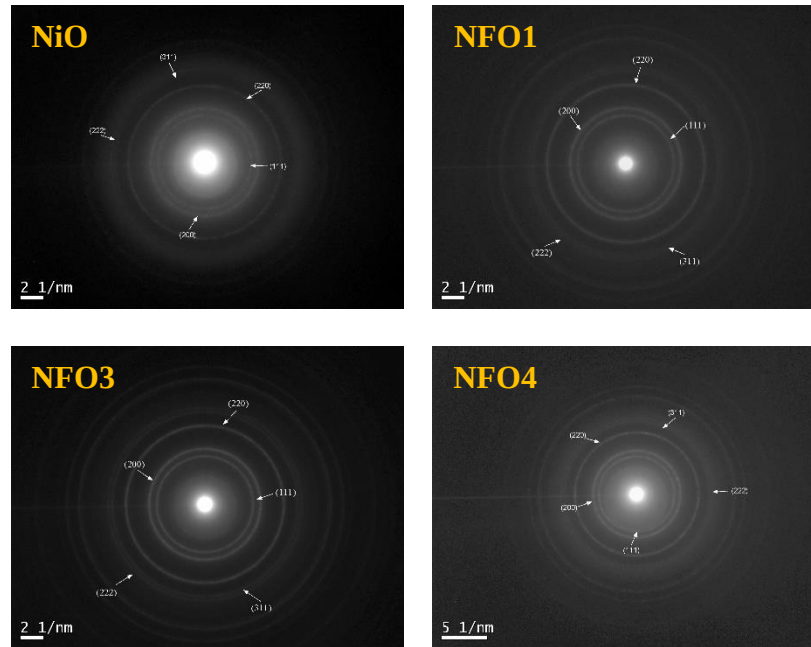


Figura 7.16: Padrão de difração de elétrons de área selecionada para nanopartículas de NiO não dopado e dopado com 1, 3 e 4% de Fe.

7.5 Espectroscopia de Refletância Difusa

Os espectros de refletância difusa das amostras do sistema $Ni_{1-x}Fe_xO$ estão apresentados na [Figura 7.17 \(a\)-\(g\)](#). As amostras NFO2 e NFO4 apresentam um acentuado aumento da refletância na região entre 700 e 800 nm. Não foi encontrado, até o momento, uma explicação plausível para esse comportamento.

O *bandgap* das amostras foi estimado através da extrapolação linear do **gráfico de Tauc**, mostrado na [Figura 7.17 \(h\)-\(n\)](#). As estimativas para a energia de *bandgap* das NPs de $Ni_{1-x}Fe_xO$ estão compiladas na [Tabela 7.6](#). A amostra pura apresentou E_g de cerca de 3,63 eV. Esse valor está dentro da faixa de valores reportados na literatura para o NiO *bulk*. Para dopagens com até 2%, observa-se uma redução contínua no valor desse parâmetro. No entanto, para as dopagens com 3% e 4% de Fe, o *bandgap* apresenta comportamento atípico, como observa-se na [Tabela 7.6](#). O E_g obtido para a amostra NFO3 é semelhante ao da amostra NFO1. Por sua vez, a amostra NFO4 apresenta um E_g entre os valores obtidos para a amostra NFO2 e NFO3. Para as amostras de $Ni_{0,97}Fe_{0,03}O$ obtidas após tratamento térmico em diferentes temperaturas, o E_g apresentou apenas flutuação.

Esses resultados indicam que a introdução de até 2% de Fe provoca uma redução considerável no valor do *bandgap* do NiO. Em contraste com esses resultados, [Abbas et al. \[150\]](#) reportaram um aumento contínuo no valor do *bandgap* com a concentração de Fe incorporado à estrutura do NiO. Por outro lado, a variação da temperatura de tratamento térmico não produz efeitos significativos no valor do *bandgap* do $\text{Ni}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$.

Tabela 7.6: Valores estimados para a energia de bandgap (E_g) de NPs de NiO com diferentes tamanhos de partículas e concentrações de Fe.

Amostra	E_g (eV)
NiO	3,63($\pm 0,03$)
NFO1	3,47($\pm 0,05$)
NFO2	3,25($\pm 0,08$)
NFO3	3,51($\pm 0,06$)
NFO3-500	3,45($\pm 0,04$)
NFO3-400	3,58($\pm 0,04$)
NFO4	3,40($\pm 0,06$)

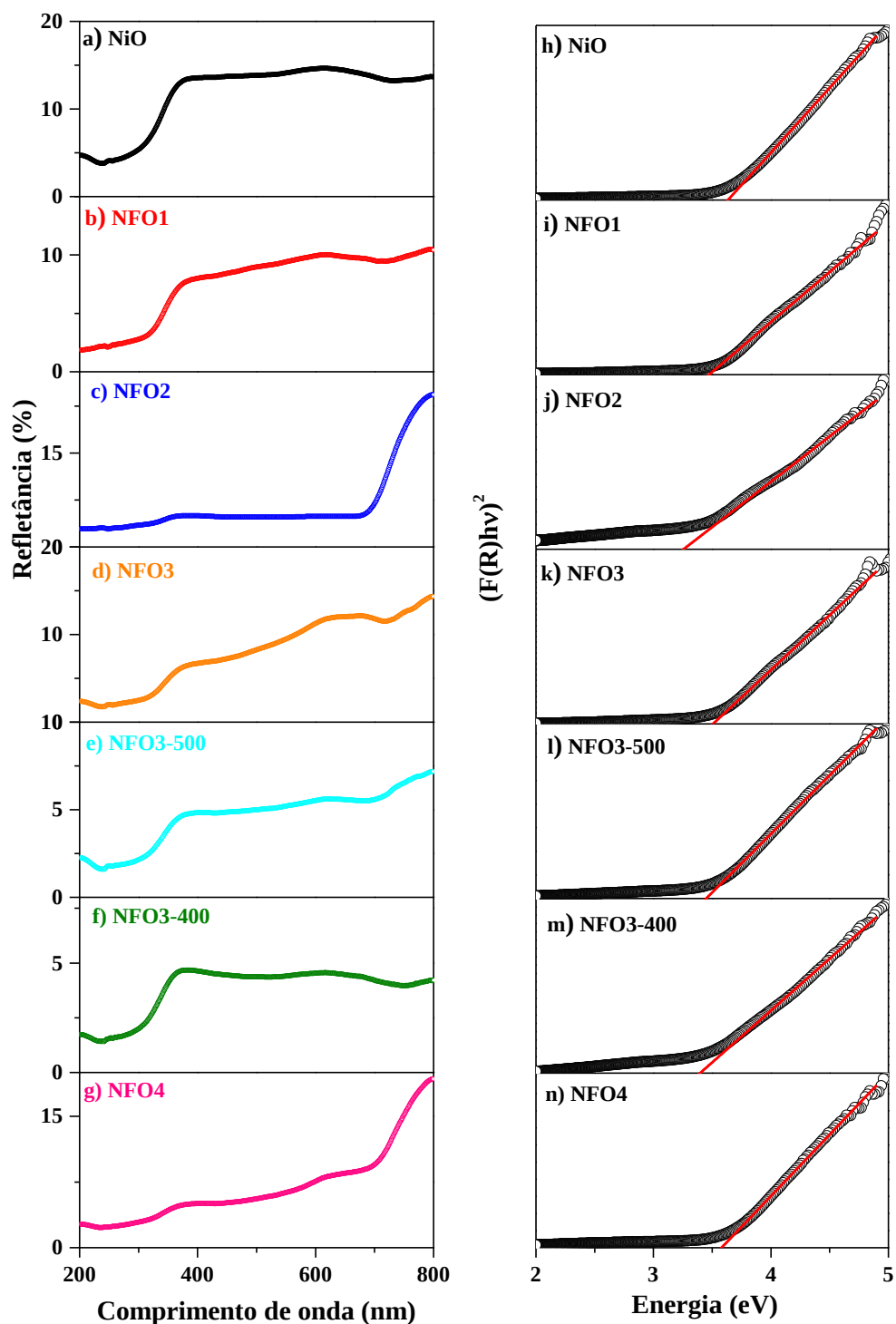


Figura 7.17: (a)–(g) Espectros de refletância difusa UV-vis obtidos para as NPs de NiO com diferentes tamanhos e concentrações de Fe. (h)–(n) Gráfico de Tauc para o sistema $Ni_xFe_{1-x}O$.

7.6 Magnetometria

A [Figura 7.18](#) apresenta as curvas $M(T)$ obtidas sob H de 50, 500 e 5000 Oe para a amostra de **NiO não dopado**. A curva ZFC obtida sob $H = 50$ Oe apresenta dois máximos; um centrado em ~ 120 K (T_B) e o outro em $\sim 9,9$ K (T_f). Comportamento semelhante tem sido reportado na literatura onde, geralmente, o máximo de baixa temperatura tem sido associado à temperatura de transição para o estado SG ou de bloqueio do estado SPM, enquanto o pico localizado em alta temperatura tem sido associado à temperatura de ordem da partícula ou a temperatura de bloqueio dos *spins* do núcleo da partícula de um estado SPM para AFM [151]. Com o aumento do H houve um deslocamento dos picos em T_B e em T_f em direção à baixa temperatura. O deslocamento do pico em T_B não é compatível com uma transição do tipo PM-AFM. Logo, esse pico pode ser associado à temperatura de bloqueio dos momentos magnéticos localizados no interior das partículas. Por sua vez, o pico em T_f tem origem nos *spins* localizados nas regiões superficiais das partículas, podendo ser associado à presença de comportamento do tipo SPM ou SG. O deslocamento do pico em T_f é esperado tanto para sistemas no estado SPM quanto SG. Portanto, as medidas de magnetização DC não permitem identificar a origem do máximo de magnetização observado, em baixa temperatura, nas curvas ZFC. Para elucidar essa ambiguidade se fez necessário a realização de medidas de suscetibilidade AC.

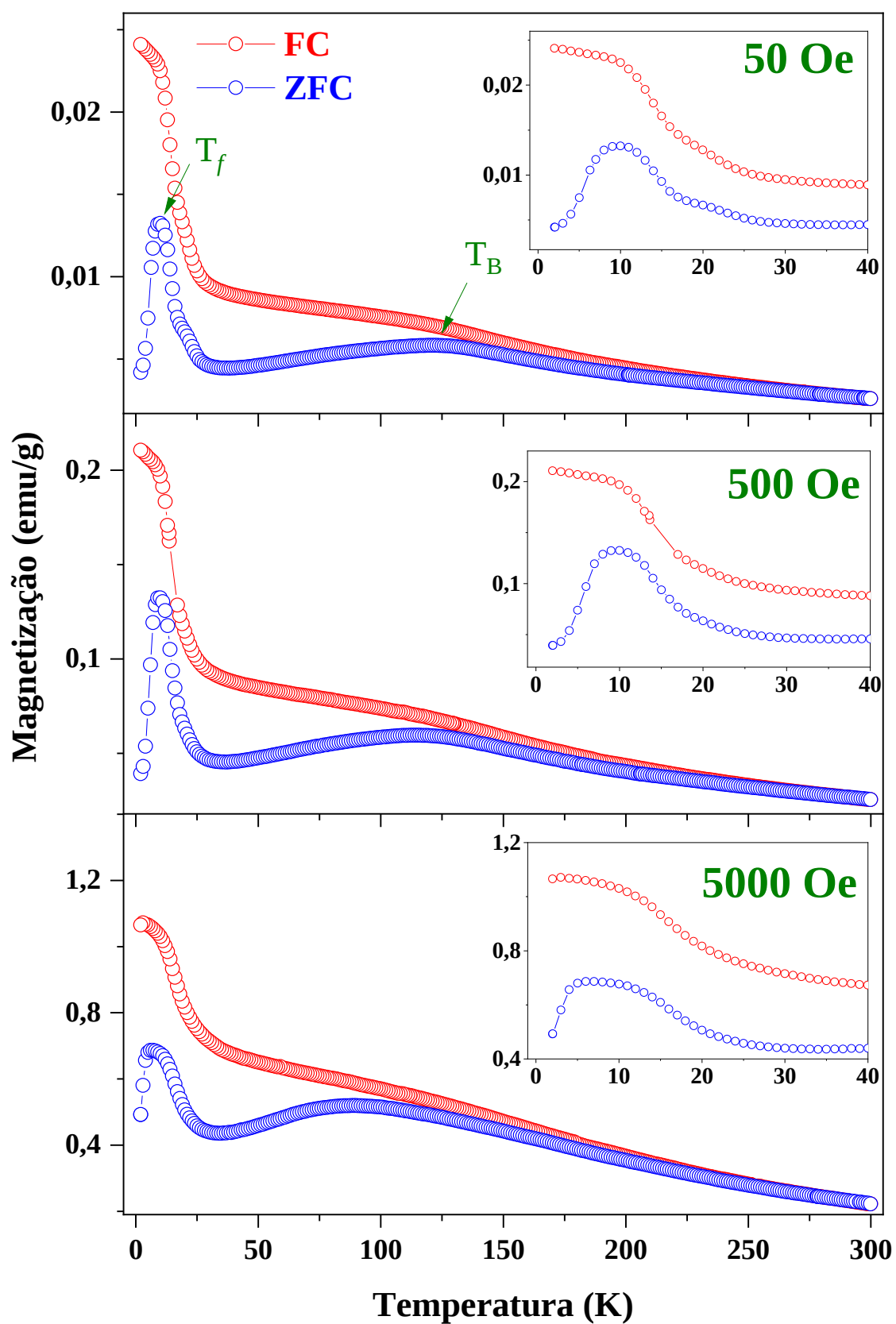


Figura 7.18: Curvas $M(T)$ obtidas sob diferentes H para a amostra NiO. O *inset* apresenta um zoom do pico em T_f .

As Figuras 7.19 e 7.20 apresentam as curvas $M(T)$ obtidas sob H de 50, 500 e 5000 Oe para as amostras de NiO dopado com 3 e 4% de Fe, respectivamente. Nas curvas obtidas sob $H = 50$ Oe é possível identificar apenas um máximo, localizado na região de 9 K (T_f). De forma semelhante à amostra não dopada, essa transição pode ser associada ao congelamento ou bloqueio dos *spins* localizados nas regiões superficiais das NPs. A ausência do pico em T_B nas curvas ZFC para as amostras dopadas é intrigante. Uma possível explicação é que para esse conjunto de amostras a temperatura de bloqueio foi deslocada para acima da temperatura ambiente. No entanto, esperava-se comportamento contrário, isto é, a redução da temperatura de bloqueio, pois o processo de dopagem provoca uma redução no tamanho de partícula, que está diretamente relacionado à T_B . Portanto, a redução do tamanho de partícula deveria ser acompanhada por uma redução na temperatura de bloqueio. Contudo, os resultados indicam comportamento contrário. Logo, esse aumento de T_B está associado à entrada do Fe na rede NiO. Esse comportamento pode estar associado ao aumento da interação interpartícula devido à alta concentração de Fe na região superficial, como revelado pelo XPS. O aumento da interação interpartícula faz com que a interação intrapartícula também seja intensificada, fazendo com que a T_B seja aumentada [101,104]. Resultados semelhantes têm sido reportado na literatura, embora com deslocamento menor. Mishra *et al.* [100] relataram descolamento de 90 K para 140 K do pico em T_B com a dopagem com 3% de Fe.

Com o aumento do H para 500 Oe, o pico em T_f parece não sofrer deslocamento significativo para as amostras NFO3 e NFO4. Com o aumento do H para 5000 Oe, o máximo do pico é deslocado para aproximadamente 5 K.

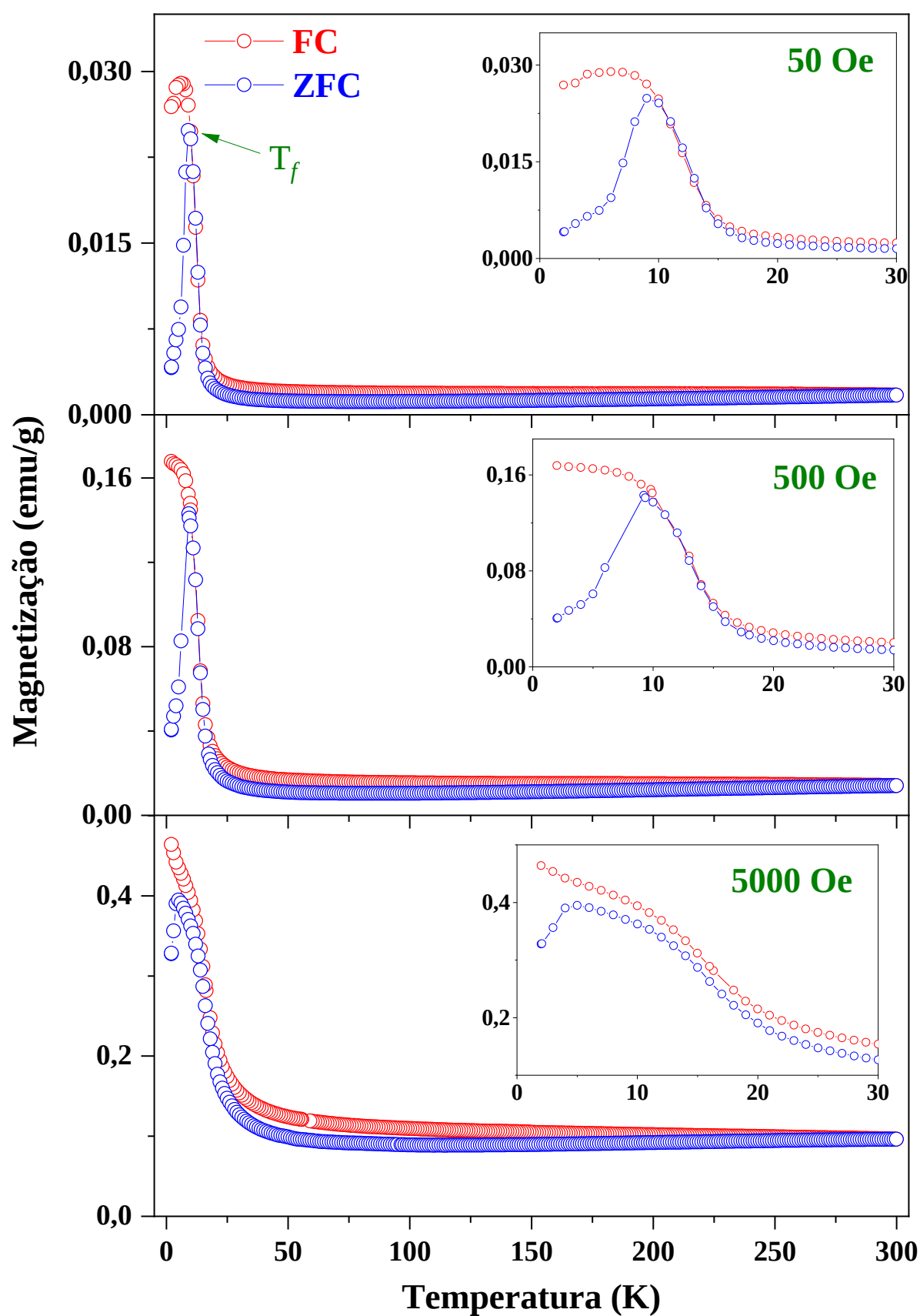


Figura 7.19: Curvas $M(T)$ obtidas sob diferentes H para a amostra NFO3. O *inset* apresenta um zoom do pico em T_f .

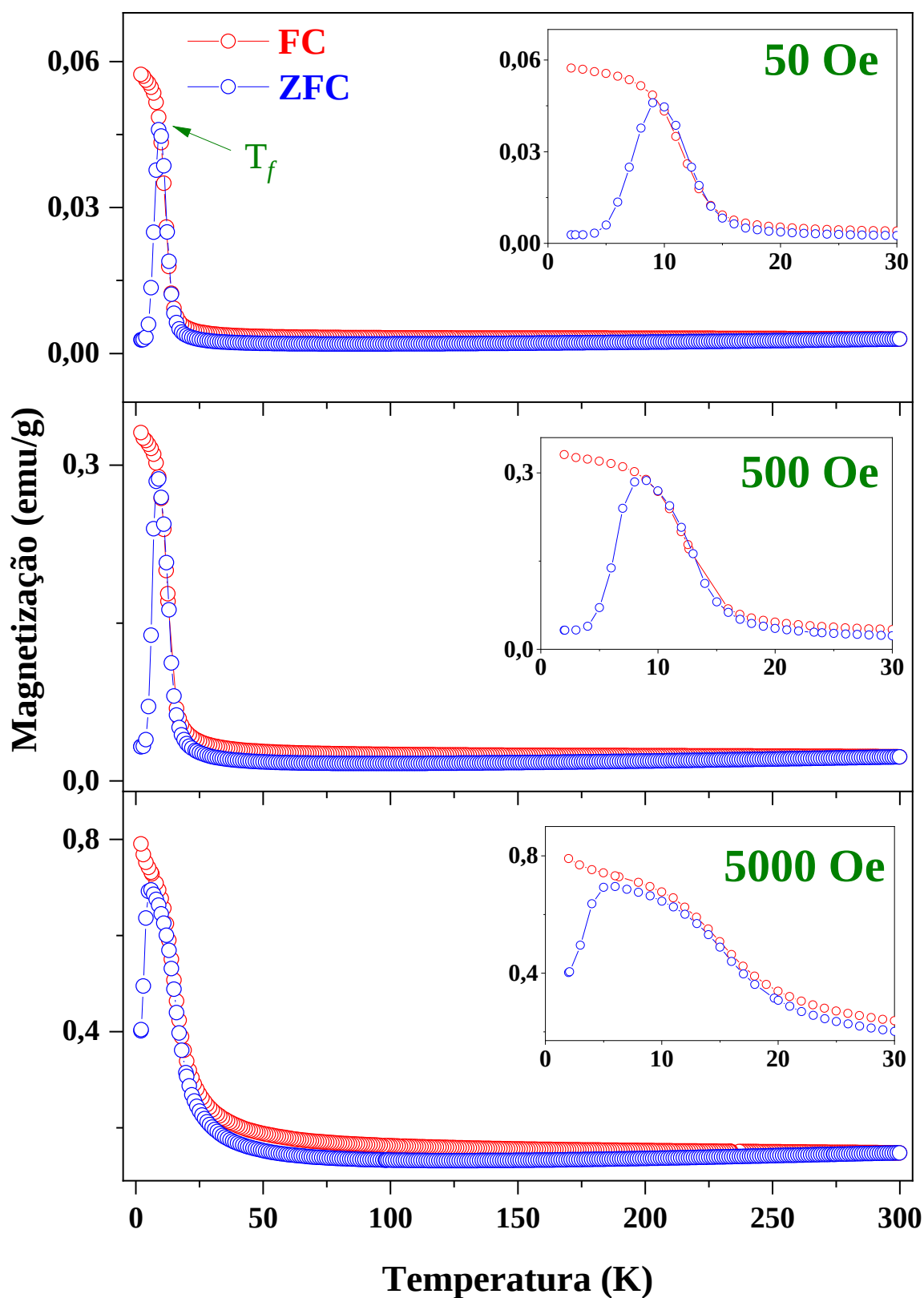


Figura 7.20: Curvas $M(T)$ obtidas sob diferentes H para a amostra NFO4. O *inset* apresenta um zoom do pico em T_f .

A Figura 7.21 apresenta as curvas $M(T)$ obtidas sob $H = 50$ Oe para as amostras NFO1 e NFO2. Essas amostras exibem comportamento magnético semelhantes àquele apresentado pelas amostras dopadas com 3 e 4% de Fe.

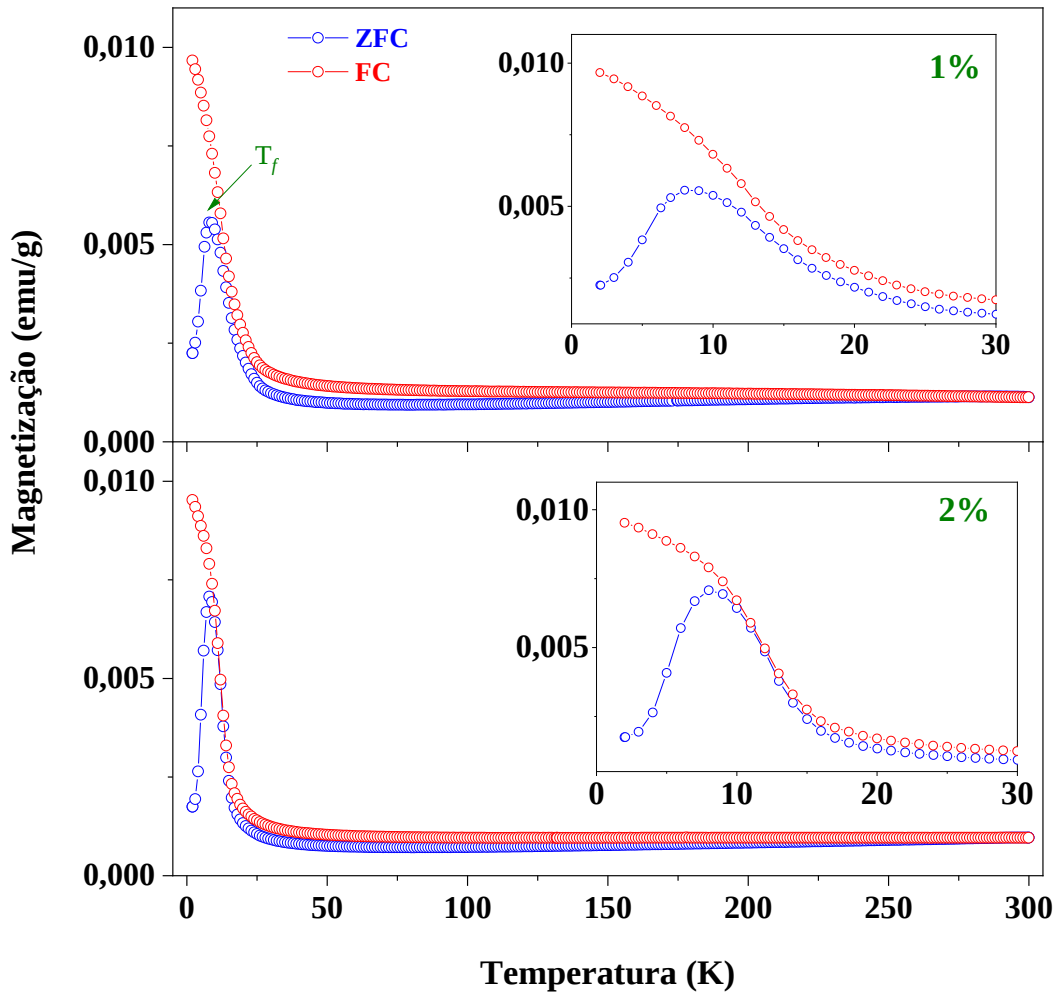


Figura 7.21: Curvas $M(T)$ obtidas sob campo magnético aplicado de 50 Oe para as amostras de NiO dopado com 1 e 2% de Fe. O inset apresenta um zoom do pico em T_f .

A separação das curvas de magnetizações ZFC e FC, conhecida como **temperatura de irreversibilidade** (T_{irr}), sinaliza o início do bloqueio dos *spins* das partículas com a maior T_B . A T_{irr} foi determinada por meio da subtração da curva de magnetização FC pela ZFC. A Figura 7.22 apresenta a diferença entre as curvas FC e ZFC para a amostra NiO e a dependência da T_{irr} com a concentração de dopante para o sistema $Ni_xFe_{1-x}O$. Observa-se que a T_{irr} do NiO sofre uma redução de cerca de 10 K quando 1% de Fe é incorporada à sua estrutura. Porém, para concentrações maiores, a T_{irr} aumenta continuamente, alcançando cerca de 300 K para amostra NFO4.

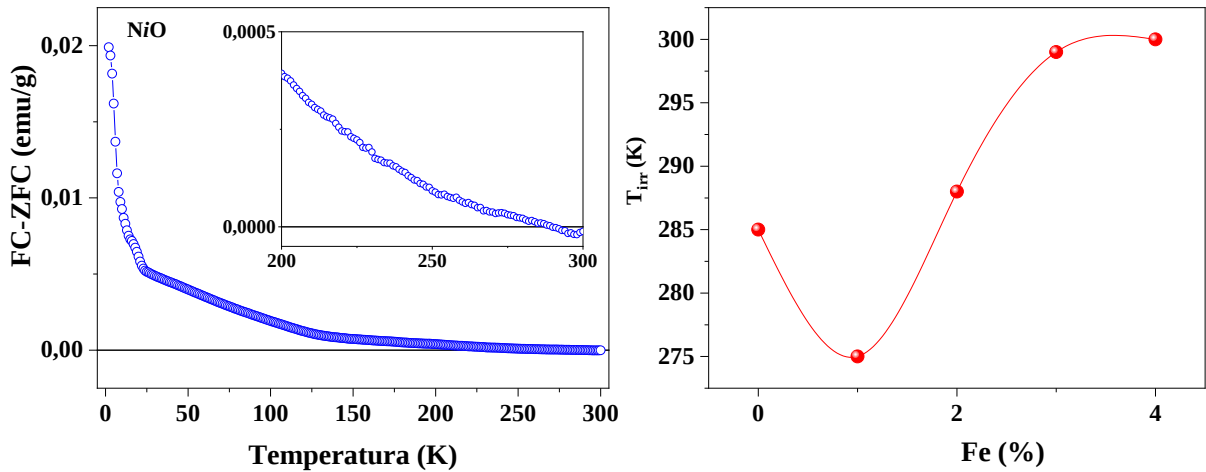


Figura 7.22: (a) Diferença entre as curvas de magnetização FC e ZFC da amostra NiO. O *inset* apresenta uma ampliação da curva FC-ZFC na região de 200-300 K. (b) Dependência da temperatura de irreversibilidade com a concentração de Fe.

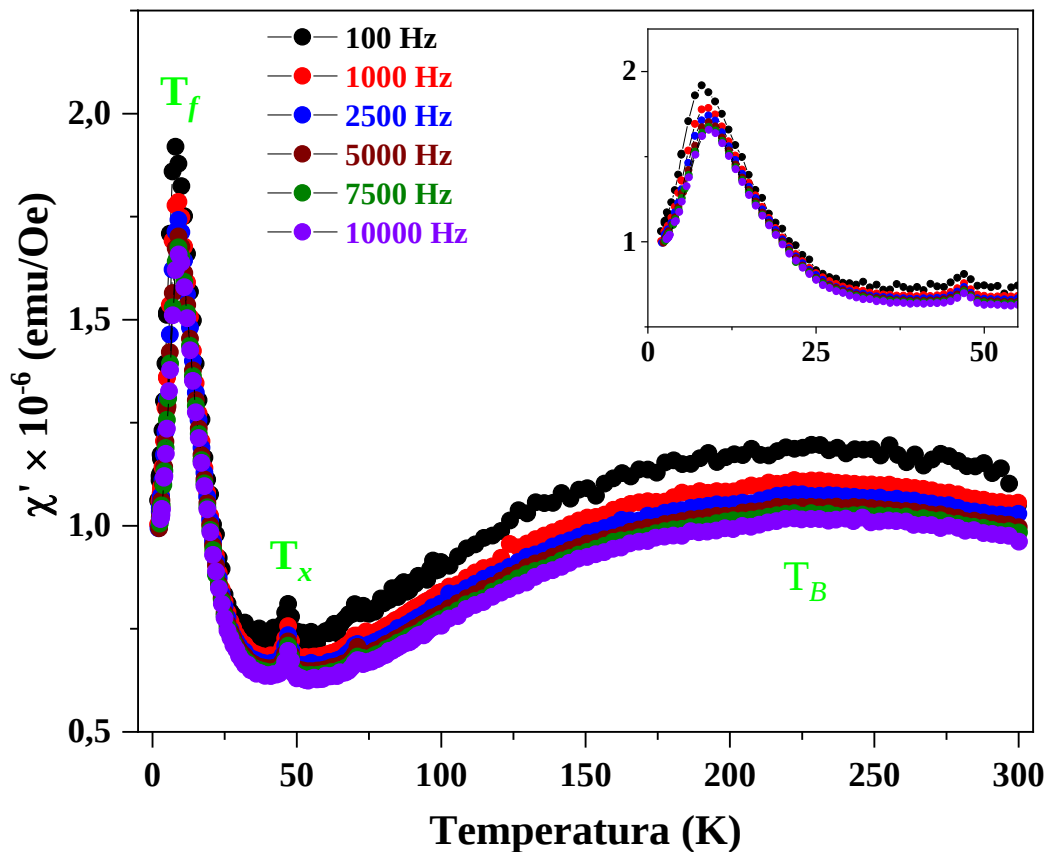


Figura 7.23: Dependência da parte real da suscetibilidade AC (χ') com a temperatura e a frequência, para a amostra de NiO. O *inset* apresenta uma ampliação do gráfico na região de 0 a 55 K.

As Figuras 7.23 e 7.24 apresentam o comportamento da parte real da suscetibilidade AC (χ') em função da temperatura e da frequência (ν) para as amostras NiO e NFO3. A curva de suscetibilidade magnética das amostras não dopada e dopada apresentam 3 máximos. O pico

centrado em T_B apresenta ampla largura de linha, com o máximo localizado em torno de 230 K para a amostra não dopada e próximo da TA para a amostra dopada. Esse pico pode ser associado à temperatura de bloqueio dos *spins* do interior da partícula e sua ampla largura de linha pode ser devida à distribuição no tamanho de partículas. O pico em T_B parece não sofrer deslocamento em sua posição com a variação da frequência. No entanto, como ele é extremamente largo, em princípio, é difícil identificar e quantificar uma possível variação nesse pico. O máximo em $T_x = 47$ K aparece para ambas as amostras. Até o momento, não há uma explicação para a origem desse pico. Por fim, o pico T_f aparece centrado em 9 K para a amostra pura e em 11 K para a amostra dopada. Apenas esse pico parece ser afetado pela variação da frequência. Com o aumento da frequência, o pico em T_f sofre deslocamento no sentido de alta temperatura e redução da intensidade. Na Figura 7.25 – que apresenta $\chi'(T)$ com intervalos de temperatura menor para a amostra NFO3 – esse deslocamento fica mais evidente.

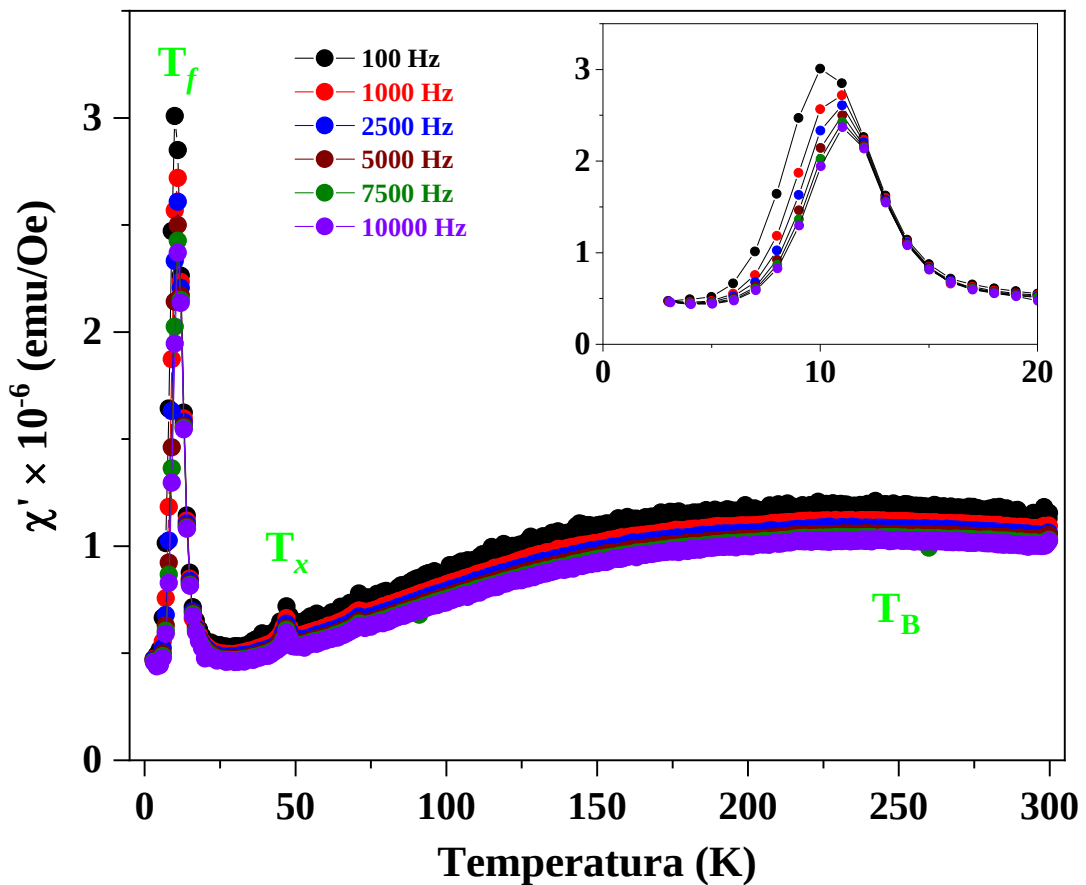


Figura 7.24: Dependência da parte real da suscetibilidade AC (χ') com a temperatura e a frequência, para a amostra de NiO dopado com 3% de Fe. O inset apresenta uma ampliação do gráfico na região de 0 a 20 K.

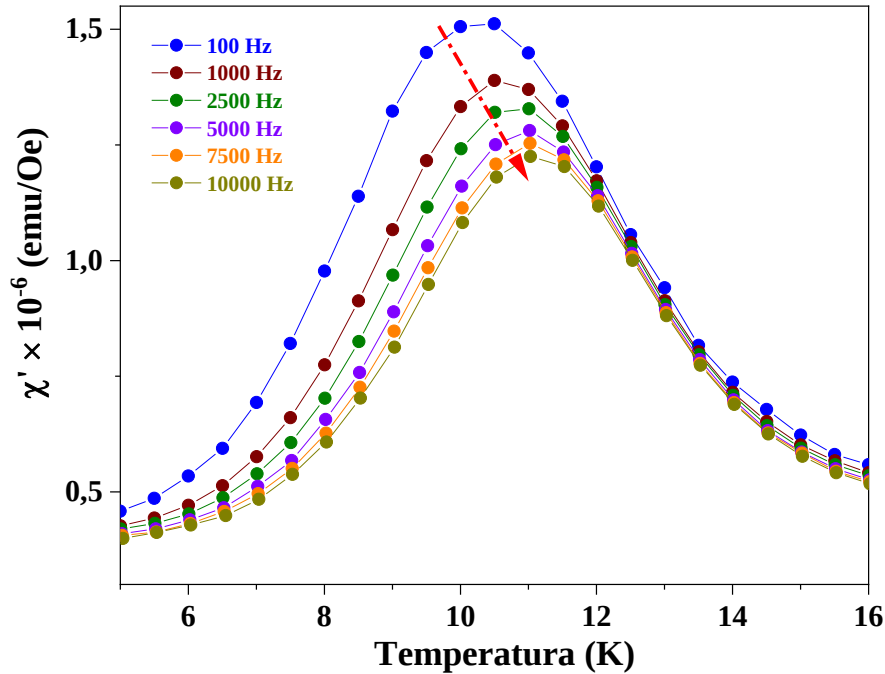


Figura 7.25: Ampliação na região de 5 a 16 K da curva $\chi'(T)$ obtida no intervalo 2-60 K com passo de 0,5 K para a amostra NFO3.

Para um sistema de partículas SPM, a posição do pico em T_f é fortemente dependente da frequência. Por outro lado, para sistemas no estado SG esse deslocamento é menor. Uma medida quantitativa do deslocamento da posição do pico no eixo da temperatura em função da frequência pode ser obtido por meio da seguinte equação [152]:

$$\text{Equação 7.2} \quad \varphi = \frac{\Delta T_f}{T_f(\Delta \log_{10} \nu)}$$

Nessa equação, T_f é a posição do máximo do pico da curva de χ' , ΔT_f é o deslocamento da posição desse pico com a variação de ν .

A aplicação dessa equação nas curvas das amostras NiO e NFO3 resulta nos valores 0,062 e 0,047, respectivamente. Para muitos sistemas que apresentam comportamento SG, o valor desse parâmetro está compreendido entre 0,005 e 0,08 [153]. Para um conhecido material SPM [α -(Ho_2O_3)(B_2O_3)], foi obtido o valor de 0,28 [153] para φ . Portanto, o valor obtido está localizado no intervalo característico apresentado pelos sistemas SG. Desta forma, pode-se concluir que a transição identificada em baixa temperatura é do tipo SG. Além disso, esses valores são próximos àquele reportado por Tiwari e Rajeev [99] para o NiO (0,018), que, segundo eles, exibe comportamento SG.

As curvas $M(H)$ obtidas em 300 e 2 K estão apresentadas na [Figura 7.26](#). Em 300 K, todas as curvas apresentam pequena abertura na região de baixos H_s – característica de **ordem do tipo FM** – e comportamento linear na região de altos H_s – característico de materiais AFM ou PM. Por outro lado, em 2 K, as curvas apresentam histerese com alto campo coercivo. Contudo, na região de altos H_s essas curvas exibem comportamento altamente linear. Esse comportamento indica, que nessa temperatura, as amostras apresentam duas fases magnéticas distintas. As amostras não dopada e dopada com 4% apresentam as maiores aberturas nas curvas $M(H)$, com H_C de cerca de 4000 Oe.

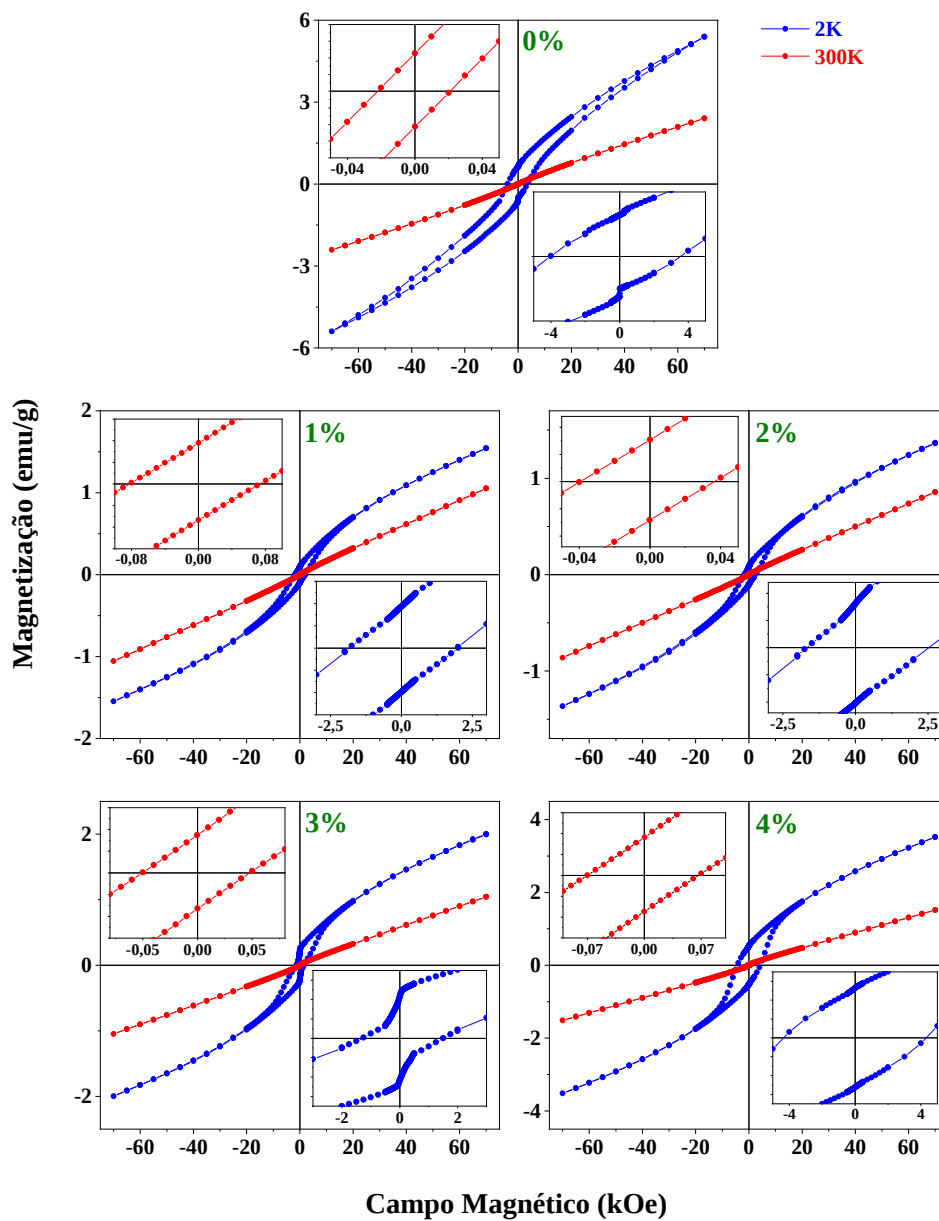


Figura 7.26: Curvas $M(H)$ obtidas em 2 e 300 K para as amostras de NiO não dopado e dopado com até 4% de Fe . Os *insets* apresentam um zoom da região central das curvas.

Subtraiu-se a contribuição linear ($M = \chi H$) das curvas $M(H)$. Para isso, foi realizado um ajuste linear na região de altos H s das curvas $M(H)$ para obtenção do coeficiente linear (χ). A contribuição linear para a magnetização foi subtraída das curvas $M(H)$ e o resultado pode ser visto na [Figura 7.27](#).

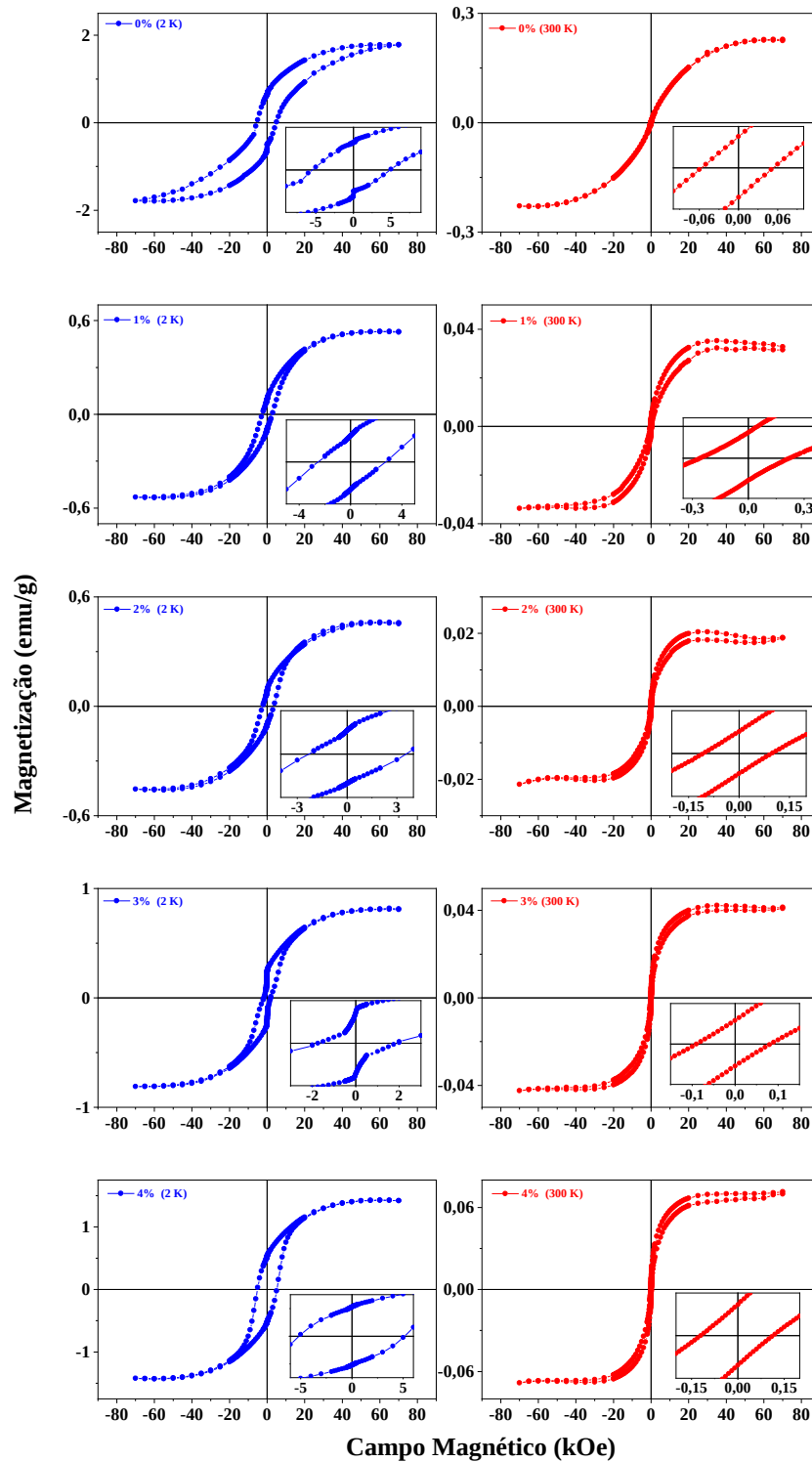


Figura 7.27: Resultado da subtração das curvas $M(H)$ obtidas em 2 e 300 K. Os *insets* apresentam um zoom da região central das curvas.

A [Tabela 7.7](#) apresenta os valores da coercividade, remanência e magnetização de saturação para as curvas $M(H)$ após a subtração da componente linear, bem como o valor da suscetibilidade. As amostras não dopada e dopada com 4% apresentam H_C extremamente alto em 2 K, de mais de 5000 Oe. Foi observado histerese magnética para todas as curvas obtidas em temperatura ambiente. A amostra NFO1 apresenta o maior H_C , de 241 Oe. Para as amostra dopadas, o valor obtido em TA para χ é consistente com aqueles reportados para sistemas AFMs [\[154\]](#).

Tabela 7.7: Parâmetros magnéticos obtidos para as curvas $M(H)$ após a subtração da componente linear.

$Ni_{1-x}Fe_xO$	H_C (Oe)		M_R (Oe)		M_s (emu/g)		$\chi \times 10^{-5}$ (emu/g Oe)	
	2 K	300 K	2 K	300 K	2 K	300 K	2 K	300 K
$x = 0,00$	5168	55	0,63	$1,1 \times 10^{-3}$	1,79	0,23	5,1	3,1
$x = 0,01$	2629	241	0,10	$1,8 \times 10^{-3}$	0,53	0,03	1,5	1,4
$x = 0,02$	2925	102	0,09	$7,4 \times 10^{-4}$	0,46	0,02	1,3	1,2
$x = 0,03$	1823	86	0,21	$1,7 \times 10^{-3}$	0,81	0,04	1,7	1,4
$x = 0,04$	5159	117	0,53	$3,5 \times 10^{-3}$	1,42	0,07	3,0	2,1

Para a amostra NiO em 300 K, tanto a contribuição linear subtraída quanto a remanescente podem ser associadas ao comportamento SPM apresentado pela amostra. À luz da função de Langevin, a parte linear é assinatura das partículas com momento magnético (μ) pequeno, enquanto a curva remanescente é a resposta das partículas com μ grande. Visto que a T_B das amostras dopadas se encontram acima da TA, a componente linear subtraída pode ter ainda a contribuição de uma fase AFM devido às partículas que estão no estado bloqueado em 300 K. Realizando um zoom na parte central das curvas, verifica-se a presença de uma pequena histerese magnética. Em princípio, para $T > 10$ K os *spins* superficiais estão no estado PM; logo, eles não podem contribuir para a histerese magnética observada. Dado o pequeno valor de H_C para a curva da amostra NiO, essa abertura pode ser um artefato de medida. No entanto, para a amostra NFO1 essa hipótese levantada não é razoável. Nesse caso, compreende-se que a abertura observada pode ter origem na interação entre os *clusters* da camada externa e o núcleo

da partícula, cuja média temporal é não nula. Contudo, existem outras possíveis explicações: presença de *spins* descompensados no interior das partículas [100,155] e inclinação dos momentos magnéticos, que resultam em um momento magnético líquido – AFM *spin-canted*. A formação de $V_{Ni^{2+}}$, no processo de dopagem, resulta em desbalanço entre as duas sub-redes magnéticas. Visto que o Fe está em maior concentração na superfície, essa região deve apresentar um momento magnético líquido. Por outro lado, na rede do NiO, os *spins* estão acoplados de forma FM e paralela ao plano (111), enquanto no FeO esse acoplamento ocorre de forma perpendicular ao plano (111) [90]. Desta forma, esse comportamento poderia resultar na inclinação dos momentos magnéticos do Fe^{3+} , produzindo um momento magnético líquido.

As curvas $M(H)$ obtidas em 2 K são o resultado de dois comportamentos magnéticos distintos: linear e histerético. O comportamento linear pode ser associado ao ordenamento AFM do núcleo das partículas de NiO. Por outro lado, o componente histerético pode ser a assinatura do congelamento dos *clusters* localizados nas camadas superficiais no estado SG. Desta forma, propõem-se que as NPs de $Ni_{1-x}Fe_xO$ apresentam uma **estrutura magnética do tipo core-shell**.

A curva de histerese magnética obtida 2 K para a amostra NFO3 apresenta um estreitamento próximo à origem. Na literatura, esse comportamento é conhecido como **cintura de vespa** – ou, em inglês, *wasp-waist* [156]. De acordo com Roberts *et al.* [157], esse comportamento está associado à presença de uma distribuição bimodal ou multimodal de grãos magnéticos que têm coercividade amplamente diferente. Wasilewski [158] reportou a presença da cintura de vespa quando dois discos que apresentavam histerese “normal” e coercividade diferentes foram grudados. Com base nos estudos citados, a cintura de vespa tem origem na presença de partículas com diferentes H_C , isto é, deve existir uma distribuição bimodal de H_C . Portanto, a histerese observada para a amostra NFO3 é a soma dessas duas contribuições. O fato de o efeito cintura de vespa ser mais sutil nas demais amostras podem estar relacionados a pequena diferença entre os H_{Cs} da distribuição bimodal.

As Figuras 7.28 e 7.29 apresentam as curvas $M(H)$ realizadas em 2 K e 30 K nos protocolos FC e ZFC para as amostras NiO e NFO4, respectivamente. Nota-se um deslocamento no eixo H das curvas FC em relação às ZFC, além de um aumento da coercividade. Esse comportamento é característico do efeito **exchange-bias (EB)**, que se manifesta na forma de um deslocamento vertical ($M_{EB} = (M_{Max} + M_{Min})/2$; M_{Max} e M_{Min} são, respectivamente, os valores máximo e mínimo de magnetização – obtidos em campo alto) e horizontal ($H_{Ex} = -(H_{C1} + H_{C2})/2$; H_{C1} e H_{C2} são, respectivamente, os H_{Cs} esquerdo e direito) na histerese

magnética devido à interação magnética entre uma interface FM com outra AFM [159,160]. Contudo, o efeito EB pode surgir também em interfaces SG-AFM [161,162].

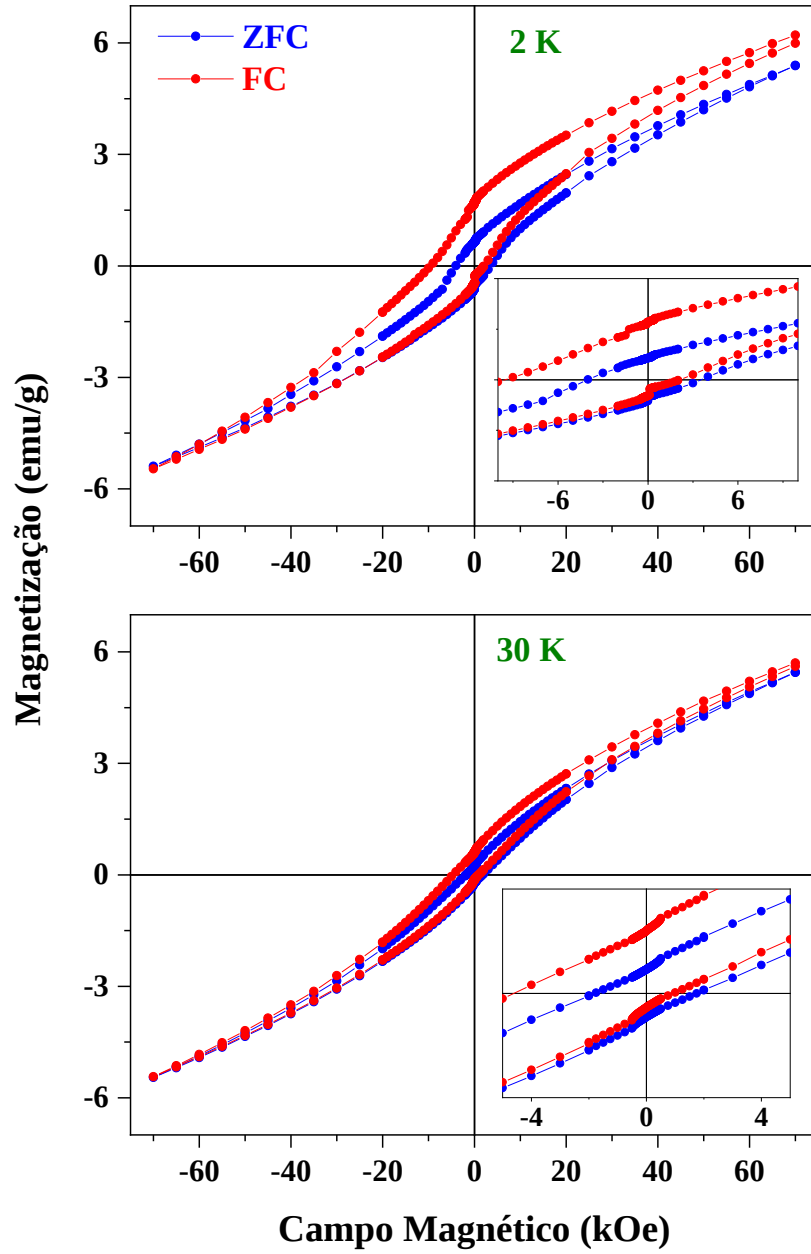


Figura 7.28: Curvas $M(H)$ obtidas em 2 e 30 K, nos protocolos ZFC e FC, para a amostra NiO.

O efeito EB foi observado em 2 e 30 K para as amostras NiO e NFO4. A Tabela 7.8 apresenta os valores dos parâmetros H_{Ex} , M_{EB} , H_C^{ZFC} e H_C^{FC} obtidos em 2 e 30 K. Os valores do H_C^{FC} são maiores do que H_C^{ZFC} para ambas as amostras, exceto em 2 K para amostra NFO4. A existência do efeito EB revela que as amostras investigadas apresentam uma **estrutura**

magnética do tipo *core-shell*. Nessa estrutura, os *spins* localizados no núcleo das partículas (*core*) estão acoplados de forma AFM, ao passo que os *spins* das regiões superficiais (*shell*) formam *clusters* que, primeiro, estão no estado AFM com momento líquido –AFM *canted* – e depois transitam para o estado SG ($T < T_f$).

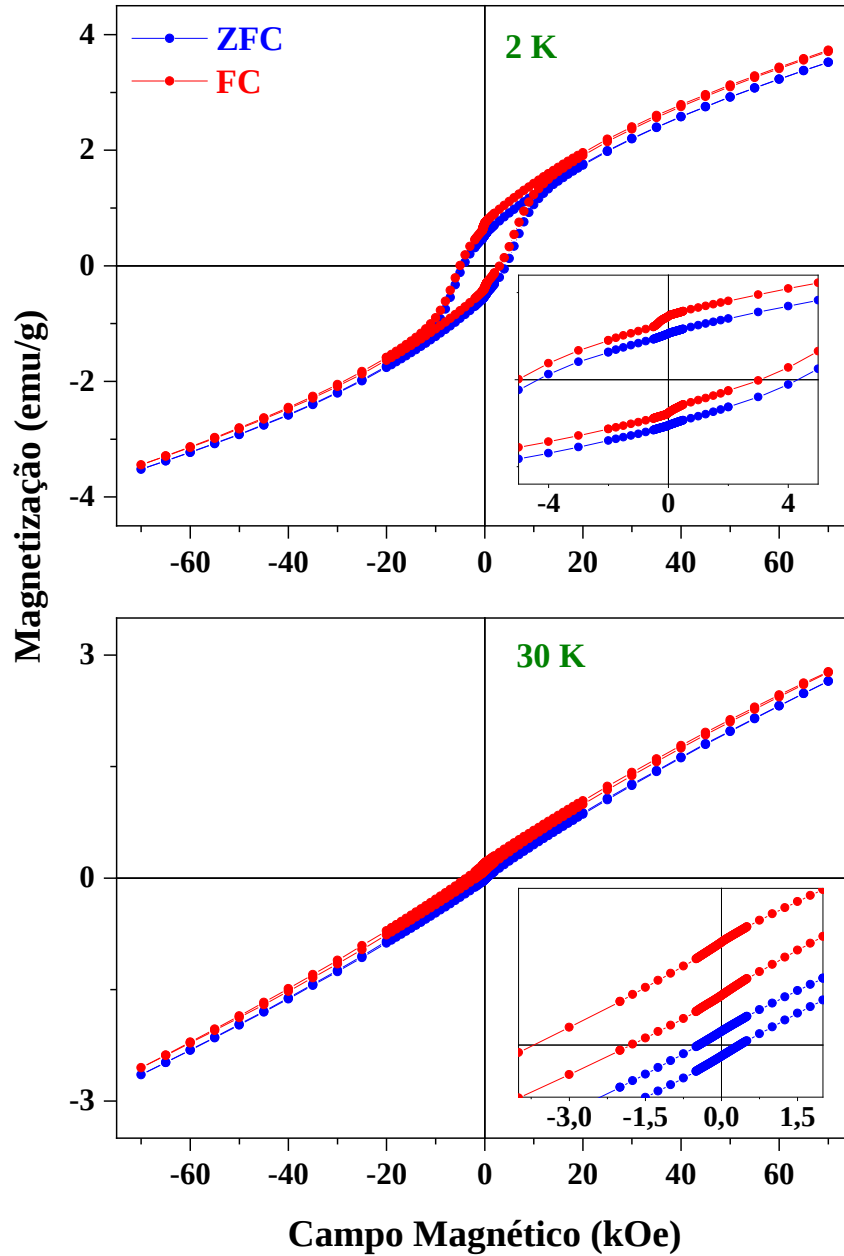


Figura 7.29: Curvas $M(H)$ obtidas em 2 e 30 K, nos protocolos ZFC e FC, para a amostra NFO4.

Tabela 7.8: Valores dos parâmetros H_{EX} , M_{EB} , H_C^{ZFC} e H_C^{FC} obtidos em 2 e 30 K para as amostras NiO e NFO4.

Amostra	H_{EX} (Oe)		M_{EB} (Oe)		H_C^{ZFC} (Oe)		H_C^{FC} (Oe)	
	2 K	30 K	2 K	30 K	2 K	30 K	2 K	30 K
NiO	3731	1840	0,62	0,23	3778	1771	5801	2776
NFO4	980	2742	0,17	0,15	4335	401	4037	960

A [Figura 7.30](#) apresenta as curvas $M(T)$ realizada sob $H = 50$ Oe para as amostras NFO3-500 e NFO3-400. A curva ZFC da amostra NFO3-500 exibe dois máximos: em $T_B = 250$ K e em $T_f = 9$ K. A presença de T_B confirma que a entrada do Fe deslocou a temperatura de transição do estado relaxado para o bloqueado para acima da temperatura ambiente. Com a diminuição do tamanho de partícula – mantendo a concentração de dopante fixa – a T_B foi reduzida para 250 K. Esse resultado revela que **a T_B depende tanto do tamanho de partícula quanto da concentração de Fe.**

Para a amostra NFO3-400, a curva ZFC apresenta dois máximos localizados na região de baixa temperatura: i) $T_{f1} = 18$ K; ii) $T_{f2} = 8$ K. Apesar da redução do tamanho de partícula, o pico em T_{f1} não é compatível com uma temperatura de bloqueio.

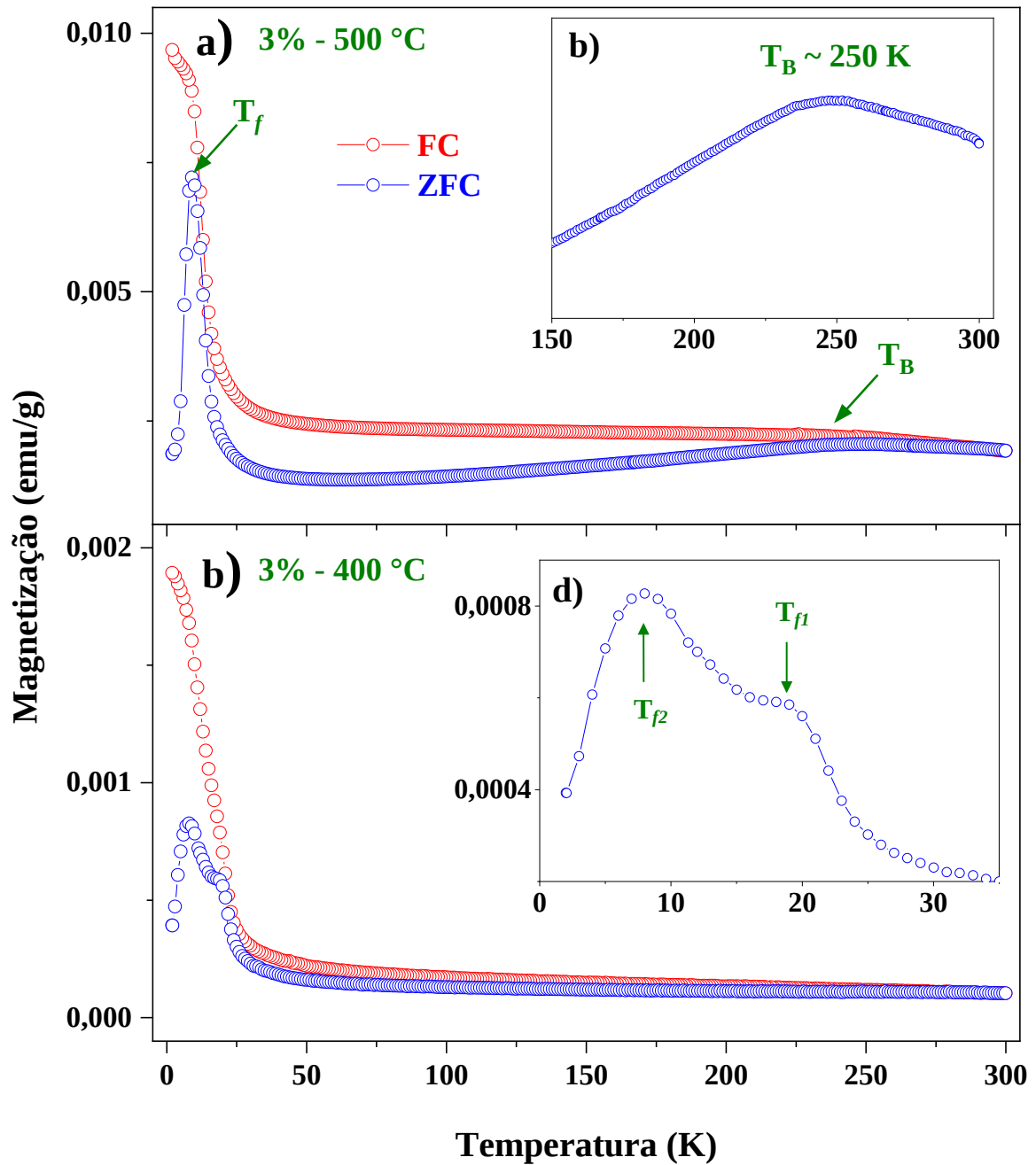


Figura 7.30: Curvas $M(T)$ obtidas sob campo magnético aplicado de 50 Oe para as amostras (a) NFO3-500 e (c) NFO3-400. Os *insets* mostram uma ampliação da curva ZFC para a amostras (b) NFO3-500 e (d) NFO3-400.

A Figura 7.31 exibe o comportamento da T_{irr} em função da temperatura de tratamento térmico do $Ni_{0,97}Fe_{0,03}O$. A redução da temperatura de tratamento térmico e a consequente redução no tamanho de partícula é acompanhada pela redução da T_{irr} .

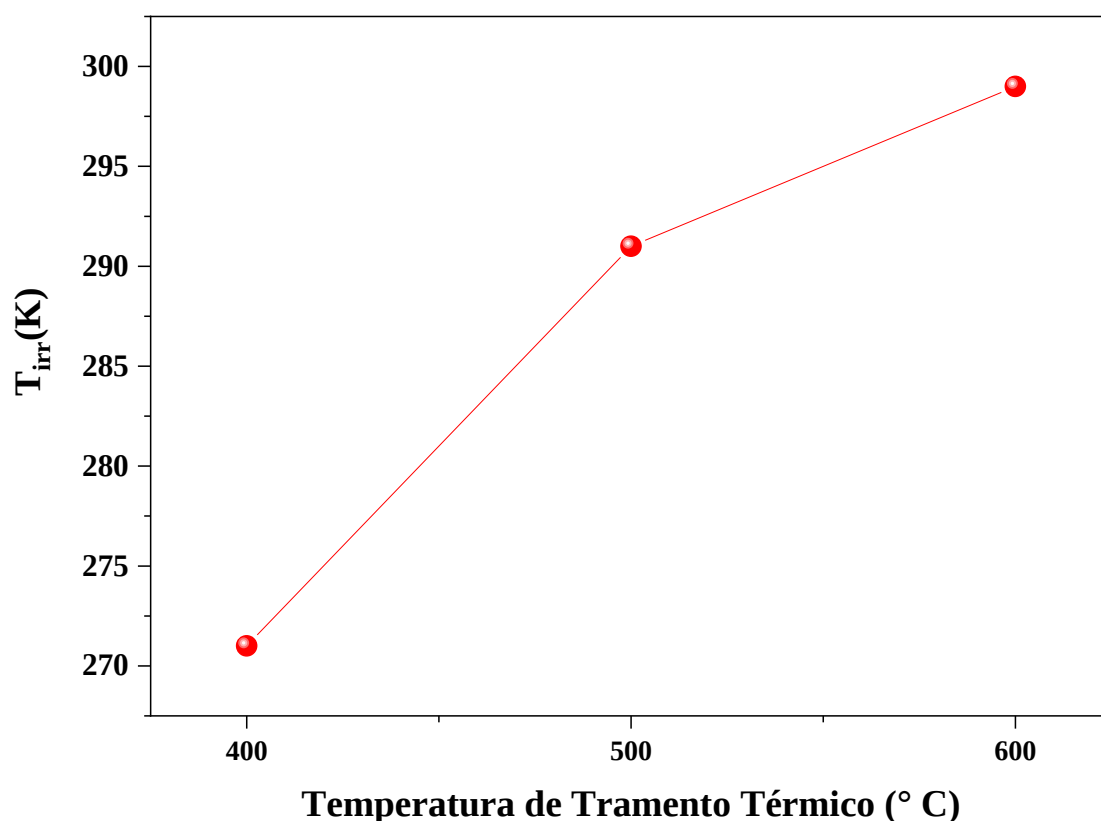


Figura 7.31: Dependência da temperatura de irreversibilidade com a temperatura de tratamento térmicos das amostras de $Ni_{0,97}Fe_{0,03}O$.

As Figuras 7.32 e 7.33 apresentam as curvas $M(H)$ obtidas em 300 e 2 K para as amostras NFO3-500 e NFO3-400. Tanto a curva obtida em 300 K quanto aquela obtida em 2 K apresentam comportamento histerético, indicando a possibilidade da presença de comportamento do tipo FM. Observa-se que o comportamento apresentado por essas amostras é semelhante àqueles exibidos pelas amostras obtidos após tratamento térmico em 600 °C. O componente histerético é geralmente associado às camadas superficiais da partícula. Desta forma, com a redução do tamanho de partícula ele deve tornar-se mais intenso. No entanto, o componente histerético é menor para a amostra NFO3-400, apesar do tamanho de partícula ser menor. Portanto, pode-se concluir que **a histerese magnética não tem origem na natureza nanométrica das partículas.**

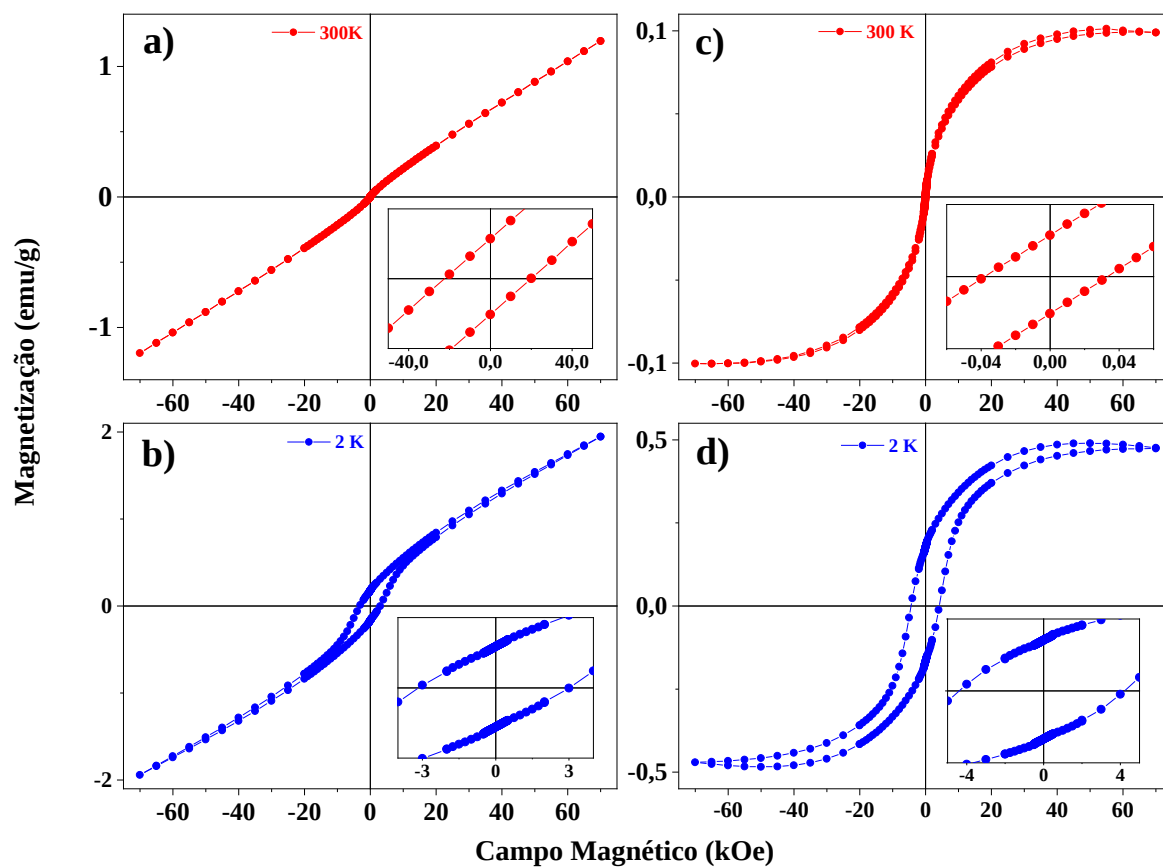


Figura 7.32: (a)-(b) Curvas $M(H)$ obtidas em 2 e 300 K para a amostra NFO3-500. (c)-(d) curvas após a subtração da contribuição linear.

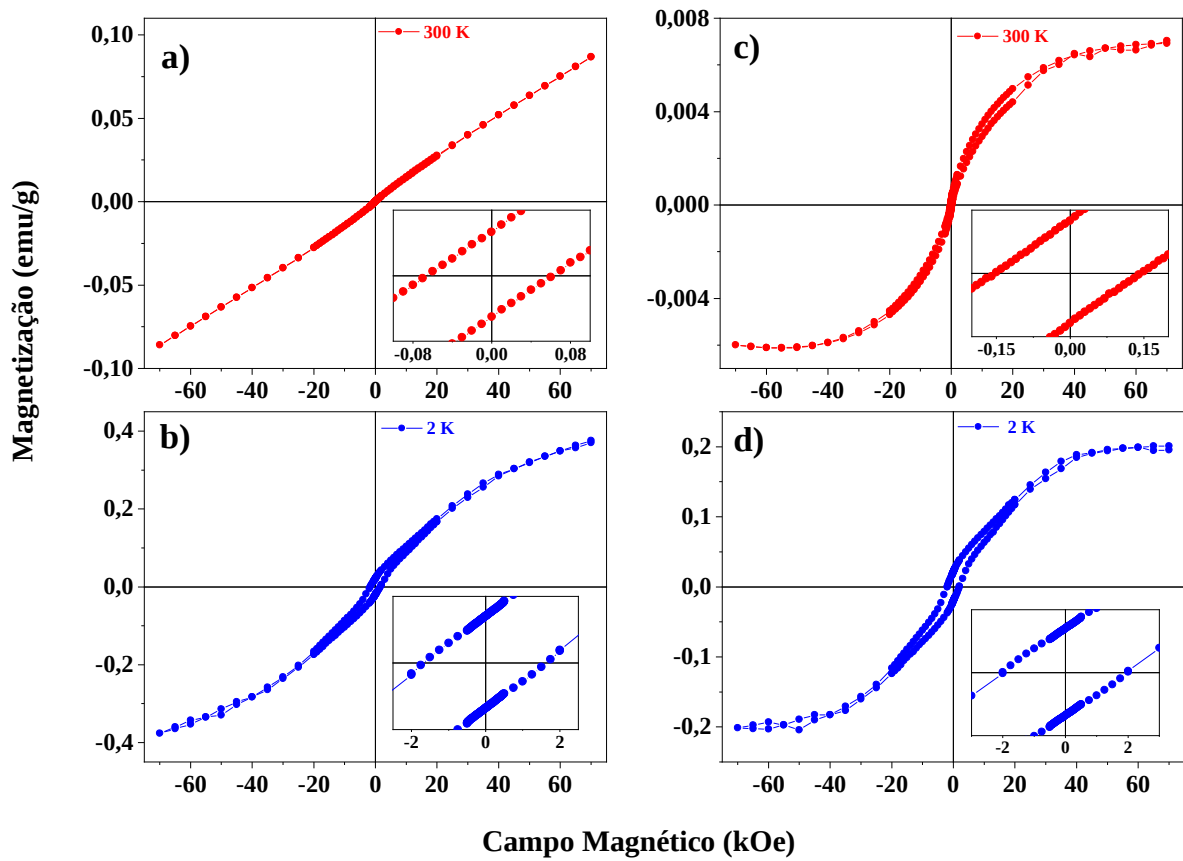


Figura 7.33: (a)-(b) Curvas $M(H)$ obtidas em 2 e 300 K para a amostra NFO3-400. (c)-(d) curvas após a subtração da contribuição linear.

A [Figura 7.34](#) apresenta as curvas $M(H)$ realizadas em 2 K nos protocolos ZFC e FC para a amostra NFO3-400. Nota-se o deslocamento entre as curvas ZFC e FC. Esse comportamento está de acordo com aquele reportado por [Kodama et al. \[163\]](#) para NPs de NiO com diferentes tamanhos. A presença do efeito EB aponta para existência de acoplamento entre uma fase FM/SG e outra AFM, em uma estrutura magnética do tipo *core-shell*.

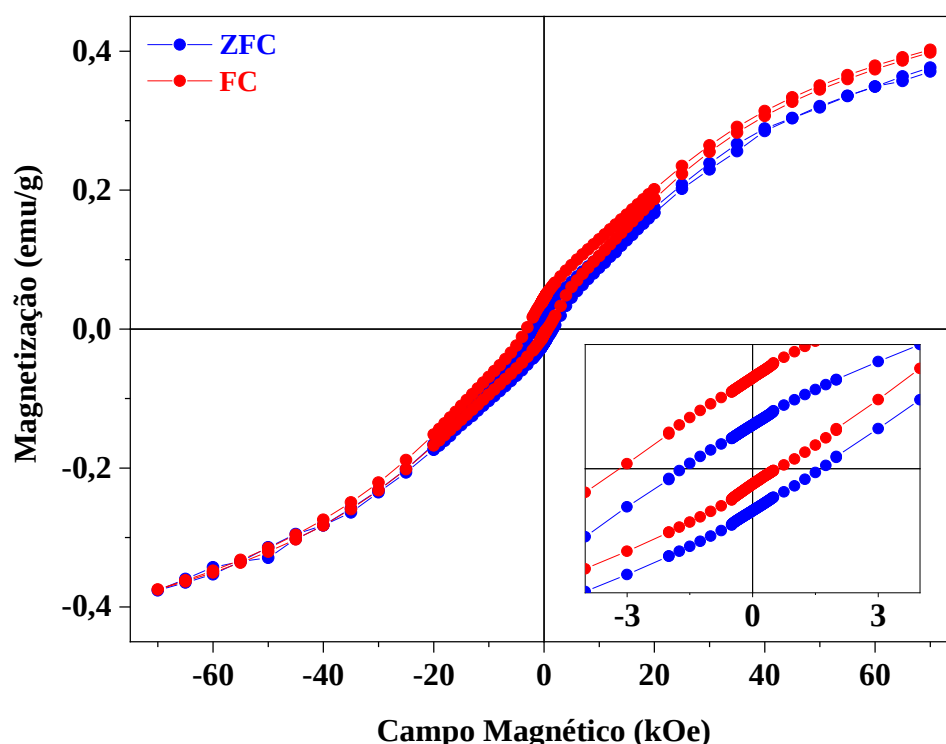


Figura 7.34: Curvas $M(H)$ obtidas em 2 K, nos protocolos ZFC e FC, para a amostra NFO3-400.

7.7 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer obtidos em diferentes temperaturas para as NPs de NiO dopado com Fe estão apresentados da [Figura 7.35](#) a [7.38](#). Em TA, os espectros de todas as amostras estão desdobrados e foram ajustados com uma **distribuição de campos magnéticos hiperfinos** (B_{hf}) e um **dubleto** com pequena área relativa. Com a redução da temperatura de medida o desdobramento magnético evoluiu, revelando vales mais definidos (abaixo de 100 K). O melhor ajuste dos espectros obtidos em 50 e 100 K foi alcançado utilizando **dois sextetos magnéticos**. Além desses dois componentes magnéticos, o dubleto continuou presente, embora, em baixa temperatura sua presença torna-se indiscutível. Esse dubleto torna-se mais evidente com o aumento da concentração de Fe, o que leva a associá-lo à redução no tamanho de partícula.

Durante o processo de ajuste verificou-se a presença de assimetria no espectro obtido em 4,2 K para a amostra NFO3, fazendo necessário o ajuste desse espectro com dois sextetos. Essa metodologia foi aplicada no ajuste dos espectros obtidos em 50 e 100 K de todas as amostras dopadas.

Os parâmetros hiperfinos obtidos por meio do ajuste dos espectros Mössbauer coletados em diferentes temperaturas estão apresentados na [Tabela 7.9](#). Analisando os valores para o deslocamento isomérico (δ), nota-se que **o Fe entra na estrutura do NiO apenas com valência 3+ e no estado de alto spin**.

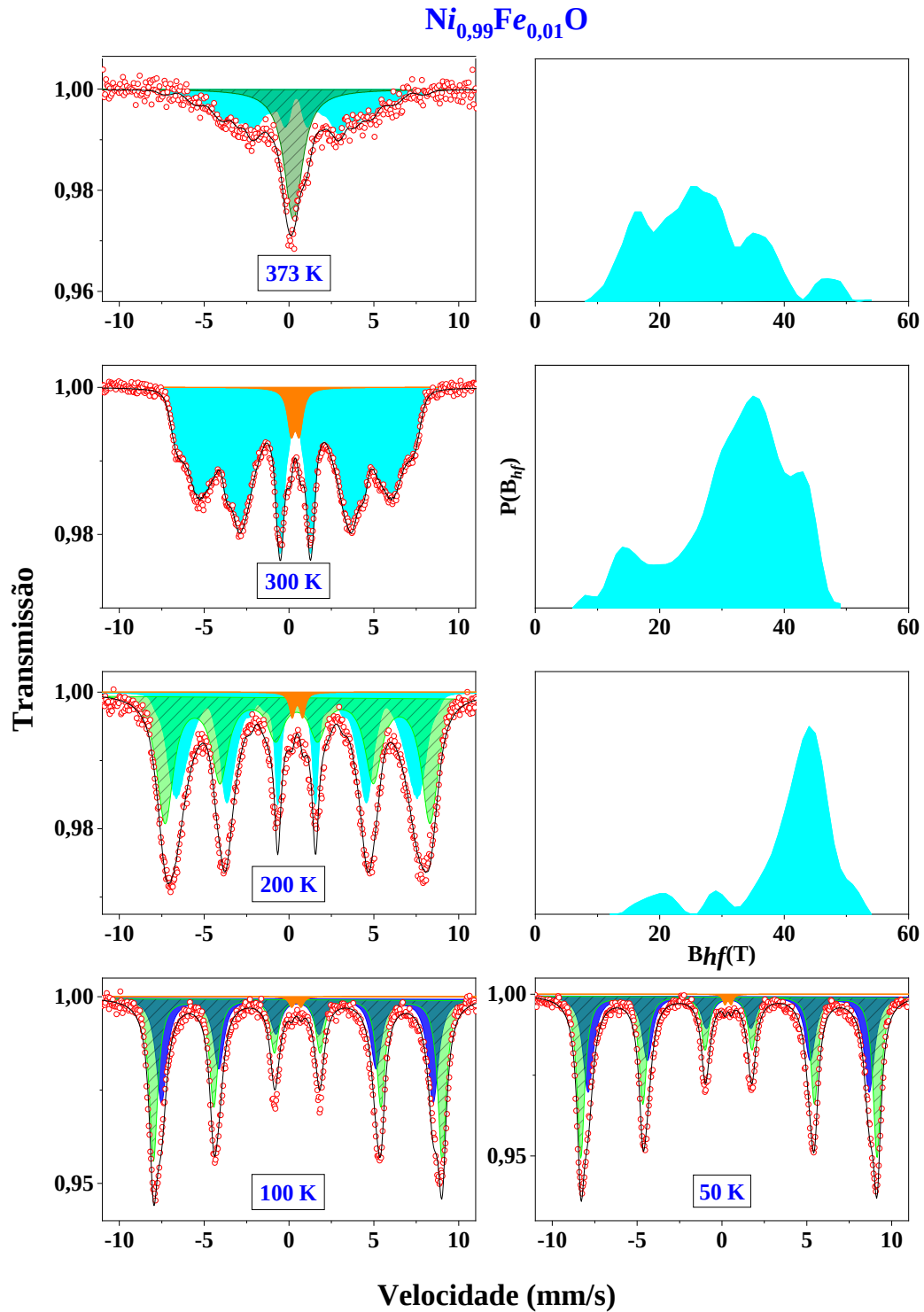


Figura 7.35: Espectros Mössbauer para a amostra NFO1 obtidos em 50, 100, 200, 300 e 373 K.

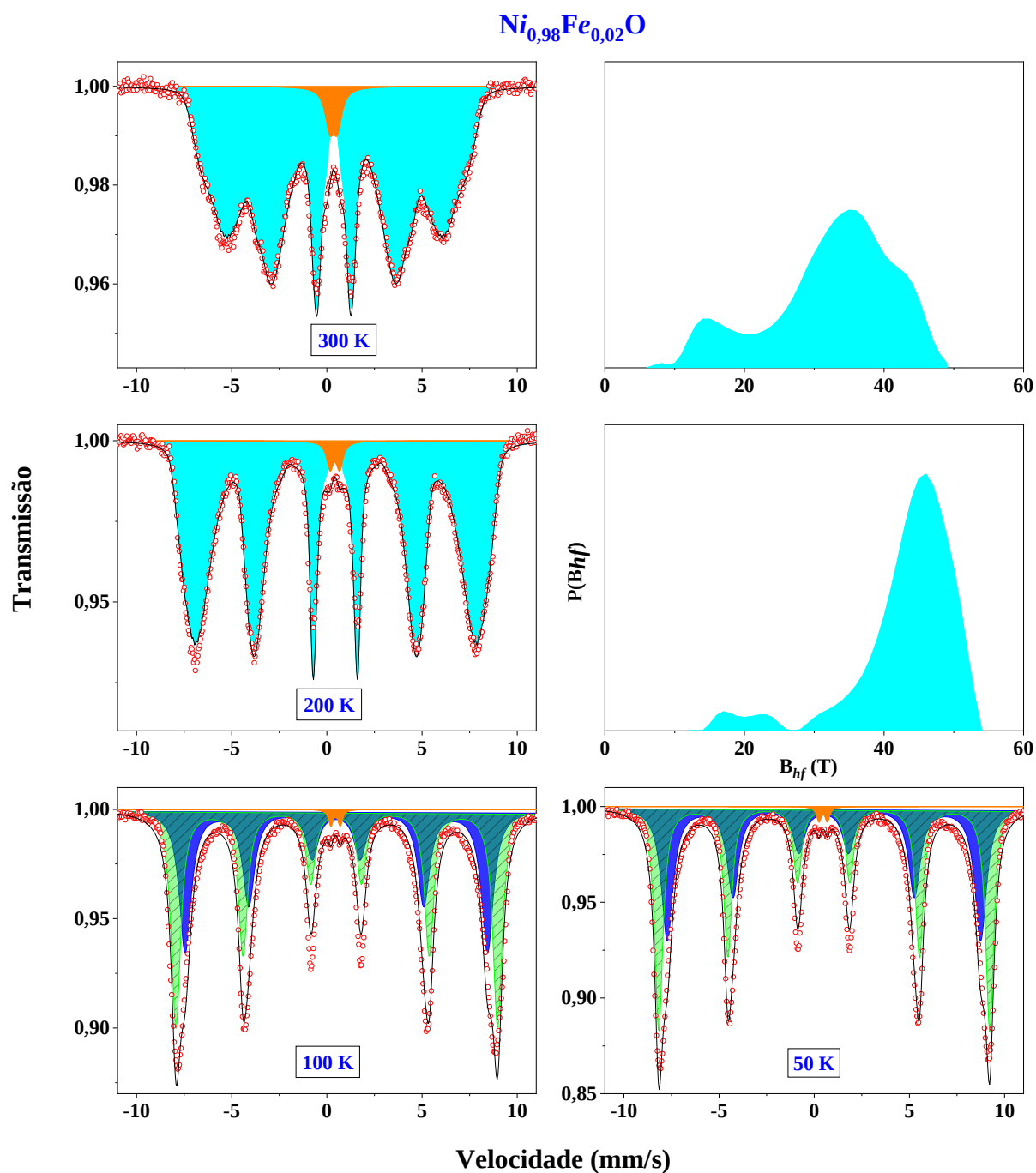


Figura 7.36: Espectros Mössbauer para a amostra NFO2 obtidos em 50, 100, 200 e 300 K.

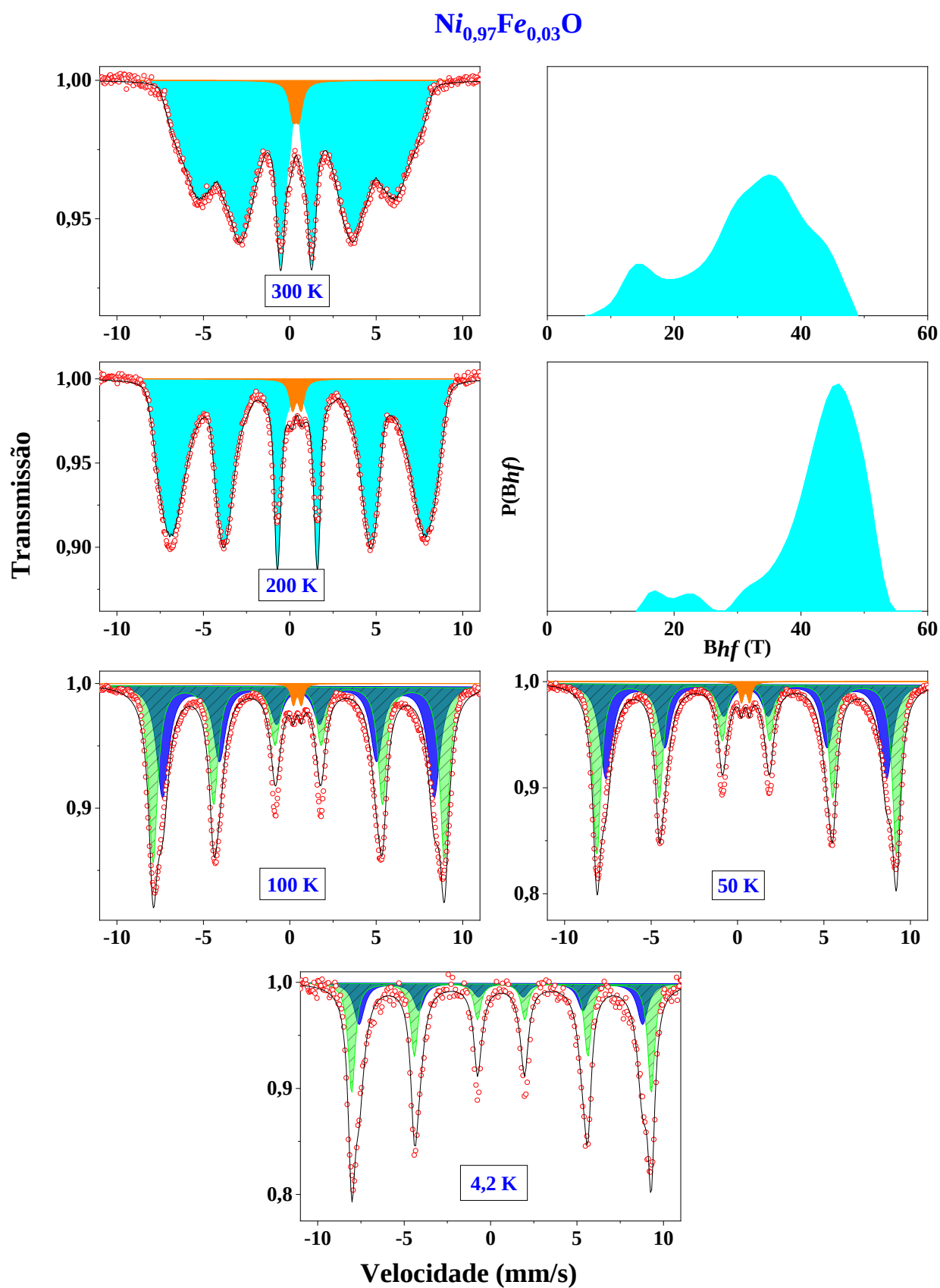


Figura 7.37: Espectros Mössbauer para a amostra NFO3 obtidos em 4,2, 50, 100, 200 e 300 K.

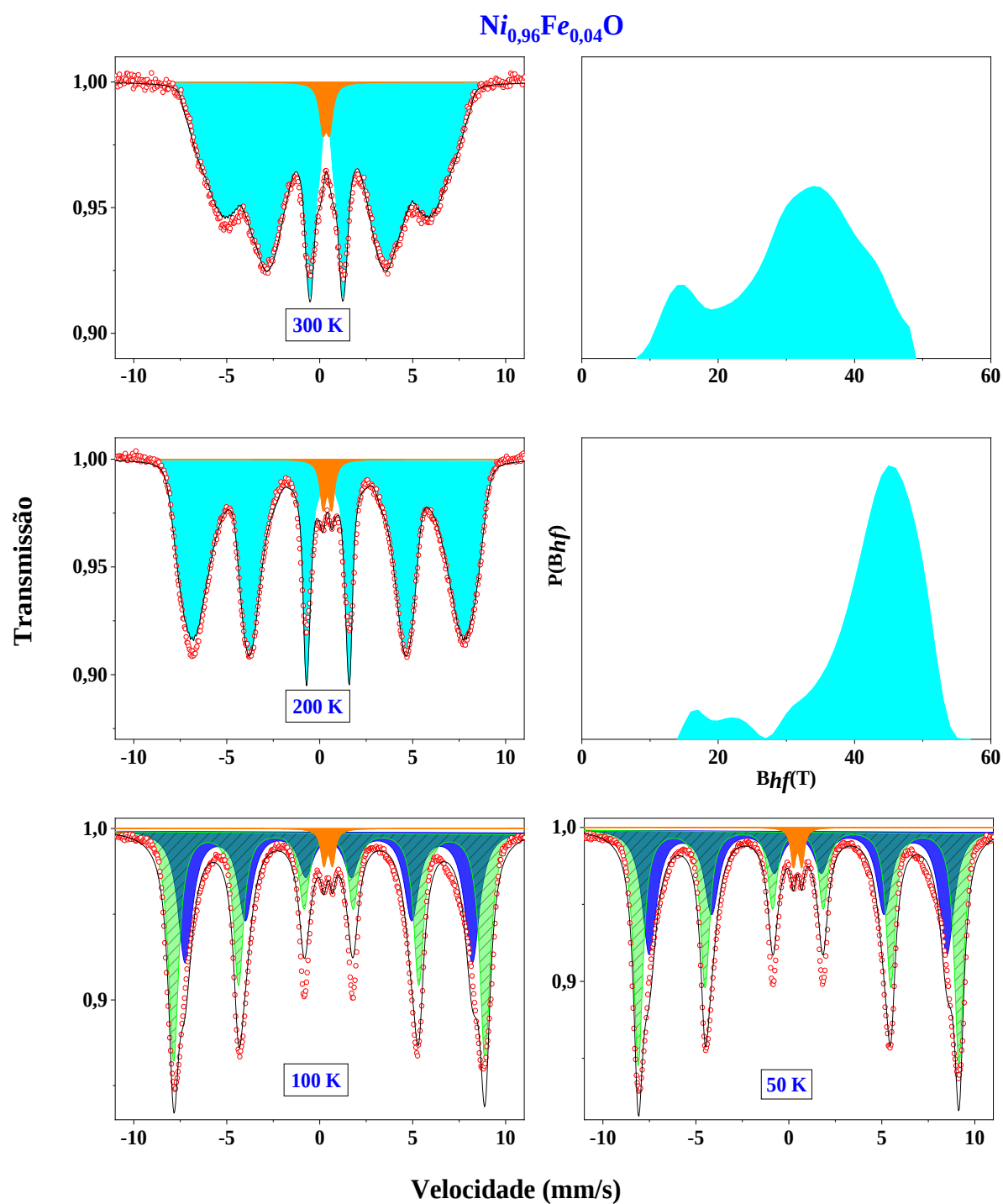


Figura 7.38: Espectros Mössbauer para a amostra NFO4 obtidos em 50, 100, 200 e 300 K.

Tabela 7.9: Parâmetros hiperfinos obtidos em diferentes temperaturas para as amostras de NiO dopado com 1, 2, 3 e 4% de Fe.

$Ni_{1-x}Fe_xO$	Temp. (K)	Subespectro	δ (mm/s)	$\Delta E_Q/2\epsilon$ (mm/s)	Γ (mm/s)	B_{hf} (T)	Área (%)
$x = 0,01$	373	Dist. de B_{hf}	0,38	-0,10	0,27	26,7	57,9
		Singlete	0,25	...	1,27	...	42,1
	300	Dist. de B_{hf}	0,38	0,01	0,27	32,2	95,6
		Dubleto	0,36	0,48	0,51	...	4,4
	200	Sexteto	0,47	-0,05	1,18	48,4	52,6
		Dist. de B_{hf}	0,45	0,00	0,27	40,9	45,8
		Dubleto	0,49	0,61	0,38	...	1,6
	100	Sexteto 1	0,50	0,03	0,59	52,7	54,4
		Sexteto 2	0,49	0,00	0,76	49,7	44,6
		Dubleto	0,42	0,55	0,37	...	1,0
	50	Sexteto 1	0,51	0,02	0,55	54,1	54,9
		Sexteto 2	0,51	0,00	0,74	51,4	44,3
		Dubleto	0,46	0,36	0,27	...	0,8
$x = 0,02$	300	Dist. de B_{hf}	0,38	0,04	0,27	32,5	96,8
		Dubleto	0,35	0,41	0,56	...	3,2
	200	Dist. de B_{hf}	0,46	0,02	0,27	43,2	98,0
		Dubleto	0,42	0,51	0,42	...	2,0
	100	Sexteto 1	0,50	0,03	0,59	52,4	53,5
		Sexteto 2	0,49	0,00	0,77	49,2	45,6
		Dubleto	0,46	0,50	0,28	...	0,9
	50	Sexteto 1	0,51	0,03	0,51	53,9	53,1
		Sexteto 2	0,50	0,01	0,75	51,1	46,0
		Dubleto	0,47	0,45	0,27	...	0,9
$x = 0,03$	300	Dist. de B_{hf}	0,38	0,03	0,27	31,6	97,1
		Dubleto	0,36	0,35	0,50	...	2,9
	200	Dist. de B_{hf}	0,46	0,04	0,27	42,9	97,5
		Dubleto	0,41	0,50	0,42	...	2,5

$x = 0,04$	100	Sexteto 1	0,50	0,04	0,62	52,3	52,6
		Sexteto 2	0,50	0,02	0,86	48,7	45,9
		Dubleto	0,44	0,46	0,32	...	1,5
	50	Sexteto 1	0,51	0,04	0,56	53,7	53,1
		Sexteto 2	0,50	0,02	0,86	50,3	45,3
		Dubleto	0,46	0,47	0,30	...	1,6
	4,2	Sexteto 1	0,51	0,02	0,48	53,7	52,6
		Sexteto 2	0,49	0,00	0,75	50,8	47,4
	300	Dist. de B_{hf}	0,38	0,03	0,27	31,2	97,1
		Dubleto	0,35	0,36	0,43	...	2,9
	200	Dist. de B_{hf}	0,45	0,03	0,27	42,3	97,0
		Dubleto	0,41	0,47	0,38	...	3,0
	100	Sexteto 1	0,50	0,04	0,66	51,9	53,8
		Sexteto 2	0,48	0,01	0,95	47,9	44,0
		Dubleto	0,45	0,47	0,37	...	2,2
	50	Sexteto 1	0,51	0,04	0,59	54,5	53,2
		Sexteto 2	0,49	0,01	0,94	49,6	44,5
		Dubleto	0,47	0,46	0,33	...	2,3

A presença de uma distribuição de B_{hf} em TA para todas as amostras dopadas pode ser atribuída às **excitações magnéticas coletivas**. Com o aumento da concentração de Fe e, consequentemente, a redução do tamanho de partícula, a energia de anisotropia pode tornar-se comparável à energia térmica. Nesse caso, a direção de magnetização deixa de ser fixa e passa a flutuar em torno de um eixo de fácil magnetização – excitações magnéticas coletivas – ou entre vários eixos fáceis – relaxação SPM – [164], fazendo com que o momento magnético percebido pelo núcleo de Fe seja reduzido. Sabendo que o B_{hf} é proporcional ao momento magnético do átomo de Fe, a presença de NPs com diferentes tamanhos produz uma distribuição de B_{hf} , visualmente caracterizada por um conjunto de seis vales com ampla largura de linha, como observado em TA.

A presença em TA de distribuição magnética é compatível com as flutuações SPM reveladas pelas curvas $M(T)$. A transformação progressiva para sextetos confirma o bloqueio dos domínios SPM à medida que a temperatura é reduzida

A presença do dubleto pode ser associada aos *spins* superficiais, que estão desacoplados e flutuando como em um estado PM. Para a amostra NFO3 o dubleto está presente nos espectros obtidos em 50 e 100 K, mas desaparece quando a medida é realizada em 4,2 K, o que reforça o argumento de que esse componente é oriundo dos *spins* superficiais que ainda não estão congelados. Essa temperatura (4,2 K) está localizada abaixo da temperatura de transição para o estado SG, que ocorre por volta de 10 K, de acordo com as curvas de magnetização. [Bødker et al. \[104\]](#) também observaram a presença de um dubleto com pequena área no NiO dopado com Fe quando as interações interpartículas foram reduzidas. Os pesquisadores também associaram esse componente aos *spins* descompensados localizados na superfície das partículas.

A presença de dois componentes magnéticos está associada à presença de **duas regiões magnéticas distintas**. A presença desses componentes magnéticos é mais um argumento que reforça a existência de uma estrutura magnética do tipo *core-shell*, que foi proposta a partir da análise das medidas de magnetização. Na situação de inexistência dessa estrutura, deveria existir apenas um componente magnético. Dessa forma, um dos sextetos pode ser associado ao *core* e o outro, ao *shell*. Nesse caso, o **sexteto com maior B_{hf}** e menor Γ foi associado ao ***core* (sexteto 1)**, e o outro, ao ***shell* (sexteto 2)**. O δ dos dois sextetos são semelhantes, isso significa que ambos os componentes são a assinatura de Fe^{3+} localizados em ambientes químicos semelhantes. Além do δ , os sextetos também apresentam áreas semelhantes. Esse comportamento pode ser justificado pela presença de alta concentração de Fe na região superficial, como revelado pelo XPS. O aumento da concentração de Fe não provoca alteração significativa na relação das áreas dos sextetos, como mostra a [Figura 7.39](#). A [Figura 7.40](#) apresenta o comportamento do B_{hf} dos componentes associados ao *core* e ao *shell* em função da concentração de dopante.

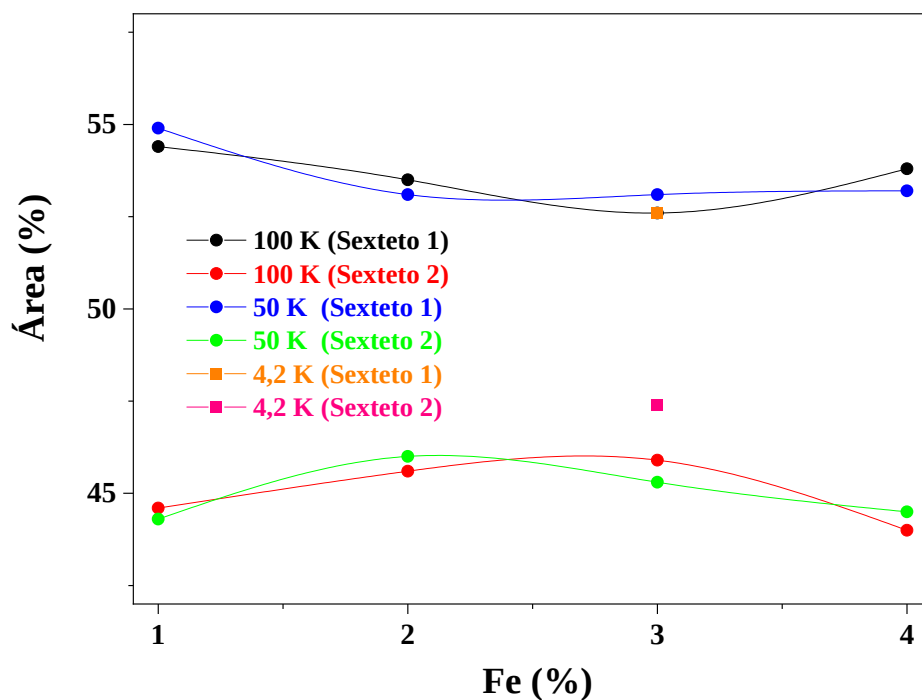


Figura 7.39: Área dos sextetos dos espectros obtidos em 100 e 50 K (e em 4,2 K para amostra dopada com 3%), em função da concentração de Fe.

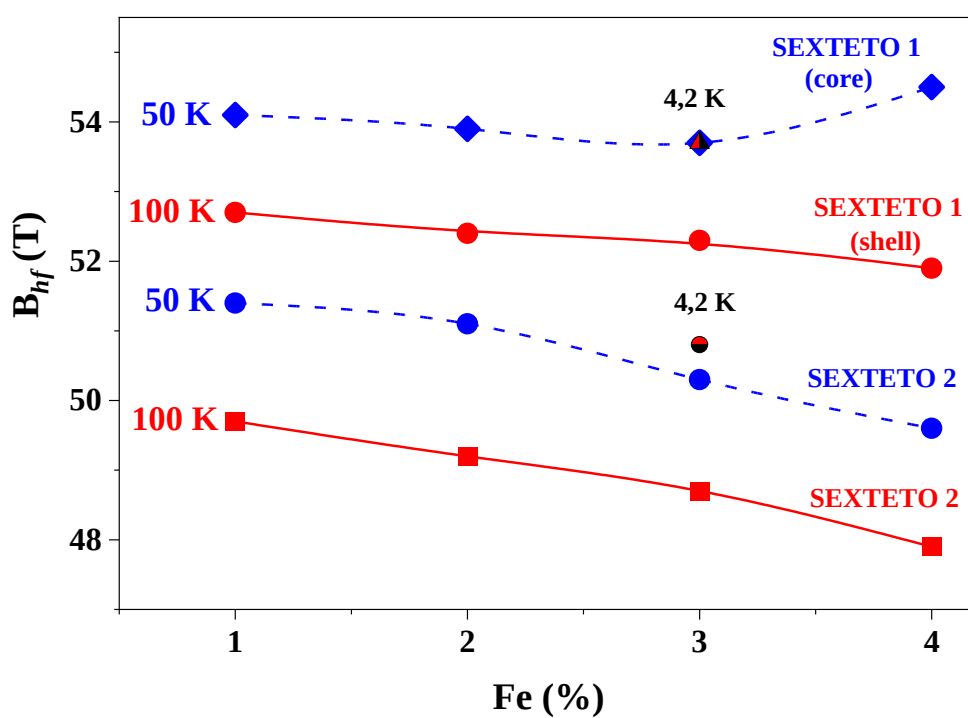


Figura 7.40: Comportamento do B_{hf} dos componentes magnéticos associados ao core (sexteto 1) e ao shell (sexteto 2).

Em princípio, poder-se-ia inclinar a associar um dos componentes magnéticos à presença de algum óxido magnético, tal como a hematita ou a ferrita de níquel. Contudo, os parâmetros hiperfinos apresentados na [Tabela 7.9](#) não são compatíveis com os parâmetros característicos da hematita nem da ferrita de níquel encontrados na literatura [\[165,166\]](#). No entanto, é de conhecimento que os parâmetros hiperfinos dependem do método de síntese e do grau de cristalização do material. Desta forma, a simples comparação dos parâmetros obtidos experimentalmente com aqueles presentes na literatura não é suficiente para descartar a presenças das referidas fases. Como forma de elucidar essas dúvidas, foi preparado duas amostras que fornecem condições para a formação de hematita e ferrita de níquel, ou seja, regiões com alta concentração de Fe. Essas amostras foram preparadas usando a mesma técnica de síntese e condições de tratamento térmico empregado na produção do sistema $Ni_{1-x}Fe_xO$. Ambas as amostras são monofásicas e bem cristalizadas ([Anexo 1](#) e [Anexo 2](#)).

A [Tabela 7.10](#) apresenta os parâmetros hiperfinos obtidos por meio do ajuste dos espectros Mössbauer coletados em 50 e 300 K para a hematita ([Figura 7.41](#)) e para a ferrita de níquel ([Figura 7.42](#)). Esses parâmetros são compatíveis com os valores reportados na literatura para Fe_2O_3 e $NiFe_2O_4$ na forma *bulk* [\[165,166\]](#). Quando se compara os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos em 50 K, presentes nas [Tabelas 7.9](#) e [7.10](#), verifica-se que eles são diferentes e, portanto, pode-se descartar a presença da hematita e da ferrita de níquel.

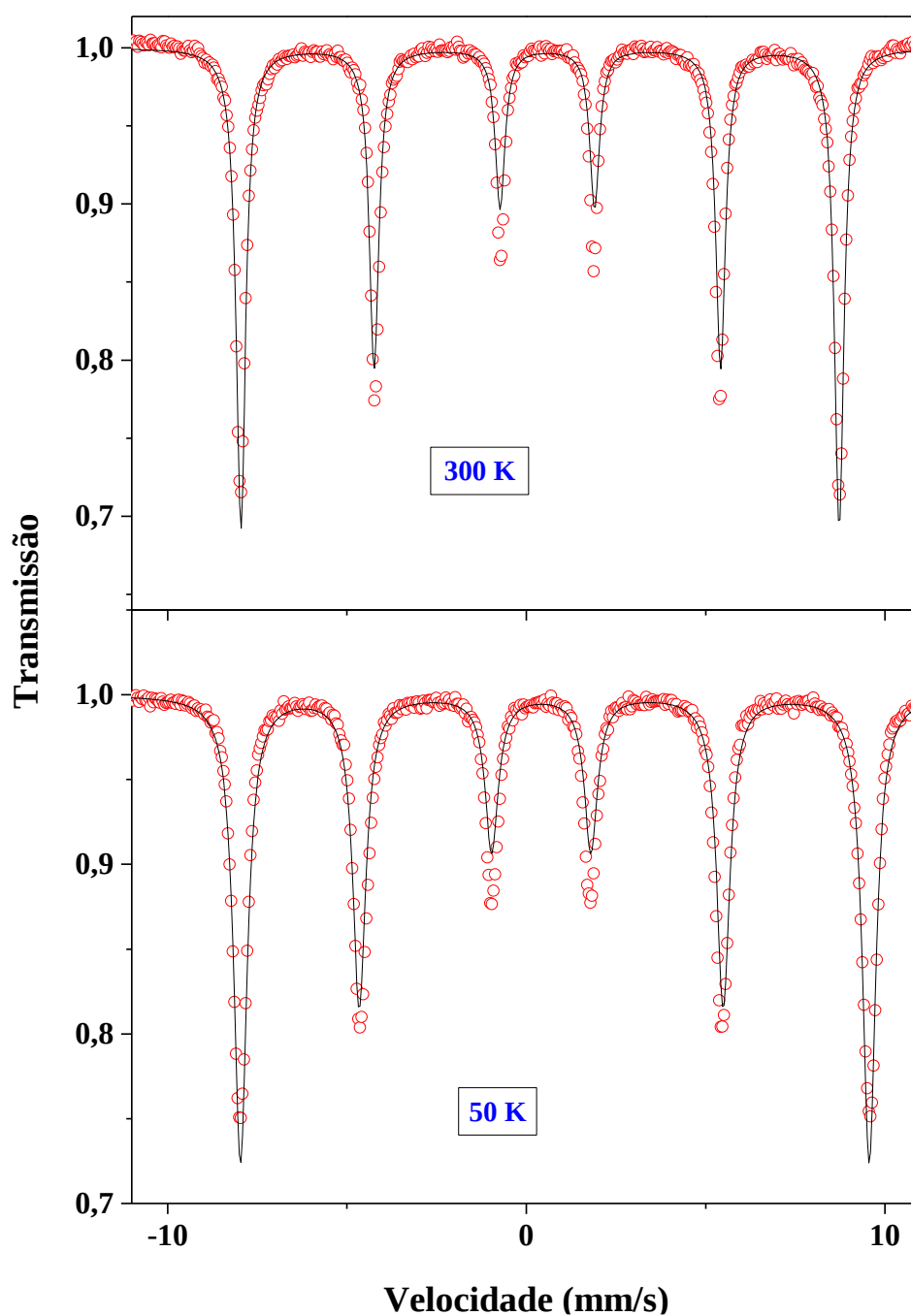


Figura 7.41: Espectros Mössbauer obtidos em 50 e 300 K para hematita sintetizada mediante tratamento térmico em 600 °C do acetato de Fe II liofilizado.

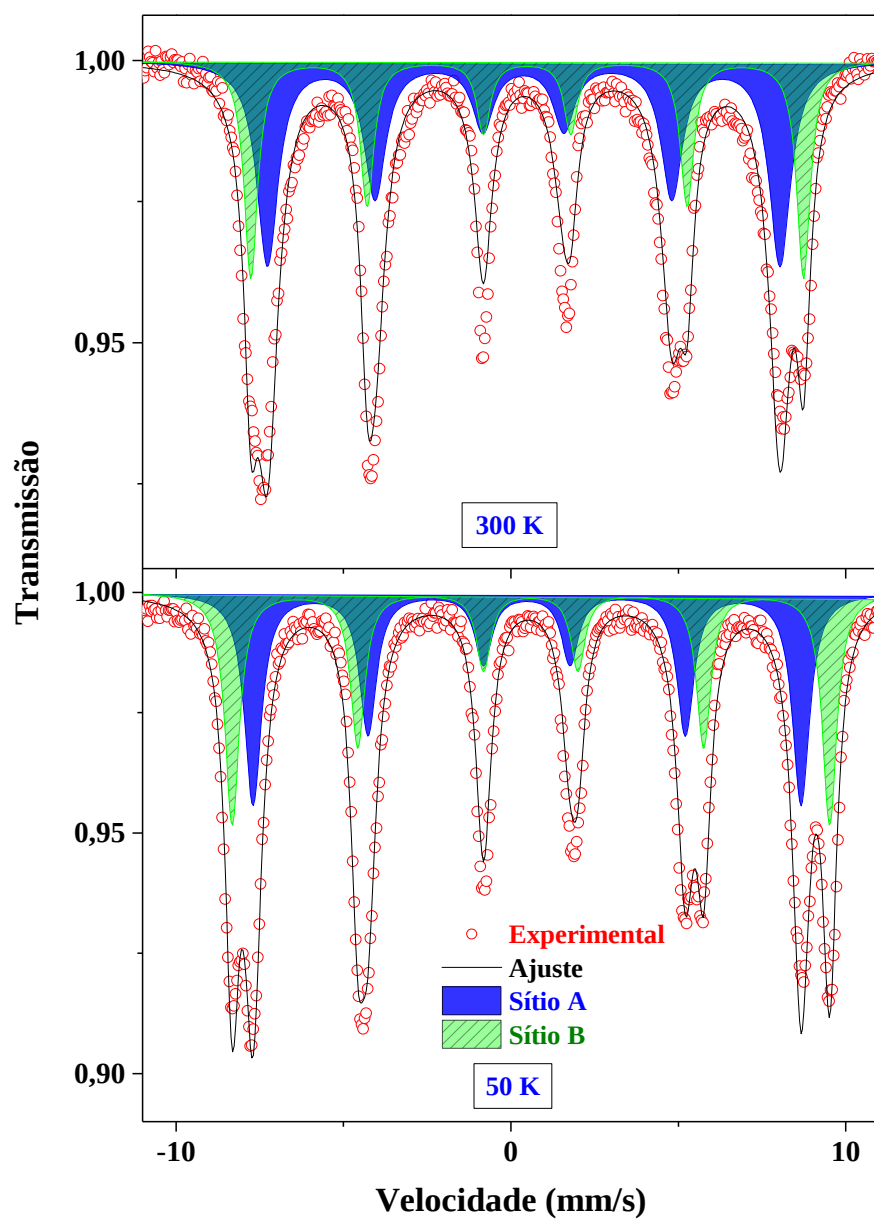


Figura 7.42: Espectros Mössbauer obtidos em 50 e 300 K para ferrita de níquel sintetizada mediante tratamento térmico em 600 °C da mistura liofilizada de acetatos de Fe II e níquel II.

Tabela 7.10: Parâmetros hiperfinos obtidos em 50 e 300 K para amostras de Fe_2O_3 e NiFe_2O_4 preparadas sob condições idênticas àsquelas empregadas na síntese do sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$.

Amostra	Temp. (K)	Subespectro	δ (mm/s)	2ε (mm/s)	Γ (mm/s)	B_{hf} (T)	Área (%)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	50	Sexteto	0,50	0,38	0,44	54,4	100
	300	Sexteto	0,37	-0,20	0,32	51,7	100
NiFe_2O_4	50	Sítio A	0,37	0,01	0,61	50,7	56,0
		Sítio B	0,48	0,00	0,52	55,3	44,0
	300	Sítio A	0,27	0,01	0,77	47,5	69,7
		Sítio B	0,38	0,00	0,49	51,2	30,3

Os espectros Mössbauer obtidos em diferentes temperaturas para as amostras NFO1-400, NFO3-500 e NFO3-400 com seus respectivos ajustes teóricos estão apresentados nas Figuras 7.43, 7.44 e 7.45, nessa ordem, e os respectivos parâmetros hiperfinos estão apresentados na Tabela 7.11. Com a redução do tamanho de partícula, a ordem magnética apresentada em TA pela amostra dopada com 3% foi reduzida até desaparecer completamente para a amostra NFO3-400. Em TA o espectro Mössbauer da amostra NFO3-500 foi ajustado com dois componentes, **um dubleto** e **uma distribuição de B_{hf}** . Para a amostra NFO3-400 esse dubleto tornou-se o único componente. Por sua vez, a amostra NFO1-400 apresenta ausência de ordem magnética até cerca de 150 K. Portanto, a redução da temperatura de tratamento térmico de 600 para 400 °C **fez com que a transição para o estado bloqueado se iniciasse por volta de 150 K**.

Quando se compara os espectros Mössbauer obtidos para as amostras $\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}$ e $\text{Ni}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$ sintetizadas em 400 °C, observa-se que **a entrada do Fe causa um aumento da temperatura de bloqueio**. Nota-se que para a amostra NFO1-400 a temperatura de bloqueio está localizada abaixo de 150 K; no entanto, nessa temperatura observa-se uma contribuição magnética – que não foi ajustada –, devida, provavelmente, ao bloqueio dos momentos magnético das partículas maiores. Por outro lado, para a amostra NFO3-400 a T_B se encontra em temperatura mais alta, entre 200 e 300 K. A T_B está associada, geralmente, ao tamanho de partícula e as interações interpartículas. Como ambas as amostras apresentam tamanhos de partículas semelhantes, não se pode associá-los a essa redução da temperatura de bloqueio. Por outro lado, a entrada do Fe pode ter intensificado as interações interpartículas, fazendo com que

a T_B aumentasse para a amostra com maior concentração de dopante. Portanto, conclui-se que **a presença do Fe aumenta a T_B do NiO**.

Sabendo que os sítios cristalográficos ocupados pelo Ni^{2+} apresentam simetria cúbica, a presença de um dubleto indica que os sítios que os íons de Fe^{3+} ocupam são distorcidos. Essa distorção pode ter origem na diferença de valência entre o átomo substituído (2+) e o substituto (3+), assim como também na formação de vacâncias de Ni^{2+} e oxigênio intersticial, defeitos esses, em teoria, produzidos pela entrada do Fe^{3+} , devido à necessidade de manter a neutralidade na rede.

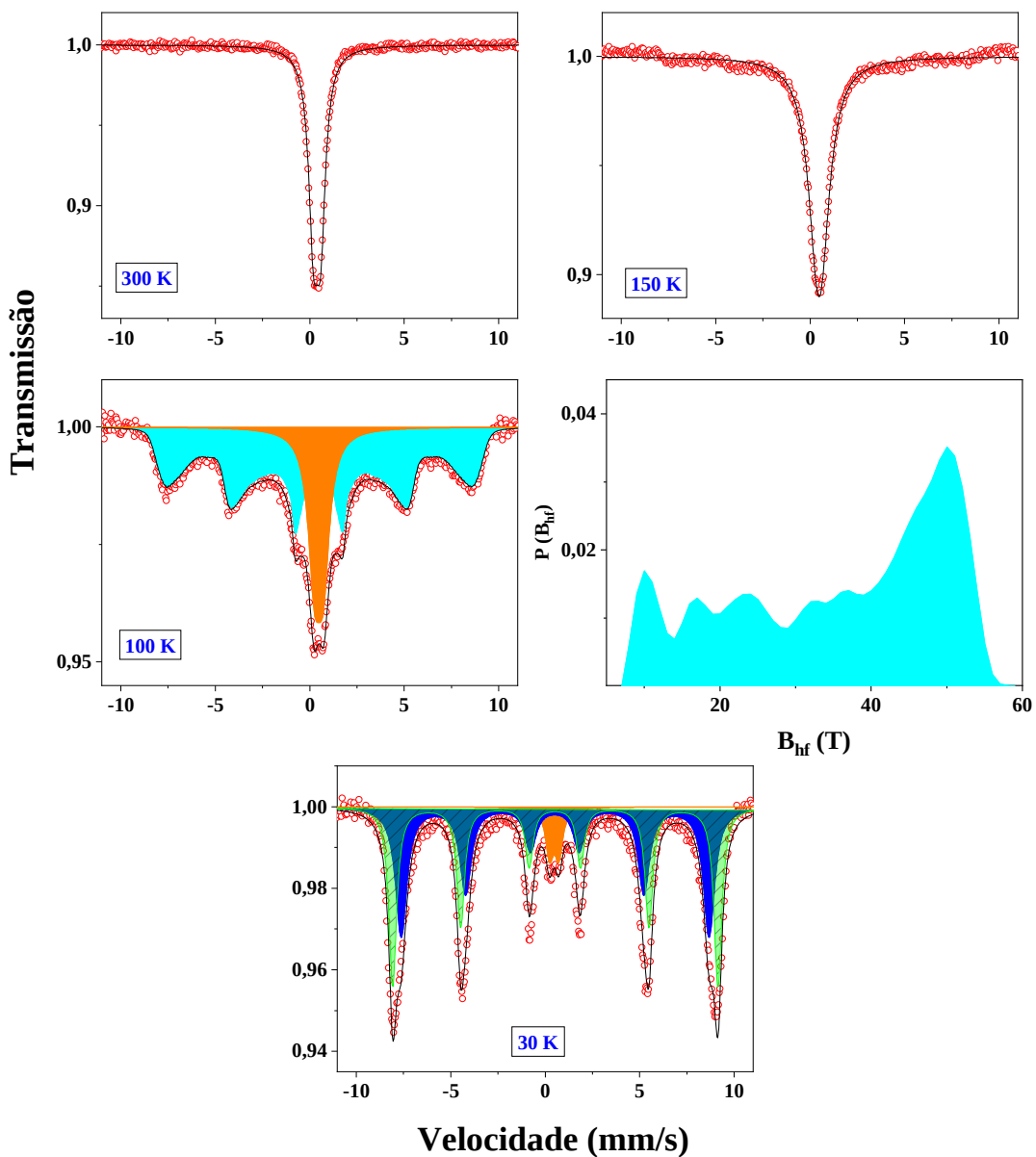


Figura 7.43: Espectros Mössbauer da amostra NFO1-400 obtidos em 30, 100, 150 e 300 K.

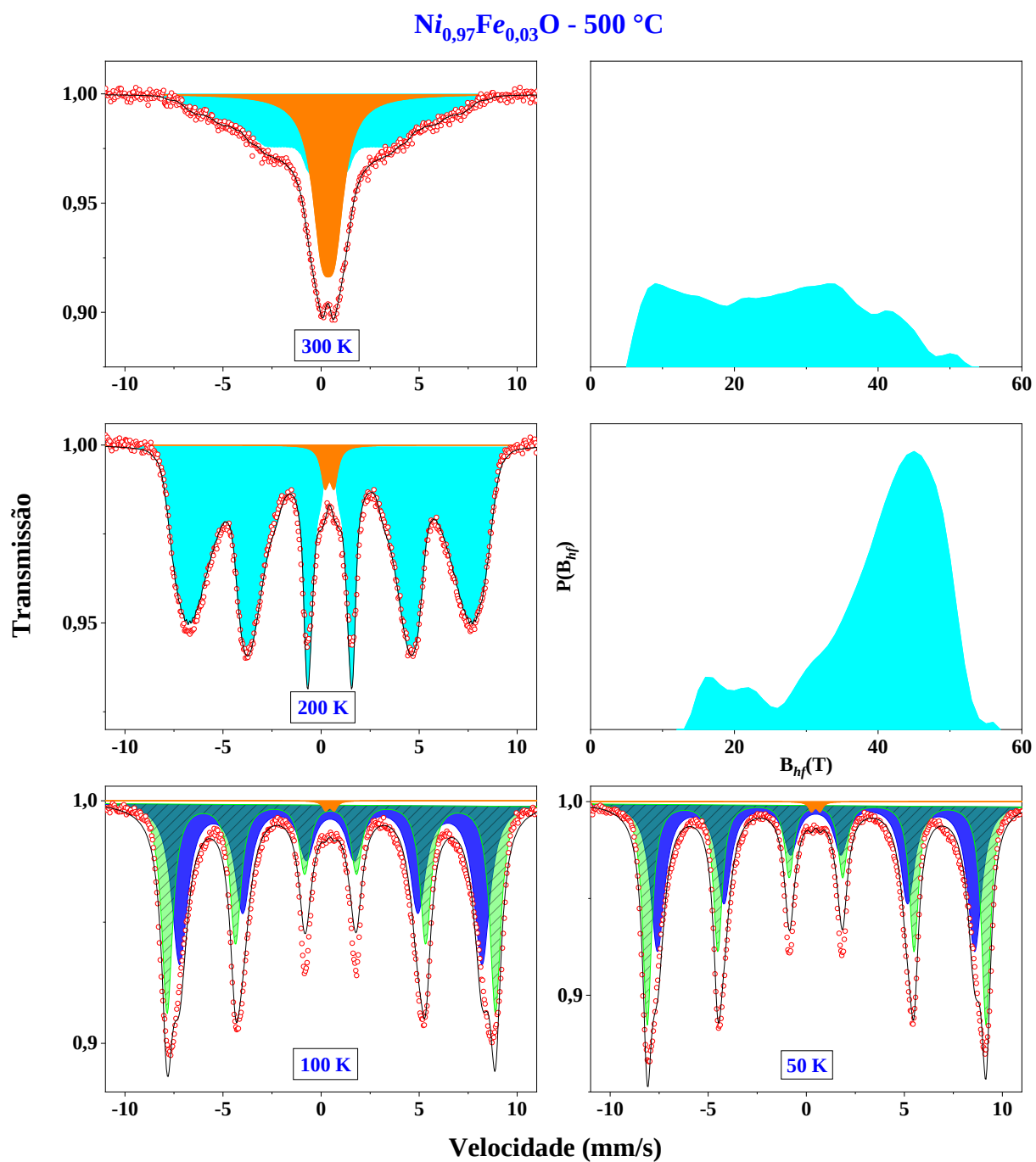


Figura 7.44: Espectros Mössbauer da amostra NFO3-500 obtidos em 50, 100, 200 e 300 K.

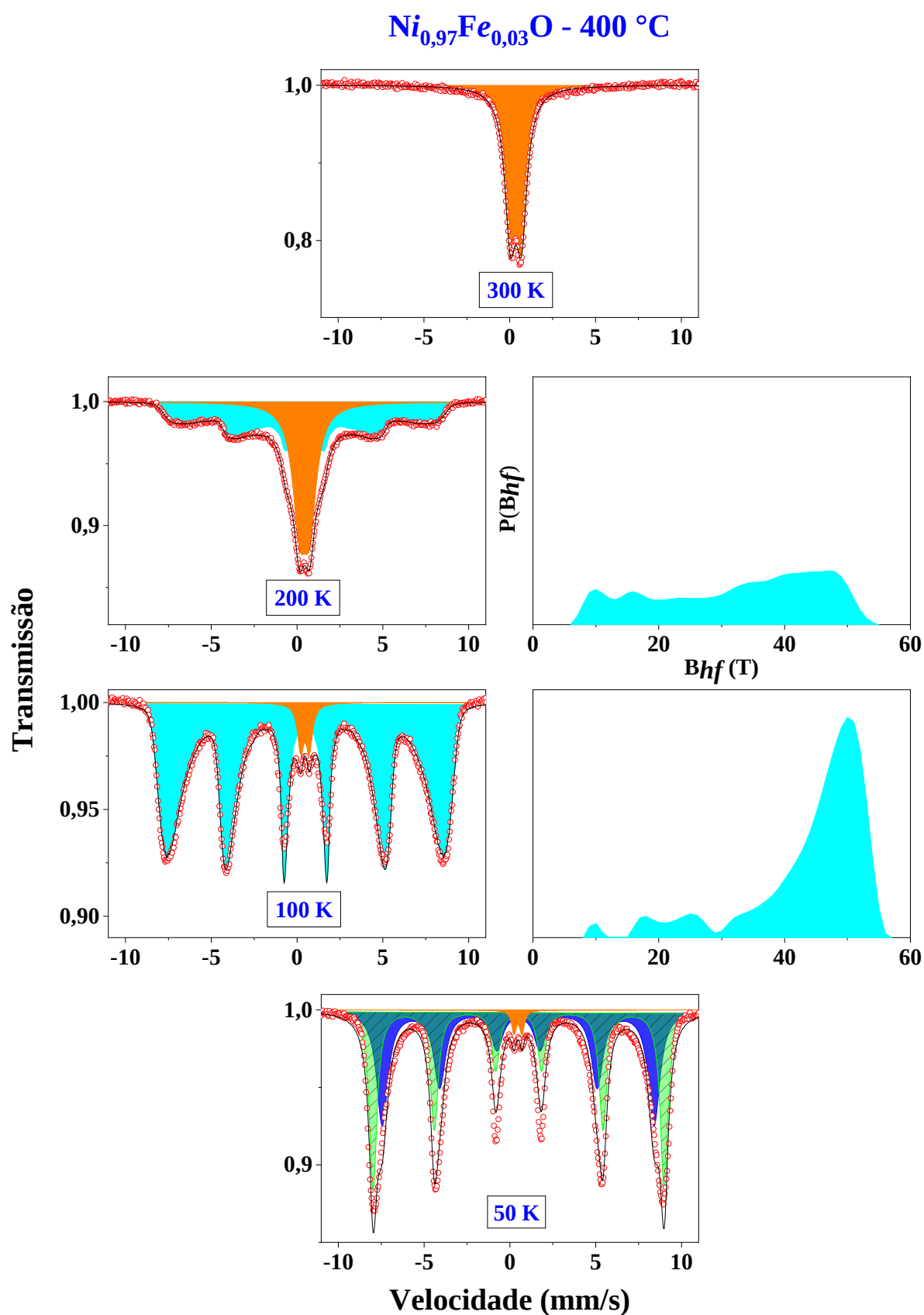


Figura 7.45: Espectros Mössbauer da amostra NFO3-400 obtidos em 50, 100, 200 e 300 K.

Tabela 7.11: Parâmetros hiperfinos obtidos em diferentes temperaturas para as amostras NFO1-400, NFO3-500 e NFO3-400.

Amostra	Temp. (K)	Subespectro	δ (mm/s)	$\Delta E_Q/2\varepsilon$ (mm/s)	Γ (mm/s)	B_{hf} (T)	Área (%)
NFO1-400	300	Dubleto	0,38	0,38	0,62	...	100
	150	Dubleto	0,47	0,21	1,20	...	100
	100	Dist. de B_{hf}	0,49	0,02	0,27	35,8	74,20
		Dubleto	0,47	0,46	0,80	...	25,80
	30	Sexteto 1	0,51	0,03	0,50	53,4	45,9
		Sexteto 2	0,51	0,02	0,73	50,5	48,2
		Dubleto	0,46	0,48	0,50	...	5,9
NFO3-500	300	Dist. de B_{hf}	0,36	0,02	0,27	25,9	58,6
		Dubleto	0,36	0,66	1,18	...	41,4
	200	Dist. de B_{hf}	0,46	0,03	0,27	40,0	97,5
		Dubleto	0,43	0,47	0,47	...	2,5
	100	Sexteto 1	0,50	0,04	0,66	51,9	47,1
		Sexteto 2	0,48	0,03	0,97	47,8	52,3
		Dubleto	0,45	0,45	0,37	...	0,6
	50	Sexteto 1	0,51	0,04	0,55	53,6	48,6
		Sexteto 2	0,49	0,02	0,86	50,2	50,8
		Dubleto	0,48	0,44	0,34	...	0,6
NFO3-400	300	Dubleto	0,36	0,65	0,79	...	100
	200	Dist. de B_{hf}	0,43	-0,01	0,27	32,5	58,3
		Dubleto	0,43	0,58	0,95	...	41,7
	100	Dist. de B_{hf}	0,49	-0,01	0,27	44,2	95,8
		Dubleto	0,46	0,49	0,44	...	4,2
	50	Sexteto 1	0,51	0,00	0,55	52,6	50,2
		Sexteto 2	0,49	0,00	0,82	49,1	48,0
		Dubleto	0,47	0,46	0,32	...	1,8

Observa-se na [Tabela 7.11](#) que a redução do tamanho de partícula provoca poucas mudanças nos parâmetros hiperfinos em 50 K, como a redução do B_{hf} dos dois sextetos e aumento da área do dubleto. Os dados do ajuste revelam que as áreas dos sextetos se mantiveram praticamente constante com a redução da temperatura de tratamento térmico. À luz do modelo *core-shell*, conclui-se que a razão entre os volumes do *core* e do *shell* manteve-se praticamente constante com a redução do tamanho de partícula.

7.7.1 Espectroscopia Mössbauer sob Campo Magnético Aplicado

A presença de fases ferrimagnéticas é uma possibilidade difícil de ser descartada quando se trabalha com óxidos dopados com Fe, por menor que seja a concentração de dopante incorporada à matriz. Quando se dopa NiO com Fe, existe a possibilidade da formação de $NiFe_2O_4$ e, em menor grau, Fe_3O_4 e $\gamma-Fe_2O_3$. Quando presentes, a ferrita de níquel e a magnetita podem ser inequivocamente identificadas através da espectroscopia Mössbauer. Quando a amostra de $Ni_{1-x}Fe_xO$ contém maghemita ou quando há sobreposição entre os espectros das fases principal e secundária(s), a presença desses espinélios é incontestável apenas quando um campo magnético é aplicado ao sistema. Nessa situação, os compostos ferrimagnéticos tendem a alinhar seus momentos magnéticos com o campo externo, resultando em mudanças na intensidade dos vales e dos B_{hf} , ocasionando a separação dos subespectros dos dois sítios [\[167\]](#).

Desta forma, para obtenção de espectros Mössbauer com melhor resolução, tendo como objetivo principal descartar a presença de fases ferrimagnéticas, foi realizado medidas em baixa temperatura (4,2 K) sob campo magnético aplicado de 5 T nas amostras NFO1 e NFO3. Na [Figura 7.46](#) são representados os espectros Mössbauer obtidos em 4,2 K com campo magnético aplicado para as amostras NFO1 e NFO3. O ajuste foi realizado com dois sextetos e indicam a ausência de fases magnéticas do tipo espinélio.

Os parâmetros hiperfinos estão apresentados [Tabela 7.12](#). Observa-se um grande aumento na largura de linha dos dois sextetos, além de um leve aumento do deslocamento isomérico e uma flutuação no valor do B_{hf} . No entanto, a relação de áreas se manteve constante. Quando se compara os espectros das amostras NFO1 e NFO3, nota-se que os valores obtidos para o B_{hf} e para relação de áreas são semelhantes. O δ e a Γ da amostra NFO1 são um pouco menor do que aqueles obtidos para a amostra NFO3.

Quando um campo magnético externo é aplicado a um monocristal AFM o campo interno se alinha ao campo aplicado, resultando em dois subespectros com $H_{eff} = H \pm B_{hf}$. Por outro lado, em um material pó a força de alinhamento do campo é menor e geralmente não é suficiente para superar a barreira imposta pela energia de anisotropia magnética. Dessa forma, o campo aplicado se soma aos campos hiperfinos orientados aleatoriamente, resultando em uma ampla distribuição do campo magnético efetivo (H_{eff}) e, portanto, da largura de linha; refletindo em um espectro Mössbauer com ampla largura de linha [168,169]. De acordo com Bahl *et al.*[92], a integração numérica da soma vetorial de H ($= 6$ T) com B_{hf} para todas as orientações de uma partícula AFM pode ser ajustado com uma lorentziana centrada por volta de 53,6 T e com $L = 1,1$ mm/s. Os valores do B_{hf} para o sexteto 1, apresentados na Tabela 7.12, são compatíveis com aquele reportado em [92], o que reforça que esse componente magnético é assinatura de uma fase AFM.

Tabela 7.12: Parâmetros hiperfinos obtido em 4,2 K para as amostras NFO1 e NFO3 com campo magnético aplicado de 5 T.

Amostra	Subespectro	δ (mm/s)	2ε (mm/s)	Γ (mm/s)	B_{hf} (T)	Área (%)
NFO1	Sexteto 1	0,50	0,03	0,79	54,9	54,4
	Sexteto 2	0,50	0,00	0,93	50,8	45,6
NFO3	Sexteto 1	0,54	0,00	0,86	54,4	52,8
	Sexteto 2	0,54	-0,01	1,10	50,2	47,2

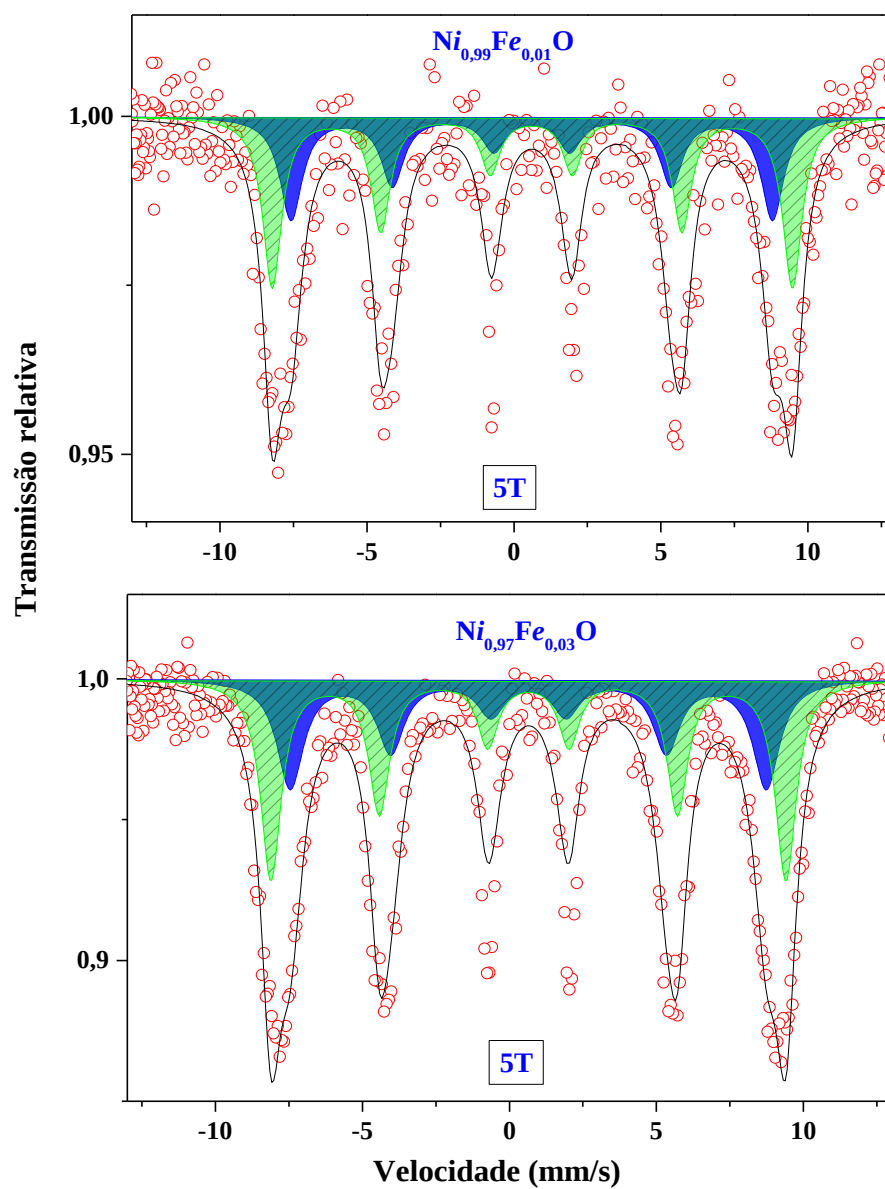


Figura 7.46: Espectros Mössbauer obtidos em 4,2 K para as amostras NFO1 e NFO3 sob campo magnético aplicado de 5 T.

7.8 Conclusões

Nanopartículas monofásicas de NiO dopado com até 4% de Fe foram produzidas por meio do tratamento térmico da mistura liofilizada dos acetatos de níquel e ferro em 600, 500 e 400 °C. Essas nanopartículas apresentam forma aproximadamente esférica. Tanto a incorporação de Fe à matriz do NiO quanto a redução da temperatura de tratamento térmico resultaram na redução contínua do tamanho de partícula. Os dados de XPS e Mössbauer revelaram que o dopante entrou na matriz com estado de valência 3+. A análise da região superficial das partículas da amostra $Ni_{0,97}Fe_{0,03}O$ revelou que essa região é mais rica em Fe que o restante da partícula, apresentando uma concentração de Fe de cerca de 17%. A caracterização magnética revelou que as amostras investigadas apresentam uma estrutura magnética do tipo *core-shell*. Acima de T_B , o *core* e os *clusters*, localizados na *shell*, estão no estado SPM, enquanto os *spins* superficiais estão em um estado não interagente (Figura 7.47a). Em T_B ocorre o bloqueio do *core* e dos *clusters* em um estado AFM com momento magnético líquido, devido à descompensação entre as duas subredes magnéticas (Figura 7.47b). Com a redução da temperatura ($T < T_f$) os *clusters* transitam para um estado do tipo SG. Em T_f , os *spins* superficiais que até então resistiam a se ordenar são agregados aos *clusters* (Figura 7.47c). A presença de histerese magnética e do efeito *exchange-bias* em 2 e 30 K revela a presença de acoplamento em uma interface SG-AFM, confirmando a existência da estrutura magnética descrita. A investigação da influência da temperatura de tratamento térmico nas propriedades magnéticas do $Ni_{1-x}Fe_xO$ revelou que a natureza nanométrica não é a responsável pela origem do componente histerético observado nas curvas $M(H)$.

Observou-se que a incorporação de Fe na estrutura cristalina do NiO provocou um deslocamento da temperatura de bloqueio para acima da temperatura ambiente. Esse comportamento pode estar relacionado ao aumento da interação interpartícula devido à alta concentração de Fe na região superficial. O aumento da interação interpartícula pode fazer com que a interação intrapartícula também seja intensificada, resultando em um aumento na T_B .

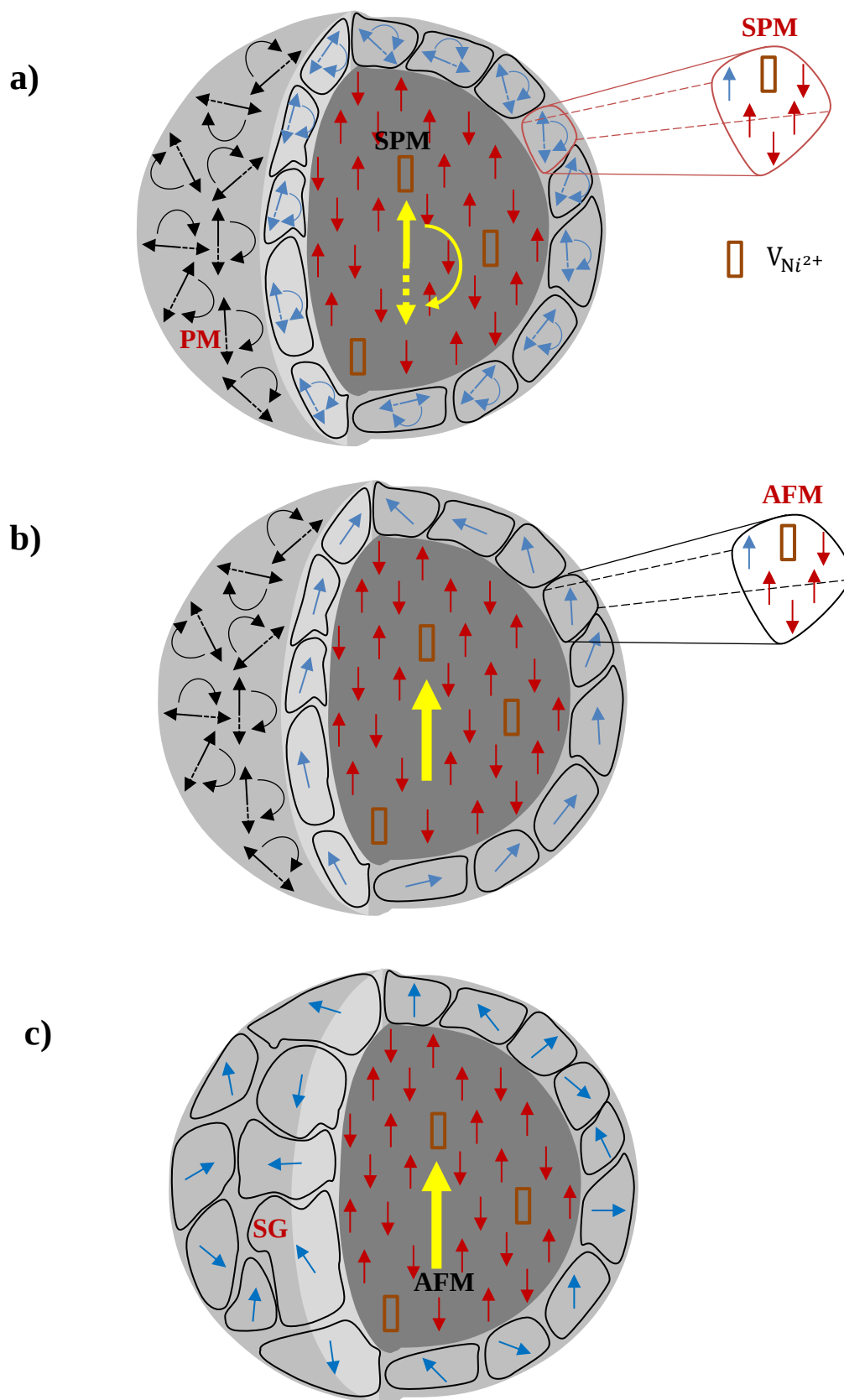


Figura 7.47: Estrutura *core-shell* apresentada pelas nanopartículas de $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ em (a) $T \geq T_B$ (b) $T_f < T < T_B$ e (c) $T \leq T_f$.

8

Capítulo 8

CAPÍTULO 8: MONÓXIDO DE MANGANÊS DOPADO COM FERRO

Neste capítulo, são apresentados os resultados das caracterizações estrutural e magnética realizadas nas amostras de MnO dopado com até 3% de Fe , bem como suas respectivas análises.

8.1 Difração de Raios X

A [Figura 8.1](#) apresenta os difratogramas das amostras de MnO dopado com até 3% de Fe . Para todas as amostras caracterizadas, os picos presentes nos difratogramas foram indexados à fase cúbica do MnO , não sendo observado nenhum outro pico que possa ser associado à(s) impureza(s) e/ou fase(s) secundária(s), tais como: MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnFe_2O_4 , Fe_2O_3 . Portanto, dentro da precisão da técnica de DRX, **as amostras de MnO não dopado e dopado são monofásicas**. A [Figura 8.2](#) apresenta uma ampliação dos difratogramas da [Figura 8.1](#) na região do pico (200). Nota-se um deslocamento desse pico em direção a altos ângulos. Esse comportamento está associado à redução das dimensões da célula unitária do MnO , indicando que os íons de Fe são, de fato, incorporados à estrutura da matriz hospedeira.

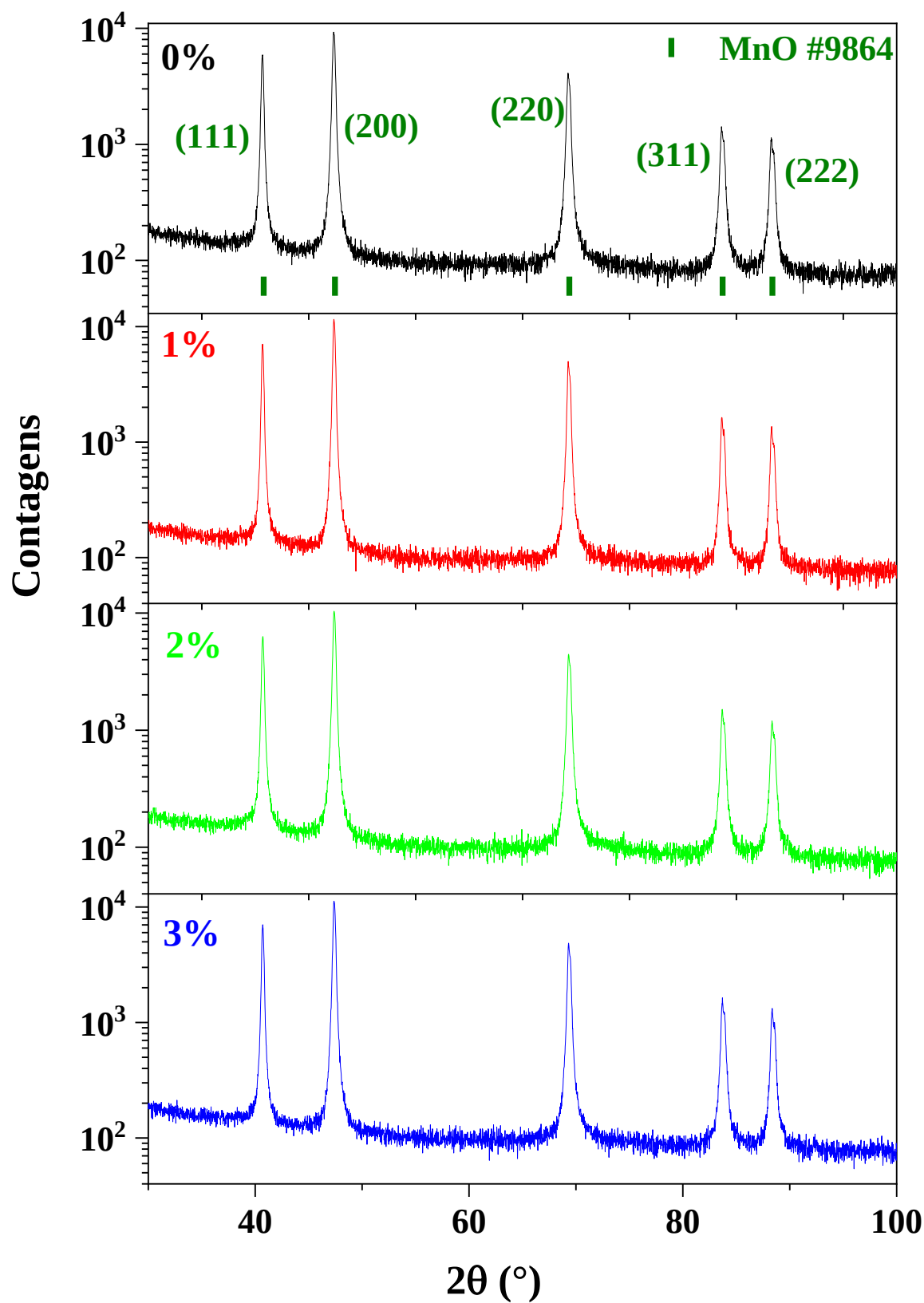


Figura 8.1: Difrátogramas, em escala logarítmica, das amostras de MnO dopado com diferentes concentrações de Fe.

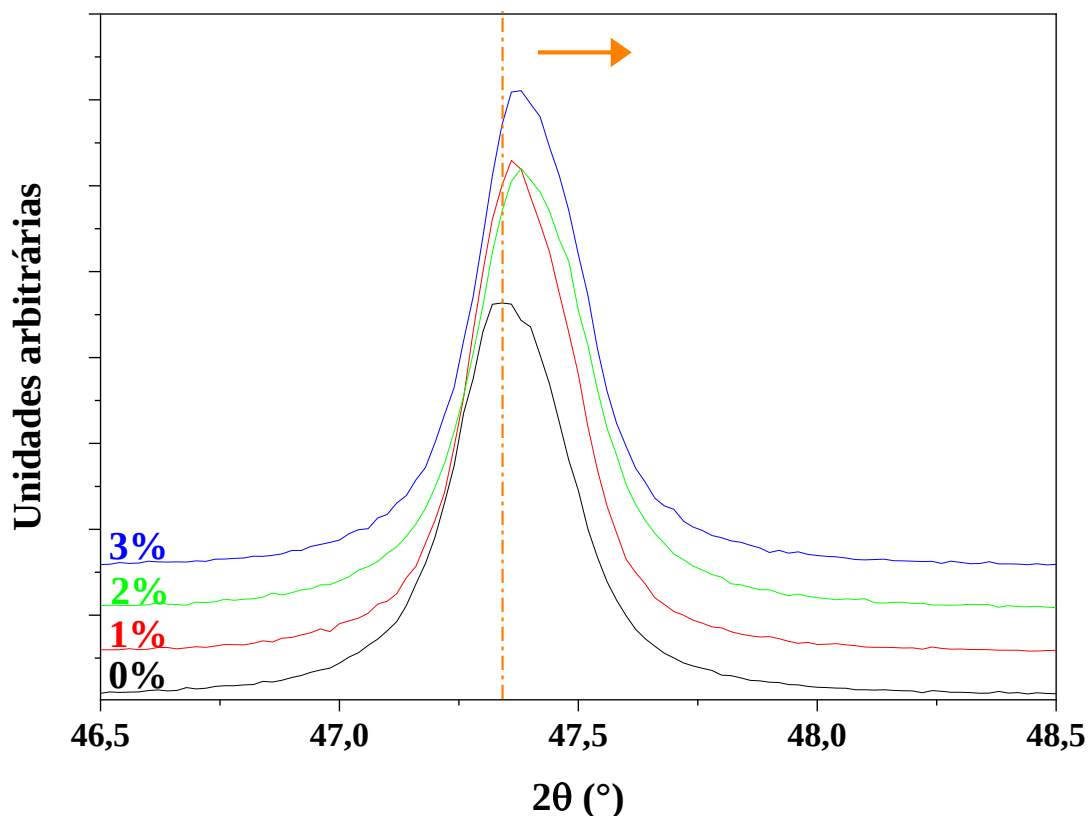


Figura 8.2: Ampliação dos difratogramas das amostras do sistema $Mn_{1-x}Fe_xO$ na região do pico (200).

Os difratogramas refinados estão apresentados na [Figura 8.3](#), enquanto os valores do parâmetro de rede e do tamanho de cristalito em função do teor de dopante estão apresentados na [Tabela 8.1](#). Analisando os dados contidos nessa tabela, observa-se que as dimensões da célula do MnO sofre redução contínua com a incorporação de Fe. Essa redução no valor do parâmetro de rede está relacionada à diferença entre os raios iônicos do Mn^{2+} (0,83 Å) e do Fe^{3+}/Fe^{2+} (0,645/0,78 Å) [108]. O tamanho médio de cristalito ($\langle D \rangle$), obtido usando a equação de Scherrer, foi de **47,3 nm para a amostra não dopada**. Os valores de $\langle D \rangle$ obtidos para as amostras dopadas indicam que esse parâmetro sofreu apenas flutuação com a entrada do dopante.

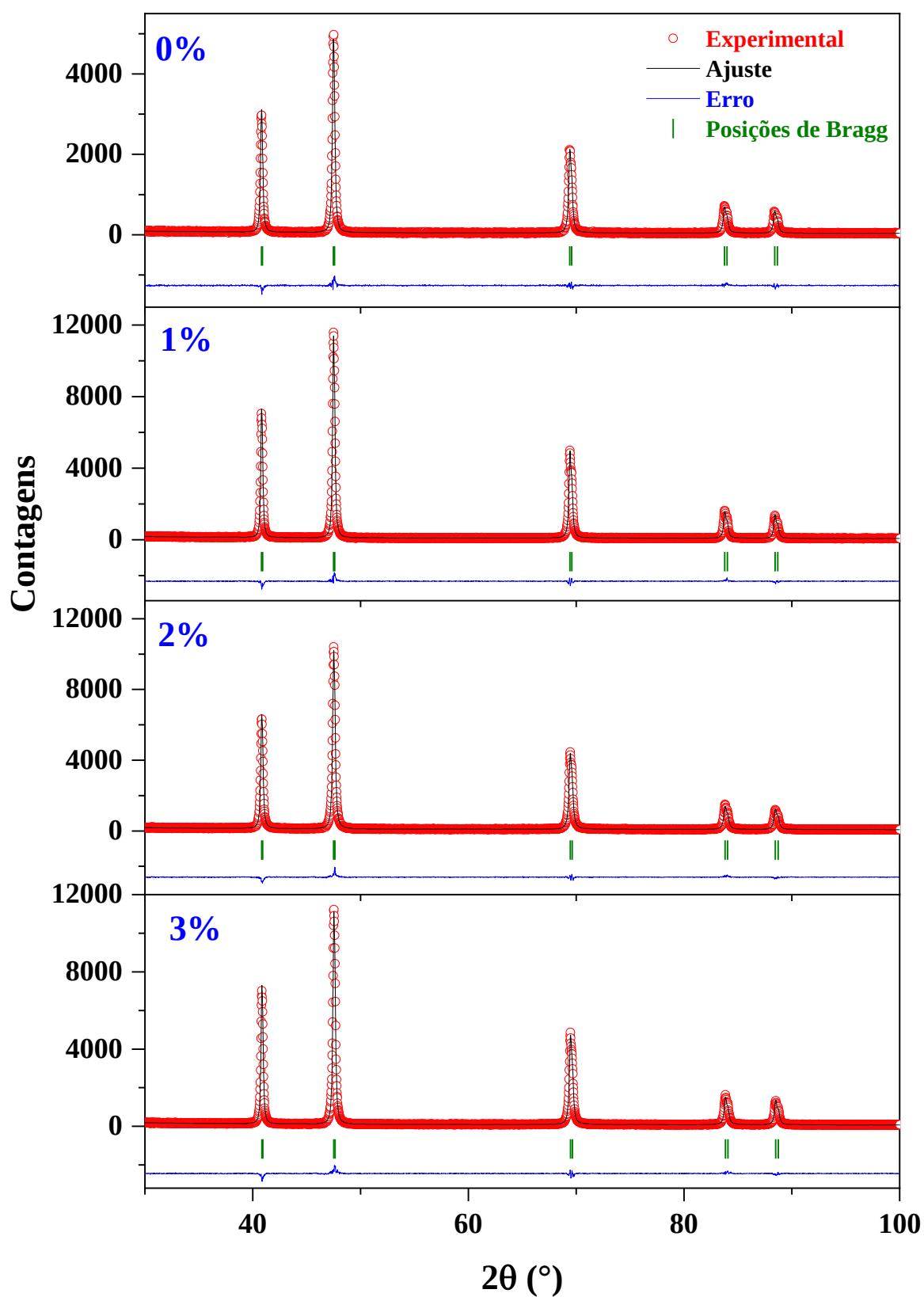


Figura 8.3: Difratogramas refinados das amostras de MnO dopado com diferentes porcentagens de Fe.

Tabela 8.1: Parâmetros estruturais do $Mn_{1-x}Fe_xO$ obtidos por meio do refinamento dos dados de difração de raios X.

$Mn_{1-x}Fe_xO$	$a = b = c$ (Å)	Volume (Å)	ρ (g/cm ³)	S	Tamanho de cristalito (nm)
$x = 0,00$	4,4445(1)	87,795	5,367	1,18	47,3
$x = 0,01$	4,4435(1)	87,737	5,371	1,43	52,5
$x = 0,02$	4,4422(1)	87,660	5,377	1,36	45,2
$x = 0,03$	4,4409(2)	87,582	5,382	1,41	49,5

8.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

As Figuras 8.4 e 8.5 apresentam, respectivamente, os espectros XPS nos modos de ampla varredura e alta resolução para as amostras MnO e $Mn_{0,97}Fe_{0,03}O$. Os parâmetros do ajuste estão apresentados na Tabela 8.2. Os espectros de ampla varredura revelam a presença apenas de Mn, O e C. Por sua vez, os espectros de alta resolução do O são resultado da convolução de dois picos, identificados como O_I e O_{II} . De forma análoga aos espectros do NiO, o pico O_I foi associado aos átomos de O ligados à estrutura do MnO, enquanto o pico O_{II} foi associado a O presente em impurezas adsorvidas na superfície das partículas. O ajuste do espectro de alta resolução do nível 2p do Mn indica que os átomos de manganês presentes nas amostras investigadas apresentam estado de valência 2+ e 4+ [170–172]. O ajuste do espectro do Fe 2p indica que esse átomo está presente com valência 2+ e 3+, com esta última em menor quantidade, cerca de 30%.

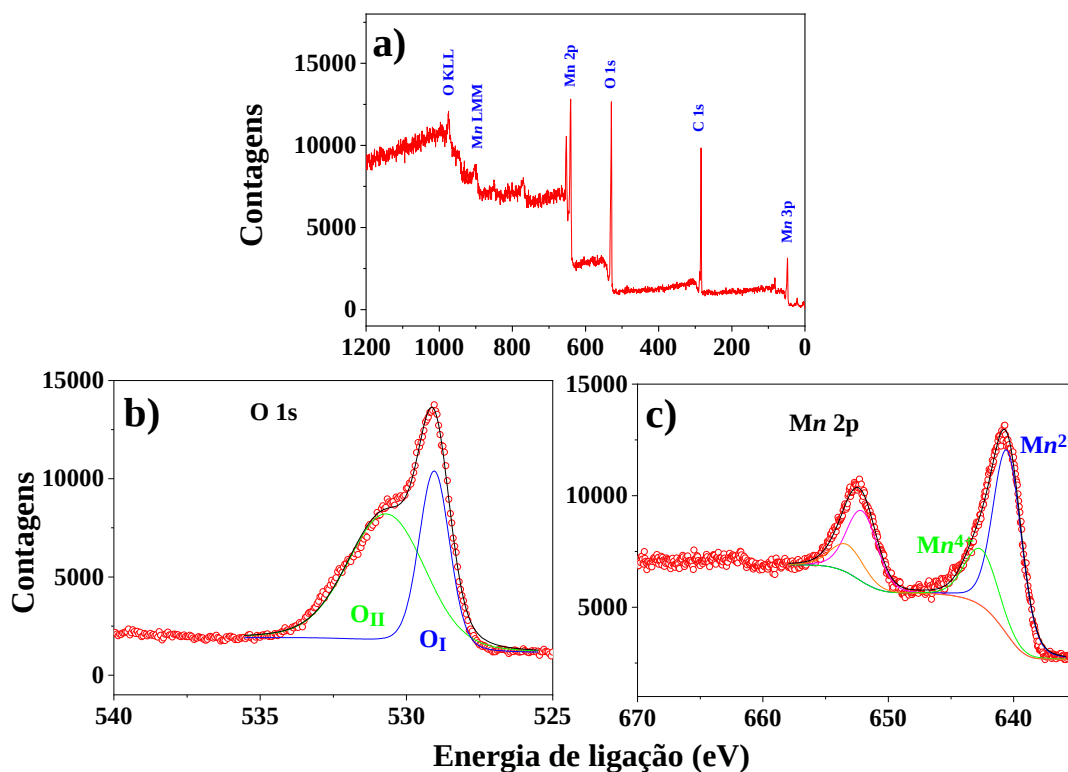


Figura 8.4: Espectros XPS da amostra MnO nos modos de (a) ampla varredura e de alta resolução dos níveis de energia (b) 1s do O e (c) 2p do Mn.

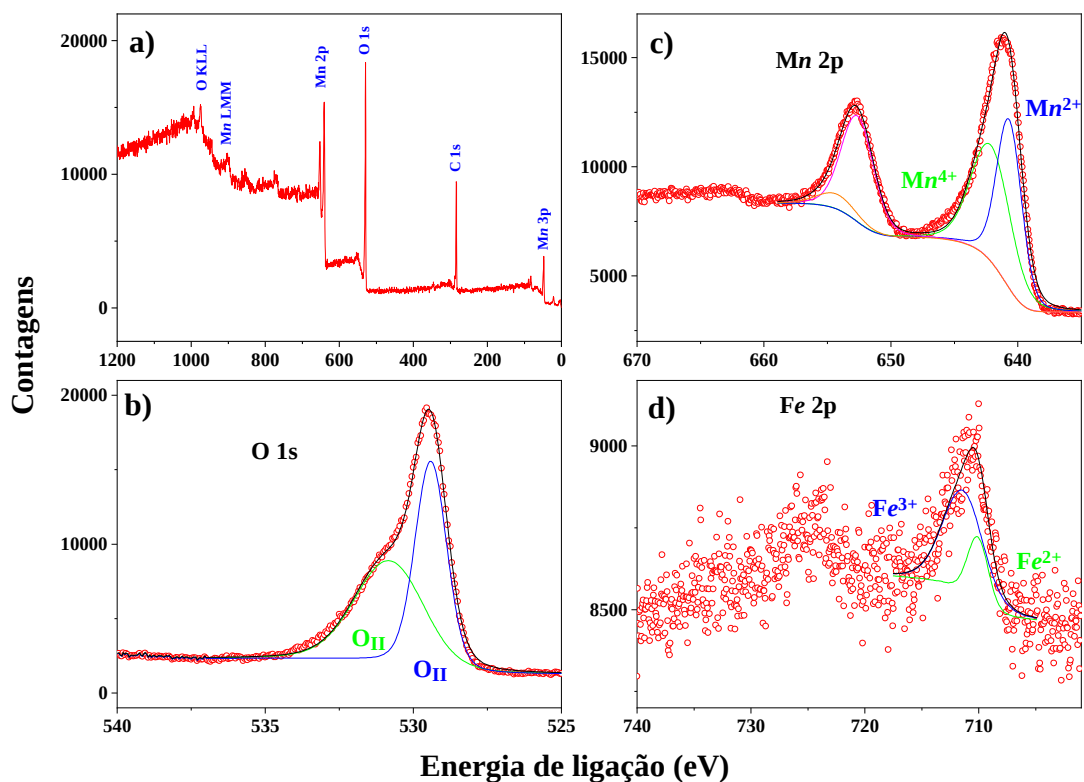


Figura 8.5: Espectros XPS da amostra Mn_{0.97}Fe_{0.03}O nos modos de (a) ampla varredura e de alta resolução dos níveis de energia (b) 1s do O e 2p do (c) Mn e do (d) Fe.

Tabela 8.2: Parâmetros de ajuste dos espectros XPS e porcentagem atômica de cada um dos elementos presentes nas amostras de MnO não dopado e dopado com 3% de Fe.

$Mn_{1-x}Fe_xO$	Elemento	Transição	Pico		% atômico	Assinatura
			Posição (eV)	FWHM (eV)		
$x = 0,00$	Mn^{2+}	$2p_{3/2}$	640,5	2,7	17,2	Mn – O
		$2p_{1/2}$	652,1	2,9	...	
	Mn^{4+}	$2p_{3/2}$	642,6	3,1	6,1	
		$2p_{1/2}$	653,3	3,1	...	
	O^{2-}	1s	529,0	1,2	27,2	Mn – O
			530,7	3,1	49,5	O – H/C
$x = 0,03$	Mn^{2+}	$2p_{3/2}$	640,7	2,3	11,6	Mn – O
		$2p_{1/2}$	652,6	3,0	...	
	Mn^{4+}	$2p_{3/2}$	642,1	3,7	12,6	
		$2p_{1/2}$	654,3	3,6	...	
	O^{2-}	1s	529,4	1,3	36,3	Mn – O
			530,8	2,8	38,5	O – H/C
	Fe^{3+}	$2p_{3/2}$	711,3	4,3	0,7	Mn – O
	Fe^{2+}		710,1	2,2	0,3	

Analisando os dados presentes na [Tabela 8.2](#), verifica-se que a razão Mn^{2+}/Mn^{4+} é de cerca de 2,8 para a amostra MnO e 0,9 para a amostra $Mn_{0,97}Fe_{0,03}O$, isto é, **na região superficial da amostra não dopada existem quase 3 Mn^{2+} para cada Mn^{4+}** , enquanto **para amostra dopada há aproximadamente a mesma quantidade de Mn^{2+} e Mn^{4+}** . Por outro lado, a razão O/Mn é de cerca de 1,17 para amostra não dopada e 1,44 para a amostra dopada. Visto que as transições identificadas para o Mn são compatíveis com o estado de valência 2+ e 4+, pode-se descartar a presença de Mn_2O_3 e de Mn_3O_4 .

A partir da razão O/Mn encontrada para as amostras MnO e $Mn_{0,97}Fe_{0,03}O$ pode-se chegar a duas conclusões: 1) os íons de Mn^{4+} estão presentes na rede do MnO, sem formação de fase secundária; 2) uma parte dos íons Mn^{4+} está na rede do MnO na posição do Mn^{2+} e o restante formou outra fase, possivelmente, MnO_2 ; isso indica que a região superficial das

amostras é uma mistura de duas fases cristalográficas diferentes. Contudo, a presença de outra fase cristalográfica é pouco provável, pois quando se considera que todo Mn^{4+} presente formou outra estrutura cristalográfica a região superficial seria composta por uma alta concentração dessa fase – cerca de 52% – e as técnicas de caracterização empregadas não revelaram indícios que apontam nesse sentido. Portanto, é mais provável que os íons de Mn^{4+} observados pelo XPS estejam ocupando posições do Mn^{2+} na estrutura cristalográfica do MnO .

8.3 Magnetometria

As curvas $M(T)$ realizadas nos protocolos ZFC/FC (ZFC/FCW para a amostra MnO) sob H de 100 Oe estão apresentadas na [Figura 8.6](#). As curvas ZFC apresentam duas transições magnéticas, localizadas em torno de 33 K (T_f) e 122 K (T_N) para as amostras não dopada e dopada com 1% e em 37 K (T_f) e 126 K (T_N) para a amostra dopada com 3%. Nota-se que a dopagem com 3% de Fe provoca um pequeno deslocamento dos picos em T_f e T_N em direção à altas temperaturas. O pico centrado em T_N é compatível com a temperatura de Neél do MnO [39]. Por outro lado, o pico em T_f geralmente é associado à temperatura de congelamento ou de bloqueio dos *spins* superficiais.

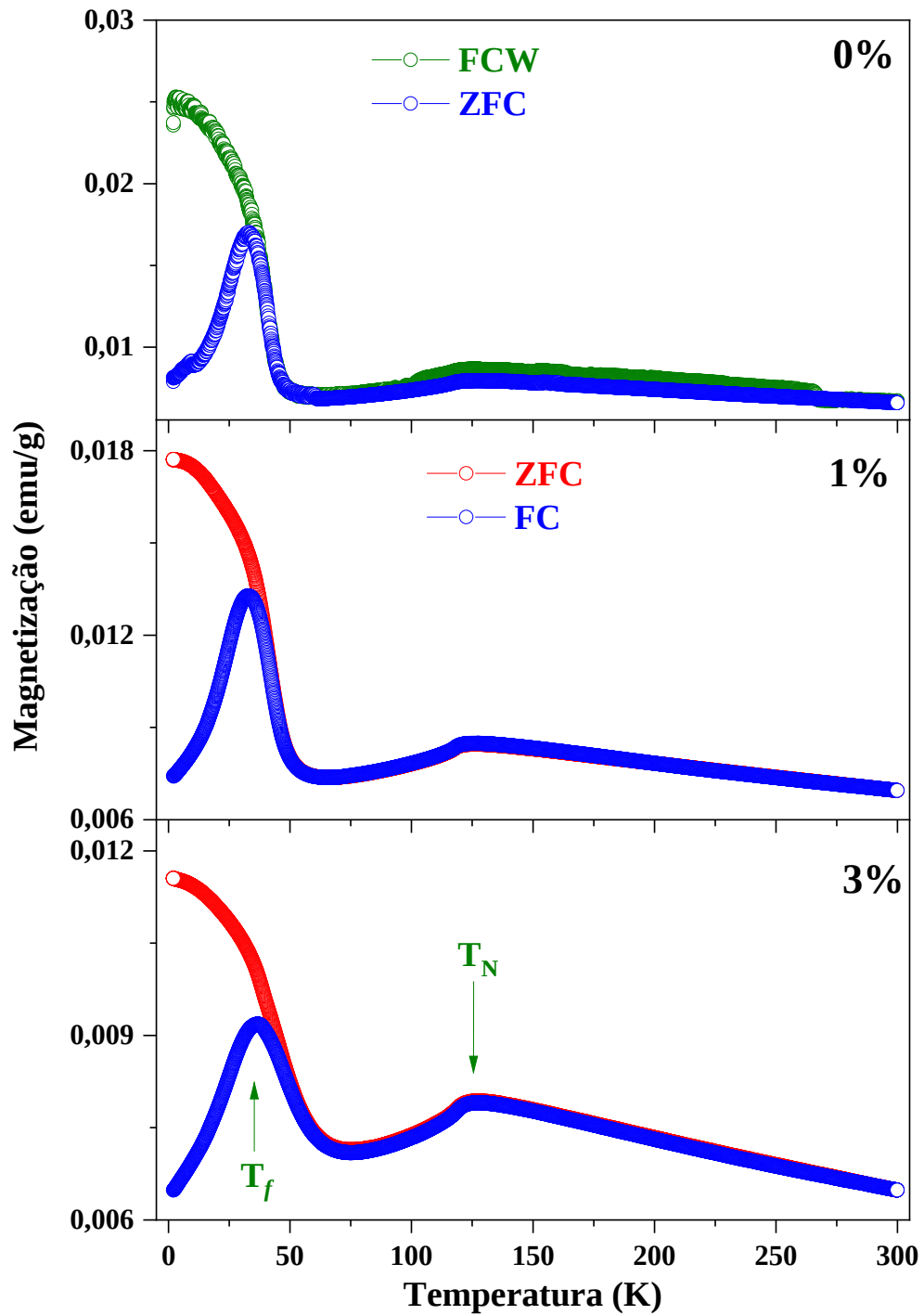


Figura 8.6: Curvas $M(T)$ obtidas sob campo magnético aplicado de 100 Oe para as amostras do sistema $Mn_xFe_{1-x}O$.

As curvas $M(T)$ obtidas sob diferentes H para amostra $Mn_{0,97}Fe_{0,03}O$ estão apresentadas na Figura 8.7. O pico centrado em T_f sofre um deslocamento em direção à baixa temperatura com aumento do H para 20 kOe.

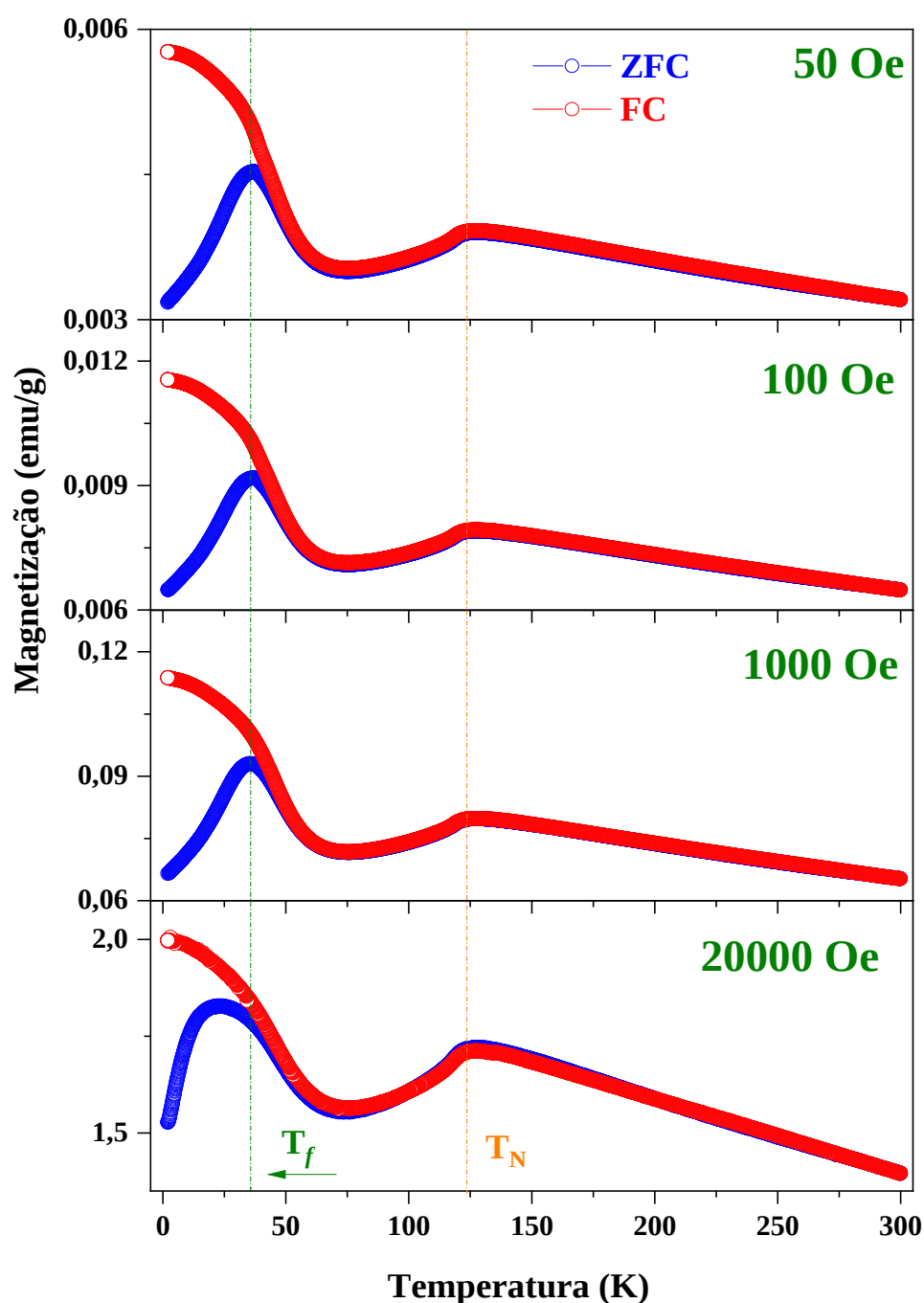


Figura 8.7: Curvas $M(T)$ obtidas sob H de 100, 1000 e 20000 Oe para a amostra $\text{Mn}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}$.

A Figura 8.8 apresenta o gráfico de T_f em função de $H^{2/3}$, conhecido com gráfico de Almeida-Thouless. A presença de comportamento linear é uma forte evidência de que em T_f ocorrem uma transição para o estado SG [173].

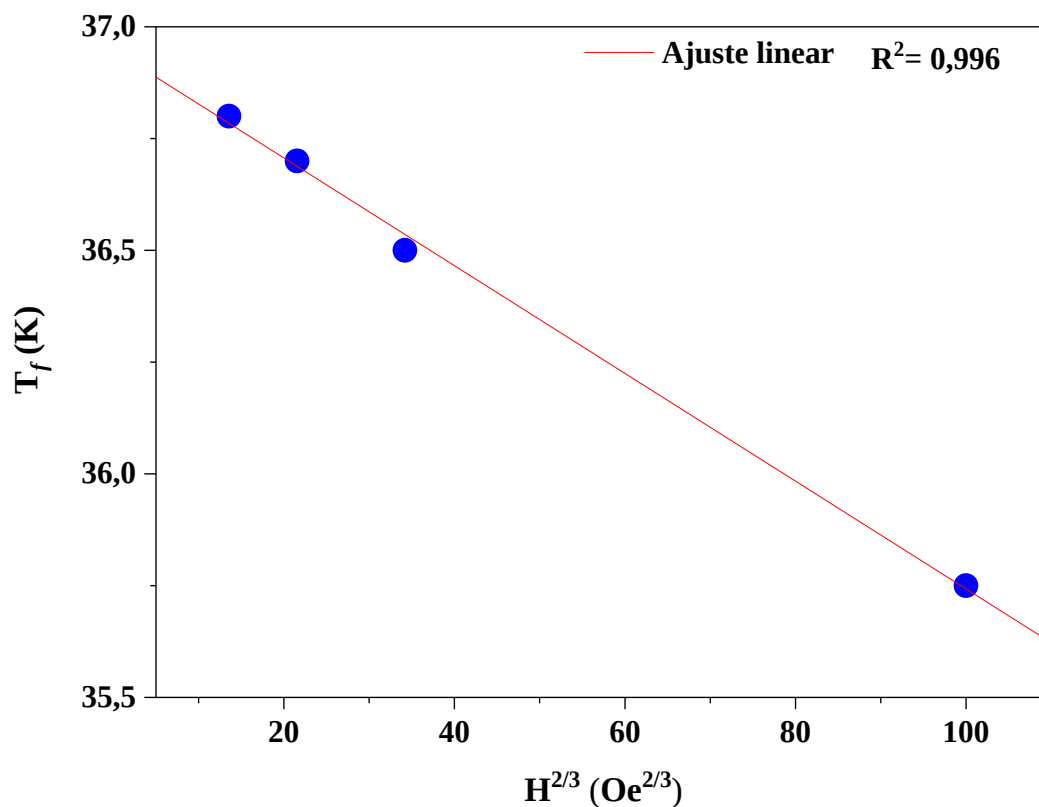


Figura 8.8: Comportamento da temperatura do máximo de magnetização da curva ZFC (T_f) em função de $H^{2/3}$ para a amostra $\text{Mn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$.

Para $T > \sim 122$ K a curva $1/\chi$ (T) para as amostras do sistema $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ apresenta comportamento linear que obedece à lei de Curie-Weiss, como mostram os ajustes apresentados na [Figura 8.9](#). Portanto, as amostras exibem comportamento PM acima de ~ 122 K. A temperatura de Curie-Weiss PM (θ) está na faixa de - 665 a - 608 K e é consistente com um sistema que se ordena de forma AFM [39].

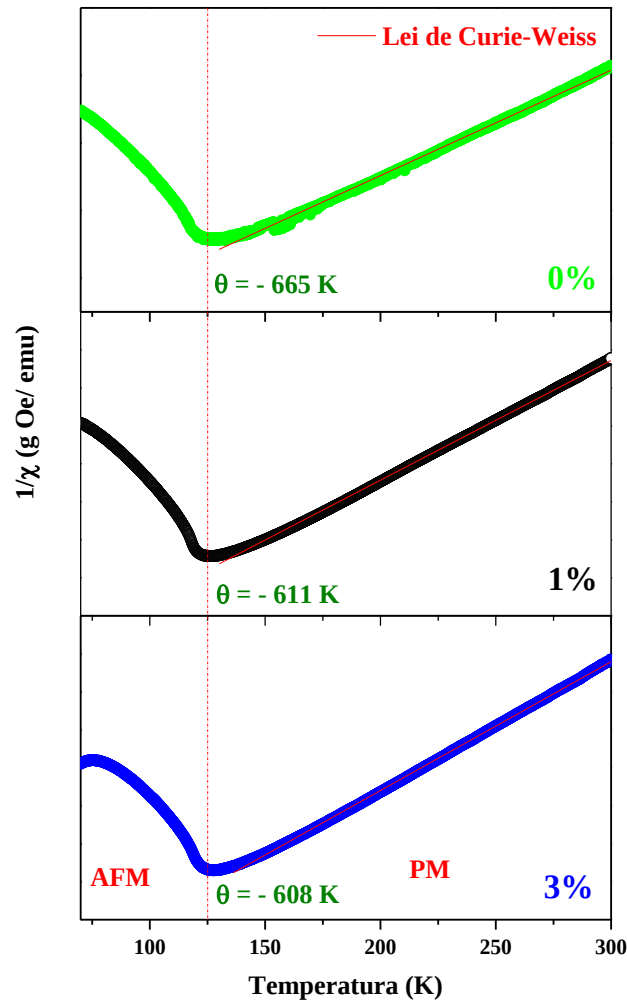


Figura 8.9: Dependência do inverso da suscetibilidade magnética com a temperatura para as amostras de MnO não dopado e dopado com 1 e 3% de Fe. A suscetibilidade foi obtida a partir da curva ZFC.

A [Figura 8.10](#) apresenta o comportamento da parte real da suscetibilidade AC (χ') em função da temperatura e da frequência para a amostra MnO. As curvas de suscetibilidade apresentam dois picos. O pico centrado em T_1 apresenta ampla largura de linha, com o máximo localizado em torno de 200 K. Esse pico apresenta-se em temperatura maior do que aquela observa nas curvas ZFC. Por sua vez, o pico centrado em T_f tem seu máximo localizado em aproximadamente 35 K. Esse valor é semelhante àquele observado nas curvas ZFC. O valor do parâmetro φ estimado para essa amostra foi de 0,01. Portanto, o comportamento desse pico em função da frequência é consistente com um sistema que apresenta transição para o estado SG por volta de 35 K.

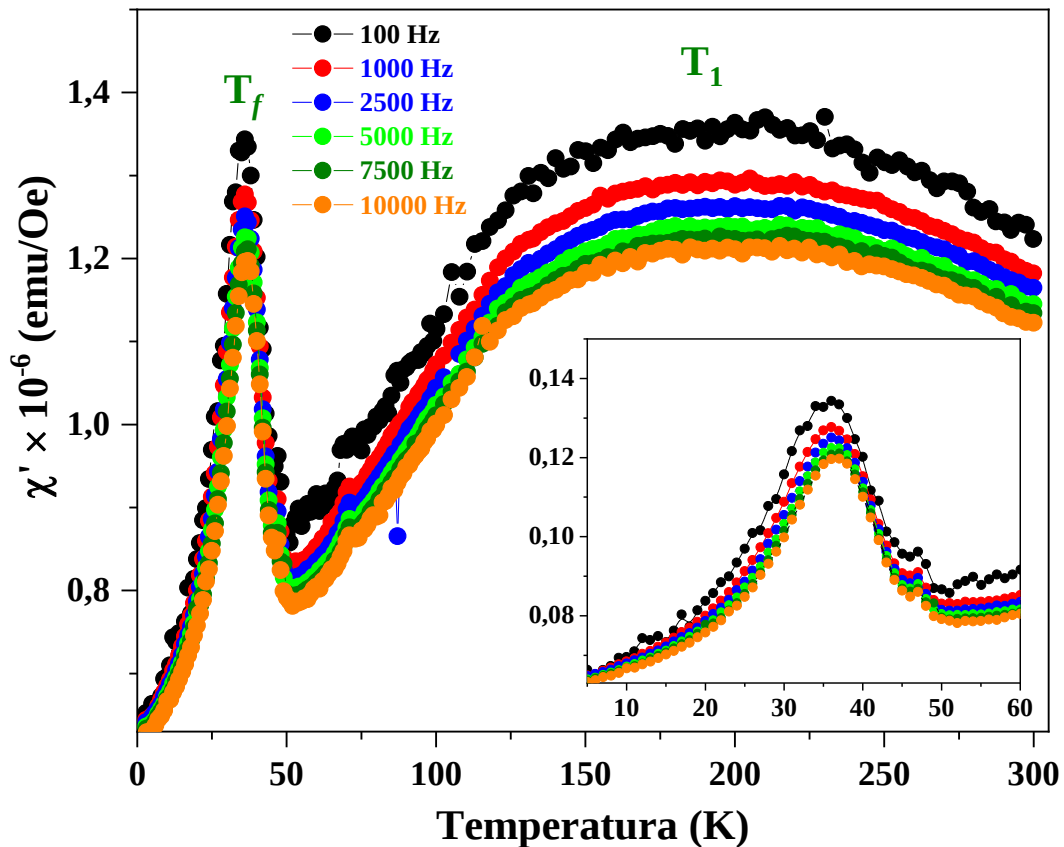


Figura 8.10: Dependência da parte real da suscetibilidade AC (χ') com a temperatura e a frequência para a amostra de MnO. O *inset* apresenta uma ampliação do gráfico na região de 0 a 60 K.

O comportamento da magnetização em função do campo magnético foi investigado em 300 e 2 K para as amostras não dopada e dopada com 1 e 3% de Fe; as curvas $M(H)$ estão exibidas na [Figura 8.11](#). As curvas $M(H)$ obtidas em 300 K apresentam comportamento linear e não exibem histerese significativa, comportamento este característico de material PM. Por outro lado, as curvas $M(H)$ obtidas em 2 K exibem histerese magnética. A amostra MnO apresentou um H_C de 5765 Oe. Com a incorporação de 1 e 3% Fe o H_C foi reduzido para 5467 e 4291 Oe, respectivamente. Portanto, o H_C foi reduzido continuamente com o aumento da concentração de dopante. A presença desses elevados H_C indica que, além da ordem AFM – revelada pela parte linear em altos campos –, as amostras investigadas apresentam, simultaneamente, ordem do tipo FM. Para a amostra MnO, a contribuição da fase AFM foi quantificada – por meio do ajuste linear na região de altos H_s – e subtraída da curva medida; o resultado está apresentado na [Figura 8.12](#). Após subtraída a componente AFM, a curva $M(H)$ apresenta H_C de 20 kOe e M_R de 0,53 emu/g.

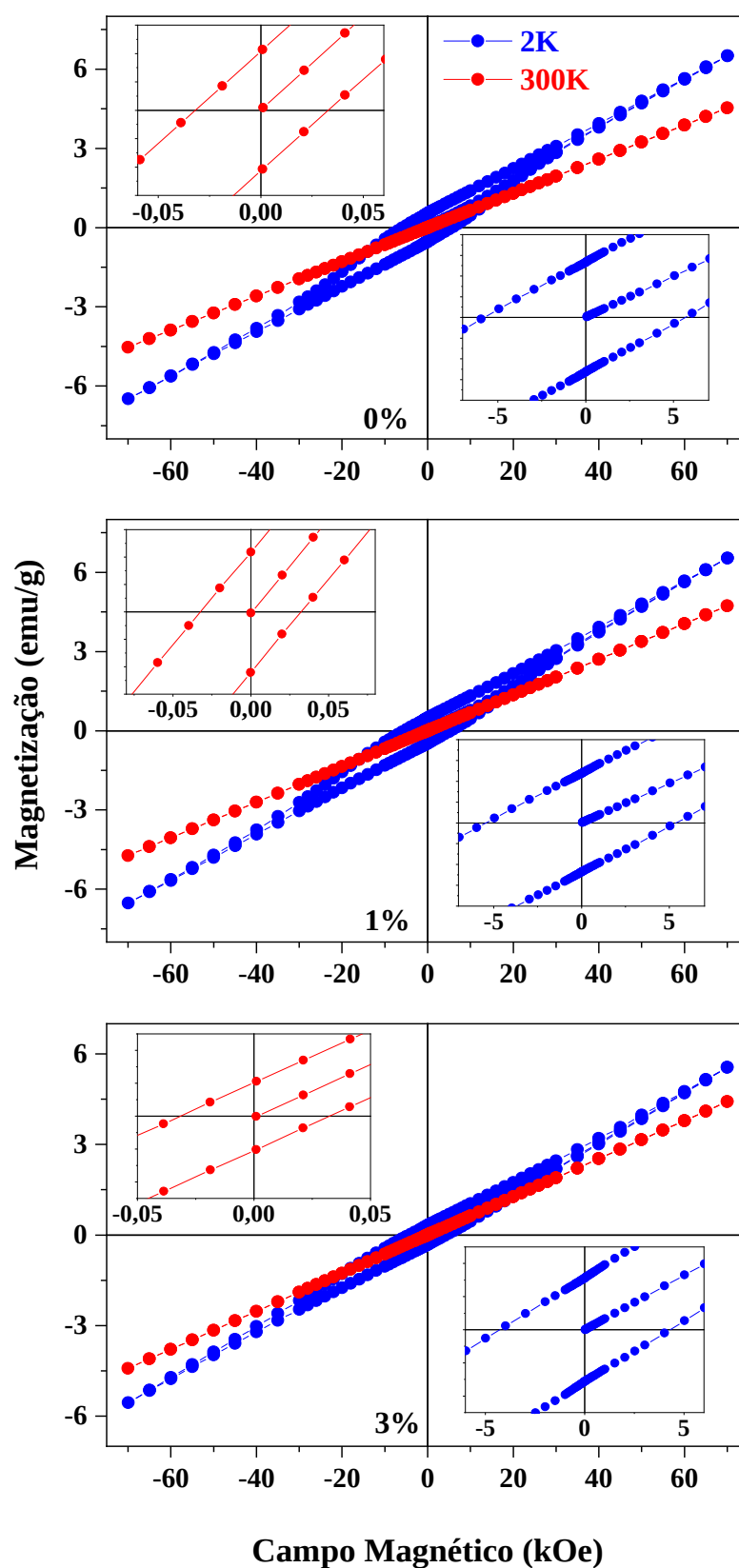


Figura 8.11: Curvas $M(H)$ obtidas em 2 e 300 K para as amostras MnO não dopado e dopado com até 3% de Fe . Os *insets* apresentam um zoom das curvas $M(H)$ na região central do gráfico.

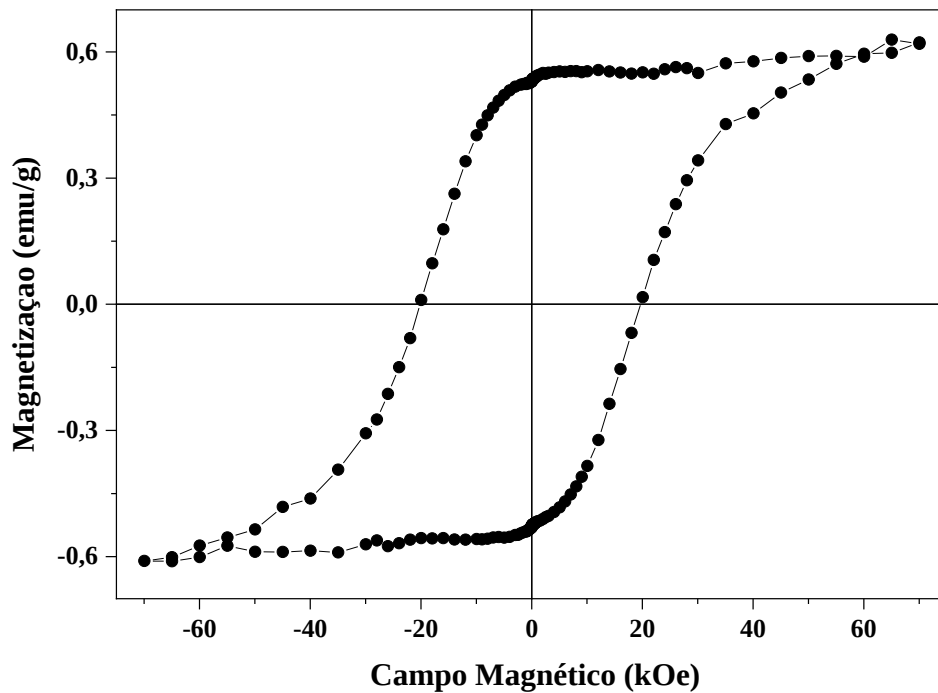


Figura 8.12: Curva $M(H)$ realizada em 2 K para a amostra MnO após a subtração da contribuição AFM.

O comportamento magnético apresentado pelas amostras de MnO não dopado e dopado pode ser explicado com base no **modelo core-shell**. Acima de T_N (~ 120 K) as partículas de $Mn_{1-x}Fe_xO$ exibem comportamento totalmente PM (Figura 8.13a). Abaixo de T_N , os *spins* localizados no interior das partículas (*core*) e nas camadas adjacentes (*shell*) começam a acoplar-se de forma AFM (Figura 8.13b). O *shell* é formado por vários *clusters* ao passo de que o *core* é constituído por um único *cluster*. Devido à presença defeitos e a distorção na rede do MnO abaixo de T_N , tanto o *core* quanto o *shell* apresentam momento magnético líquido. Os *spins* superficiais, quando congelados, são incorporados aos *clusters* de MnO localizados próximos à superfície. Abaixo de 35 K, O *shell* é formado por *clusters* de MnO que estão no estado SG (Figura 8.13c). Portanto, as partículas são compostas por um **núcleo ordenado de forma AFM** circundado por uma **camada formada por clusters no estado SG**. Essa estrutura magnética é semelhante àquela proposta para o sistema $Ni_{1-x}Fe_xO$.

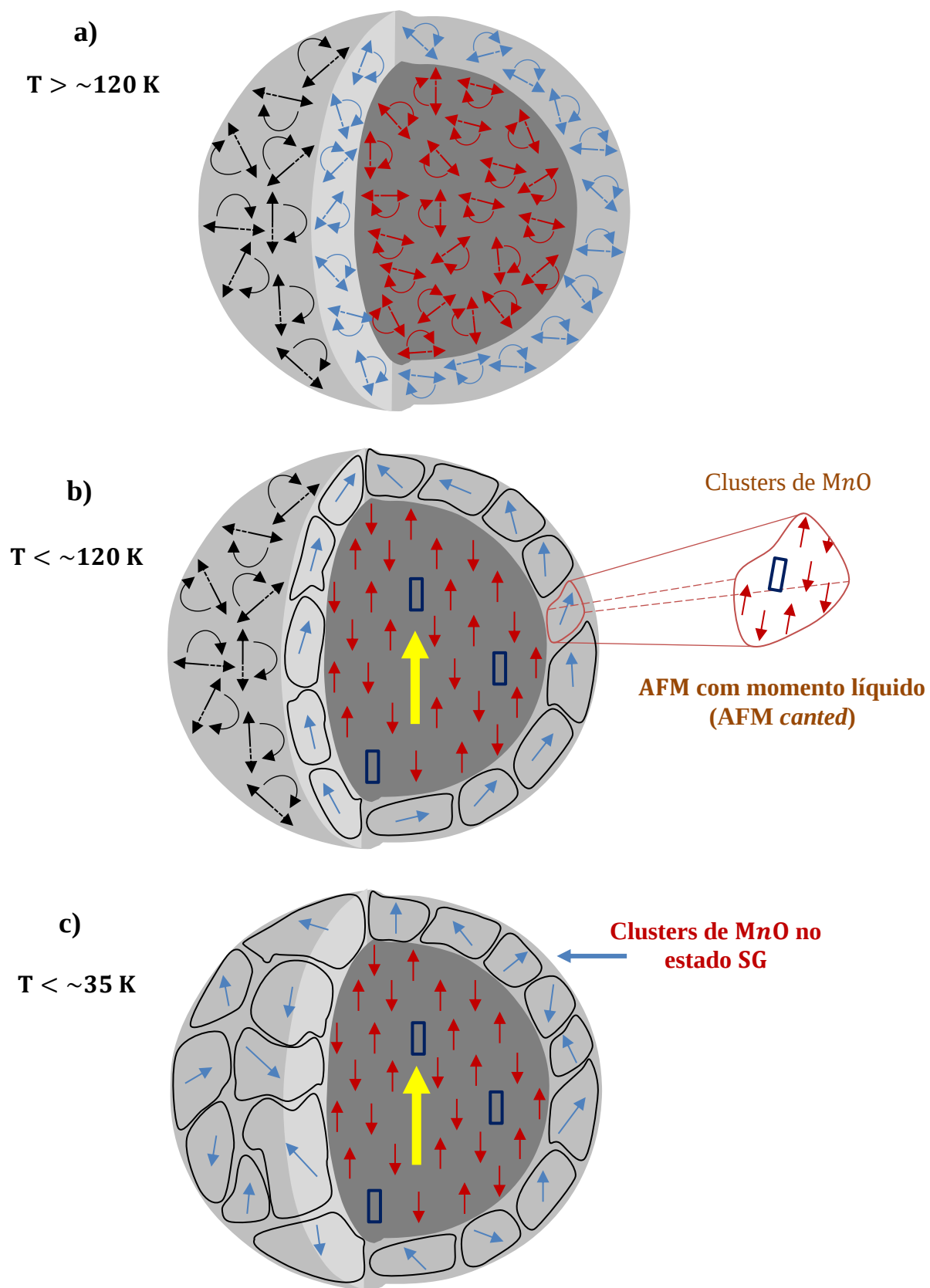


Figura 8.13: Modelo *core-shell* para nanopartículas de MnO não dopado e dopado com Fe.

8.4 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer obtidos em diferentes temperaturas para as amostras de MnO dopado com 1, 2 e 3% de Fe estão apresentados nas Figuras 8.14, 8.15 e 8.16, respectivamente. Os parâmetros obtidos no ajuste estão apresentados na Tabela 8.3. Os espectros obtidos em 300 e 150 K – de todas as amostras – foram ajustados com dois dubletos, característicos de materiais PMs. Esses componentes são assinatura do Fe^{3+} e do Fe^{2+} . Portanto, a espectroscopia Mössbauer revela que o dopante entrou na rede do MnO com duas valências diferentes. O Fe^{3+} está em menor quantidade, cerca de 35% para a amostra $Mn_{0,99}Fe_{0,01}O$ e 43% para as amostras $Mn_{0,98}Fe_{0,02}O$ e $Mn_{0,97}Fe_{0,03}O$.

Com a redução da temperatura, a amostra ordena-se e o espectro torna-se altamente complexo. Em 100 K, os espectros são formados por dois componentes facilmente distinguíveis; o interno – B_{hf} menor – é bem-comportado, enquanto o externo – B_{hf} maior – apresenta-se distribuído. O componente externo foi ajustado com uma **distribuição magnética**, enquanto o interno foi ajustado com dois **sextetos** e um **dubleto**. O dubleto pode ser associado aos *spins* descompensados localizados na superfície. Por outro lado, os sextetos podem ser assinatura dos átomos de Fe acoplados antiferromagneticamente dentro da rede do MnO. Os dois sextetos apresentam δ idênticos e B_{hf} e 2ϵ distintos. Esse comportamento pode ser resultado da distorção na estrutura cristalina do MnO devido ao ordenamento AFM.

Com a redução da temperatura do sistema, o componente externo torna-se mais ordenado e, portanto, mais evidente, enquanto o componente interno transforma-se em uma distribuição magnética. Para os espectros obtidos em 50 e 25 K, o componente externo e interno foram ajustados, respectivamente, com uma distribuição magnética e com três sextetos e um dubleto. Para esses espectros, a presença da distribuição e do dubleto tem fundamentação idêntica àquela apresentada para o ajuste dos espectros obtidos em 100 K. O componente interno não apresenta distribuição apenas no B_{hf} , mas também no δ e no 2ϵ . Dessa forma, a distribuição magnética é incompatível nessa situação, justificando a utilização de três sextetos.

Na análise das curvas magnéticas interpretou-se o comportamento das amostras do sistema $Mn_{1-x}Fe_xO$ à luz do modelo *core-shell*. Com base nesse modelo, **propõem-se que os sextetos 1 e 2 estão associados aos átomos de Fe ordenados de forma AFM no interior das partículas**. Por outro lado, propõem-se que o sexteto 3 e a distribuição de B_{hf} são assinatura dos *spins* descompensados de Fe^{2+} e Fe^{3+} , respectivamente, nos *clusters* localizados no *shell*.

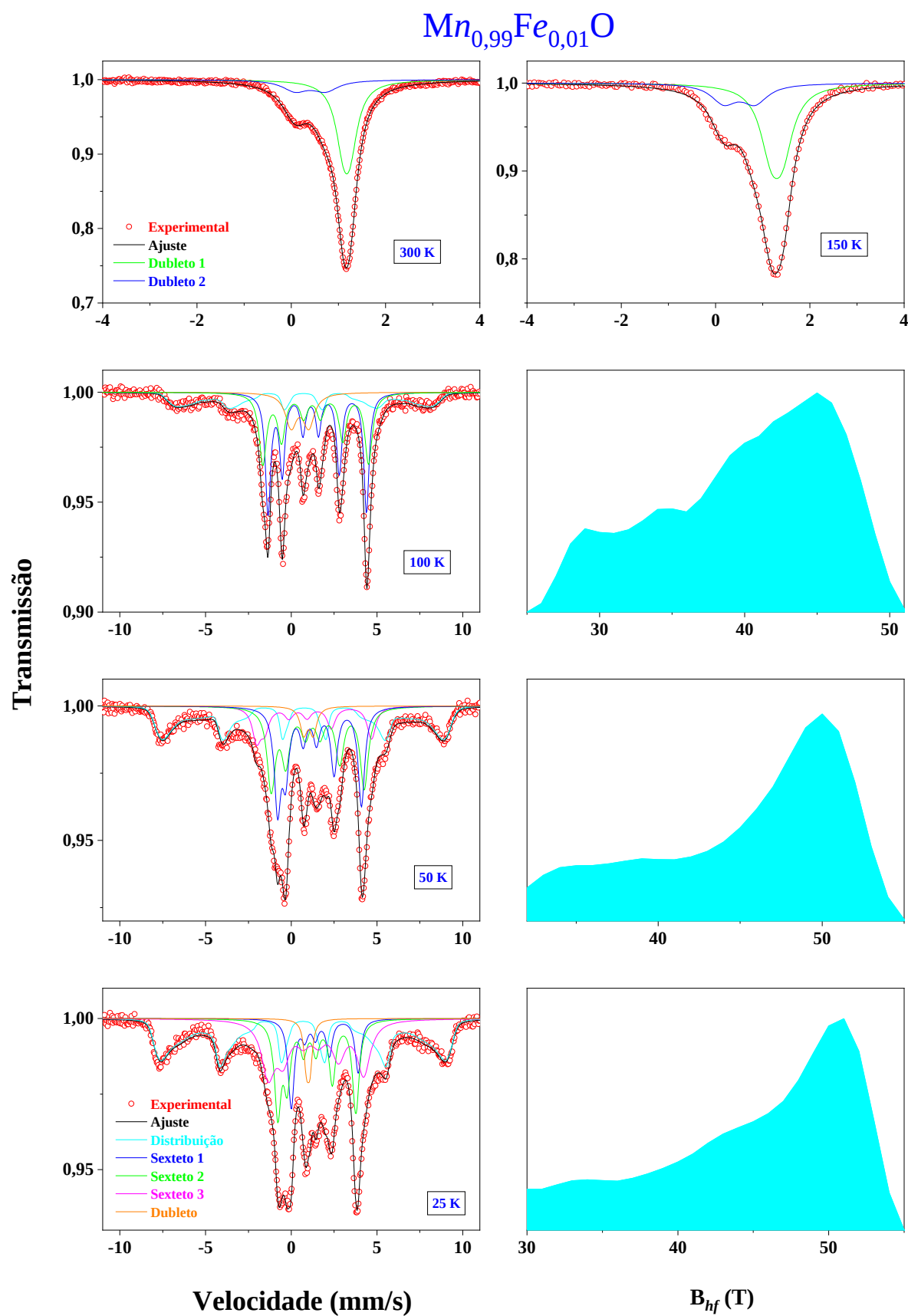


Figura 8.14: Espectros Mössbauer obtidos em 25, 50, 100, 150 e 300 K para a amostra $\text{Mn}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}$.

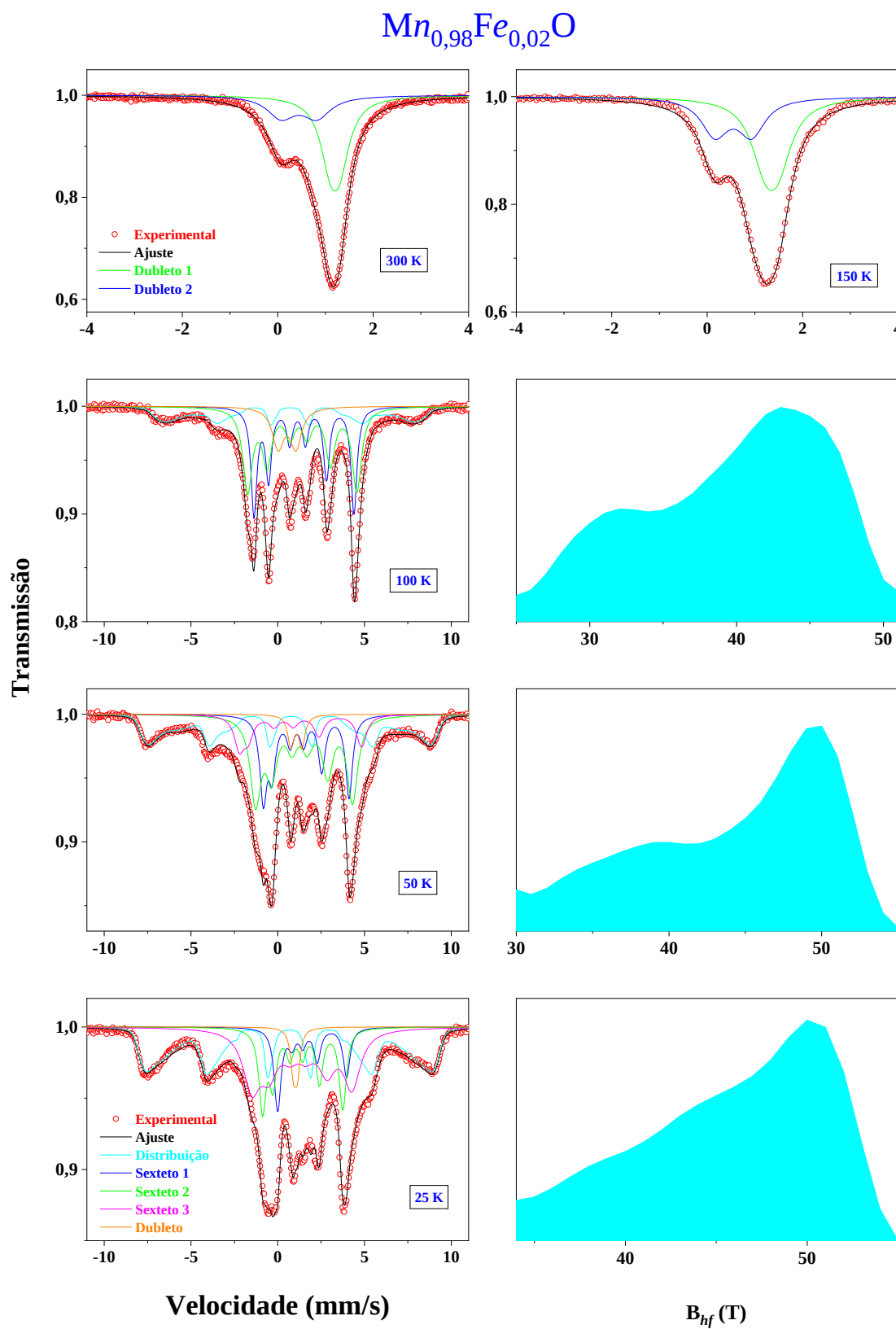


Figura 8.15: Espectros Mössbauer obtidos em 25, 50, 100, 150 e 300 K para a amostra $\text{Mn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}$.

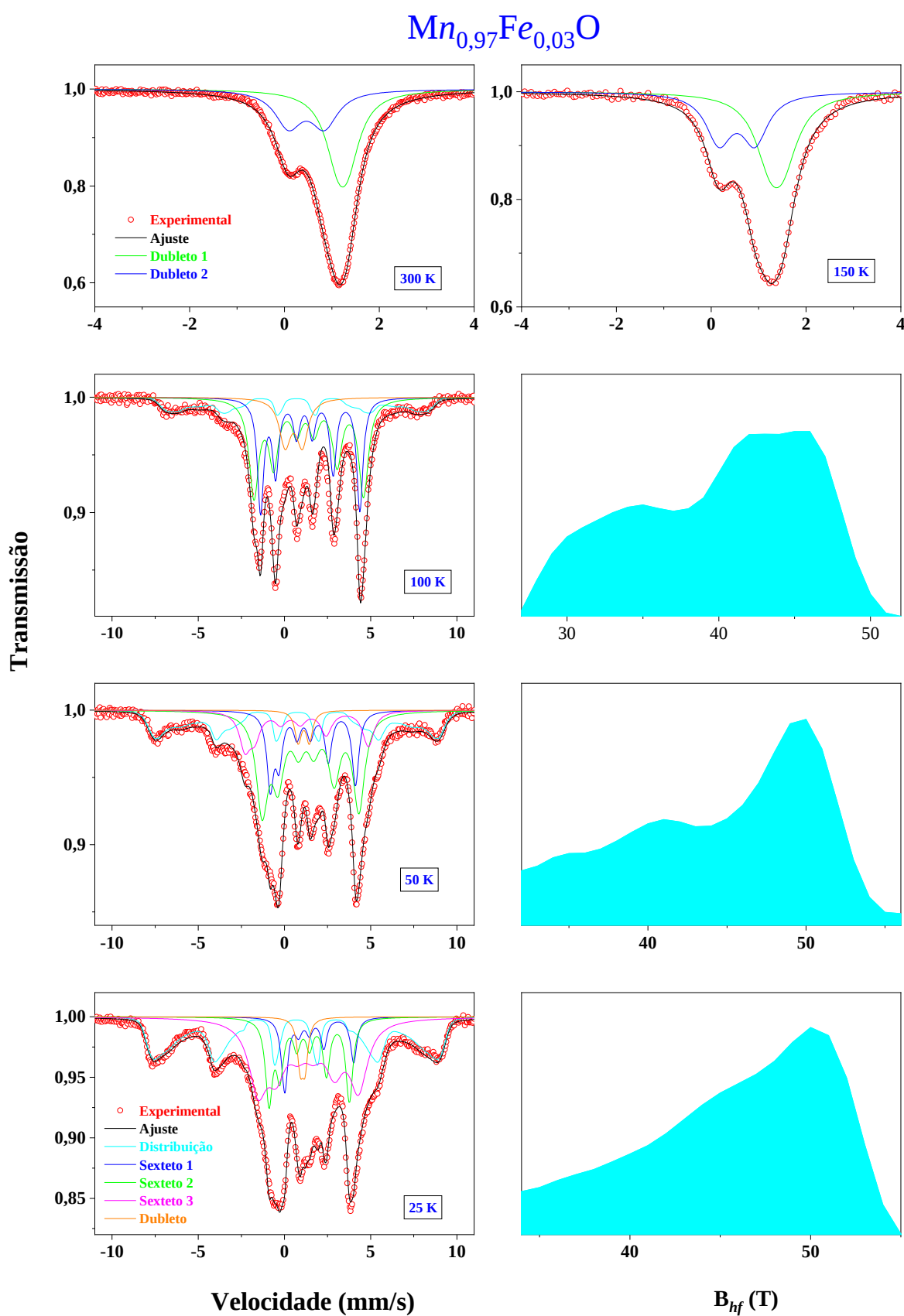


Figura 8.16: Espectros Mössbauer obtidos em 25, 50, 100, 150 e 300 K para a amostra $\text{Mn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}$.

Tabela 8.3: Parâmetros hiperfinos obtidos em 25, 50, 100, 150 e 300 K para as amostras de MnO dopado com 1, 2 e 3% de Fe.

$Mn_{1-x}Fe_xO$	Temp. (K)	Subespectro	δ (mm/s)	$\Delta E_Q/2\epsilon$ (mm/s)	Γ (mm/s)	B_{hf} (T)	Área (%)
$x = 0,01$	300	Dubleto 1	1,06	0,14	0,40	...	65,3
		Dubleto 2	0,29	0,64	0,65	...	34,7
	150	Dubleto 1	1,18	0,24	0,55	...	67,7
		Dubleto 2	0,40	0,65	0,66	...	32,3
	100	Sexteto 1	1,22	0,38	0,38	17,8	45,5
		Sexteto 2	1,21	0,21	0,52	19,1	41,0
		Dist. B_{hf}	0,61	0,03	0,30*	41,1	8,7
		Dubleto	0,39	1,02	0,8	...	4,8
	50	Sexteto 1	1,25	0,56	0,46	15,2	33,1
		Sexteto 2	1,29	0,29	0,57	16,8	33,3
		Sexteto 3	0,75	0,94	0,59	20,8	21,5
		Dist. B_{hf}	0,61	-0,07	0,30*	46,2	10,5
		Dubleto	0,89	0,55	0,49	...	1,6
	25	Sexteto 1	1,42	0,86	0,41	12,0	21,8
		Sexteto 2	1,17	0,41	0,47	14,1	30,6
		Sexteto 3	1,18	0,29	0,93	17,3	32,9
		Dist. B_{hf}	0,58	0,00	0,30*	45,7	13,1
		Dubleto	0,88	0,20	0,35	...	1,6
$x = 0,02$	300	Dubleto 1	1,09	0,20	0,51	...	57,4
		Dubleto 2	0,33	0,74	0,70	...	42,6
	150	Dubleto 1	1,24	0,28	0,68	...	59,9
		Dubleto 2	0,43	0,77	0,68	...	40,1
	100	Sexteto 1	1,22	0,37	0,37	17,9	38,7
		Sexteto 2	1,20	0,20	0,65	19,5	42,7
		Dist. B_{hf}	0,59	0,00	0,30*	41,1	11,5
		Dubleto	0,42	1,02	0,8	...	7,1

$x = 0,03$	50	Sexteto 1	1,26	0,53	0,48	15,3	27,9
		Sexteto 2	1,28	0,26	0,75	17,3	35,1
		Sexteto 3	0,71	0,97	0,68	21,8	20,7
		Dist. B_{hf}	0,61	-0,09	0,30*	45,2	14,2
		Dubleto	0,97	0,63	0,43	...	2,1
	25	Sexteto 1	1,45	0,85	0,47	12,3	19,8
		Sexteto 2	1,14	0,37	0,49	14,3	25,8
		Sexteto 3	1,17	0,22	1,19	17,9	33,7
		Dist. B_{hf}	0,55	0,00	0,30*	45,9	18,6
		Dubleto	0,91	0,22	0,37	...	2,1
	300	Dubleto 1	1,12	0,21	0,64	...	57,2
		Dubleto 2	0,35	0,76	0,69	...	42,8
	150	Dubleto 1	1,27	0,28	0,76	...	59,9
		Dubleto 2	0,43	0,76	0,66	...	40,1
	100	Sexteto 1	1,21	0,34	0,44	17,8	38,6
		Sexteto 2	1,20	0,20	0,67	19,7	44,0
		Dist. B_{hf}	0,60	0,03	0,3	41,0	10,0
		Dubleto	0,42	0,99	0,8	...	7,4
	50	Sexteto 1	1,27	0,53	0,48	15,3	25,2
		Sexteto 2	1,27	0,25	0,82	17,4	37,7
		Sexteto 3	0,71	0,94	0,78	22,2	22,3
		Dist. B_{hf}	0,62	-0,06	0,3*	45,2	12,8
		Dubleto	1,01	0,64	0,45	...	2,0
	25	Sexteto 1	1,47	0,89	0,43	12,3	17,5
		Sexteto 2	1,15	0,35	0,49	14,5	25,0
		Sexteto 3	1,18	0,17	1,26	18,1	36,3
		Dist. B_{hf}	0,56	-0,02	0,3*	45,8	18,6
		Dubleto	0,94	0,27	0,40	...	2,6

* Parâmetro mantido fixo.

Os parâmetros presentes na [Tabela 8.3](#) não são compatíveis com aqueles reportados na literatura para o sistema $Mn_{3-x}Fe_xO_4$ [174] em TA nem para o sistema $Mn_{2-x}Fe_xO_3$ [175] em TA e 5 K. Além disso, a espectroscopia Mössbauer não indica a presença de $Mn_{1-x}Fe_xO_2$.

A fração de Fe^{3+} é reduzida com a diminuição da temperatura, atingindo o mínimo em 100 K e voltando a aumentar para temperaturas menores, como mostra a [Figura 8.17](#). O efeito da temperatura na razão Fe^{2+}/Fe^{3+} é reversível quando a temperatura do sistema aumenta. Apesar de ser um resultado surpreendente, não é inédito; há alguns relatos na literatura acerca desse comportamento. [Siegwarth \[85\]](#) relatou o desaparecimento por completo do componente associado ao Fe^{3+} no $Mn_{1-x}Fe_xO$ abaixo da temperatura de Néel. [Bhide e Shenoy \[176\]](#) observaram que a intensidade dos componentes associados ao Fe^{2+} e ao Fe^{3+} no $Ni_{1-x}Fe_xO$ são dependentes da temperatura. Com o aumento da temperatura o componente Fe^{2+} foi reduzido até desaparecer completamente, acima de 466 K. Por outro lado, o componente Fe^{3+} foi reduzido com a diminuição da temperatura. Eles explicam esse comportamento através do mecanismo de captura de elétrons. Nesse caso, um íon de Fe^{3+} pode capturar um elétron e ir para o estado de valência 2+.

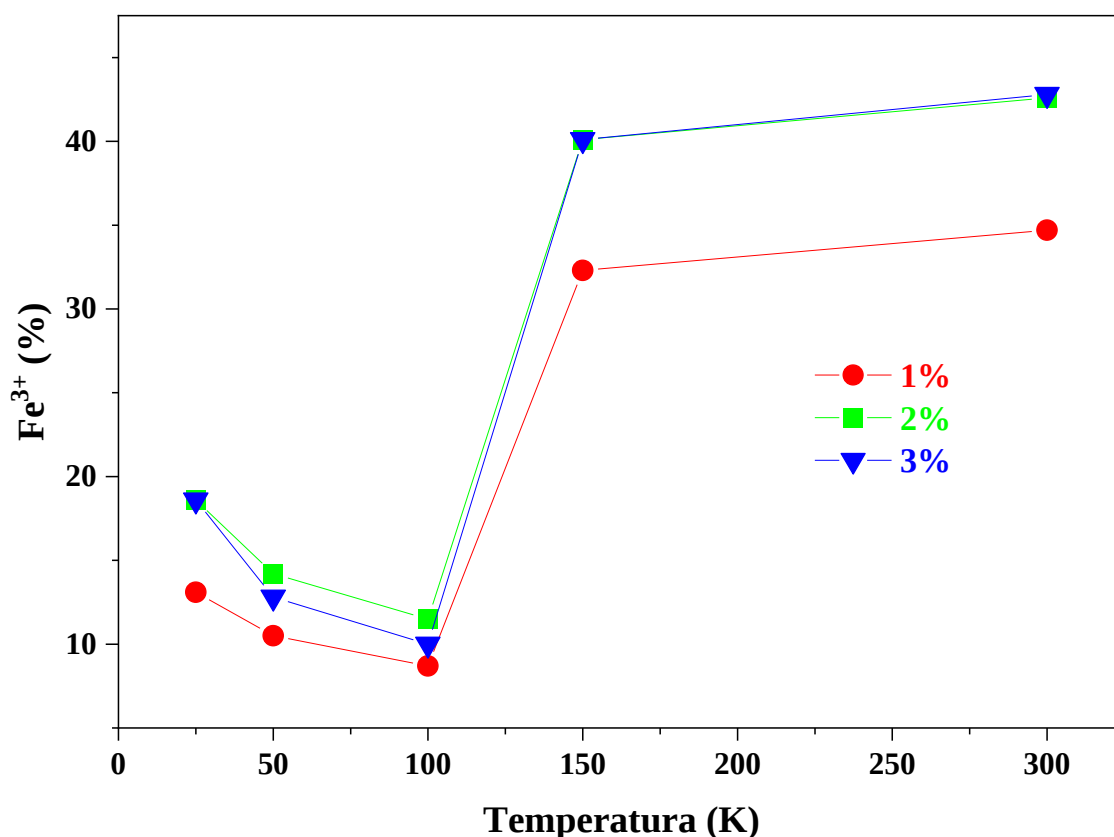


Figura 8.17: Comportamento da fração de Fe^{3+} com a temperatura e a concentração de Fe.

A Figura 8.18 exibe uma representação gráfica do comportamento do B_{hf} , δ e 2ε em função da temperatura para o MnO dopado com Fe . Observa-se que o B_{hf} sofre redução contínua com a diminuição da temperatura. O 2ε apresenta comportamento complexo. Para os sextetos 1 e 2, esse parâmetro aumenta com a redução da temperatura. Por outro lado, para o sexteto 3 nota-se uma redução acentuada com a diminuição da temperatura. Esse comportamento é apresentado pelas três amostras. Por fim, o δ dos sextetos 1 e 3 aumentam com a redução da temperatura. O δ do sexteto 2 – de todas as amostras – primeiro sofre um aumento quando a temperatura é reduzida de 100 para 50 K, e depois, com redução da temperatura para 25 K, volta a aumentar. A redução do B_{hf} e o aumento do 2ε com a redução da temperatura está de acordo com os resultados reportado por Siegwarth [85]. O aumento do 2ε está relacionado à distorção na estrutura do MnO , que ocorre abaixo de T_N e faz com que os sítios cristalográficos sofram um desvio da simetria cúbica.

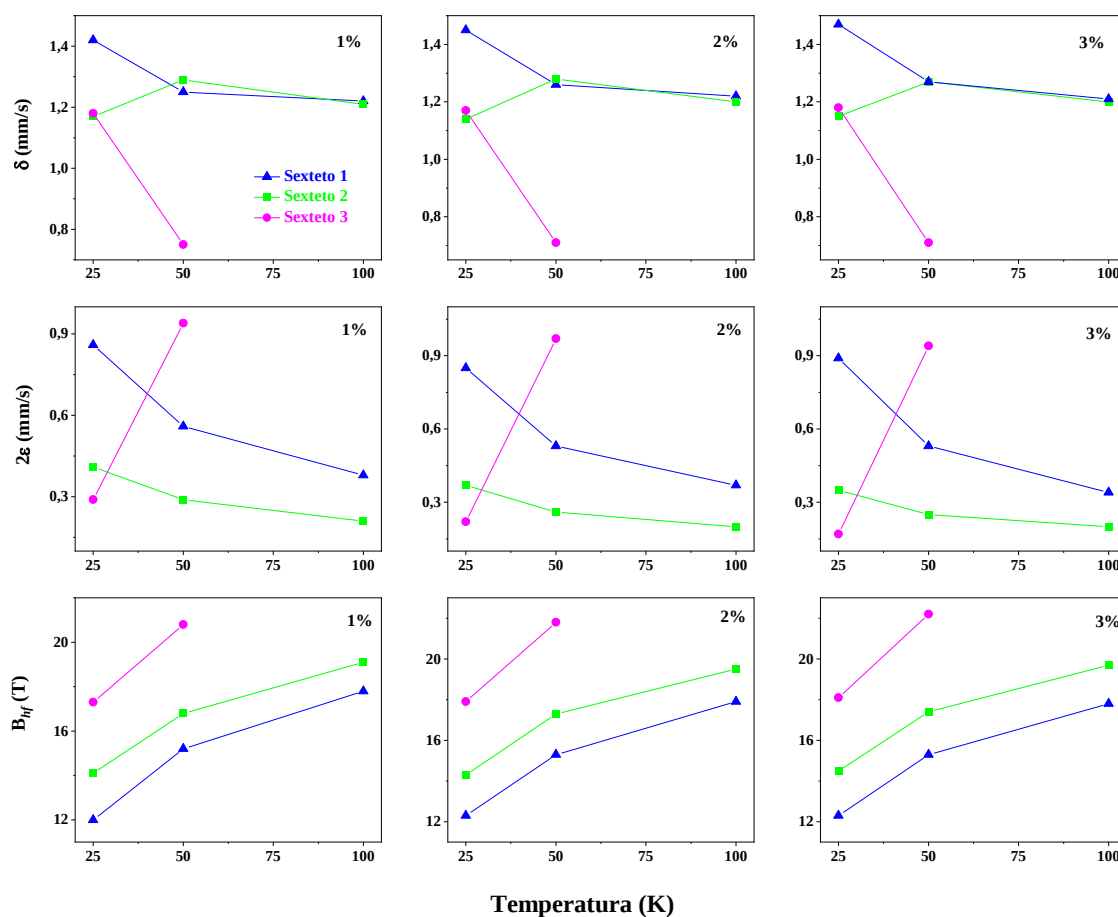


Figura 8.18: Comportamento dos parâmetros hiperfinos dos componentes magnéticos das amostras de MnO dopado com Fe em função da temperatura.

8.5 Conclusões

Nanopartículas de MnO puro e dopado com 1, 2 e 3% de Fe foram sintetizadas por meio da técnica de liofilização, com tratamento térmico subsequente em $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de nitrogênio. A incorporação de Fe provocou um aumento do parâmetro de rede. Por outro lado, o tamanho de cristalito não apresentou mudança considerável. Os dados de XPS revelam que tanto o Fe quanto o Mn estão presentes em dois estados de valências diferentes: o Fe , $2+$ e $3+$, e o Mn , $2+$ e $4+$. Possivelmente, os íons de Mn^{4+} observados na região superficial das partículas estão localizados na estrutura cristalográfica do MnO . Fundamentado na caracterização magnética, propõem-se que as amostras apresentam uma estrutura magnética do tipo *core-shell*. O *core* é caracterizado por apresentar interações AFM abaixo de $\sim 120\text{ K}$. Por sua vez, o *shell* – a camada externa das partículas – é formado por *clusters* de MnO . Com as reduções da temperatura do sistema, esses *clusters* transitam para um estado do tipo SG. Portanto, compreende-se que as NPs de $Mn_{1-x}Fe_xO$ são compostas por um **núcleo ordenado antiferromagneticamente** e uma **camada externa formada por clusters no estado SG**, como ilustrado na [Figura 8.19](#).

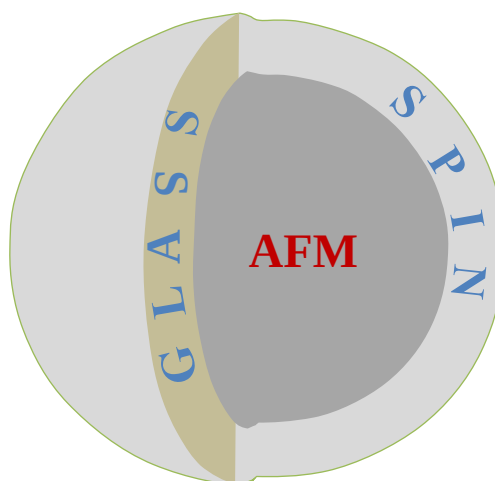


Figura 8.19: Estrutura magnética proposta para as nanopartículas de $Mn_{1-x}Fe_xO$.

9

Capítulo 9

CAPÍTULO 9: CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS DO TRABALHO

O estudo das propriedades magnéticas do In_2O_3 dopado com Er mostrou que, diferente do que muitos estudos reportaram, a presença de V_O e íons magnéticos não são suficientes para o estabelecimento de uma ordem FM em TA. Como as propriedades magnéticas dos óxidos semicondutores são fortemente dependentes dos métodos de síntese, estudos futuros poderiam induzir a formação de V_O em amostras de In_2O_3 dopado com TRs preparado por meio de outros métodos. Visto que é habitual o In_2O_3 dopado com MTs exibir ordem FM em TA, a codopagem desse óxido com MTs e TRs é uma possibilidade interessante de investigação.

O sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ apresenta uma estrutura magnética do tipo *core-shell* com comportamento altamente complexo, devido à presença de muitas variáveis envolvidas e que possivelmente afetam as propriedades magnéticas desse sistema, tais como: dopantes, tamanho de partícula, defeitos, interações interpartículas, entre outros. Portanto, o comportamento observado pode ser resultado de diferentes mecanismos agindo simultaneamente. Neste trabalho, investigou-se as variáveis dopante e tamanho de partícula. As demais variáveis, principalmente a interação interpartícula, são o ponto de partida para a continuação da investigação do $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$. No entanto, ficou evidente que a compreensão do comportamento

magnético desse sistema está atrelada à redução do número de variáveis que afetam as propriedades magnéticas.

Por fim, o estudo apresentado para o MnO não dopado e dopado com Fe constitui uma investigação preliminar e necessita de um trabalho aprofundado para que se possa compreender seu comportamento magnético. Como o MnO apresenta uma distorção cristalográfica abaixo de T_N , a investigação da estrutura cristalográfica desse óxido em baixa temperatura pode ajudar a elucidar seu comportamento magnético. A síntese de MnO com tamanhos de partículas menores – isto é, < 10 nm – e com diferentes dopantes é um passo inicial para o entendimento da estrutura *core-shell* apresentada por esse óxido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. Dietl, Semiconductor Spintronics, in: **Mod. Asp. Spin Phys.**, 2007: pp. 1–46. <https://doi.org/10.1007/3-540-38592-4>.
- [2] H. Ohno, Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic, **Science**. 281 (1998) 951–956. <https://doi.org/10.1126/science.281.5379.951>.
- [3] X. Li, S. Qi, F. Jiang, Z. Quan, X. Xu, Diluted magnetic oxides, **Sci. China Physics, Mech. Astron.** 56 (2013) 111–123. <https://doi.org/10.1007/s11433-012-4966-4>.
- [4] Y.F. Tian, S.J. Hu, S.S. Yan, L.M. Mei, Oxide magnetic semiconductors: Materials, properties, and devices, **Chinese Phys. B**. 22 (2013) 88505. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/22/8/088505>.
- [5] Y.B. Xu, Spintronics and spintronic materials overview, Curr. Opin. **Solid State Mater. Sci.** 10 (2006) 81–82. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.01.001>.
- [6] Y. Xu, S. Thompson, **Spintronic Materials and Technology**, CRC press, 2007.
- [7] M. Bououdina, Y. Song, S. Azzaza, Nano-Structured Diluted Magnetic Semiconductors, in: **Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.**, Elsevier, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09223-7>.
- [8] J.M.D. Coey, Dilute magnetic oxides, Curr. Opin. **Solid State Mater. Sci.** 10 (2006) 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2006.12.002>.
- [9] K.W. Böer, U.W. Pohl, **Semiconductor Physics**, Springer, 2018.
- [10] H. Saeki, H. Tabata, T. Kawai, Magnetic and electric properties of vanadium doped ZnO films, **Solid State Commun.** 120 (2001) 439–443. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(01\)00400-8](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00400-8).
- [11] P. Sharma, A. Gupta, K. V Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.M.O. Guillen, B. Johansson, G.A. Gehring, Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO, **Nat. Mater.** 2 (2003) 673–677. <https://doi.org/10.1038/nmat984>.
- [12] S.J. Han, J.W. Song, C.H. Yang, S.H. Park, J.H. Park, Y.H. Jeong, K.W. Rhie, A key to room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ZnO: Cu, **Appl. Phys. Lett.** 81 (2002) 4212–4214. <https://doi.org/10.1063/1.1525885>.
- [13] P. V Radovanovic, D.R. Gamelin, High-temperature ferromagnetism in Ni^{2+} -doped ZnO aggregates prepared from colloidal diluted magnetic semiconductor quantum dots, **Phys. Rev. Lett.** 91 (2003) 157202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.157202>.
- [14] P.F. Xing, Y.X. Chen, S.S. Yan, G.L. Liu, L.M. Mei, K. Wang, X.D. Han, Z. Zhang, High temperature ferromagnetism and perpendicular magnetic anisotropy in Fe-doped In_2O_3 films, **Appl. Phys. Lett.** 92 (2008) 22513. <https://doi.org/10.1063/1.2834369>.

- [15] N.H. Hong, J. Sakai, N.T. Huong, V. Brizé, Room temperature ferromagnetism in laser ablated Ni-doped In_2O_3 thin films, **Appl. Phys. Lett.** 87 (2005) 102505. <https://doi.org/10.1063/1.2041822>.
- [16] J. Philip, A. Punnoose, B.I. Kim, K.M. Reddy, S. Layne, J.O. Holmes, B. Satpati, P.R. Leclair, T.S. Santos, J.S. Moodera, Carrier-controlled ferromagnetism in transparent oxide semiconductors, **Nat. Mater.** 5 (2006) 298–304. <https://doi.org/10.1038/nmat1613>.
- [17] X. Meng, L. Tang, J. Li, Room-temperature ferromagnetism in Co-doped In_2O_3 nanocrystals, **J. Phys. Chem. C** 114 (2010) 17569–17573. <https://doi.org/10.1021/jp106767n>.
- [18] W. Chen, I. Buyanova, **Handbook of Spintronic Semiconductors**, 1st ed., CRC press, 2010.
- [19] J.M.D. Coey, K. Rode, Dilute Magnetic Oxides and Nitrides. In: **Handb. Magn. Adv. Magn. Mater.** (2007). <https://doi.org/10.1002/9780470022184.hmm405>.
- [20] B. Poornaprakash, U. Chalapathi, B.P. Reddy, S.V.P. Vattikuti, M.S.P. Reddy, S.H. Park, Elemental, morphological, structural, optical, and magnetic properties of erbium doped ZnO nanoparticles, **Mater. Res. Express**. 5 (2018) 35018. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aab119>.
- [21] N. Teraguchi, A. Suzuki, Y. Nanishi, Y.K. Zhou, M. Hashimoto, H. Asahi, Room-temperature observation of ferromagnetism in diluted magnetic semiconductor GaGdN grown by RF-molecular beam epitaxy, **Solid State Commun.** 122 (2002) 651–653. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00228-4](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00228-4).
- [22] S. Dhar, O. Brandt, M. Ramsteiner, V.F. Sapega, K.H. Ploog, Colossal magnetic moment of Gd in GaN, **Phys. Rev. Lett.** 94 (2005) 37205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.037205>.
- [23] A.A. Oliveira, M.I. Valerio-Cuadros, A.S. De Brito, L.F.S. Tupan, F.F. Ivashita, J. Geshev, A. Paesano, Core-shell behavior and exchange bias of Fe-doped CuO nanoparticles, **AIP Adv.** 10 (2020) 65009. <https://doi.org/10.1063/5.0008366>.
- [24] L.F.S. Tupan, M.I. Valerio-Cuadros, A.A. Oliveira, R. Barco, F.F. Ivashita, L.F. Lopes, E.C. Passamani, A. Paesano, Spin-glass transitions in $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ nanoparticles, **Materials (Basel)**. 13 (2020) 869. <https://doi.org/10.3390/ma13040869>.
- [25] A.A. Oliveira, M.I. Valerio-Cuadros, L.F.S. Tupan, F.F. Ivashita, A.P. Jr, Magnetic and hyperfine properties of nanostructured $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, **Hyperfine Interact.** 240 (2019) 18–23. <https://doi.org/10.1007/s10751-019-1556-0>.
- [26] L.F.S. Tupan, M.I. Valerio-Cuadros, A.A. Oliveira, A.O. de Souza, R. Barco, F.F. Ivashita, E.P. Caetano, E.B. Saitovitch, A. Paesano, Structural and magnetic characterization of $(\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y)\text{O}$, **Hyperfine Interact.** 240 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1007/s10751-019-1571-1>.
- [27] E. Bermejo, T. Becue, C. Lacour, M. Quarton, Synthesis of nanoscaled iron particles

- from freeze-dried precursors, **Powder Technol.** 94 (1997) 29–34.
[https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(97\)03282-8](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(97)03282-8).
- [28] W. Smith, J. Hashemi, **Foundations of Materials Science and Engineering**, 6th ed., McGraw-Hill, 2019.
- [29] C. Kittel, **Introdução à Física do Estado Sólido**, 8th ed., LTC, 2013.
- [30] W. Callister, D. Rethwisch, **Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach**, 5th ed., Wiley, 2018.
- [31] U.I. Gaya, **Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids**, Springer, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0>.
- [32] B. Lojek, **History of Semiconductor Engineering**, Springer, 2007.
- [33] J.L. Lyons, A. Janotti, C.G. Van de Walle, Theory and Modeling of Oxide Semiconductors, **Semicond. Semimetals.** 88 (2013) 1–37.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396489-2.00001-1>.
- [34] A.J. Cinthia, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti, First Principles Study of Electronic Structure , Magnetic , and Mechanical Properties of Transition Metal Monoxides TMO (TM = Co and Ni). **Zeitschrift für Naturforschung A**, 70 (2015) 797–804. <https://doi.org/10.1515/zna-2015-0216>.
- [35] P.Y. Yu, M. Cardona, **Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties**, Springer, 2010. https://doi.org/10.1007/978-3-642-00710-1_1.
- [36] W. Callister, D. Rethwisch, **Materials Science and Engineering: An Introduction**, Wiley, 2018.
- [37] P. Misra, **Physics of Condensed Matter**, Elsevier, 2010.
- [38] H. Morkoç, Ü. Özgür, **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**, Wiley, 2009.
- [39] B.D. Cullity, C.D. Graham, **Introduction to Magnetic Materials**, Wiley, 2008.
- [40] M. JAIN, J.L. ROBINS, Material preparation, crystal structure and energy gap of diluted magnetic semiconductors, **Diluted Magn. Semicond.** (1991) 1–46.
https://doi.org/10.1142/9789814368216_0001.
- [41] M.J. Calderón, S. Das Sarma, Theory of carrier mediated ferromagnetism in dilute magnetic oxides, **Ann. Phys.** 322 (2007) 2618–2634.
<https://doi.org/10.1016/j.aop.2007.01.010>.
- [42] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors, **Science.** 287 (2000) 1019–1022. <https://doi.org/10.1126/science.287.5455.1019>.
- [43] D. Fruchart, P. Wolfers, Chalcogenides and Pnictides, **Handb. Magn. Adv. Magn. Mater.** (2007). <https://doi.org/10.1002/9780470022184.hmm415>.

- [44] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S.Y. Koshihara, H. Koinuma, Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide, **Science**. 291 (2001) 854–856. <https://doi.org/10.1126/science.1056186>.
- [45] S.B. Ogale, Dilute doping, defects, and ferromagnetism in metal oxide systems, **Adv. Mater.** 22 (2010) 3125–3155. <https://doi.org/10.1002/adma.200903891>.
- [46] C. Song, F. Pan, Transition Metal-Doped Magnetic Oxides, **Semicond. Semimetals**. 88 (2013) 227–259. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396489-2.00007-2>.
- [47] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides, **Nat. Mater.** 4 (2005) 173–179. <https://doi.org/10.1038/nmat1310>.
- [48] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films, **Appl. Phys. Lett.** 79 (2001) 988–990. <https://doi.org/10.1063/1.1384478>.
- [49] S. Layek, H.C. Verma, Room temperature ferromagnetism in Mn-doped NiO nanoparticles, **J. Magn. Magn. Mater.** 397 (2016) 73–78. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.082>.
- [50] G. Peleckis, X.L. Wang, S.X. Dou, Ferromagnetism in Mn -doped In₂O₃ oxide, **J. Magn. Magn. Mater.** 301 (2006) 308–311. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.07.004>.
- [51] S.J. Pearton, W.H. Heo, M. Ivill, D.P. Norton, T. Steiner, Dilute magnetic semiconducting oxides, **Semicond. Sci. Technol.** 19 (2004) R59. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/19/10/R01>.
- [52] T. Dietl, Origin and control of ferromagnetism in dilute magnetic semiconductors and oxides (invited), in: **J. Appl. Phys.**, 2008: p. 07D111. <https://doi.org/10.1063/1.2832613>.
- [53] S. von Molnár, P.A. Stampe, Magnetic Polarons, in: **Handb. Magn. Adv. Magn. Mater.** (2007). <https://doi.org/10.1002/9780470022184.hmm520>.
- [54] Y.A. Koksharov, Magnetism of Nanoparticles: Effects of Size, Shape, and Interactions, in: **Magn. Nanoparticles**. (2009) 197–254. <https://doi.org/10.1002/9783527627561.ch6>.
- [55] N. Aggarwal, A. Vasishth, K. Kaur, N.K. Verma, Nanoscale Properties of Dysprosium-Doped Zinc Oxide Nanoparticles, **J. Supercond. Nov. Magn.** 33 (2020) 883–888. <https://doi.org/10.1007/s10948-019-05274-7>.
- [56] N. Aggarwal, K. Kaur, A. Vasishth, N.K. Verma, Structural, optical and magnetic properties of Gadolinium-doped ZnO nanoparticles, **J. Mater. Sci. Mater. Electron.** 27 (2016) 13006–13011. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5440-2>.
- [57] G. Vijayaprasath, R. Murugan, T. Mahalingam, Y. Hayakawa, G. Ravi, Enhancement

- of ferromagnetic property in rare earth neodymium doped ZnO nanoparticles, **Ceram. Int.** 41 (2015) 10607–10615. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.160>.
- [58] I.S. Roqan, S. Venkatesh, Z. Zhang, S. Hussain, I. Bantounas, J.B. Franklin, T.H. Flemban, B. Zou, J.S. Lee, U. Schwingenschlogl, P.K. Petrov, M.P. Ryan, N.M. Alford, Obtaining strong ferromagnetism in diluted Gd-doped ZnO thin films through controlled Gd-defect complexes, **J. Appl. Phys.** 117 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4908288>.
- [59] S. Venkatesh, J.B. Franklin, M.P. Ryan, J.S. Lee, H. Ohldag, M.A. McLachlan, N.M. Alford, I.S. Roqan, Defect-band mediated ferromagnetism in Gd-doped ZnO thin films, **J. Appl. Phys.** 117 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4905585>.
- [60] A. Franco, H.V.S. Pessoni, M.P. Soares, Room temperature ferromagnetism in Eu-doped ZnO nanoparticulate powders prepared by combustion reaction method, **J. Magn. Magn. Mater.** 355 (2014) 325–330. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.12.028>.
- [61] D. Arora, K. Asokan, A. Mahajan, H. Kaur, D.P. Singh, Structural, optical and magnetic properties of Sm doped ZnO at dilute concentrations, **RSC Adv.** 6 (2016) 78122–78131. <https://doi.org/10.1039/c6ra12905f>.
- [62] Z.N. Kayani, Maria, S. Riaz, S. Naseem, Magnetic and antibacterial studies of sol-gel dip coated Ce doped TiO₂ thin films: Influence of Ce contents, **Ceram. Int.** 46 (2020) 381–390. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.272>.
- [63] H. Dehdouh, R. Bensaha, M. Zergoug, Structural modification, photoluminescence, and magnetic property enhancement with Er³⁺ doping, of sol-gel TiO₂ thin films, **Mater. Res. Express.** 4 (2017) 86408. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa8068>.
- [64] L.T. Tseng, X. Luo, S. Li, J. Yi, Magnetic properties of Sm-doped rutile TiO₂ nanorods, **J. Alloys Compd.** 687 (2016) 294–299. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.112>.
- [65] E. Cao, Y. Zhang, W. Hao, H. Peng, L. Sun, J. Hu, Room temperature ferromagnetism in Sm-doped SnO₂ PLD film, **Appl. Surf. Sci.** 282 (2013) 376–383. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.139>.
- [66] P. Mohanapriya, R. Pradeepkumar, N.V. Jaya, T.S. Natarajan, Magnetic and optical properties of electrospun hollow nanofibers of SnO₂doped with Ce-ion, **Appl. Phys. Lett.** 105 (2014) 22406. <https://doi.org/10.1063/1.4886804>.
- [67] A. Ahmed, M.N. Siddique, T. Ali, P. Tripathi, Defect assisted improved room temperature ferromagnetism in Ce doped SnO₂ nanoparticles, **Appl. Surf. Sci.** 483 (2019) 463–471. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.209>.
- [68] S. Paul, B. Choudhury, A. Choudhury, Magnetic property study of Gd doped TiO₂ nanoparticles, **J. Alloys Compd.** 601 (2014) 201–206. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.070>.
- [69] N. Nithyaa, N.V. Jaya, Structural, Optical, and Magnetic Properties of Gd-Doped TiO₂

- Nanoparticles, **J. Supercond. Nov. Magn.** 31 (2018) 4117–4126. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4693-9>.
- [70] R. Adhikari, A.K. Das, D. Karmakar, J. Ghatak, *Gd*-doped SnO_2 nanoparticles: Structure and magnetism, **J. Magn. Magn. Mater.** 322 (2010) 3631–3637. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.07.006>.
- [71] V. Agrahari, L.K. Gaur, M.C. Mathpal, A. Agarwal, Structural, optical and dilute magnetic semiconducting properties of *Gd*-doped SnO_2 nanoparticles, **J. Nanosci. Nanotechnol.** 17 (2017) 8752–8762. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.14358>.
- [72] H. Coelho-Júnior, J.C.R. Aquino, F.H. Aragón, P. Hidalgo, R. Cohen, L.C.C.M. Nagamine, J.A.H. Coaquira, S.W. da Silva, H.F. Brito, Doping effects on the structural, magnetic, and hyperfine properties of *Gd*-doped SnO_2 nanoparticles, **J. Nanoparticle Res.** 16 (2014) 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2689-3>.
- [73] F.H. Aragón, V.A. Chitta, J.A.H. Coaquira, P. Hidalgo, H.F. Brito, Long-range ferromagnetic order induced by a donor impurity band exchange in SnO_2 : Er^{3+} nanoparticles, **J. Appl. Phys.** 114 (2013) 203902. <https://doi.org/10.1063/1.4833549>.
- [74] O. Bierwagen, Indium oxide - A transparent, wide-band gap semiconductor for (opto)electronic applications, **Semicond. Sci. Technol.** 30 (2015) 24001. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/30/2/024001>.
- [75] S.Z. Karazhanov, P. Ravindran, P. Vajeeston, A. Ulyashin, T.G. Finstad, H. Fjellvåg, Phase stability, electronic structure, and optical properties of indium oxide polytypes, **Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.** 76 (2007) 75129. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.075129>.
- [76] Y.H. Lin, J. Lan, C. Nan, **Oxide Thermoelectric Materials: from Basic Principles to Applications**, Wiley, 2019.
- [77] H.A.R.R. Aliabad, S.M. Hosseini, A. Kompany, A. Youssefi, E.A. Kakhki, Optical properties of pure and transition metal-doped indium oxide, **Phys. Status Solidi Basic Res.** 246 (2009) 1072–1081. <https://doi.org/10.1002/pssb.200844359>.
- [78] Y. Liu, W. Xu, D.B. Liu, M. Yu, Y.H. Lin, C.W. Nan, Enhanced thermoelectric properties of *Ga*-doped In_2O_3 ceramics via synergistic band gap engineering and phonon suppression, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 17 (2015) 11229–11233. <https://doi.org/10.1039/c5cp00739a>.
- [79] S.H. Babu, S. Kaleemulla, N.M. Rao, C. Krishnamoorthi, Indium oxide: A transparent, conducting ferromagnetic semiconductor for spintronic applications, **J. Magn. Magn. Mater.** 416 (2016) 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.007>.
- [80] G.Z. Xing, J.B. Yi, F. Yan, T. Wu, S. Li, Positive magnetoresistance in ferromagnetic *Nd*-doped In_2O_3 thin films grown by pulse laser deposition, **Appl. Phys. Lett.** 104 (2014) 202411. <https://doi.org/10.1063/1.4879463>.
- [81] Z. Lv, J. Zhang, W. Niu, M. Zhang, L. Song, H. Zhu, X. Wang, Room-temperature ferromagnetism observed in *Nd*-doped In_2O_3 dilute magnetic semiconducting

- nanowires, **Chinese Phys. B.** 25 (2016) 97502. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/9/097502>.
- [82] K.Y. Salkar, R.B. Tangsali, R.S. Gad, Induction of Nd^{3+} dependent ferromagnetic phase in In_2O_3 semiconductor nanoparticles prepared by combustion method, **Phys. B Condens. Matter.** 612 (2021) 412944. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.412944>.
- [83] G. Hosamani, B.N. Jagadale, J. Manjanna, S.M. Shivaprasad, D.K. Shukla, J.S. Bhat, Room temperature ferromagnetism in Gd-doped In_2O_3 nanoparticles obtained by auto-combustion method, **J. Mater. Sci. Mater. Electron.** 31 (2020) 7871–7879. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03325-7>.
- [84] G. Hosamani, B.N. Jagadale, J. Manjanna, S.M. Shivaprasad, D.K. Shukla, J.S. Bhat, Structural, Optical and Magnetic Properties of Dy-doped In_2O_3 Nanoparticles, **J. Electron. Mater.** 50 (2021) 52–58. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08553-5>.
- [85] J.D. Siegwarth, Mössbauer Effect of Divalent ^{57}Fe in NiO and MnO , **Phys. Rev.** 155 (1967) 285–296. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.155.285>.
- [86] F. Haaß, T. Buhrmester, M. Martin, Quantitative elaboration of the defect structure of iron doped nickel oxide $(\text{Ni}_{0.955}\text{Fe}_{0.045})_{1-\delta}\text{O}$ by in situ X-ray absorption spectroscopy, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 3 (2001) 4806–4810. <https://doi.org/10.1039/b103884m>.
- [87] J. Wang, J. Cai, Y.H. Lin, C.W. Nan, Room-temperature ferromagnetism observed in Fe-doped NiO , **Appl. Phys. Lett.** 87 (2005) 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.2130532>.
- [88] T.D. Schladt, T. Graf, W. Tremel, Synthesis and characterization of monodisperse manganese oxide nanoparticles-evaluation of the nucleation and growth mechanism, **Chem. Mater.** 21 (2009) 3183–3190. <https://doi.org/10.1021/cm900663t>.
- [89] G. V Samsonov, **The Oxide Handbook**, Springer US, 1973.
- [90] W. L. Roth, Magnetic Structures of MnO , FeO , CoO , and NiO , **Phys. Rev.** 110 (1958) 1333–1341.
- [91] A.K. Cheetham, D.A.O. Hope, Magnetic ordering and exchange effects in the antiferromagnetic solid solutions $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, **Phys. Rev. B.** 27 (1983) 6964–6967. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.6964>.
- [92] C.R.H. Bahl, M.F. Hansen, T. Pedersen, S. Saadi, K.H. Nielsen, B. Lebech, S. Mørup, The magnetic moment of NiO nanoparticles determined by Mössbauer spectroscopy, **J. Phys. Condens. Matter.** 18 (2006) 4161–4175. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/17/005>.
- [93] N. Szwacki, **Basic Elements of Crystallography**, Pan Stanford, 2010.
- [94] D.L. Perry, **Handbook of Inorganic Compounds**, 2nd ed., CRC press, 2011.
- [95] W. M. Haynes, **Handbook of Chemistry and Physics**, 97th ed., CRC press, 2017.
- [96] F.J. Owens, **Physics of Magnetic Nanostructures**, 2015. <https://doi.org/10.1002/9781118989913.ch9>.

- [97] S.A. Makhlof, F.T. Parker, F.E. Spada, A.E. Berkowitz, Magnetic anomalies in NiO nanoparticles, **J. Appl. Phys.** 81 (1997) 5561–5563. <https://doi.org/10.1063/1.364661>.
- [98] M. Vasilakaki, K.N. Trohidou, J. Nogués, Enhanced magnetic properties in antiferromagnetic-core/ferrimagnetic-shell nanoparticles, **Sci. Rep.** 5 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep09609>.
- [99] S.D. Tiwari, K.P. Rajeev, Signatures of spin-glass freezing in NiO nanoparticles, **Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.** 72 (2005) 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.104433>.
- [100] A.K. Mishra, S. Bandyopadhyay, D. Das, Structural and magnetic properties of pristine and Fe-doped NiO nanoparticles synthesized by the co-precipitation method, **Mater. Res. Bull.** 47 (2012) 2288–2293. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.05.046>.
- [101] A.C. Gandhi, S.Y. Wu, Thermal annealing induced enhancement of room temperature magnetic memory effect in Fe-doped NiO nanoparticles, **AIP Adv.** 10 (2020). <https://doi.org/10.1063/1.5129785>.
- [102] A.P. Douvalis, L. Jankovic, T. Bakas, The origin of ferromagnetism in ⁵⁷Fe-doped NiO, **J. Phys. Condens. Matter.** 19 (2007). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/43/436203>.
- [103] K.O. Moura, R.J.S. Lima, A.A. Coelho, E.A. Souza-Junior, J.G.S. Duque, C.T. Meneses, Tuning the surface anisotropy in Fe-doped NiO nanoparticles, **Nanoscale.** 6 (2014) 352–357. <https://doi.org/10.1039/c3nr04926d>.
- [104] F. Bødker, M.F. Hansen, C. Bender Koch, S. Mørup, Particle interaction effects in antiferromagnetic NiO nanoparticles, **J. Magn. Magn. Mater.** 221 (2000) 32–36. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00392-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00392-9).
- [105] C.R.H. Bahl, S. Mørup, Varying the exchange interaction between NiO nanoparticles, **Nanotechnology**, 17 (2006). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/12/001>.
- [106] J. Park, E. Kang, C.J. Bae, J.G. Park, H.J. Noh, J.Y. Kim, J.H. Park, H.M. Park, T. Hyeon, Synthesis, characterization, and magnetic properties of uniform-sized MnO nanospheres and nanorods, **J. Phys. Chem. B.** 108 (2004) 13594–13598. <https://doi.org/10.1021/jp048229e>.
- [107] G.H. Lee, S.H. Huh, J.W. Jeong, B.J. Choi, S.H. Kim, H.C. Ri, Anomalous magnetic properties of MnO nanoclusters, **J. Am. Chem. Soc.** 124 (2002) 12094–12095. <https://doi.org/10.1021/ja027558m>.
- [108] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, **Acta Crystallogr. Sect. A.** 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [109] J.H. He, S.L. Yuan, Y.S. Yin, Z.M. Tian, P. Li, Y.Q. Wang, K.L. Liu, C.H. Wang, Exchange bias and the origin of room-temperature ferromagnetism in Fe-doped NiO bulk samples, **J. Appl. Phys.** 103 (2008) 1–5. <https://doi.org/10.1063/1.2832437>.

- [110] Y.H. Lin, J. Wang, J. Cai, M. Ying, R. Zhao, M. Li, C.W. Nan, Ferromagnetism and electrical transport in Fe-doped NiO, **Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.** 73 (2006) 3–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.193308>.
- [111] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavaliy, **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**, 2ed ed., Springer, 2005.
- [112] R.A. Young, **The Rietveld method**, 1995. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/89/9/098002>.
- [113] C. Suryanarayana, M.G. Norton, **X-Ray Diffraction: a practical approach**, Springer, 1998. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0148-4>.
- [114] N. Fairley, V. Fernandez, M. Richard-Plouet, C. Guillot-Deudon, J. Walton, E. Smith, D. Flahaut, M. Greiner, M. Biesinger, S. Tougaard, D. Morgan, J. Baltrusaitis, Systematic and collaborative approach to problem solving using X-ray photoelectron spectroscopy, **Appl. Surf. Sci. Adv.** 5 (2021) 100112. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100112>.
- [115] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, **Phys. Status Solidi.** 15 (1966) 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.
- [116] M. Nevill, E. Davis, **Electronic Processes in Non-Crystalline Materials**, 2nd ed., 1979.
- [117] S. Yan, W. Qiao, W. Zhong, C.T. Au, Y. Dou, Effects of site occupancy and valence state of Fe ions on ferromagnetism in Fe-doped In_2O_3 diluted magnetic semiconductor, **Appl. Phys. Lett.** 104 (2014) 1–5. <https://doi.org/10.1063/1.4865102>.
- [118] R. Prakash, S. Kumar, F. Ahmed, C.G. Lee, J. Il Song, Room temperature ferromagnetism in Ni doped In_2O_3 nanoparticles, **Thin Solid Films.** 519 (2011) 8243–8246. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.03.105>.
- [119] G.A.M. Hussein, B.A.A. Balboul, Ytterbium oxide from different precursors: Formation and characterization - Thermoanalytical studies, **Powder Technol.** 103 (1999) 156–164. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(98\)00226-5](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(98)00226-5).
- [120] G.A.M. Hussein, Erbium oxide from erbium acetate hydrate; formation, characterization and catalytic activity, **Powder Technol.** 118 (2001) 285–290. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(00\)00384-3](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(00)00384-3).
- [121] D. Bérardan, E. Guilmeau, Magnetic properties of bulk Fe-doped indium oxide, **J. Phys. Condens. Matter.** 19 (2007) 236224. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/23/236224>.
- [122] D. Yang, Y. An, S. Wang, Z. Wu, J. Liu, Evidence of the oxygen vacancies-induced room-temperature ferromagnetism in the $(\text{In}_{0.97-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{0.03})_2\text{O}_3$ films, **RSC Adv.** 4 (2014) 33680–33686. <https://doi.org/10.1039/c4ra04289a>.
- [123] J.S. Kim, P.K.H. Ho, D.S. Thomas, R.H. Friend, F. Cacialli, G.W. Bao, S.F.Y. Li, X-

- ray photoelectron spectroscopy of surface-treated indium-tin oxide thin films, **Chem. Phys. Lett.** 315 (1999) 307–312. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)01233-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01233-6).
- [124] C. Janowitz, V. Scherer, M. Mohamed, A. Krapf, H. Dwelk, R. Manzke, Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmischer, R. Fornari, M. Michling, D. Schmeißer, J.R. Weber, J.B. Varley, C.G. Van De Walle, Experimental electronic structure of In_2O_3 and Ga_2O_3 , **New J. Phys.** 13 (2011) 085014. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/8/085014>.
- [125] L.-C. Tien, Y.-Y. Hsieh, Defect-induced ferromagnetism in undoped In_2O_3 nanowires, **Mater. Res. Bull.** 60 (2014) 690–694. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.09.043>.
- [126] C. Donley, D. Dunphy, D. Paine, C. Carter, K. Nebesny, P. Lee, D. Alloway, N.R. Armstrong, Characterization of indium-tin oxide interfaces using X-ray photoelectron spectroscopy and redox processes of a chemisorbed probe molecule: Effect of surface pretreatment conditions, **Langmuir**. 18 (2002) 450–457. <https://doi.org/10.1021/la011101t>.
- [127] M.H. Carvalho, M. Rizzo Piton, O.M. Lemine, M. Bououdina, H.V.A. Galeti, S. Souto, E.C. Pereira, Y. Galvão Gobato, A.J.A. de Oliveira, Effects of strain, defects and crystal phase transition in mechanically milled nanocrystalline In_2O_3 powder, **Mater. Res. Express**. 6 (2018) 025017. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaec62>.
- [128] Y. Uwamino, T. Ishizuka, H. Yamatera, X-ray photoelectron compounds spectroscopy of rare-earth, **J. Electron Spectros. Relat. Phenomena**. 34 (1984) 67–78. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(84\)80060-2](https://doi.org/10.1016/0368-2048(84)80060-2).
- [129] B.J. Sarkar, A.K. Deb, P.K. Chakrabarti, XRD, HRTEM, Raman and magnetic studies on chemically prepared nanocrystalline Fe-doped gadolinium oxide ($\text{Gd}_{1.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$) annealed in vacuum, **RSC Advances**, (2016) 6395–6404. <https://doi.org/10.1039/C5RA22867K>.
- [130] M. Subramanian, P. Thakur, M. Tanemura, T. Hihara, V. Ganesan, T. Soga, K.H. Chae, R. Jayavel, T. Jimbo, Intrinsic ferromagnetism and magnetic anisotropy in Gd-doped ZnO thin films synthesized by pulsed spray pyrolysis method, **J. Appl. Phys.** 108 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3475992>.
- [131] S.H. Liu, H.S. Hsu, C.R. Lin, C.S. Lue, J.C.A. Huang, Effects of hydrogenated annealing on structural defects, conductivity, and magnetic properties of V-doped ZnO powders, **Appl. Phys. Lett.** 90 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2745642>.
- [132] S. Guo, J. Li, Z. Du, Effect of shallow donors on Curie-Weiss temperature of Co-doped ZnO, **J. Magn. Magn. Mater.** 371 (2014) 49–51. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.07.041>.
- [133] R.M. Moon, H.R. Child, W.C. Koehler, L.J. Raubenheimer, Magnetic structure of Er_2O_3 and Yb_2O_3 , **J. Appl. Phys.** 38 (1967) 1383. <https://doi.org/10.1063/1.1709633>.
- [134] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, C.N.R. Rao, Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides, **Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.** 74 (2006) 1–4.

- <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.161306>.
- [135] N. Sai Krishna, S. Kaleemulla, G. Amarendra, N. Madhusudhana Rao, M. Kuppan, M. Rigana Begam, D. Sreekantha Reddy, Structural, optical and magnetic properties of $(\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.09$) powders synthesized by solid state reaction, **Mater. Sci. Semicond. Process.** 18 (2014) 22–27. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.10.012>.
- [136] N. Bhakta, T. Inamori, R. Shirakami, Y. Tanioku, K. Yoshimura, P.K. Chakrabarti, Room temperature magnetic ordering and analysis by bound magnetic polaron model of Yb^{3+} doped nanocrystalline zinc oxide ($\text{Zn}_{0.98}\text{Yb}_{0.02}\text{O}$), **Mater. Res. Bull.** 104 (2018) 6–14. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.020>.
- [137] R.R. Ma, F.X. Jiang, X.F. Qin, X.H. Xu, Effects of oxygen vacancy and local spin on the ferromagnetic properties of Ni-doped In_2O_3 powders, **Mater. Chem. Phys.** 132 (2012) 796–799. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.014>.
- [138] T. Bora, B. Samantaray, S. Mohanty, S. Ravi, Ferromagnetism and bound magnetic polaron behavior in $(\text{In}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{O}_3$ **IEEE Trans. Magn.** 47 (2011) 3991–3994. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2011.2157660>.
- [139] M. Dhamodaran, R. Karuppannan, R. Murugan, D.W. Boukhvalov, M. Senthil Pandian, R. Perumalsamy, Morphology controlled synthesis of Fe and Mn co-doped In_2O_3 nanocubes and their Dopant-Atom effects on electronic structure and magnetic properties, **J. Magn. Magn. Mater.** 560 (2022) 169547. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169547>.
- [140] K.N. Patel, M.P. Deshpande, V.P. Gujarati, S. Pandya, V. Sathe, S.H. Chaki, Structural and optical analysis of Fe doped NiO nanoparticles synthesized by chemical precipitation route, **Mater. Res. Bull.** 106 (2018) 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.06.003>.
- [141] S.K. Rai, A. Kumar, V. Shankar, T. Jayakumar, K.B.S. Rao, B. Raj, Characterization of microstructures in Inconel 625 using X-ray diffraction peak broadening and lattice parameter measurements, **Scr. Mater.** 51 (2004) 59–63. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.03.017>.
- [142] A.C. Gandhi, R. Pradeep, Y.C. Yeh, T.Y. Li, C.Y. Wang, Y. Hayakawa, S.Y. Wu, Understanding the magnetic memory effect in Fe-doped NiO nanoparticles for the development of spintronic devices, **ACS Appl. Nano Mater.** 2 (2019) 278–290. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01898>.
- [143] M. Ghosh, K. Biswas, A. Sundaresan, C.N.R. Rao, MnO and NiO nanoparticles: synthesis and magnetic properties, **J. Mater. Chem.** 16 (2006) 106–111. <https://doi.org/10.1039/b511920k>.
- [144] J. Khemprasit, S. Kaen-Ngam, B. Khumpaitool, P. Kamkhou, Effects of calcining temperature on structural and magnetic properties of nanosized Fe-doped NiO prepared by diol-based sol-gel process, **J. Magn. Magn. Mater.** 323 (2011) 2408–2412. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.05.014>.
- [145] P.A.P. Nascente, Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons, **Metal. e**

- Mater.** 59 (2003) 771–772. <https://doi.org/10.17563/rbav.v17i1.267>.
- [146] A.N. Mansour, Characterization of NiO by XPS, **Surf. Sci. Spectra.** 3 (1994) 231–238. <https://doi.org/10.1116/1.1247751>.
- [147] K.J. Gaskell, A. Starace, M.A. Langell, $Zn_xNi_{1-x}O$ rocksalt oxide surfaces: Novel environment for Zn^{2+} and its effect on the NiO band structure, **J. Phys. Chem. C.** 111 (2007) 13912–13921. <https://doi.org/10.1021/jp073590x>.
- [148] T. Yamashita, P. Hayes, Analysis of XPS spectra of $Fe^{2+}Fe^{2+}$ and Fe^{3+} ions in oxide materials, **Appl. Surf. Sci.** 254 (2008) 2441–2449. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.063>.
- [149] N.S. Gonçalves, J.A. Carvalho, Z.M. Lima, J.M. Sasaki, Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening, **Mater. Lett.** 72 (2012) 36–38. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.046>.
- [150] H. Abbas, K. Nadeem, A. Hassan, S. Rahman, H. Krenn, Optik Enhanced photocatalytic Activity of Ferromagnetic Fe-doped NiO nanoparticles, **Opt. Int. J. Light Electron Opt.** 202 (2020) 163637. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163637>.
- [151] M. Tadic, D. Nikolic, M. Panjan, G.R. Blake, Magnetic properties of NiO (nickel oxide) nanoparticles: Blocking temperature and Neel temperature, **J. Alloys Compd.** 647 (2015) 1061–1068. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.027>.
- [152] C.A.M. Mulder, A.J. van Duynveldt, J.A. Mydosh, Susceptibility of the CuMn spin-glass: Frequency and field dependences dependences, **Phys. Rev. B.** 23 (1981) 1384–1396. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.1384>.
- [153] J. Mydosh, **Spin Glasses: An Experimental Introduction**, Taylor (1993).
- [154] F.H. Aragón, P.E.N. De Souza, J.A.H. Coaquira, P. Hidalgo, D. Gouvêa, Spin-glass-like behavior of uncompensated surface spins in NiO nanoparticulated powder, **Phys. B Condens. Matter.** 407 (2012) 2601–2605. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.04.003>.
- [155] R. Pradeep, A.C. Gandhi, Y. Tejabhram, I.K. Md Mathar Sahib, Y. Shimura, L. Karmakar, D. Das, S.Y. Wu, Y. Hayakawa, Magnetic anomalies in Fe-doped NiO nanoparticle, **Mater. Res. Express.** 4 (2017) 096103. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa7f9b>.
- [156] L.H. Bennett, E. Della Torre, Analysis of wasp-waist hysteresis loops, in: **J. Appl. Phys.** (2005) 8–11. <https://doi.org/10.1063/1.1846171>.
- [157] A.P. Roberts, Y. Cui, K.L. Verosub, Wasp-waisted hysteresis loops: Mineral magnetic characteristics and discrimination of components in mixed magnetic systems, **J. Geophys. Res. Solid Earth.** 100 (1995) 17909–17924. <https://doi.org/10.1029/95JB00672>.
- [158] P.J. Wasilewski, Magnetic hysteresis in natural materials, **Earth Planet. Sci. Lett.** 20 (1973) 67–72. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(73\)90140-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(73)90140-4).

- [159] S.K. Sharma, J.M. Vargas, E. De Biasi, F. Béron, M. Knobel, K.R. Pirota, C.T. Meneses, S. Kumar, C.G. Lee, P.G. Pagliuso, C. Rettori, The nature and enhancement of magnetic surface contribution in model NiO nanoparticles, **Nanotechnology**. 21 (2010) 035602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/3/035602>.
- [160] M.P. Proenca, C.T. Sousa, A.M. Pereira, P.B. Tavares, J. Ventura, M. Vazquez, J.P. Araujo, Size and surface effects on the magnetic properties of NiO nanoparticles, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 13 (2011) 9561–9567. <https://doi.org/10.1039/c1cp00036e>.
- [161] E. Maniv, R.A. Murphy, S.C. Haley, S. Doyle, C. John, A. Maniv, S.K. Ramakrishna, Y.L. Tang, P. Ercius, R. Ramesh, A.P. Reyes, J.R. Long, J.G. Analytis, Exchange bias due to coupling between coexisting antiferromagnetic and spin-glass orders, **Nat. Phys.** 17 (2021) 525–530. <https://doi.org/10.1038/s41567-020-01123-w>.
- [162] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baró, Exchange bias in nanostructures, **Phys. Rep.** 422 (2005) 65–117. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2005.08.004>.
- [163] R.H. Kodama, S.A. Makhlof, A.E. Berkowitz, Finite size effects in antiferromagnetic NiO nanoparticles, **Phys. Rev. Lett.** 79 (1997) 1393–1396. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1393>.
- [164] S. Morup, J. Dumesic, H. Topsoe, **Magnetic Microcrystals**, in: R. Cohen (Ed.), Applications of Mössbauer spectroscopy, Academic Press, 1980.
- [165] R.E. Vandenberghe, E. De Grave, **Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences**, in: Mössbauer Spectrosc., Springer, 2013: pp. 91–185. https://doi.org/10.1007/978-3-642-32220-4_3.
- [166] H. Salazar-Tamayo, K.E. García, C.A. Barrero, New method to calculate Mössbauer recoilless f -factors in NiFe₂O₄. Magnetic, morphological and structural properties, **J. Magn. Magn. Mater.** 471 (2019) 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.066>.
- [167] J.-M. Greneche, **The contribution of ⁵⁷Fe Mössbauer spectrometry to investigate magnetic nanomaterials**, in: Mössbauer Spectrosc., Springer, 2013: pp. 187–241. https://doi.org/10.1007/978-3-642-32220-4_4.
- [168] M. Reissner, **Mössbauer spectroscopy in external magnetic fields**, in: Y. Yoshida, G. Langouche (Eds.), Mod. Mössbauer Spectrosc., Springer, 2021: pp. 381–444. https://doi.org/10.1007/978-981-15-9422-9_8.
- [169] M.F. Thomas, C.E. Johnson, **Mössbauer spectroscopy of magnetic solids**, in: D.P.E. Dickson, F.J. Berry (Eds.), Mössbauer Spectrosc., Cambridge University Press, 1986: pp. 143–197. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524233.005>.
- [170] V. Di Castro, G. Polzonetti, XPS study of MnO oxidation, **J. Electron Spectros. Relat. Phenomena**. 48 (1989) 117–123. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(89\)80009-X](https://doi.org/10.1016/0368-2048(89)80009-X).
- [171] M.A. Stranick, MnO₂ by XPS, **Surf. Sci. Spectra**. 6 (1999) 31–38. <https://doi.org/10.1116/1.1247888>.

- [172] J.T. Klopogge, B.J. Wood, **Oxides and Hydroxides**, in: Handb. Miner. Spectrosc., Elsevier, 2020: pp. 81–133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804522-0.00004-3>.
- [173] S.D. Tiwari, K.P. Rajeev. Magnetic properties of NiO nanoparticles, **Thin Solid Films**. 505 (2006) 113–117. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.10.019>.
- [174] T. Battault, R. Legros, A. Rousset, Structural and electrical properties of iron manganite spinels in relation with cationic distribution, **J. Eur. Ceram. Soc.** 15 (1995) 1141–1147. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(95\)00088-C](https://doi.org/10.1016/0955-2219(95)00088-C).
- [175] S.N. De Medeiros, A. Luciano, L.F. Cótica, I.A. Santos, A. Paesano, J.B.M. Da Cunha, Structural and magnetic characterization of the ball-milled α -Fe₂O₃-Mn₂O₃ and α -Fe-Mn₂O₃ systems, **J. Magn. Magn. Mater.** 281 (2004) 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.04.109>.
- [176] V.G. Bhide, G.K. Shenoy, Fe⁵⁷ Mössbauer effect in nickel oxide, **Phys. Rev.** 143 (1966) 309–315. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.143.309>.

A

Apêndice

FOTOCATÁLISE DO CORANTE REACTIVE BLUE 250 NA PRESENÇA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL DOPADO COM FERRO

INTRODUÇÃO

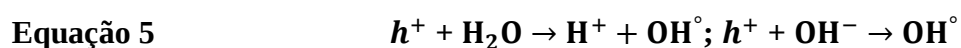
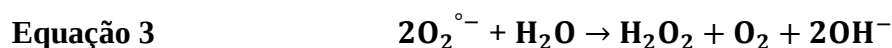
O consenso acerca da necessidade de frear as mudanças climáticas, aliada ao aumento da consciência de proteção ambiental, tem impulsionado o desenvolvimento de pesquisas que buscam alternativas e/ou formas de minimizar os impactos ambientais causados pelas atividades industriais. Neste contexto, podemos destacar a produção de hidrogênio [1] e o tratamento de resíduos industriais [2] por meio do processo de fotocatálise. Nesse sentido, a fotocatálise tem um alto potencial para criar fontes renováveis de energia e para tornar nosso planeta mais limpo e sustentável [3].

O termo fotocatálise é usado, geralmente, para se referir a um processo em que a luz – solar ou ultravioleta (UV) – é usada para ativar um fotocatalisador que aumenta a taxa de uma reação química sem sofrer transformação. Em resumo, a fotocatálise engloba as reações químicas que ocorrem na presença de um fotocatalisador e luz. O estudo da fotólise da água realizado por Fujishima e Honda, em 1972, é considerado como o início da área de fotocatálise, [3], apesar do fenômeno de fotodegradação ter sido observado muitas décadas antes [4].

A fotocatálise pode ser **homogênea** ou **heterogênea**. Quando o reagente – substância a ser degradada – e o fotocatalisador estão na mesma fase ou em fases diferentes a reação é conhecida, respectivamente, como homogênea e heterogênea. A fotocatálise heterogênea é um processo que utiliza radiação para desencadear reações catalíticas em óxidos semicondutores [3].

MECANISMO DE FOTOCATÁLISE

O processo de fotocatálise tem início quando um fóton, com energia igual ou superior ao *bandgap*, é absorvido pela superfície do material semicondutor. A absorção desse fóton excita um elétron (e^-) da camada de valência para a banda de condução, deixando um buraco (h^+) (Equação 1). Os e^- e os h^+ se movem pelo cristal e aqueles que alcançam a superfície, sem sofrer recombinação, podem atuar como **agentes redutores** e **oxidantes**, respectivamente [5]. Os elétrons podem reagir com as moléculas de O_2 , presentes na superfície do semicondutor ou dissolvidas na água, reduzindo-as ao **radical superóxido** ($O_2^{\circ-}$) (Equação 2). O radical superóxido reage com H_2O para produzir o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Equação 3). Por sua vez, o H_2O_2 pode reagir com um elétron e produzir o **radical hidroxila** (OH°) (Equação 4). Por outro lado, os buracos podem reagir com as moléculas de água ligadas à superfície ou $[OH]^-$ formando OH° (Equação 5). O radical hidroxila é um agente altamente oxidante (2,80 eV) [4] e, portanto, extremamente reativos com moléculas orgânicas – tais como poluentes presentes em águas residuais – com as quais colidem, podendo reduzi-las para uma forma menos tóxica ou inofensiva para o meio ambiente (Equação 6) [3, 5].



*** O símbolo $^{\circ}$ representa um elétron desemparelhado

No processo de oxidação de um poluente orgânico pelo radical hidroxila, ambos podem estar adsorvidos na superfície das partículas do fotocatalisador, o radical pode estar adsorvido e o poluente diluído na solução ou vice-versa, como ilustrado na Figura 1. A Figura 2 apresenta uma ilustração do mecanismo da fotocatalise heterogênea.

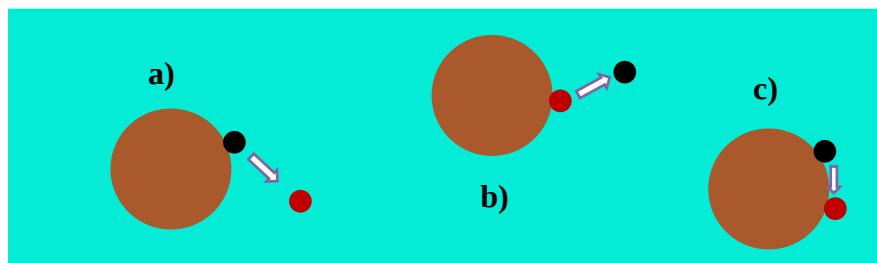


Figura 1: Representação da reação das moléculas poluentes com o radical hidroxila em três diferentes situações: **(a)** radical adsorvido na superfície da partícula e molécula poluente nas vizinhanças da superfície e **(b)** vice-versa; **(c)** ambos estão adsorvidos na superfície. Adaptado de [4].

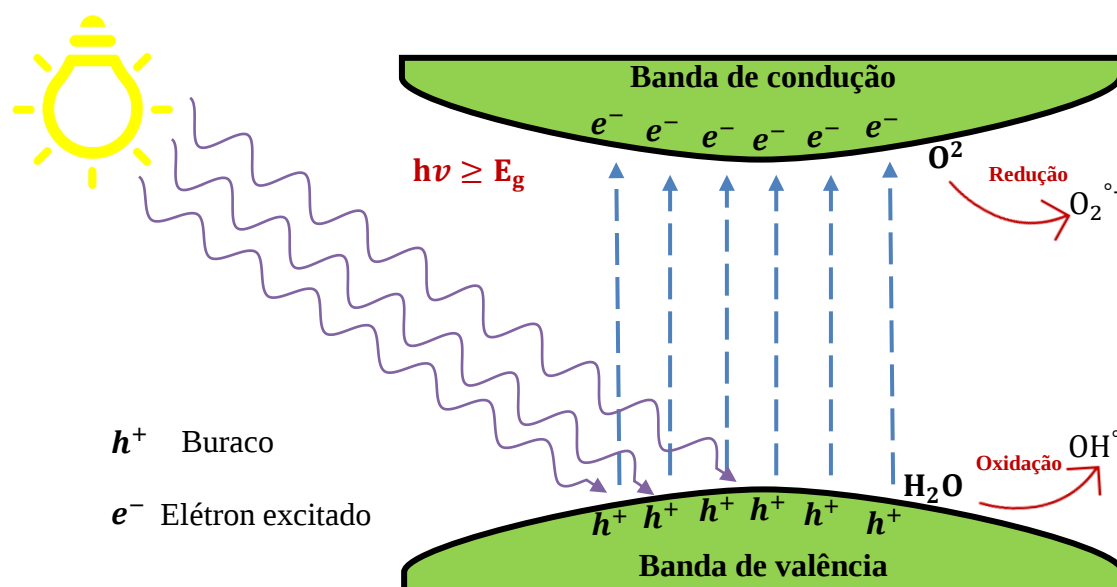


Figura 2: Diagrama esquemático do processo de fotocatalise.

O processo de fotocatalise é usado para tratamento de águas residuais, purificação do ar, remoção de traços metálicos, produção de hidrogênio, entre outros [3]. Um bom fotocatalisador deve ser fotoativado por luz visível ou UV, deve ser inerte química e biologicamente e não ser tóxico para o meio ambiente. Por esses e outros motivos, o semicondutor mais investigado na fotocatalise é o TiO_2 [3]. A eficiência do processo de

fotocatálise depende de vários parâmetros, tais como: taxa de recombinação entre elétrons e buracos, valor do *bandgap*, área superficial e tamanho de partícula, pH da solução, cristalinidade, morfologia, entre outros.

Os óxidos semicondutores são, atualmente, os fotocatalisadores mais investigados na área de ciências dos materiais. No entanto, a maioria desses materiais apresentam *bandgap* com valor correspondente aos fótons na faixa de radiação UV, o que requer fótons com alta energia para que o par buraco-elétron possa ser produzido. Para aplicações em larga escala, na qual a utilização da luz solar é mais prática e econômica, isso torna-se um problema, uma vez que a radiação UV corresponde a menos de 10% das emissões solar que chegam até superfície da Terra [5]. A necessidade de fotocatalisadores ativados por luz visível tem intensificado a investigação de métodos de sínteses para a produção de semicondutores com *gap* estreito, capazes de absorver radiação oriunda do sol com comprimentos de ondas mais longos. Um dos vários métodos empregados para modificação do *bandgap* é a dopagem com metais e não metais [3].

Os corantes **reactive azo**, caracterizados por apresentar ligações duplas de nitrogênio, são sintéticos e altamente solúveis em água, o que torna o processo de remoção extremamente difícil e pouco eficaz quando aplicado métodos físicos, químicos ou biológicos. Os corantes reactive azo correspondem a mais de 50% dos corantes usados na indústria têxtil [6]. Além da indústria têxtil, podemos encontrá-los nas indústrias farmacêutica, cosmética, alimentícia, de papel e couro [7]. O **reactive blue 250** (RB-250) compõe o grupo dos **corantes azo**.

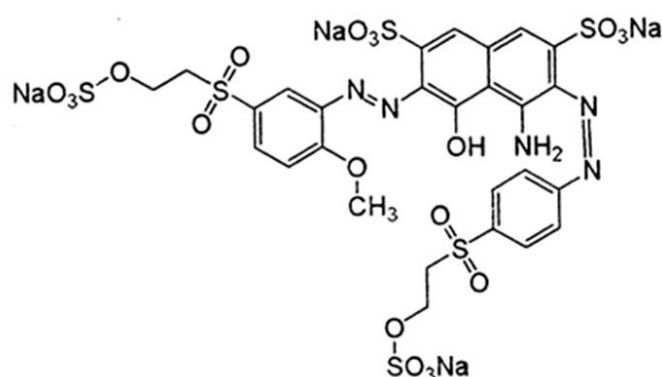


Figura 3: Estrutura molecular do RB-250 ($C_{27}H_{23}N_5Na_4O_{20}S_6$) [8].

DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UEM. A eficiência fotocatalítica das NPs de $Ni_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0,00$; $0,02$ e $0,04$) foi avaliada através da degradação de uma solução aquosa do corante **reactive blue 250** sob **iluminação UV**. A unidade de reação consiste em um reator em escala de bancada com capacidade de 1000 mL, equipado com agitador magnético para manter a mistura homogênea e o catalisador suspenso em solução. A iluminação UV foi fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio (Ourolux 125 W), sem o bulbo, posicionada a uma distância de 10 cm da solução. A unidade de reação foi isolada do ambiente usando uma caixa de aço revestida com folhas de alumínio para que a radiação UV não escape para o ambiente externo. Para os testes, 25 mg do fotocatalisador foi adicionado a 250 mL de uma solução aquosa de RB-250 com concentração de 10 mg/L, formando uma suspensão. Antes de incidir radiação UV sobre a solução, a suspensão foi mantida sob agitação constante na ausência de luz por 30 minutos para que o equilíbrio adsorção-dessorção fosse alcançado. Sob iluminação UV e agitação contínua, os experimentos foram realizados durante 90 minutos com a extração de alíquotas de 2,5 mL em intervalos de tempo pré-estabelecidos (0, 5, 15, 30, 60 e 90 minutos). A porcentagem de remoção foi avaliada por meio de análises espectrofotométricas realizadas em espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu modelo UV-1800), utilizando a curva de calibração obtida em diferentes concentrações do corante RB-250 lido através da absorbância no comprimento de onda máximo de 615 nm. Foi investigado, também, a fotólise, isto é, a fotodegradação do corante na ausência do fotocatalisador.

A eficiência dos processos de adsorção e degradação do corante na presença de NPs de $Ni_{1-x}Fe_xO$ foi determinada por meio da [Equação 7](#) [9,10].

Equação 7 **Taxa de remoção (%) = $\left(\frac{C_0 - C}{C_0}\right) \times 100$**

Onde C_0 é a concentração inicial da solução e C é concentração após t minutos de irradiação.

ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

A [Figura 4](#) apresenta o espectro de absorção da solução do corante RB-250, após vários intervalos de tempo, na ausência (fotólise) e na presença das amostras NiO, NFO2 e NFO4, sob radiação UV. Como se pode observar nessa figura, o processo de fotólise resulta em uma redução ínfima na intensidade máxima do pico de absorção do corante. Portanto, conclui-se que a fotólise produz pouco efeito na degradação do corante. Na [Figura 4](#), para o processo de fotocatalise, as curvas de cor preta são os espectros obtidos logo após a adição do fotocatalisador à solução, sem incidência de radiação. Por sua vez, as curvas vermelhas são os espectros obtidos para a suspensão (corante mais fotocatalisador) após descanso de 30 minutos no escuro. A redução na intensidade das curvas vermelhas em relação as pretas é devido ao processo de adsorção. Esse processo é necessário para que o corante seja adsorvido à superfície do fotocatalisador e o equilíbrio de adsorção-desadsorção seja alcançado. A adsorção é um processo de transferência de massa, no qual uma substância (adsorvato) presente em um fluído (líquido ou gasoso) é transferida para a superfície de um sólido (adsorvente) adicionado a esse fluído. Esse processo permite a remoção de determinadas substâncias presentes em um fluído. Como o adsorvato é transferido para a superfície, a eficiência do processo depende da área superficial e da porosidade das partículas do adsorvente [11].

Como podemos ver nos gráficos da [Figura 4](#), a intensidade máxima do pico de absorção do RB-250 – localizado em torno de 615 nm – foi reduzido continuamente com o aumento do tempo de irradiação, o que sugere que as moléculas do corante foram degradadas.

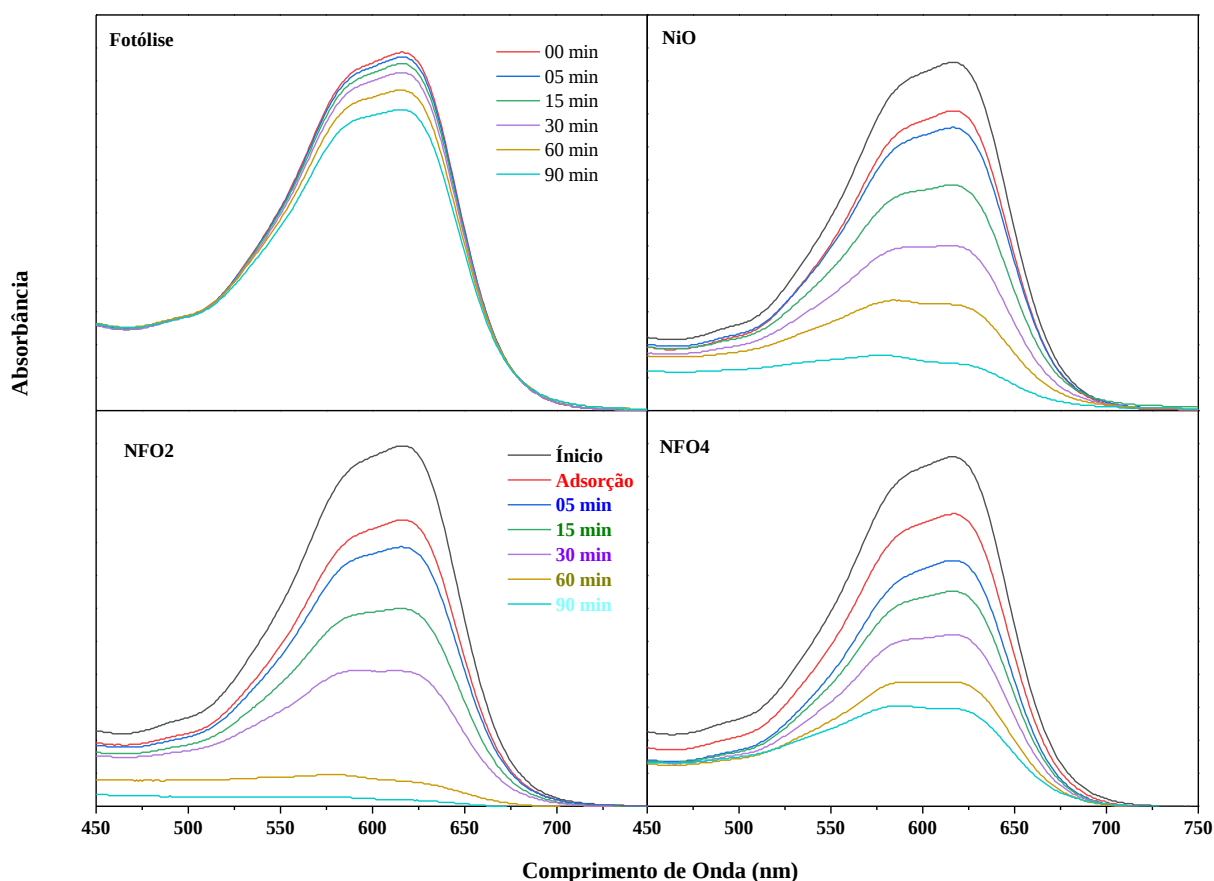


Figura 4: Evolução do espectro UV-vis de uma solução de corante RB-250 na presença de NPs de NiO não dopado e dopado com 2 e 4% de Fe.

O gráfico da [Figura 5](#) exhibe o comportamento da concentração da solução (C) em função do tempo na presença do fotocatalisador. Quanto mais rápido C/C_0 vai a zero, maior é a cinética da reação e, portanto, mais eficiente é o fotocatalisador. Nota-se que a presença do fotocatalisador acelera a degradação da solução. A [Figura 5](#) mostra que a concentração das soluções de RB-250 na presença das amostras NiO e NFO4 não estabilizaram no intervalo investigado, indicando que a redução da concentração dessas soluções poderia ser alcançada com o aumento do tempo de irradiação.

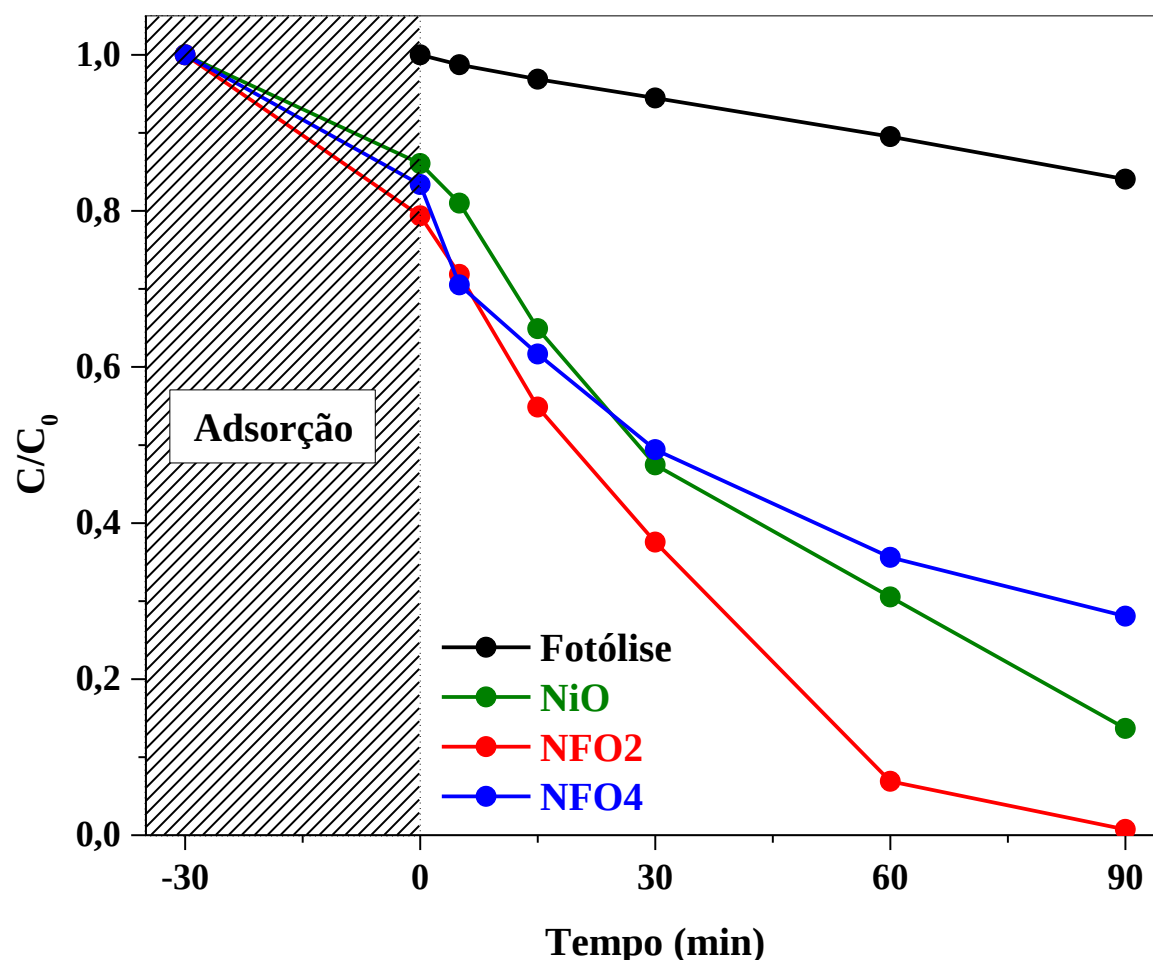


Figura 5: Variação da concentração da solução em função do tempo de irradiação na presença das amostras NiO, NFO2 e NFO4.

Foi calculado o percentual de remoção do corante devido aos processos de adsorção e fotocatalise (Figura 6), e o total após ambos os processos (Figura 7), considerando a absorção em 615 nm como referência. O processo de fotólise, após 90 minutos, degradou cerca de 16% do RB-250, resultado semelhante ao observado por [Fernandes *et al.* \[8\]](#) após 2 horas sob luz visível na presença de NPs de $Zn_{0,5}Ca_{0,5}Fe_2O_4$ recobertas com prata. Após atingido o equilíbrio adsorção-desadsorção, verifica-se que entre 14 e 21% do corante foi removido da solução devido à adsorção à superfície das NPs, dependendo do fotocatalisador utilizado.

Com o processo de adsorção removendo uma parte do corante, foi irradiado luz UV sob a solução para a remoção do restante. É notável que após 90 minutos sob irradiação na presença da amostra NFO2 cerca de 99,1% do corante restante foi degradado. Na presença das amostras NiO e NFO4 esse percentual foi de 84,1% e 66,3%, respectivamente. Quando consideramos a ação dos processos de adsorção e fotocatalise somados, o percentual de remoção final do

corante na presença de NPs de NiO, $\text{Ni}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}$ e $\text{Ni}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}\text{O}$ foi de 86,3%, 99,3% e 71,9%, respectivamente, como podemos ver na [Figura 7](#).

Os únicos estudos de degradação fotocatalítica do corante RB-250 encontrados na literatura foram os trabalhos publicados por Fernandes e colaboradores [8,12]. No primeiro estudo [8], os pesquisadores relataram que cerca de 40% do RB-250 foi degradado por NPs de $\text{Zn}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparadas através do método de coprecipitação e recobertas com Ag – a função da prata é reduzir a taxa de recombinação dos pares elétron/buraco e, portanto, aumentar a atividade fotocatalítica do material –, após 2 horas sob luz visível. Por outro lado, quando as NPs de $\text{Zn}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram preparadas através do método sol-gel e recobertas com prata, os pesquisadores reportaram [12] a degradação completa do corante.

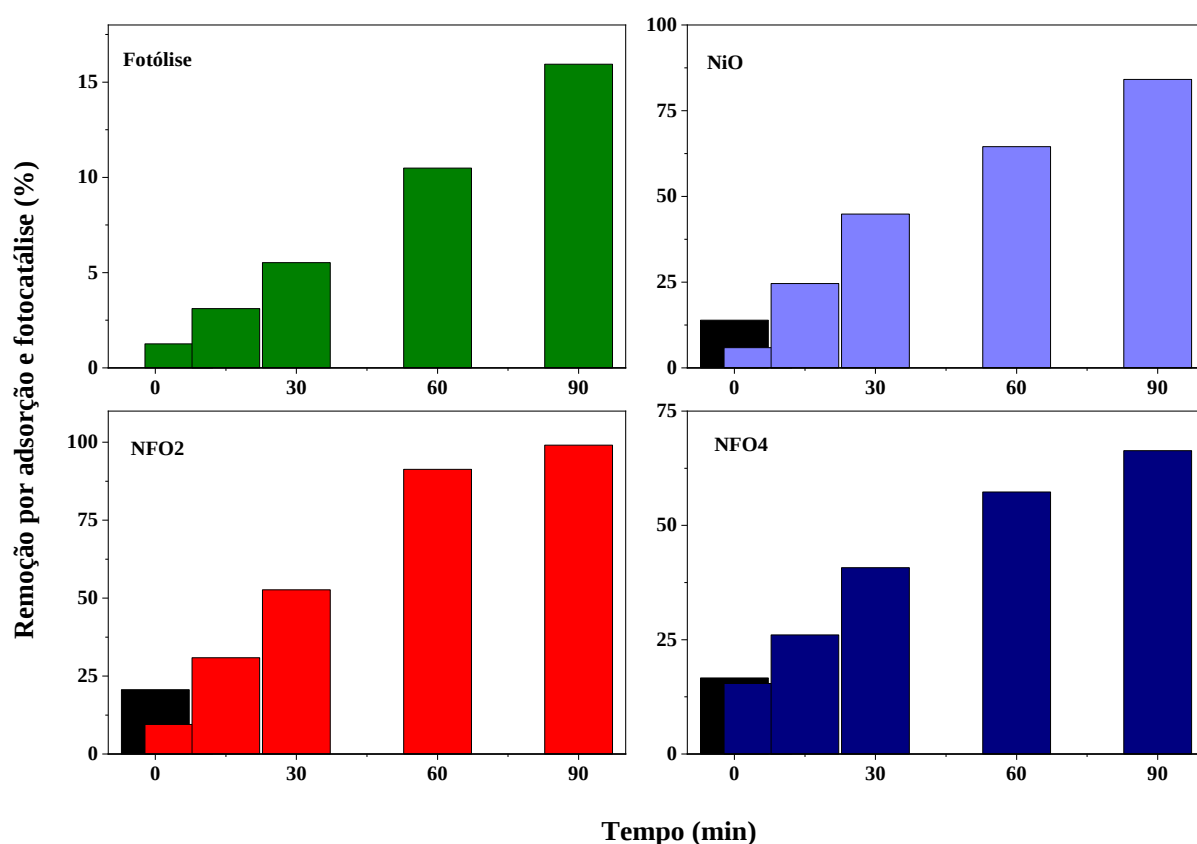


Figura 6: Percentual de remoção de remoção do corante RB-250 devido os processos de adsorção e fotocatalise.

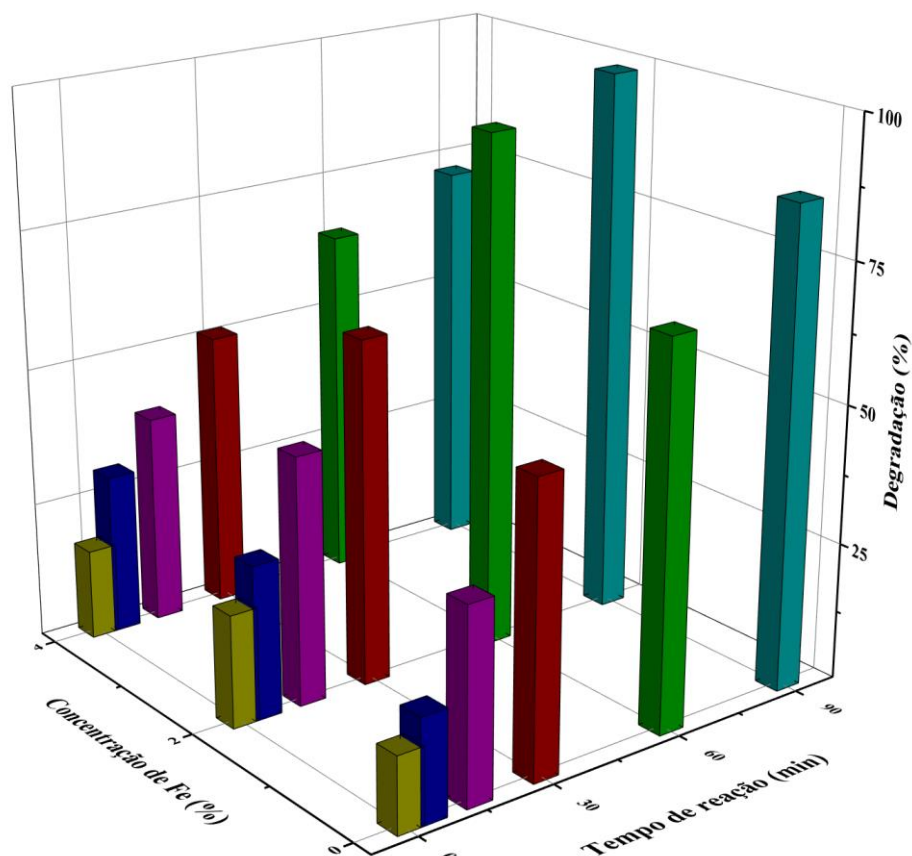


Figura 7: Percentual total de remoção do corante em função do tempo de irradiação e da concentração de Fe.

A maioria dos processos de fotodegradação de poluentes obedecem a uma cinética de pseudo^{†††}-primeira ordem, que pode ser descrita pela equação de *Langmuir-Hinshelwood* [13,14]:

Equação 8
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k\sigma t = k't$$

Nessa equação, $k' (= k\sigma)$ é a constante de velocidade aparente, k é a velocidade limite da reação, σ é constante de equilíbrio para adsorção do corante na superfície do fotocatalisador, t é tempo de irradiação necessário para que a concentração inicial (C_0) do corante seja reduzida a C [14]. A cinética do processo fotocatalítico é dita de primeira ordem quando o gráfico de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de irradiação apresenta comportamento linear. Esse modelo descreve tanto a degradação fotocatalítica quanto os efeitos de adsorção.

^{†††} O prefixo pseudo é usado porque um dos reagentes age como catalisador e sua concentração se mantém praticamente constante, de modo que observamos uma reação de pseudo-primeira ordem ao invés de uma reação de segunda ordem [4].

Os resultados da cinética de fotocatalise estão apresentados na [Figura 8](#) e confirmam que o processo de degradação do RB-250 obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem. O gráfico apresenta comportamento linear, com coeficiente angular igual a k' . [Fernandes e colaboradores](#) verificaram que a degradação do RB-250 obedece a cinética de pseudo-primeira ordem apenas nos primeiros 60 e 30 minutos da reação, quando na presença da ferrita preparada por coprecipitação [8] e sol-gel [12], respectivamente. A formação dos radicais responsáveis pela degradação do corante é favorecida quando a constante de velocidade de reação (k') é alta. Para que k' seja alto, a concentração de sítios ativos na superfície também dever ser grande.

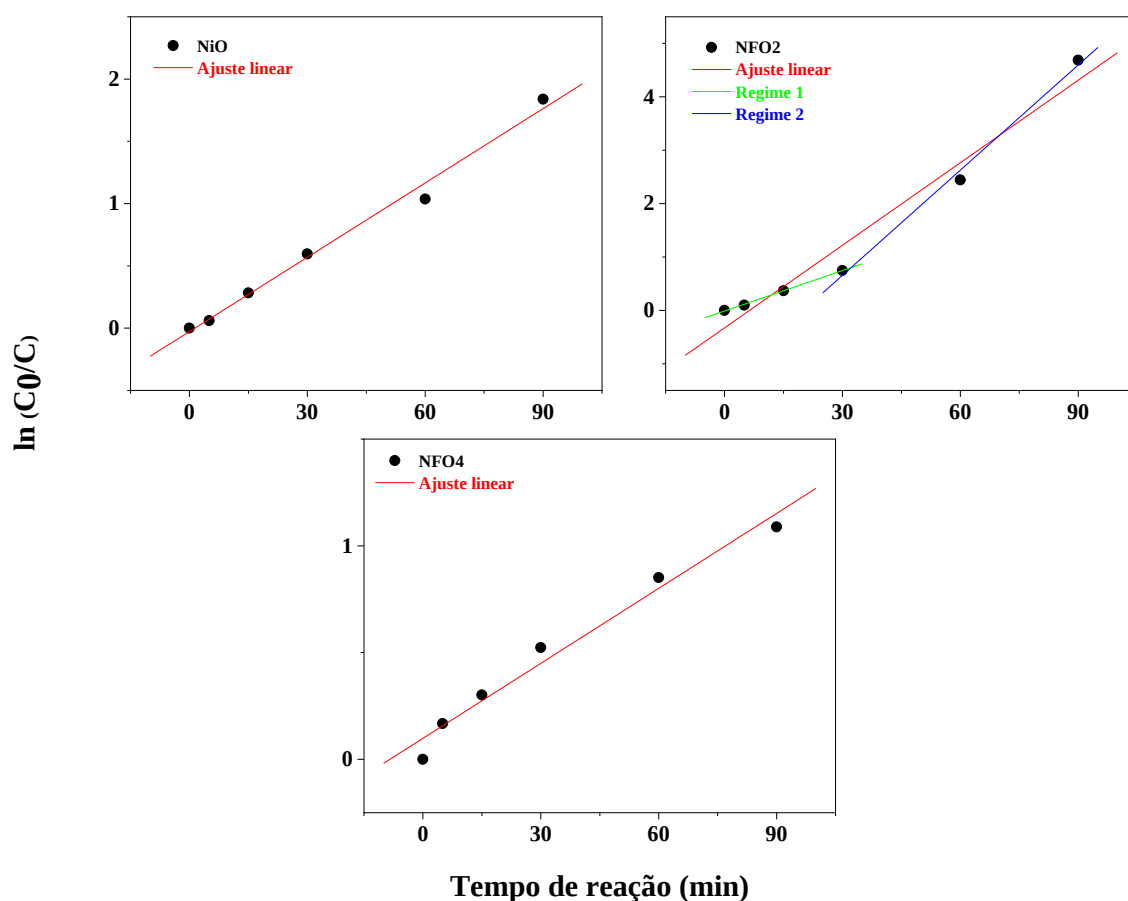


Figura 8: Cinética do processo de degradação fotocatalítica do RB-250 por NPs de NiO não dopado e dopado com Fe.

Observa-se que a constante de velocidade apresenta dois regimes para a amostra NFO2. O primeiro regime, caracterizado por um pequeno valor de k' ($0,0253 \text{ min}^{-1}$), ocorre durante os primeiros 30 minutos. Após esse intervalo de tempo, a degradação do corante ocorre de forma mais rápida, sendo esse regime caracterizado por k' cerca de 260% maior do que no primeiro regime ($0,0657 \text{ min}^{-1}$). Portanto, a taxa de degradação do corante é mais intensa após

a primeira meia hora de reação. [Fernandes *et al.* \[12\]](#) observaram comportamento contrário, ou seja, a maior parte do corante foi degradada na primeira meia hora, com uma velocidade aparente de $0,0847 \text{ min}^{-1}$. Por outro lado, a cinética do processo de degradação do corante na presença das amostras de NiO e NFO4 ocorre de maneira aproximadamente uniforme ao longo do intervalo de tempo considerado, com k' igual a $0,0199$ e $0,0117 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. A [Tabela 1](#) apresenta os valores de k' para as amostras investigadas.

Pode-se determinar, ainda, o tempo necessário para que metade do corante seja degradado – também conhecido com tempo de meia vida ($t_{1/2}$) – através da [Equação 9](#) [4].

Equação 9
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'}$$

Os valores para $t_{1/2}$ estão apresentados na [Tabela 1](#).

Tabela 1: Valores da constante de velocidade de reação (k') do processo de fotocatalise na presença de NPs de NiO puro e dopado com 2 e 4% de Fe.

Amostra	Tempo (min)	$k'(\text{min}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{min})$	R^2
NiO	90	0,0199	34,8	0,9877
NFO2	0 – 30	0,0253	27,4	0,9870
	30 – 90	0,0657	10,5	0,9983
	90	0,0516	13,4	0,9553
NFO4	90	0,0117	59,2	0,9676

Os resultados apresentados anteriormente mostram que as NPs de NiO não dopado e dopado apresentam altas taxas de degradação do corante RB-250. A incorporação de 2% de Fe resulta em uma considerável melhora na eficiência do fotocatalisador. Contudo, a amostra dopada com 4% de Fe apresentou uma performance abaixo da amostra não dopada.

CONCLUSÃO

A atividade fotocatalítica das nanopartículas de NiO apresentou uma melhora significativa após a dopagem com 2% Fe, o que pode ser atribuído principalmente à redução

significativa do *bandgap* detectado entre todas as amostras preparadas. Esses resultados tornam o $Ni_{1-x}Fe_xO$ um fotocatalisador promissor para a degradação de corantes presentes, por exemplo, em efluentes da indústria têxtil e para muitos outros processos de fotocatalise.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. H. Liao, C. W. Huang, and J. C. S. Wu. Hydrogen production from semiconductor-based photocatalysis via water splitting. **Catalysts**, vol. 2, no. 4, pp. 490–516, 2012.
- [2] D. Kanakaraju, B. D. Glass, and M. Oelgemöller. Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment. **Environ. Chem. Lett.**, vol. 12, no. 1, pp. 27–47.
- [3] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, and S. C. Ameta. **Photocatalysis**. 2018.
- [4] U. I. Gaya. **Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids**. 2014.
- [5] M. C. Paganini e E. Cerrato. Photoactive systems based on semiconducting metal oxides, in **Materials Science in Photocatalysis**, E. I. García-López and L. Palmisano, Eds. Elsevier, 2021, pp. 221–234.
- [6] E. Alver and A. ü Metin. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. **Chem. Eng. J.**, vol. 200–202, pp. 59–67, 2012.
- [7] K. Pandey, P. Saha, and K. V. B. Rao. A study on the utility of immobilized cells of indigenous bacteria for biodegradation of reactive azo dyes. **Prep. Biochem. Biotechnol.**, vol. 50, no. 4, pp. 317–329, 2020.
- [8] R. J. C. Fernandes *et al.* Magnetic nanoparticles of zinc/calcium ferrite decorated with silver for photodegradation of dyes. **Materials (Basel)**, vol. 12, no. 21, 2019.
- [9] S. Vigneshwaran, J. Preethi, and S. Meenakshi. Removal of chlorpyrifos, an insecticide using metal free heterogeneous graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) incorporated chitosan as catalyst: Photocatalytic and adsorption studies. **Int. J. Biol. Macromol.**, vol. 132, pp. 289–299, 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.03.071.
- [10] A. Didehban, M. Zabihi, M. Faghihi, F. Akbarbandari, and H. Akhtarivand. Design and fabrication of core-shell magnetic and non-magnetic supported carbonaceous metal organic framework nanocomposites for adsorption of dye. **J. Phys. Chem. Solids**, vol. 152, no. September 2020, p. 109930, 2021.
- [11] R. F. do Nascimento, A. C. A. de Lima, C. B. Vidal, D. de Q. Melo, and G. S. C. Raulino, **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2014.
- [12] R. J. C. Fernandes *et al.* Photodeposition of silver on zinc/calcium ferrite nanoparticles: A contribution to efficient effluent remediation and catalyst reutilization. **Nanomaterials**, vol. 11, no. 4, pp. 1–13, 2021.

- [13] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Res.**, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027, 2010.
- [14] J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing, and J. Lei. **Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications**, vol. 100. Singapore: Springer Singapore, 2018.

B

Anexos

ANEXO 1 – Difratoograma da Ferrita de Níquel

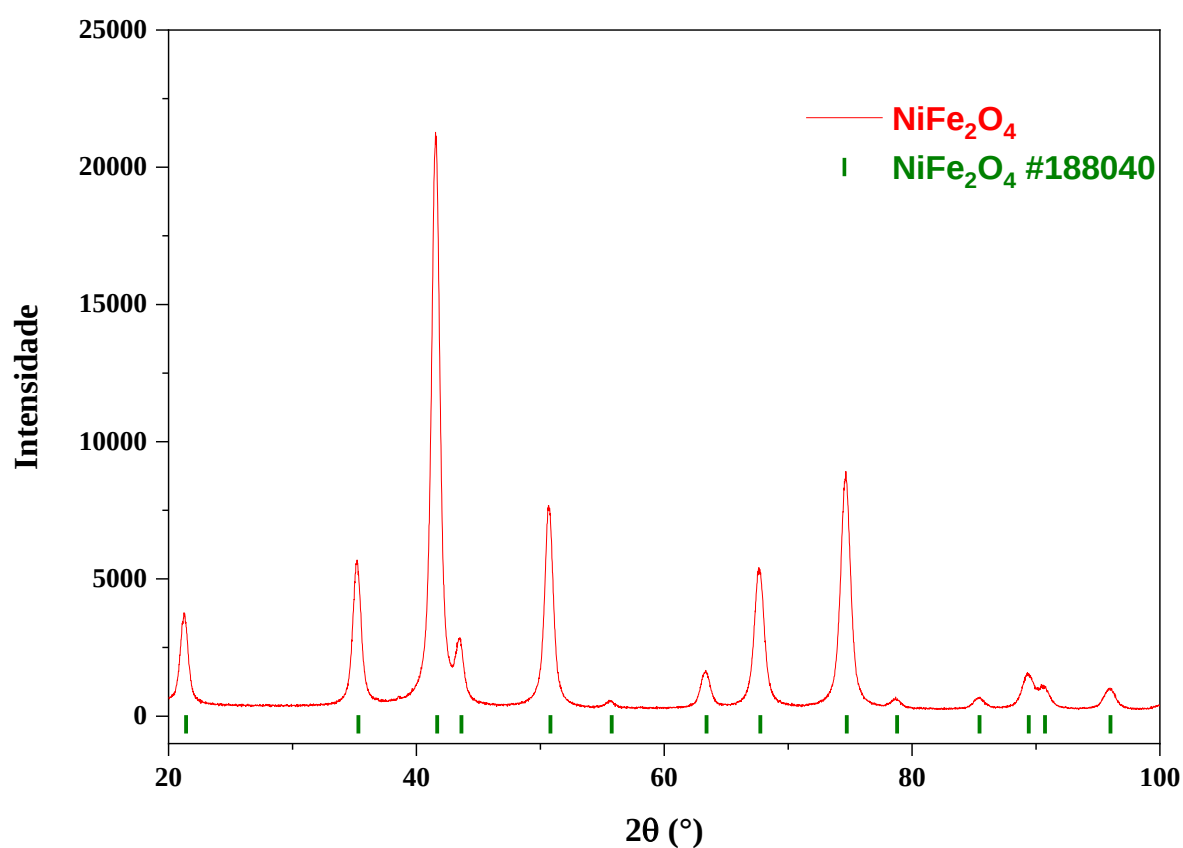


Figura 1: Difratoograma da ferrita de níquel obtida através do tratamento térmico em 600°C por 10 minutos da mistura liofilizada de acetato de Fe II com acetato de níquel II.

ANEXO 2 – Difratoograma da Hematita

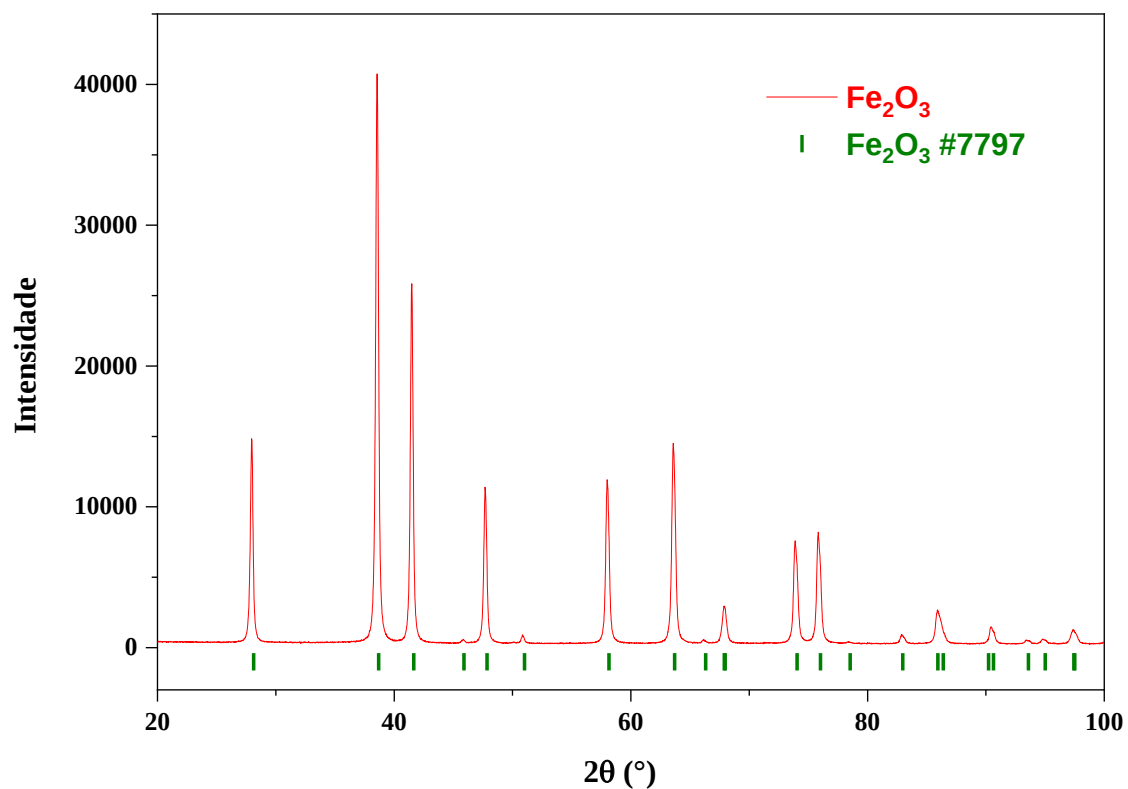


Figura 2: Difratoograma da hematita obtida através do tratamento térmico em 600°C por 10 minutos do acetato de Fe II liofilizado.