

Talita Evelyn de Souza

**Desenvolvimento e Caracterização
Estrutural de Óxidos Magnéticos Diluídos
a partir da Matriz TiO₂**

Alfenas - MG

2013

Talita Evelyn de Souza

Desenvolvimento e Caracterização Estrutural de Óxidos Magnéticos Diluídos a partir
da Matriz de TiO₂

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química. Área de Concentração: Físico-Química. Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Doriguetto. Co-Orientador: Prof. Dr. Pérsion Pereira Neves

Souza, Talita Evelyn de.

Desenvolvimento e caracterização estrutural de óxidos magnéticos diluídos a partir da matriz de TiO₂ / Talita Evelyn de Souza. - Alfenas, 2013.

101 f. -

Orientador: Antonio Carlos Doriguetto
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2013.
Bibliografia.

1. Spintrônica. 2. Semicondutores. 3. Materiais nanoestruturados.
4. Dióxido de titânio. I. Doriguetto, Antonio Carlos. II. Título.

CDD: 620.5

Talita Evelyn de Souza

Desenvolvimento e Caracterização Estrutural de Óxidos Magnéticos Diluídos a partir da Matriz TiO₂

A Banca Examinadora abaixo assinada aprova o Exame de Defesa de Mestrado apresentado ao programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química.

Aprovada em:

Prof. Dr. Antonio Carlos Doriguetto (Orientador)

Instituto de Química – UNIFAL-MG

Assinatura:  _____

Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy

Departamento de Física – UFSCar

Assinatura:  _____

Prof. Dr. Gaël Yves Poirier

Instituto de Ciência e Tecnologia – UNIFAL-MG

Assinatura:  _____

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Doriguetto, pela orientação em cinco anos de trabalhos juntos, por todos os ensinamentos que envolvem desde a Química do estado sólido aos princípios para formação de um pesquisador, obrigada também pela ajuda e discussões no desenvolvimento deste trabalho e por todas as oportunidades oferecidas.

Aos Profs. Dr. Person Pereira Neves e Dr. Hugo Bonette de Carvalho, pelos ensinamentos, discussões, pelo otimismo e por acreditarem em mim na realização desse trabalho, e sobretudo, pela imprescindível orientação.

Ao Dr. Alexandre Mesquita, pelo auxílio na realização das medidas de Absorção de Raios X, pelos ensinamentos sobre a técnica e suas contribuições para esse trabalho.

À Dra. Angela María Ortiz de Zevallos Márquez pela realização das medidas de Espectroscopia de Espalhamento Raman no Grupo de Propriedades Ópticas do Departamento de Física da Matéria Condensada do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp. Prof. Dr. Fernando Iikawa e a Profa. Dra. Maria José S. P. Brasil.

À Profa. Dra. Fanny Béron e Prof. Dr. Kleber Roberto Pirota pelas medidas de Magnetometria SQUID do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do Departamento de Física da Matéria Condensada do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp.

A aluna de iniciação científica Patrícia Covre pelo auxílio na síntese dos óxidos.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão.

A Rede Mineira de Química, pela viabilização e suporte financeiro, das análises de microscopia.

Ao Laboratório de Cristalografia da UNIFAL-MG pelas medidas de Difração de Raios X.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, pelas medidas de Absorção de Raios X.

Ao corpo docente, discente, técnico e administrativo do Instituto de Química e Ciências Exatas da UNIFAL-MG.

Aos amigos do LabIQ e LFQM e o grupo de pesquisa de Cristalografia.

A Capes pela bolsa concedida.

Ao CNPq e Fapemig pelo suporte financeiro.

Agradeço também ao que é essencial em minha vida:

A Deus.

Meu porto seguro, meus pais, Helena e Remaclo, e meus irmãos, Túlio e Talisson.

Ao João Paulo, pelo amor e carinho e por sempre estar ao meu lado em todos os momentos.

À Andressa, Dani Moreira, Dani Lopes, Fer Mara, minhas grandes amigas, e em especial Maria Cecília e Camila, obrigada pelo companheirismo, pela força e apoio, e pelos nossos momentos de alegria. Amizades que levarei por toda vida.

Agradeço todos os amigos da UNIFAL que conheci e convivi durante esse anos em Alfenas e a todos que de alguma forma contribuíram para realização desse trabalho.

“O entusiasmo é a maior força da alma. Conserva-o e nunca te faltará poder para conseguir o que desejas.”

Napoleon Hill (2001, p.106)

RESUMO

Os semicondutores dopados com metais de transição, semicondutores magnéticos diluído, SMDs, conjugam propriedades semicondutoras e magnéticas o que lhes conferem um grande potencial para aplicação em uma nova tecnologia denominada spintrônica. Dentro desse contexto, o dióxido de titânio, TiO_2 , foi sintetizado por meio do método Pechini. Na primeira etapa do trabalho foram realizados ensaios experimentais onde as condições e parâmetros do método Pechini foram variados com o objetivo de estudar a temperatura de formação das fases cristalinas anatásio e rutilo do TiO_2 sem substituição. Após a identificação da temperatura de formação de cada fase desejada, foram incorporados íons Co(II) e Mn(II) , nas concentrações molares de 3, 6, 9 e 12%, na matriz de TiO_2 formando-se o sistema $\text{Ti}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}_2$ (MT = Co ou Mn). Foram realizados tratamentos térmicos próximos à temperatura de formação dos polimorfos do TiO_2 . A fase anatásio foi obtida com incorporação de íons Co(II) e Mn(II) , ambos sem fases espúrias e para a fase rutilo foram incorporados íons Mn(II) . Estes novos sistemas foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e espectroscopia vibracional de espalhamento Raman para identificação das fases cristalinas formadas e por absorção de raios X (XAS) para estudo da estrutura local do sistema $\text{Ti}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}_2$. Os resultados de XAS permitiram ainda inferir sobre a valência dos íons substituintes e o sítio de inserção dos mesmos na matriz de TiO_2 . A microestrutura e a distribuição dos íons também foram estudadas por meio de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) e de transmissão (MET). Finalmente, foi realizado um estudo do comportamento magnético dos materiais obtidos em função da fase, quantidade de substituinte e temperatura. Observou-se um comportamento paramagnético para todas as composições obtidas.

Palavras-chave: Spintrônica. Semicondutores. Materiais Nanoestruturados. Dióxido de titânio.

ABSTRACT

Transition metals doped in semiconductors are diluted magnetic semiconductors, SMDs, combining magnetic and semiconducting properties have a large potential for application in spintronic technologies. In this study titanium dioxide, TiO_2 was synthesized for polymeric precursors's method, known as the Pechini method. This method is based on a sequence of heat treatments and chemical procedures that result in powders polycrystalline nanostructured. In the first stage of this study, the experimental were performed to evaluated conditions and parameters of the Pechini method in formation temperature of the crystalline phases of pure anatase and rutile TiO_2 . After evaluated the temperature of each phase desired, Co (II) and Mn (II) transition metals ions in the molar concentration 3, 6, 9 e 12% have been incorporated into TiO_2 matrix, forming $\text{Ti}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}_2$ (MT = Co or Mn) system. Heat treatment performed in the temperature to formation of polymorphs TiO_2 , anatase phase has been achieved by incorporating ions of Co(II) and Mn(II) with the absence of spurious phases, and the rutile phase by incorporating Mn(II) ions. These crystalline phases in the systems were determined by using x-ray diffraction (XRD) and Raman vibrational spectroscopy and X-ray absorption (XAS) was used to determined the valence state and evaluated the local environment of the ions site insertion in TiO_2 lattice. The microestructure and compositions distributions were characterized by scanning electron microscopy and energy dispersive x-ray (SEM-EDS) and transmission (TEM). In the end, we present a study of the magnetic behavior of the materials obtained as a function of the phase, amount of substituent and temperature. We observed a paramagnetic behavior for all compositions obtained.

Keywords: Spintronic. Semicondutors. Nanostructured Materials. Titanium Dioxide.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - PROJETO DE TRANSISTOR DE EFEITO DE CAMPO SPIN-POLARIZADO PROPOSTO POR SUPRIYO DATTA E BISWAJIT A. DAS. EM (1) TEM-SE UMA FONTE FERROMAGNÉTICA QUE FORNECE ELÉTRONS COM SPIN POLARIZADOS PARA (2), QUE TRATA-SE DE CANAL SEMICONDUTOR, ONDE FLUI A CORRENTE DE SPIN, UM CAMPO ELÉTRICO APLICADO NO GATE, INVERTE O SINAL DO SPIN E EM (3) ESTES SÃO CAPTADOS POR UM MATERIAL TAMBÉM FERROMAGNÉTICO.	21
FIGURA 2 – CONFIGURAÇÃO DA INTERAÇÃO DE ÁTOMOS ADJACENTE EM UM SÓLIDO, FORMANDO AS BANDAS DE ENERGIA ELETRÔNICA.....	25
FIGURA 3 – DIFERENTES CONFIGURAÇÕES PARA AS BANDAS DE ELETRÔNICAS.....	26
FIGURA 4 – MOMENTO MAGNÉTICO ASSOCIADO A (A) ÓRBITA, E (B) UM ELÉTRON GIRANDO AO REDOR DO SEU EIXO.....	27
FIGURA 5 – DEMONSTRAÇÃO DO EFEITO (A) DIAMAGNÉTICO E (B) PARAMAGNÉTICO, COM CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO IGUAL A ZERO E DIFERENTE DE ZERO...	28
FIGURA 6 – FENÔMENO FERROMAGNÉTICO (A) E ANTIFERROMAGNÉTICO COMO EXEMPLO MNO (B).....	29
FIGURA 7 - MATERIAL SEMICONDUTOR COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS COM MOMENTO MAGNÉTICAS.....	30
FIGURA 8- REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DAS FASES (A) ANATÁSIO E (B) RUTILO.....	37
FIGURA 9 – PADRÃO DE PXRD ($CU_{K\alpha}$) PARA AS FASES ANATÁSIO E RUTILO.	38
FIGURA 10 – ESPECTROS RAMAN DO TiO_2 “BULK” CRISTALIZADO NAS FORMAS ANATÁSIO E RUTILO.	39

FIGURA 11 – ESPECTRO RAMAN DA FASE ANATÁSIO COM TAMANHO MÉDIODE 4 ± 1 NM (A), 8 ± 2 NM (B), 20 ± 8 NM (C) E 34 ± 5 NM (D). O ESPECTRO E ESTÁ NA FORMA “ <i>BULK</i> ”.....	40
FIGURA 12 – PADRÃO DE RAIOS X POR PÓ DE AMOSTRAS DE TiO ₂ EM DIFERENTES DIÂMETROS: (A) 5 NM;(B) 7 NM; (C) 13 NM.....	41
FIGURA 13 – CLASSIFICAÇÃO SEGUNDO KAKIHANA E YOSHIMURA (1999) PARA TECNOLOGIA DE PROCESSAMENTO DO GEL.....	45
FIGURA 14 – ESQUEMA REACIONAL PARA MÉTODO PECHINI.....	47
FIGURA 15 – REAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO DO METAL COM ÁCIDO CÍTRICO, COORDENAÇÃO DO METAL A UM GRUPO CARBOXILA.	47
FIGURA 16 – REAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO DO METAL COM ÁCIDO CÍTRICO, COORDENAÇÃO DO METAL A UM GRUPO CARBOXILA E A UM GRUPO HIDROXILA.....	48
FIGURA 17 – REAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO DO METAL COM ÁCIDO CÍTRICO, COORDENAÇÃO DO METAL A DOIS GRUPOS CARBOXÍLICOS E A UM GRUPO HIDROXILA.....	48
FIGURA 18 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DO CONCEITO DO MÉTODO PECHINI.	50
FIGURA 19 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA RESINA INTERMEDIÁRIA, DA AMOSTRA DE TiO ₂ COM ETILENOGLICOL A 300°C.....	59
FIGURA 20 – DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS DE TiO ₂ EM DIFERENTES TEMPERATURAS. AS BARRAS EM PRETO REPRESENTAM A FASE ANATÁSIO, ICSD NO. 9852, E EM ROSA A FASE RUTILO, ICSD NO. 64987.	60
FIGURA 21 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE Ti _{1-x} Co _x O ₂ COM x= 0,3 COM TRATAMENTOS TÉRMICOS NA DE FAIXA DE 400 A 800°C. (*) CoTiO ₃ ICSD FICHA 16548.....	61
FIGURA 22 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE Ti _{1-x} Co _x O ₂ COM x = 0,6% DE Co SOB TRATAMENTOS TÉRMICOS NA DE FAIXA DE 400 A 800°C. (*) CoTiO ₃ ICSD FICHA 16548.....	62

FIGURA 23 – DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS DOPADAS COM 3%, 6%, 9 E 12% DE Co ILUSTRANDO A FORMAÇÃO PREDOMINANTE DA FASE ANATÁSIO (450°C POR 2H).	63
FIGURA 24 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ (Mn = 0,6), TRATADAS TERMICAMENTE NAS TEMPERATURAS DE 400 A 800°C. (*) $MnTiO_3$ ICSD FICHA 247553.	64
FIGURA 25 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ COM x = 0,03; 0,06; 0,09 E 0,12 MOLS DE Mn, TRATADAS A 450°C.	65
FIGURA 26 – DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS DE $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ COM x = 0,03; 0,06, 0,09 E 0,12, TRATADAS A 700°C.....	66
FIGURA 27 - DIFRATOGRAMA DAS DE $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ COM x = 0,12, TRATADAS NAS TEMPERATURAS DE 400 A 800°C.	67
FIGURA 28 – REFINAMENTO RIETVELD DAS AMOSTRAS $Ti_{1-x}Co_xO_2$, COM x = 0,03, 0,06, 0,09 E 0,12, REPRESENTADOS COMO TC03, TC06, TC09 E TC12, RESPECTIVAMENTE.	69
FIGURA 29 – ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN DAS AMOSTRAS DE $Ti_{1-x}Co_xO_2$ A 450°C.	71
FIGURA 30 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X NA BORDA-K DO Co, ESPECTRO NA REGIÃO XANES (A) E TF OBTIDA DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO EXAFS (B).	73
FIGURA 31 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE RAIOS X, NA REGIÃO XANES, DAS AMOSTRAS DE $Ti_{1-x}Co_xO_2$ NA BORDA $L_{II,III}$ DO Ti.	75
FIGURA 32 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE RAIOS X, NA REGIÃO XANES, DAS AMOSTRAS DE $Ti_{1-x}Co_xO_2$ NA BORDA-K DO O.	77
FIGURA 33 – AMOSTRAS (A) $Ti_{0,97}Co_{0,03}O_2$ E (B) $Ti_{0,91}Co_{0,09}O_2$ A 20MM.	78
FIGURA 34 – IMAGEM TEM PARA A AMOSTRA $Ti_{0,97}Co_{0,03}O_2$ E A DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DAS PARTÍCULAS.	78

FIGURA 35 - IMAGEM TEM PARA A AMOSTRA $Ti_{0,94}Co_{0,06}O_2$ E A DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DAS PARTÍCULAS.....	79
FIGURA 36 - IMAGEM TEM PARA A AMOSTRA $Ti_{0,91}Co_{0,09}O_2$ E A DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DAS PARTÍCULAS.....	79
FIGURA 37 - IMAGEM TEM PARA A AMOSTRA $Ti_{0,88}Co_{0,12}O_2$ E A DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DAS PARTÍCULAS.....	80
FIGURA 38 - IMAGENS MEV OBTIDAS PARA ANÁLISE EDS, EXEMPLO PARA AMOSTRA $Ti_{0,94}Co_{0,06}O_2$, EM UMA ÁREA ESPECÍFICA, E NA ÁREA GERAL DO PORTA AMOSTRA.	81
FIGURA 39 – CORRELAÇÃO DA COMPOSIÇÃO NOMINAL VERSUS EFETIVA DO TEOR DE DOPAGEM DE ÍONS Co NA MATRIZ DE ANATÁSIO.	81
FIGURA 40 – (A) MAGNETIZAÇÃO DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO A 300 K.....	83
FIGURA 41 – O INVERSO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA PARA AS AMOSTRAS DE $Ti_{1;x}Co_xO_2$. NA REGIÃO DE ALTAS TEMPERATURAS AS CURAS FORAM AJUSTADAS PELA LEI DE CURIE-WEIS PARA O PARAMAGNETISMO.....	84
FIGURA 42 – REPRESENTAÇÃO DOS VALORES DE Θ E CEM DA X, PELA CONCENTRAÇÃO DE Co.....	85

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 –	PARÂMETROS E CARACTERÍSTICAS DAS FORMAS POLIMÓRFICAS DO TiO_2 ANATÁSIO E RUTILO	35
TABELA 2 -	COORDENADAS FRACIONÁRIAS DOS ÁTOMOS NAS FASES ANATÁSIO E RUTILO.....	36
TABELA 3 –	REAGENTES UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DO TiO_2 ATRAVÉS DO MÉTODO PECHINI	51
TABELA 4 -	AMOSTRAS OBTIDAS PARA OS OSMDs $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ E $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ NAS FASES ANATÁSIO E RUTILO	68
TABELA 5 –	RESULTADO DO REFINAMENTO RIETVELD PARA AS AMOSTRAS DE $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, COM $x = 0,03, 0,06, 0,09$ E $0,12$, REPRESENTADOS COMO TC03, TC06, TC09 E TC012, RESPECTIVAMENTE.....	70
TABELA 6 –	AJUSTE DOS DADOS DE EXAFS, PARA PRIMEIRA ESFERA DE COORDENAÇÃO DO ÁTOMO DE CO, PARA AS AMOSTRAS COM 3, 6, 9 E 12MOL% DE CO, NA MATRIZ $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$	74
TABELA 7 –	TAMANHO MÉDIO DAS NANOPARTÍCULAS PARA AS AMOSTRAS DO $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$	80

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

AC	–	Ácido Cítrico
BMP	–	Bound Magnetic Polarons
C	–	Constante de Curie
EDS	–	Espectroscopia de Energia Dispersiva
E_f	–	Energia de Fermi
E_g	–	Energia de Gap
EG	–	Etilenoglicol
EXAFS	–	(Extended X-ray absorption fine structure) Espectroscopia de Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios X
g_{eff}	–	Constante Giromagnética
GSAS	–	General Structure Analysis System
H	–	Campo Magnético Externo
ICDD	–	International Center for Diffraction Data
ICSD	–	Inorganic Crystal Structure Database
J_1	–	Constante da Integral de Troca
k_B	–	Constante de Boltzman
LNLS	–	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MET	–	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	–	Microscopia Eletrônica de Varredura
MT	–	Metais de Transição

μ	– Magnetização
μ_B	– Magneton de Bohr
N	– Número de Coordenação
OMD(s)	– Óxido(s) Magnético(s) Diluído(s)
OSMD(s)	– Óxido(s) Semicondutor(e)s Magnético(s) Diluído(s)
PXRD	– Powder X–ray Diffraction
SMD(s)	– Semicondutor(e)s Magnético(s) Diluído(s)
SQUID	– Superconducting Quantum Interference Device
T	– Temperatura
T_c	– Temperatura de Curie
VO	– Vacâncias de Oxigênio
XANES	– (X-ray absorptin near edge structure) Espectroscopia de Raios X Próximo a Borda de Absorção
XAS	– (X-ray absorption spectroscopy) Espectroscopia de Absorção de Raios X
z	– Número de Átomos
Θ	– Temperatura de Curie-Weiss
χ_m	– Susceptibilidade Magnética

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1	SPINTRÔNICA	20
2.2	SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS	23
2.2.1	<i>Óxidos Magnéticos Diluídos.....</i>	<i>31</i>
2.3	DIÓXIDO DE TITÂNIO - TiO_2	33
2.3.1	<i>Propriedades Magnéticas</i>	<i>33</i>
2.3.2	<i>Propriedades Estruturais</i>	<i>35</i>
2.4	MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE ÓXIDOS CERÂMICOS.....	42
2.4.1	<i>Metodo Pechini</i>	<i>46</i>
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	51
3.1	SÍNTESE DAS AMOSTRAS.....	51
3.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA	53
3.2.1	<i>Difração de raios X por policristais.....</i>	<i>54</i>
3.2.2	<i>Espectroscopia de espalhamento Raman</i>	<i>55</i>
3.2.3	<i>Espectroscopia de absorção de raios X.....</i>	<i>55</i>
3.2.4	<i>Microscopia eletrônica</i>	<i>56</i>
3.2.5	<i>Magnetometria Squid.....</i>	<i>57</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1	CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DO TiO_2 PURO E DOPADO COM CO E MN POR PXRD.....	58
4.1.1	<i>Dopagem com Co(II).....</i>	<i>60</i>
4.1.2	<i>Dopagem com Mn(II)</i>	<i>63</i>

4.1.3	<i>Seleção de amostras para o estudo estrutural e magnético</i>	67
4.2	ESTUDO ESTRUTURAL E MAGNÉTICOS DAS AMOSTRAS DE $Ti_{1-x}Co_xO_2$	68
4.2.1	<i>PXRD</i>	69
4.2.2	<i>Espectros Raman</i>	70
4.2.3	<i>Espectros XAS</i>	72
4.2.4	<i>MEV e MET</i>	77
4.2.5	<i>SQUID</i>	82
5	CONCLUSÕES GERAIS	86
6	PERSPECTIVAS	88
	REFERÊNCIAS	89

1 INTRODUÇÃO

Desde a última metade do século XX, com a era da microeletrônica, o mundo vem passando por uma revolução de dispositivos desde o desenvolvimento do primeiro transistor, até poderosos microprocessadores atuais, sendo nestes, o mecanismo fundamental de operação baseado no fluxo de cargas elétricas no material semicondutor pela aplicação de um campo elétrico.

Estes tipos de dispositivos semicondutores eletrônicos passaram por um rápido progresso na diminuição de suas dimensões para construção de microchips à nanochips. Esse avanço na miniaturização tem atraído muitos pesquisadores de modo a estudar uma nova classe de dispositivos eletrônicos associados a propriedades quânticas. Ou seja, propriedades eletrônicas de materiais que são dependentes do spin. Essa nova classe de dispositivos tem aplicação na spintrônica, definição dada à eletrônica baseada no spin, cuja propriedade está diretamente relacionada ao magnetismo.

O crescente interesse no campo da spintrônica é observado na literatura, em que diversas pesquisas estão sendo realizadas visando explorar possibilidades de incluir propriedades ferromagnéticas em materiais semicondutores não magnéticos. Isso é relatado pela incorporação de concentrações diluídas de íons magnéticos na matriz semicondutora, resultando em uma classe de materiais denominada de semicondutores magnéticos diluídos (SMDs). Ou seja, materiais semicondutores dopados com metais de transição, os quais conjugam propriedades semicondutoras e magnéticas em um único dispositivo.

Diferentes aspectos no contexto destas pesquisas permitiram o estudo de uma nova vertente de materiais envolvendo os óxidos metálicos incorporados com íons magnéticos. Esses sistemas são categorizados como óxidos semicondutores magnéticos diluídos (OSMDs).

O dióxido de titânio (TiO_2), dopado com metais de transição faz parte dessa classe de material. O interesse neste óxido pode ser atribuído às propriedades físico-químicas das suas formas alotrópicas (fase cristalina) anatásio e rutilo em filmes finos, em material “bulk” ou nanoestruturado.

A fase cristalina que o dióxido de titânio apresenta e sua morfologia (nanoestruturada) estão atribuídas ao método de preparo deste, trata-se de um aspecto muito importante tendo em vista, que as propriedades desses óxidos são bastante afetadas pelas rotas de síntese.

Dentro desse contexto, focou-se nesse trabalho de mestrado, o estudo de materiais nanoestruturados de TiO_2 dopados com óxidos magnéticos, com o intuito de obter OSMDs desse sistema. O presente trabalho teve como principais objetivos: a obtenção de amostras de TiO_2 nas fases anatásio e rutilo, puras e com incorporação de íons Co(II) e Mn(II) nos sítios metálicos da matriz, bem como a caracterização estrutural dos mesmos. Os óxidos foram obtidos pelo método dos precursores poliméricos, Método Pechini, as dopagem foram realizadas nas concentrações de 3, 6, 9 e 12 % (% em mol).

Na seção 3, são descritos os métodos experimentais para síntese do TiO_2 e as amostras de OSMD com incorporação dos metais Co e Mn, formando os compostos: $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ e $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$. São apresentadas também as técnicas utilizadas para caracterização estrutural e magnética das amostras obtidas.

Na seção 4, estão apresentados os resultados obtidos, os quais foram divididos em dois subitens:

- Caracterização preliminar por Difração de raios X por pó (PXR, sigla em inglês para *Powder X-ray Diffraction*) das amostras de TiO_2 puro e dopado com Co e Mn. Neste tópico são apresentados os diferentes tratamentos térmicos realizados para as amostras sintetizadas e suas caracterizações PXR, a fim de encontrar a temperatura ideal de formação das fases anatásio e rutilo, individualmente puras.
- Estudo estrutural e magnético das amostras $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, as quais apresentaram fase predominante anatásio pelo estudo preliminar. São apresentados os resultados de PXR juntamente com outras técnicas de caracterização como Espectroscopia de Espalhamento Raman, Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS, sigla em inglês para *X-ray Absorption Spectroscopy*), bem como as caracterizações morfológicas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e as caracterizações

magnéticas por Magnetometria *SQUID* (do inglês, Superconducting Quantum Interference Device).

Nestes subitens, são apresentadas discussões dos resultados obtidos, relacionando as características estruturais e morfológicas com as propriedades magnéticas medidas.

Na seção 5, são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho, em seguida, as perspectivas futuras e as referências utilizadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Será apresentada uma revisão bibliográfica abordando assuntos inerentes ao trabalho desenvolvido: spintrônica; materiais semicondutores e as propriedades dos SMDs; as principais propriedades magnéticas e estruturais do dióxido de titânio e os métodos de preparação de materiais cerâmicos, enfatizando o método Pechini o qual foi proposto neste trabalho.

2.1 SPINTRÔNICA

Na era da tecnologia eletrônica, podem-se destacar dois grandes sucessos em contínuo avanço. O primeiro é a indústria de circuitos integrados de Si, a qual opera pelo controle de fluxo de cargas, através de um semicondutor pela aplicação de campo elétrico. O segundo, e sinérgica com a primeira, é a indústria de armazenamento de dados, desenvolvida pela tecnologia do disco rígido magnético, em que o parâmetro chave, trata-se do spin do elétron, o qual atua como origem fundamental do momento magnético. Sua principal grande vantagem consiste em ser uma memória não volátil, devido ao emprego de materiais ferromagnéticos que têm remanência intrínseca (PEARTON, et al. 2003a).

A junção de ambos os sistemas, processamento de sinal elétrico e armazenamento de dados, em um único dispositivo constitui um grande desafio para os cientistas, de modo a desenvolver novos dispositivos capazes de explorar características quânticas, com intuito de obter vantagens únicas com relação às tecnologias de informações atuais. Esses novos dispositivos compreendem a chamada spintrônica.

A spintrônica é uma área de pesquisa multidisciplinar cujo tema central é a manipulação dos graus de liberdade de *spin* em sistemas no estado sólido. O objetivo principal é entender as interações dos portadores de spin e o meio ambiente onde estão imersos, e desenvolver dispositivos úteis (FLATTÉ, 2007).

Dentro desse contexto, muitas e diferentes técnicas têm sido desenvolvidas e empregadas envolvendo diferentes tipos de materiais, de forma a determinar as principais características de estruturas eletrônicas dependentes de *spin* que sejam importantes para a spintrônica. Os materiais mais relevantes são comumente agrupados em classes baseadas em seu comportamento magnético ou não-magnético e em metais ou isolantes, incluindo neste último os semicondutores (FLATTÉ, 2007).

A implementação de dispositivos spintrônicos requer mecanismos para: (1) gerar portadores em estados de *spin* bem definidos; (2) manipular os spins, o que envolve o transporte, a rotação, o armazenamento e o controle das interações spin-spin; (3) ao final detectar o estado de *spin* do sistema, como mostrado na Figura 1 (FLATTÉ, 2007). Tais mecanismos devem ser controlados acima da temperatura ambiente ($\sim 300\text{K}$), e um material para tal aplicação deve apresentar propriedades ferromagnéticas (PEARTON, et al. 2003a).

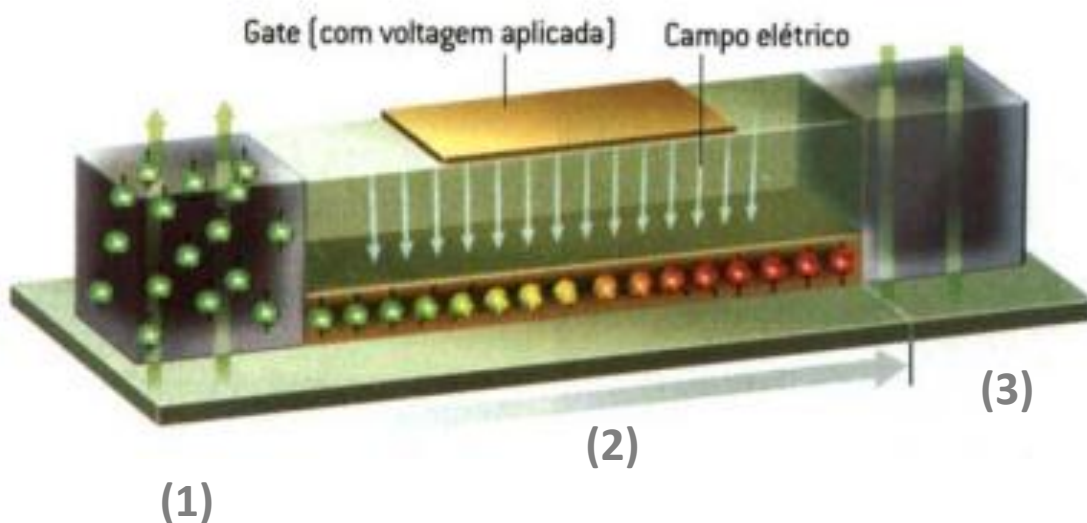


Figura 1 - Projeto de transistor de efeito de campo spin-polarizado proposto por Supriyo Datta e Biswajit A. Das. Em (1) tem-se uma fonte ferromagnética que fornece elétrons com spin polarizados para (2), que trata-se de canal semicondutor, onde flui a corrente de spin, um campo elétrico aplicado no gate, inverte o sinal do spin e em (3) estes são captados por um material também ferromagnético.

Fonte: Adaptado de AWSCHALOM; FLATTÉ; SAMARTH. (2002, p. 44)

Um dos efeitos da spintrônica, já usado na tecnologia de informações atual, pode ser encontrado em discos rígidos de alta capacidade, os quais são constituídos de materiais com propriedades Magneto Resistência Gigante. Esta é a propriedade que permite obter dispositivos para leitura de dados muito comprimidos, o qual ocorre em maior proporção em materiais metálicos ferromagnéticos, sendo essa classe de materiais a pioneira na classe de dispositivos spintrônicos (AWSCHALOM; FLATTÉ; SAMARTH, 2002; REZENDE, 1996).

O uso de semicondutores dopados com metais magnéticos é um campo emergente da spintrônica, os quais são considerados materiais de segunda geração nessa área de pesquisa. Nestes materiais, são possíveis a passagem de correntes polarizadas pelo spin, diferentemente dos metais (AWSCHALOM; FLATTÉ; SAMARTH, 2002). Na Figura 1, apresenta-se um esquema de um transistor, proposto por Datta e Das em 1990, de como seria um dispositivo de injeção de corrente de spin polarizado através de um semicondutor (DATTA; DAS, 1990). Os semicondutores também apresentam maior vantagem frente aos demais materiais por apresentarem tecnologia base em outras aplicações eletrônicas (PEARTON, et al. 2003a).

No segmento de estudos de materiais semicondutores, muitas pesquisas têm explorado as possibilidades de induzir o ferromagnetismo nestes materiais pela dopagem de concentrações diluídas de impurezas magnéticas, resultando nos chamados SMDs (OGALE, 2010). Assim, os semicondutores podem ser mais interessantes do que os ferromagnéticos metálicos, pela possibilidade em desenvolver SMDs que sejam transparentes, o que potencializa sua perspectiva de aplicação em dispositivos com propriedades magneto-ópticas (DIETL, et al. 2000).

Os dispositivos spintrônicos baseados em SMDs apresentam potencial para promover a integração entre comunicação, memória e processamento em um único dispositivo, proporcionando ganho extraordinário na velocidade de processamento de dados e grande economia de energia, quando comparada aos dispositivos tradicionais, além de proporcionar ganhos em relação à sua miniaturização (NOROTSKY; JAMIESON; KLEPPA, 1967; OHNO, et al. 1999; AWSCHALOM; LOSS; SAMARTH, 2002; DIETL, et al. 2000).

2.2 SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS

Os materiais sólidos têm como uma de suas propriedades a condutividade elétrica, esta pode ser exibida em uma ampla faixa a qual se estende em até 27 ordens de grandeza. Dessa forma os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a facilidade em conduzirem corrente elétrica, sendo os chamados condutores, semicondutores e isolantes. Os metais estão na classe dos condutores, tipicamente com condutividades da ordem de $10^7(\Omega\text{m}^{-1})$, em outro extremo estão os materiais com condutividades muito baixas, variando entre 10^{-10} e $10^{-20}(\Omega\text{m}^{-1})$, esses são os isolantes elétricos. Já os materiais que apresentam condutividades intermediárias, geralmente entre 10^{-6} e $10^4(\Omega\text{m}^{-1})$, são os denominados semicondutores (CALLISTER, 2002).

De acordo com esta classificação, em condutores, semicondutores e isolantes, a condução eletrônica e a magnitude desta são dependentes do número de elétrons disponíveis para participar no processo de condução o qual estão relacionados ao arranjo dos estados ou níveis eletrônicos em relação à energia e à maneira como esses estados são ocupados pelos elétrons. Ou seja, as camadas e subcamadas de energia, onde a configuração eletrônica de um átomo isolado representa o arranjo dos elétrons nestes subníveis de energia (CALLISTER, 2002; REZENDE, 1996).

Para um sólido cristalino, os elétrons arranjados nos subníveis de energia são influenciados por outros elétrons de átomos adjacentes. Isto provoca uma quebra de degenerescência destes subníveis, que antes eram presentes no átomo isolado, em uma série de estados eletrônicos proximamente espaçados, formando uma estrutura conhecida como banda de energia eletrônica, Figura 2. As propriedades elétricas de um material sólido são características do arranjo de bandas eletrônicas mais externas e da maneira como estas estão preenchidas. Suas diferentes estruturas estão representadas na Figura 3 (CALLISTER, 2002; REZENDE, 1996).

De acordo com a separação de bandas, a Figura 3 (a) é representativa de metais puros, nos quais existem estados eletrônicos vazios acima e adjacentes aos estados preenchidos na mesma banda, podendo haver ou não sobreposição das bandas mais externas preenchidas e vazias como em (b). Em (c) A estrutura da

banda eletrônica é característica de materiais isolantes, devido ao espaçamento relativamente grande entre a banda preenchida e a banda vazia, dificultando a transição eletrônica. Já em (d) a estrutura de banda é semelhante aos materiais isolantes, porém o espaçamento entre as bandas é relativamente estreito o que caracteriza os materiais semicondutores (CALLISTER, 2002).

A energia que corresponde ao estado de mais alta energia preenchido com elétrons a 0K (zero Kelvin) é denominada de energia de Fermi, E_f , e apenas os elétrons que possuem energias maiores que a energia de Fermi podem participar do processo de condução, os quais são denominados de elétrons livres (Figura 3). Em materiais semicondutores e isolantes, quando um elétron é excitado, são gerados elétrons livres e buracos, onde estes últimos se comportam como portadores de cargas positivas, que apresentam energia menor que a energia de Fermi e juntos participam do processo de condução elétrica nestes tipos de materiais. A condutividade será proporcionalmente maior, quanto maior for a temperatura e quanto menor for a energia de espaçamento entre as bandas (E_g), conhecida como energia de gap (CALLISTER JR, 2002; REZENDE, 1996).

A condutividade dos semicondutores também pode ser drasticamente alterada com a presença de impurezas, ou seja, de átomos diferentes dos que compõem o cristal puro. É esta propriedade que possibilita o desenvolvimento de uma gama de dispositivos eletrônicos. O processo de inserir impurezas na matriz desses semicondutores é chamado dopagem e estes são denominados semicondutores extrínsecos (REZENDE, 1996; KITTEL, 2006).

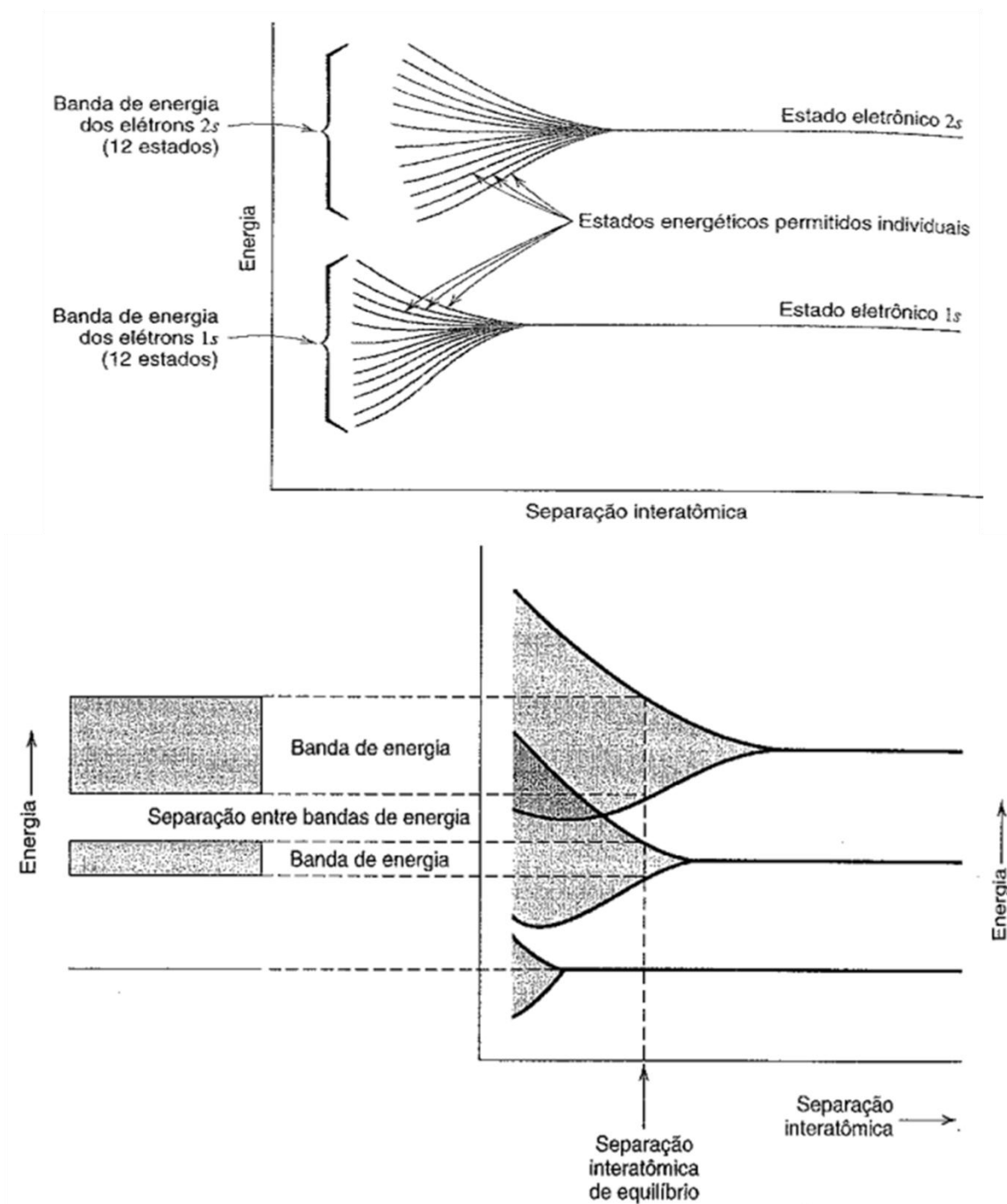


Figura 2 – Configuração da interação de átomos adjacente em um sólido, formando as bandas de energia eletrônica.

Fonte: Adaptado de CALLISTER (2002, p.418).

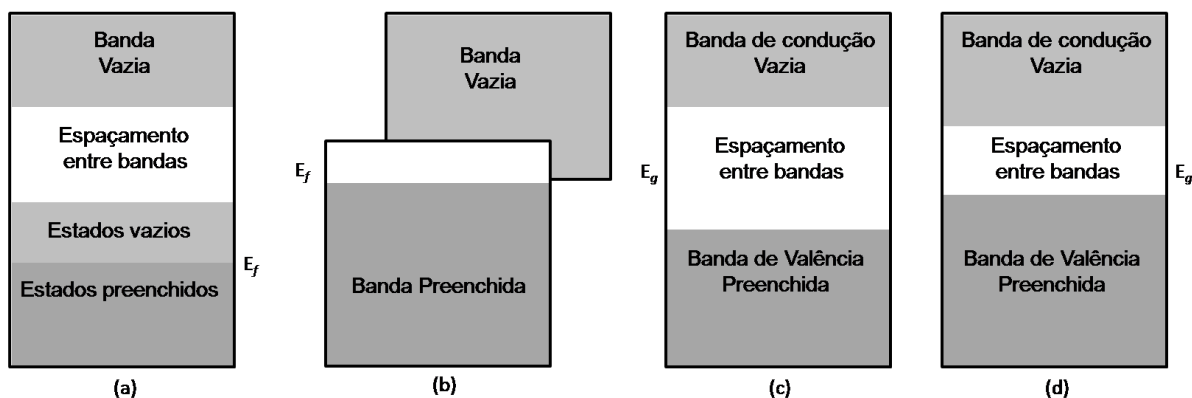


Figura 3 – Diferentes configurações para as bandas de elétrons.
 Fonte: Adaptado de CALLISTER (2002, p.418).

Os materiais semicondutores além das suas propriedades de condução de carga atuando como portadores de elétrons e buracos, podem também apresentar propriedades magnéticas quando em contato com um campo magnético externo, ou quando dopado com íons como no caso dos semicondutores extrínsecos. Este comportamento magnético é determinado de acordo com a origem de seus dipolos magnéticos e pela natureza da interação entre eles.

Os dipolos magnéticos são de duas naturezas: um é devido ao movimento orbital do elétron ao redor do núcleo, e o outro é de natureza intrínseca, o spin do elétron. Uma forma pictórica de se pensar o spin é considerar que o elétron esteja girando ao redor de seu próprio eixo. Os momentos magnéticos de spin podem se orientar em duas posições “para cima” ou “para baixo”. Assim sendo, cada elétron em um átomo é considerado como um pequeno ímã que possui momento magnético orbital e de spin. Entretanto o momento de dipolo de spin é, em termos práticos, duas vezes mais efetivo que o angular, de modo que as propriedades magnéticas dos materiais são em geral atribuídas ao momento de dipolo magnético de spin. A Figura 4 apresenta estes dois momentos de dipolo magnético (CALLISTER, 2002; REZENDE, 1996).

O momento magnético líquido de um átomo, ou seja, a soma vetorial de todos os seus momentos de dipolo magnético, é igual à soma de todos os momentos magnéticos de todos os seus elétrons, incluindo-se aí as duas contribuições. Dessa forma, materiais que são compostos por átomos que possuem camadas eletrônicas totalmente preenchidas não são capazes de serem magnetizados

permanentemente (CALLISTER, 2002; REZENDE, 1996). A soma dos momentos de dipolo magnético de átomos de um material é denominada de magnetização.

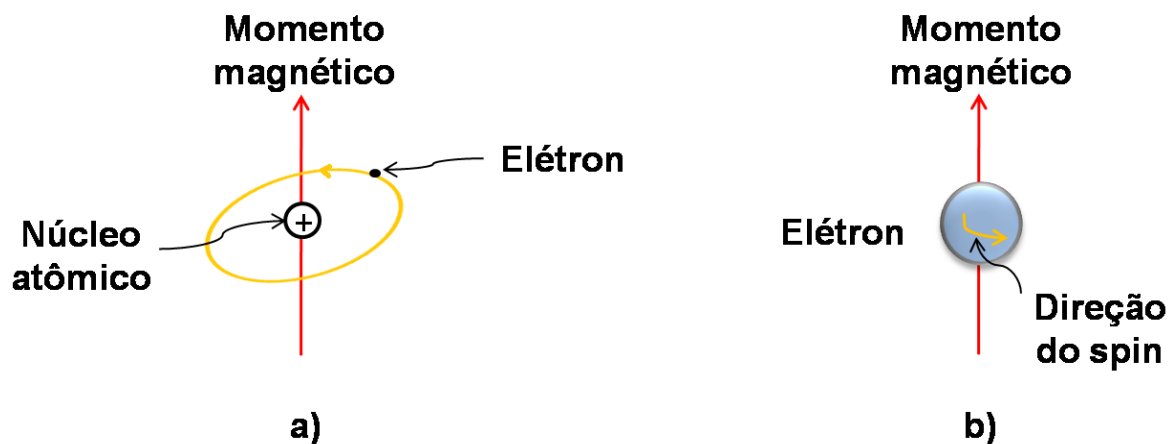


Figura 4 – Momento magnético associado a (a) órbita, e (b) um elétron girando ao redor do seu eixo.

Fonte: Adaptado de CALLISTER (2002, p.463).

Dependendo da origem microscópica de sua magnetização e das interações internas, os materiais são comumente classificados como diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos (REZENDE, 1996). O diamagnetismo tem sua origem na alteração do movimento orbital dos elétrons quando colocados na presença de um campo magnético externo (H), Figura 5 (a). Nessa condição, o campo magnético externo induz uma magnetização líquida no material diamagnético relativamente muito pequena, contrária ao campo externo. O diamagnetismo persiste somente sob a ação do campo magnético externo (CALLISTER, 2002).

Já materiais paramagnéticos são aqueles que possuem um momento de dipolo magnético líquido diferente de zero. Entretanto, na ausência de um campo magnético externo, estes momentos de dipolo magnético estão aleatoriamente orientados ao longo do volume do material, de tal modo que este não possua nenhuma magnetização líquida. Quando um campo magnético externo é aplicado estes momentos se alinham paralelamente ao campo externo, diferente dos materiais diamagnéticos, levando a uma magnetização líquida diferente de zero, Figura 5 (b), (CALLISTER, 2002).

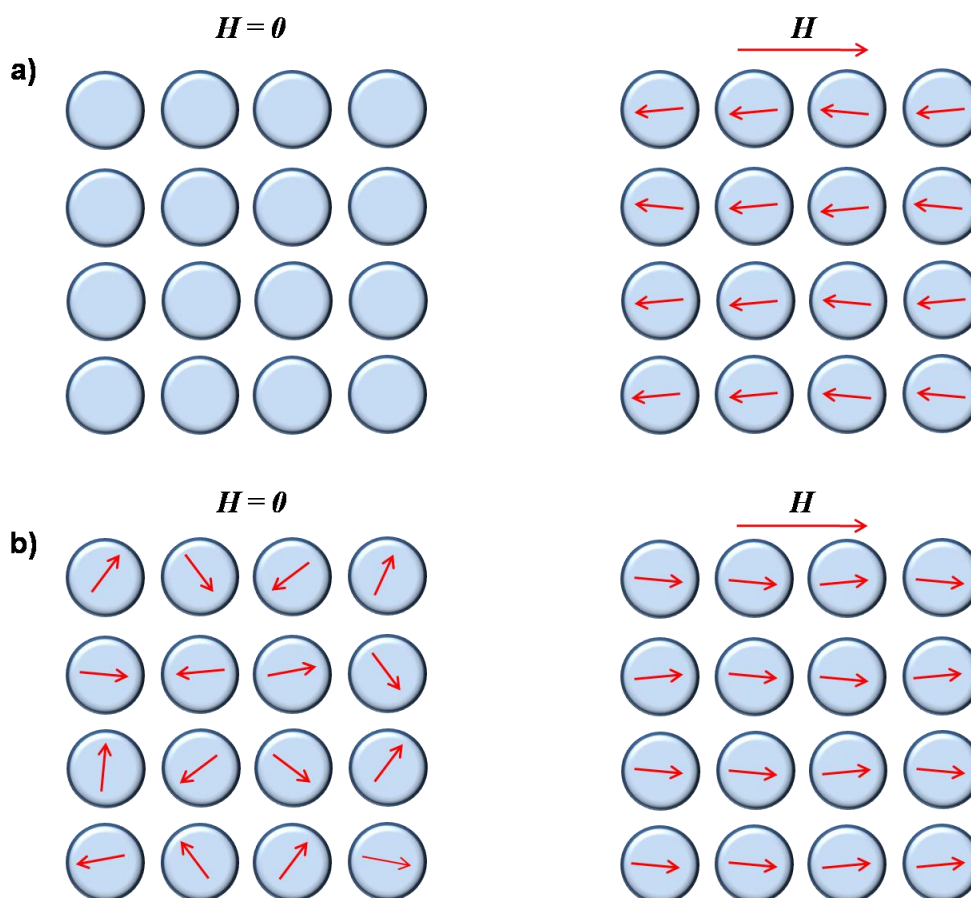


Figura 5 – Demonstração do efeito (a) diamagnético e (b) paramagnético, com campo magnético externo igual a zero e diferente de zero.
 Fonte: Adaptado de CALLISTER (2002, p. 464).

Os átomos de materiais ferromagnéticos por sua vez, possuem momento de dipolo magnético líquido diferente de zero e, diferentemente dos materiais paramagnéticos, estes dipolos magnéticos atômicos interagem uns com os outros de tal forma que se orientam todos em uma mesma direção. Assim, um material ferromagnético possui uma magnetização mesmo na ausência de um campo magnético externo, Figura 6 (a). Exemplos de materiais ferromagnéticos são os elementos do grupo dos metais de transição como Fe, Ni e Co, puros ou em ligas, que apresentam alta magnetização à temperatura ambiente quando submetidos a pequeno campo externo (REZENDE, 1996). Uma subclasse de materiais ferromagnéticos são os antiferromagnéticos. Os materiais antiferromagnéticos resultam de um alinhamento antiparalelo dos momentos de dipolo magnético de

átomos vizinhos na estrutura do material em direções exatamente opostas (CALLISTER, 2002).

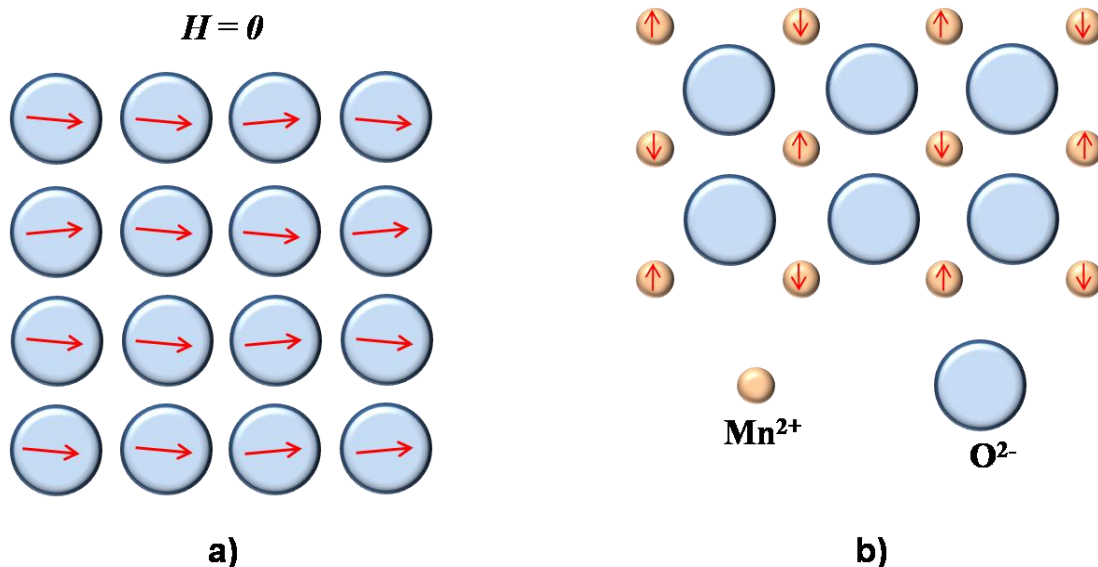


Figura 6 – Fenômeno ferromagnético (a) e antiferromagnético como exemplo MnO (b).
 Fonte: Adaptado de CALLISTER (2002, p. 465 e 466).

Um exemplo desse comportamento é encontrado no óxido de manganês, MnO, onde os íons de Mn(II) possuem momento magnético líquido de origem predominante do spin ($S = 5/2$). O arranjo deste fenômeno pode ser observado na Figura 6 (b). No antiferromagnetismo, os momentos magnéticos se cancelam e conseqüentemente o sólido não possui qualquer momento magnético líquido (CALLISTER, 2002). Na presença de um campo magnético externo estes dipolos magnéticos também se alinham ao campo externo, resultando assim em uma magnetização líquida. O comportamento magnético destes materiais é, na prática, exatamente igual ao comportamento dos paramagnéticos.

O uso de semicondutores com propriedades ferromagnéticas são sistemas alvos os quais permitirão a aplicação da tecnologia spintrônica para o desenvolvimento de novos dispositivos, devido sua capacidade em amplificar simultaneamente sinais ópticos e eletrônicos combinando lógica, comunicação e de armazenamento em um único dispositivo (AWSCHALOM; FLATTÉ; SAMARTH, 2002).

Estudos em materiais semicondutores magnéticos tiveram início nos anos 60, com os compostos EuO e CdCr_2S_4 e a partir destes, resultaram uma enorme variedade de novas e interessantes descobertas em outros tipos de materiais, como os semicondutores com incorporação de íons magnéticos, SMD (MAUGER; GODART, 1986).

É dito como um SMD, quando é incorporado neste, com distribuição randômica, uma concentração diluída de íons de metais de transição (MT) que possuem momento magnético em sua matriz, Figura 7. Em que o acoplamento dos momentos de dipolos destes íons pode resultar em uma resposta magnética em temperaturas próximas a do ambiente (LEE; JONG; WIEL, 2011).

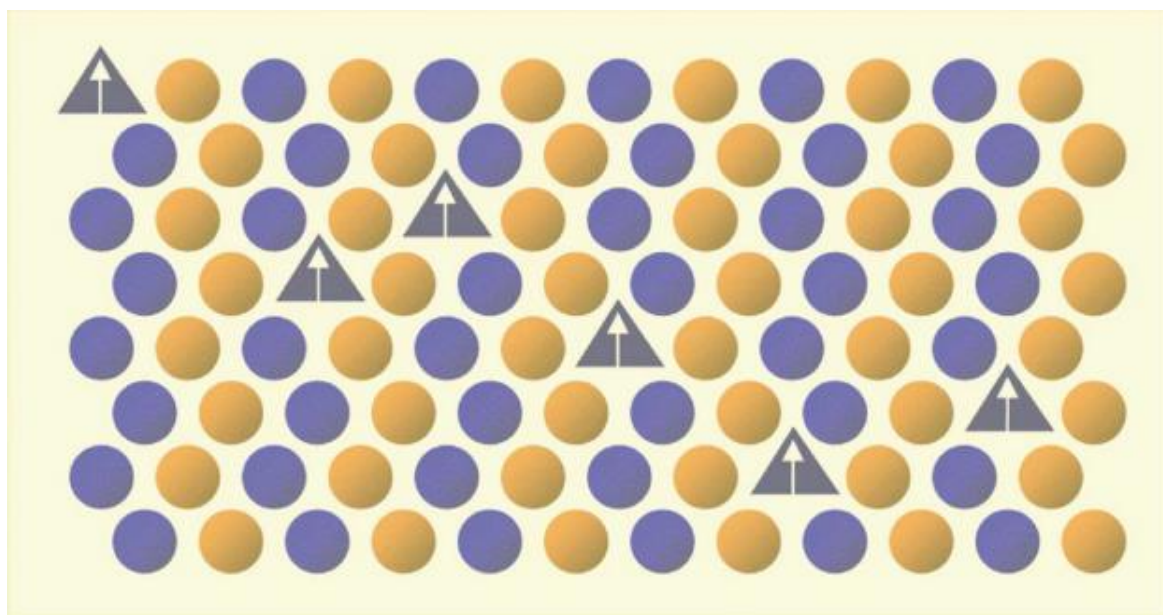


Figura 7 - Material semicondutor com incorporação de partículas com momento magnéticas.
Fonte: PEARTON, et. al. (2003a, p.141).

A introdução de pequenas concentrações de elementos magnéticos, como MT, na matriz semicondutora (por isso o termo "diluídos") leva a uma dramática modificação das propriedades magnéticas e de transporte destes semicondutores.

A matriz semicondutora da família II-VI pode acomodar grande quantidade de dopantes magnéticos sem a adição de portadores ao sistema, uma vez que a valência do cátion (2+) é a mesma dos íons magnéticos incorporados. Já em SMDs a base de semicondutores da família III-V quando um MT bivalente substitui o

cátion trivalente na matriz III-V, buracos são introduzidos ao sistema (FUKUMURA; TOYOSAKI; YAMADA, 2005; PEARTON, et al. 2004).

Os primeiros SMDs estudados a partir de semicondutores da família II-VI foram os CdTe e ZnSe dopados com Mn (OHNO, 1998). Estes materiais possuem interessantes propriedades magneto-óptica, entretanto, a interação magnética nestes materiais é dominada por uma interação de troca antiferromagnética entre os spins dos íons de Mn, sendo, o ferromagnetismo somente observado a baixas temperaturas (Temperatura de Curie, $T_c \leq 40K$) (FURDYNA, 1988). Já em SMDs da família III-V, como GaAs e InAs também dopado com Mn, a T_c é geralmente maior que aquelas em SMDs a base de semicondutores II-VI. Entretanto é ainda muito abaixo da temperatura ambiente. Atualmente os valores máximos giram em torno de 180K (OLEJNÍK, et al. 2008; WANG, et al. 2008). Nos sistemas III-V entende-se o ordenamento magnético por meio da mediação da interação entre os íons magnéticos através dos portadores livres introduzidos no sistema, devido à dopagem com os MT (PEARTON, et al. 2004; FUKUMURA; TOYOSAKI; YAMADA 2005).

2.2.1 Óxidos Magnéticos Diluídos

Recentemente, foi observado que vários SMDs a base de óxidos (SMDs com o ânion O^{2-} são também denominados de Óxidos Magnéticos Diluídos - OMD) apresentam propriedades ferromagnéticas robustas à temperatura ambiente. Óxidos semicondutores têm características que despertam grande interesse do ponto de vista tecnológico e econômico. Estes materiais possuem energia de gap relativamente grandes (entre 3 e 4 eV). Portanto são transparentes e além de poderem ser potencialmente aplicados a sistemas de alta frequência, podem também ser crescidos em substratos plásticos, conferindo-lhes vantagens tecnológicas, ambientais e econômicas, por serem ecologicamente seguros e possuírem baixo custo de fabricação (PEARTON, et al. 2004; FUKUMURA; TOYOSAKI; YAMADA, 2005).

Muitos sistemas com matrizes óxidas têm sido estudados, dentre estes podemos citar: 1) a matriz ZnO e SnO₂ que possuem interessantes propriedades ópticas e elétricas; 2) a matriz Cu₂O cuja principal característica é ser um óxido semicondutor de gap direto e dopagem intrínseca do tipo-p, que implica na presença majoritária de buracos como portadores devido a vacâncias de cobre; e 3) a matriz CeO₂, um sistema interessante devido ao robusto ferromagnetismo observado e por possuir estrutura cúbica de face centrada com parâmetro de rede próximo ao do Si, o que permitiria uma fácil integração com os sistemas eletrônicos atuais (DIETL, 1994; PARK; KIM, 2003; OGALE, et al. 2003; KALE, et al. 2003; WEI, et al. 2005; CALLISTER, 2002; TWIARI, et al. 2006).

De maneira geral a literatura é ainda muito controversa em relação aos OMDs e embora um considerável volume de resultados experimentais e correspondentes modelos teóricos terem sido apresentados nos últimos anos, a natureza das propriedades ferromagnéticas observadas nos OMDs à temperatura ambiente é ainda questão de muito debate. Alguns autores, excluindo-se a possibilidade da presença de fases secundárias ferromagnéticas nas amostras por eles estudadas, consideram importante distinguir claramente os verdadeiros semicondutores magnéticos diluídos daqueles que meramente apresentam histereses magnéticas (HUANG; HSU, 2005; BHATTI, et al. 2006). Destacamos três principais modelos para o ordenamento magnético nos OMDs: (i) a interação de troca mediada por portadores (elétrons e buracos); (ii) a formação de *bound magnetic polarons* (BMP) associados a defeitos pontuais da estrutura da matriz, destacando-se aqui vacâncias de oxigênio (VO) e (iii) d⁰ ferromagnetismo em sistemas não-dopados devido à polarização da banda de impurezas formada devido também a defeitos pontuais (COEY; VENKATESAN; FITZGERALD, 2005; MACMANUS-DRISCOLL, et al. 2007; PEARTON, et al. 2003b; PPRELLIER; FOUCHET; MERCEY, 2003; COEY, 2005).

Devido aos defeitos intrínsecos, o TiO₂ é um semicondutor do tipo-n, estudado tanto dopado quanto puro, especialmente quando apresenta estrutura cristalina do tipo anatásio (OHNO, 1998). A substituição do Ti por MT adiciona cargas ao sistema, configurando assim uma grande variedade de possíveis aplicações (BATZIL; MORALES; DIEBOLD, 2006; DE SOUSA, et al. 2006).

Descobertas recente de SMD, onde propriedades magnéticas são adicionadas aos materiais semicondutores pela dopagem com metais de transição, têm estimulado pesquisadores a reverem estes materiais (DIEBOLD, 2003).

2.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO - TiO_2

O dióxido de titânio (TiO_2) é um material com excelentes propriedades físico-químicas, e que têm apresentado crescente demanda para o desenvolvimento de dispositivos com potenciais aplicações tecnológicas e ambientais (HANAOR; SORREL, 2011; PARRA, et al. 2008). Isso tem sido estimulado por sua química singular, como por exemplo, a possibilidade do desenvolvimento de corantes sensibilizados por células solares, de fotocatalisadores para a degradação de água e de poluentes do ar, de sensores de gás e materiais fotoluminescentes (OREGAN; GRATZEL, 1991; BARAM, et al. 2007; FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008; LIU; CLAUS, 1997; ABAZOVIC, et al. 2006). O TiO_2 tem sido também bastante promissor na tecnologia de óxidos condutores transparentes (SARKAR, et al. 2011).

2.3.1 *Propriedades Magnéticas*

O TiO_2 além de suas excelentes propriedades físico-químicas, apresenta energias de gap de 3,2eV e 3,05eV, e, são condutores do tipo-n (DAUDE, N. GOUT; JOUANIN, 1977; OGALE, 2010). Isto o torna um promissor candidato para a obtenção de OMDs. É um dos óxidos mais explorados quando em termos de SMDs e foi o primeiro OMD a apresentar propriedade ferromagnética acima da temperatura ambiente. Esse resultado foi reportado por Matsumoto, Y. et al. para o $Ti_{1-x}Co_xO_2$ sob a forma de filme fino na fase anatásio com $x=0,08$ de Co como dopante (MATSUMOTO, et al. 2001).

A partir do resultado obtido por Matsumoto, Y. et al., uma série de pesquisas surgiram com intuito de caracterizar e determinar os efeitos do magnetismo pela dopagem do TiO_2 com metais de transição. Muitas destas têm relatado resultados similares aos de Matsumoto Y. et al. (OGALE, 2010). Como nova contribuição tem sido sugerido em vários estudos a presença de fases secundárias ou de precipitados dos metais de transição como origem do ferromagnetismo observado (LEE, et al. 2005).

Por outro lado, outros resultados parecem indicar um ferromagnetismo intrínseco devido à substituição do Ti pelo MT (WANG, et al. 2004; XU, et al. 2007). Nesse sentido, uma gama variada de T_c , temperatura em que a magnetização é nula, e magnetizações têm sido relatadas, dependendo das condições de preparação, distribuição e concentração de MT (REZENDE, 1996). Apesar de existirem relatos da observação do comportamento ferromagnético em sistemas isolantes, há um consenso de que a observação do ferromagnetismo somente se dá em sistemas com caráter metálico (GRIFFIN, et al. 2005). Ou seja, na presença de densidades relativamente altas de portadores obtidos a partir da dopagem com o MT (2^+) ou devido a defeitos estruturais (TOYOSAKI, et al. 2004; FUKUMURA, et al. 2008). Existem ainda surpreendentes resultados experimentais em sistemas não dopados que indicam que a inclusão do MT não é condição necessária para a observação do comportamento ferromagnético (HONG, et al. 2006).

Embora muitos resultados experimentais e correspondentes modelos teóricos tenham sido apresentados nos últimos anos, a natureza das propriedades ferromagnéticas observadas em SMDs, assim como para o TiO_2 dopado com MT são ainda questão de debate. A controvérsia persiste uma vez que resultados distintos são frequentemente obtidos, sendo para tanto, importante distinguir os verdadeiros SMDs ferromagnéticos, daqueles que apresentam origem do ferromagnetismo por outros mecanismos, especialmente em sistemas que já apresentam resultados interessantes nesta linha de pesquisa, como para o TiO_2 (OGALE, 2010).

2.3.2 Propriedades Estruturais

O TiO_2 é encontrado na natureza sob três formas alotrópicas (polimórficas). O TiO_2 fase rutilo é a mais estável e formada a altas temperaturas ($<1000^\circ\text{C}$). O TiO_2 fase anatásio é metaestável e formada a temperaturas mais baixas (cerca de 400°C), embora suas características possam variar quando se tem partículas em escala nanométrica (CHEN; MAO, 2007). Uma terceira fase do TiO_2 é a brookita, considerada instável (DIEBOLD, 2003).

Estudos exclusivos de propriedades de cada fase cristalina (principalmente, anatásio e rutilo) de TiO_2 já foram empregados na fabricação de modernos dispositivos industriais (SMESTAD, et al. 2003; PARK; KIM, 2005). Filmes finos de TiO_2 rutilo, por exemplo, têm sido utilizados como revestimentos ópticos em espelhos multicamadas, espelho antinebuloso e revestimentos de vidros (FUJISHIMA; HASHIMOTO; WATANABE, 1999). A fase TiO_2 anatásio é bem conhecida por suas aplicações químicas no campo de fotoquímica em células solares (CHEN, et al. 2001), células fotovoltaicas e processos fotocatalíticos que utilizam materiais semicondutores para decomposição de materiais orgânicos em água ou ar (OREGAN; GRATZEL, 1991).

Alguns parâmetros estruturais e eletrônicos, e propriedades como solubilidade, dureza entre outras do TiO_2 , são significativamente dependentes da fase cristalina, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros e Características das formas polimórficas do TiO_2 Anatásio e Rutilo

Parâmetros	Anatásio	Rutilo
Estrutura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Átomos por Cella Unitária (Z)	4	2
Grupo Espacial	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$
Parâmetros de Rede (Å)	a= 3,785	a= 4,594
	c= 9,514	c= 2,959

Continua

Parâmetros	conclusão	
	Anatásio	Rutilo
Volume da Cella Unitária (Å ³)	136,300	62,449
Densidade (kg m ⁻³)	3894	4250
Band Gap calculado indiretamente		
(eV)	3,23-3,59	3,02-3,24
(nm)	345,4-383,9	382,7-410,1
Band Gap Experimental		
(eV)	~3,2	~3,0
(nm)	~387	~413
Índice de Refração	2,54, 2,49	2,79, 2,903
Solubilidade em HF	Solúvel	Insolúvel
Solubilidade em água	Insolúvel	Insolúvel
Dureza (Mohs)	5,5-6	6-6,5

Fonte: HANAOR e SORREL (2011, p.856).

Em relação à estrutura cristalina, as fases anatásio, com grupo espacial $I4_1/amd$, e rutilo com grupo espacial $P4_2/mnm$, apresentam em comum, a estrutura tetragonal e cada átomo de titânio coordenado octaedricamente por seis oxigênios, TiO_6 . Na fase anatásio quatro oxigênios estão ligados a uma distância de 1,94 Å do titânio e os outros dois oxigênios a 1,99 Å. Na fase rutilo há quatro oxigênios a distância de 1,95 Å e dois oxigênios a 1,98 Å (HANAOR; SORRELL, 2011; PARRA, et al. 2008). Na Tabela 2, são apresentas as coordenadas fracionárias das posições atômicas nas fases anatásio e rutilo.

Tabela 2 - Coordenadas fracionárias dos átomos nas fases anatásio e rutilo.

Fase Cristalina	Átomos	Coordenadas Fracionárias		
		x	y	z
*Anatásio	Ti	0,0000	0,2500	0,3750
	O	0,0000	0,2500	0,1669
**Rutilo	Ti	0,0000	0,0000	0,0000
	O	0,3049	0,3049	0,0000

Fonte: *HORN, SCHWERDTFEGER, MEAGHER (1972).

**SHINTANI, SATO, SAITO (1975).

A representação das estruturas cristalinas do rutilo e do anatásio são mostradas na Figura 8.

A forma anatásio transforma-se irreversivelmente para a fase rutilo em temperaturas elevadas, envolvendo quebra e formação de novas ligações, além de promover a contração do eixo *c* e a diminuição do volume da cela em ~8% (BATZIL; MARALES; DIEBOLD, 2006). Isso explica o fato de haver uma contração no volume e maior densidade para a fase rutilo que a fase anatásio. No entanto, essa transformação de fase anatásio-rutilo, não apresenta uma única temperatura e é dependente dos processos envolvidos na sua síntese e outras características como forma e tamanho da partícula (HANAOR; SORRELL, 2011).

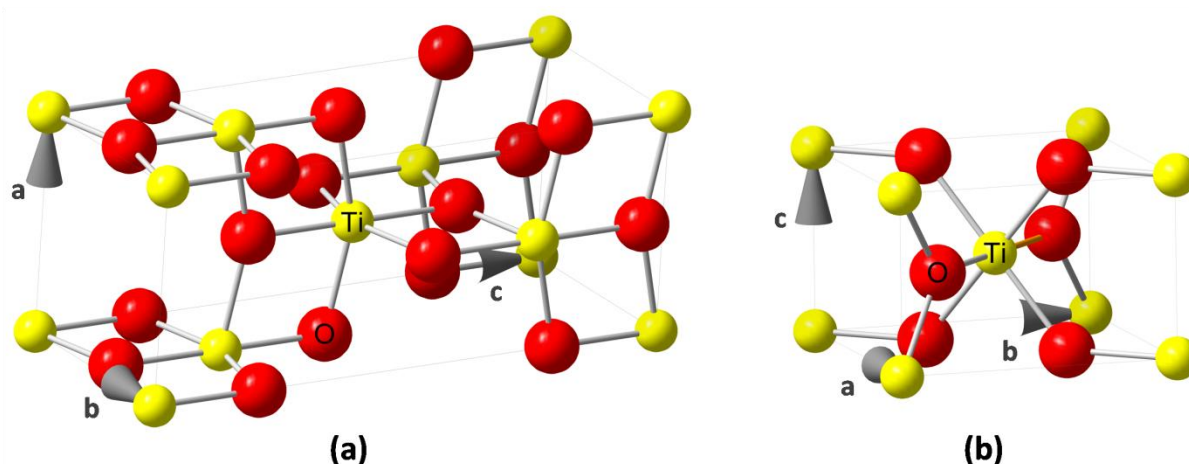


Figura 8- Representação da estrutura cristalina das fases (a) anatásio e (b) rutilo.
Fonte: Do autor.

Ambas as fases, podem ser identificadas e distinguidas por técnicas de caracterização estrutural como PXRD, Figura 9, e espectroscopia de espalhamento Raman, Figura 10. Na Figura 9, observa-se o padrão de DRX calculado obtido a partir do ICSD (Inorganic Crystal Structural Database). O difratogramas das duas fases são bastante distintos com destaque para o fato de a fase anatásio apresentar o pico de maior intensidade em ~25° e a fase rutilo em ~27°.

Na Figura 10, tem-se o espectro Raman para as fases anatásio e rutilo, em amostra do tipo bulk. As propriedades vibracionais podem ser determinadas através da teoria de grupo. Na fase anatásio, o TiO₂ apresenta 15 modos ópticos distribuídos nas representações irreduzíveis do grupo espacial $I4_1/amd$ como $1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u$. Os modos A_{1g} , B_{1g} e E_g são Raman ativos e os

modos A_{2u} e E_u são infravermelho ativos, sendo o modo B_{2u} , um modo inativo em ambas as técnicas de espalhamento. Para a fase rutilo, tem-se os seguintes modos: $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$. Como visto na Figura 10, os espectros Raman das fases anatásio e rutilo do TiO_2 são distintos, permitindo identificar as fases sem ambiguidade (BETSCH; PARK; WHITE, 1991; SWAMY, et al. 2005).

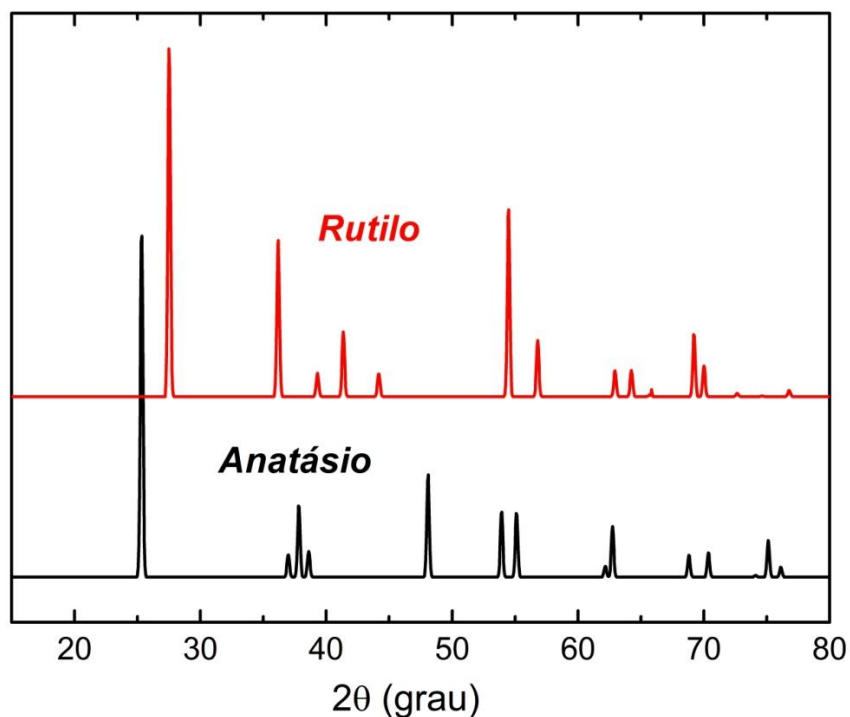


Figura 9 – Padrão de PXRD ($Cu_{K\alpha}$) para as fases anatásio e rutilo.
Fonte: Do autor.

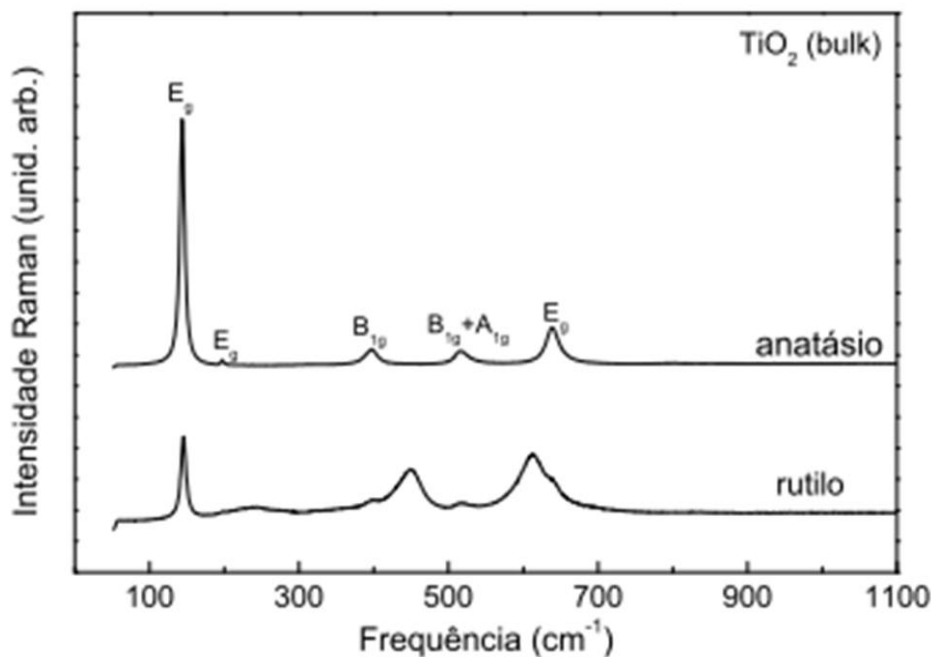


Figura 10 – Espectros Raman do TiO₂ “bulk” cristalizado nas formas anatásio e rutilo.
 Fonte: VIANA NETO (2006, p.15)

Os modos fundamentais ativos no Raman, para a fase anatásio são: três modos E_g centrados em 144, 197 e 693 cm⁻¹ (designados E_{g(1)}, E_{g(2)} e E_{g(3)}, respectivamente), dois modos B_{1g} em 399 e 519 cm⁻¹ (designados B_{1g(1)} e B_{1g(2)}) e um modo A_{1g} em 513 cm⁻¹ (SWAMY, et al. 2005). Para o rutilo, o modo E_{g(1)} corresponde a vibração angular simétrica da rede, característico também da fase anatásio. Já os modos B_{1g} é detectado próximo à frequência de 143cm⁻¹, E_g 447cm⁻¹, A_{1g} em 612cm⁻¹ e B_{2g} em 826cm⁻¹ (PORTO; FLEURY; DAMEN, 1967).

Em relação ao tamanho da partícula, quando a matriz de TiO₂ é reduzida a tamanhos da ordem de nanômetros, esta tem suas propriedades físicas e químicas alteradas. A específica área superficial e a razão da superfície-volume aumentam drasticamente de acordo com a diminuição do tamanho da partícula. A elevada área superficial provocada por partículas de pequenas dimensões é benéfico para muitas aplicações de dispositivos baseados em TiO₂. Essa vantagem ocorre pois se facilita a reação e interação entre os dispositivos e os meios de contato, que ocorrem principalmente na superfície ou na interface e depende fortemente da área superficial do material. Assim, o desempenho de dispositivos baseados em TiO₂ é

largamente influenciado pelas dimensões de TiO_2 , aparentemente sendo melhorados quando em escala nanométrica (CHEN; MAO, 2007).

À medida que o tamanho da partícula diminui, os picos Raman apresentam certo alargamento e a frequência se desloca sistematicamente (SWAMY, et al. 2005), Figura 11.

O pico de mais intenso modo, $E_{g(1)}$, mostra o máximo deslocamento e um alargamento significativo com diminuição do tamanho do cristalito. Um pequeno deslocamento do modo $E_{g(2)}$, enquanto que o modo $B_{1g(1)}$ e os modos $B_{1g(2)} + A_{1g}$ apresentam deslocamento mínimo. Considerando que a frequência se desloca para os modos A_{1g} e B_{1g} , estes não são tão pronunciados, aumentando-se o alargamento do pico com a diminuição do tamanho do cristalito, como visto na Figura 11. O modo $E_{g(3)}$ apresenta significativo alargamento com a redução do tamanho da partícula (CHEN; MAO, 2007).

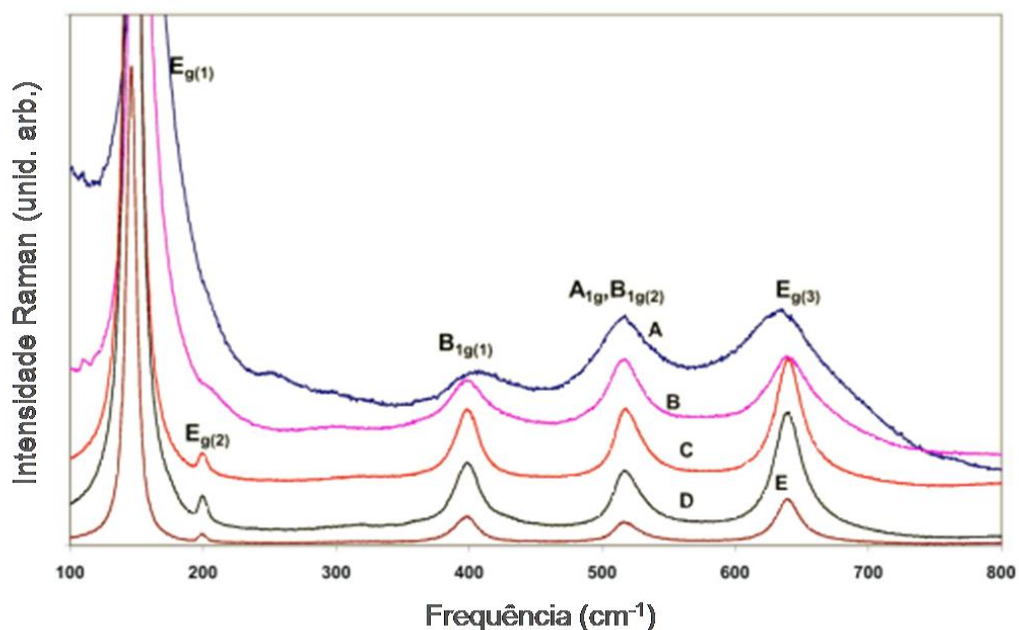


Figura 11 – Espectro Raman da fase anatásio com tamanho médio de 4 ± 1 nm (A), 8 ± 2 nm (B), 20 ± 8 nm (C) e 34 ± 5 nm (D). O espectro E está na forma “bulk”

Fonte: SWAMY, KUZNETSOV, et al (2005, p.184302-4)

A Figura 12 mostra um padrão de difração de raios X por pó da literatura para nanopartículas de TiO_2 de diferentes tamanhos. Com o aumento do tamanho das nanopartículas os picos de difração tornam-se mais estreitos, como observado para

o pico (c) em relação ao pico (a) onde a partícula apresenta em média 5nm (CHEN; MAO, 2007) (SWAMY, et al. 2005).

O tamanho da partícula do TiO_2 é um dos fatores que influencia no processo termodinâmico e cinético de transição de fase entre anatásio e rutilo, o qual trata-se de um processo de nucleação e crescimento (HANAOR; SORRELL, 2011). Quando o tamanho da partícula atinge escalas nanométricas, com valores suficientemente baixos, a energia livre total do rutilo é maior do que a fase anatásio. Devido à contribuição de volume e superfície, a estabilidade destas se inverte sendo a fase anatásio mais estável que a fase rutilo (ZHANG; BANFIELD, 1998).

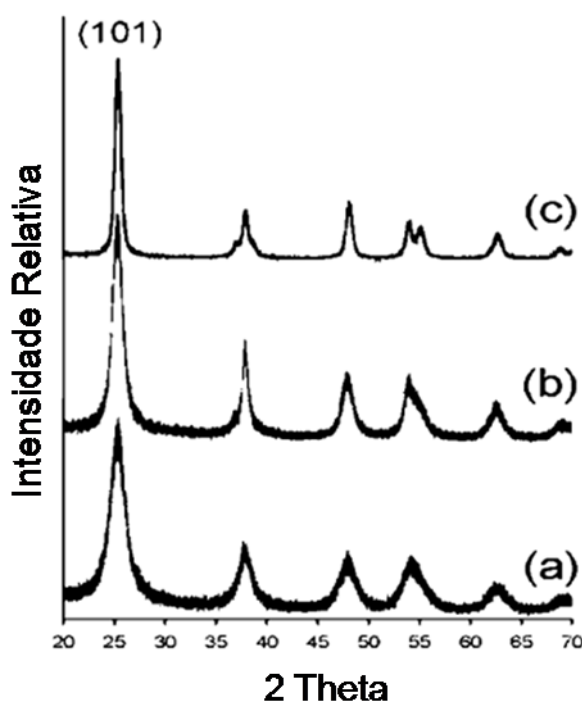


Figura 12 – Padrão de Raios X por pó de amostras de TiO_2 em diferentes diâmetros: (a) 5 nm; (b) 7 nm; (c) 13 nm.

Fonte: Adaptado de NIEDERBERGER, BARTL E STUCKY (2002, p.4368).

Além do tamanho da partícula, outros fatores também interferem nessa transição de fase, como área superficial da amostra, atmosfera e taxa de aquecimento, presença ou não de impurezas, entre outros. Tais fatores são influenciados pelos parâmetros temperatura e tempo, os quais normalmente variam

de acordo com os diferentes tipos de síntese e os processos envolvidos nestas para obtenção de TiO₂ anátasio/rutilo, (HANAOR; SORRELL, 2011).

A presença de íons metálicos como dopantes no TiO₂, além de afetar suas propriedades de fotoreatividade e catálise, também afeta drasticamente as temperaturas de transição de fase anátasio-rutilo, assim como as condições de preparação destes sistemas (ARROYO, et al. 2002).

Assim, pode-se considerar que materiais cerâmicos, óxidos metálicos e materiais poliméricos têm suas propriedades definidas por sua composição química e a microestrutura que apresentam as quais são influenciadas pelo método de síntese, variável que será abordada no item a seguir (FANCIO, 1999).

2.4 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE ÓXIDOS CERÂMICOS

Muitas aplicações práticas dos materiais exigem uma preparação de alta qualidade, os quais podem estar sob a forma de filmes finos (MALAGUTTI, et al. 2001), em escala volumétrica (*bulk*) (OZDAL; HAMES; ASLAN, 2012) ou pós cerâmicos em escala nanométrica (SOARES, et al. 2011).

Segundo BARSOUN (2003, p. 2), cerâmica pode ser definida como:

um composto sólido formado por tratamento térmico sob aquecimento e pressão, compreendendo no mínimo dois elementos sendo um deles um não metálico, ou um sólido elementar não metálico, e os outros um metal, ou outro sólido elementar não metálico (BARSOUN, 2003).

As cerâmicas compreendem as classes de materiais como sílica e alumina, carbonatos, fosfatos e halogenetos alcalinos, fluoretos, carbetos, carbetos complexos, nitretos e boretos e também os óxidos (KAKIHANA; YOSHIMURA, 1999).

O modo de preparação de materiais cerâmicos pode influenciar em função de sua pureza de fase e homogeneidade química, assim a síntese de materiais cerâmicos pode ser conduzida em diferentes meios, como em fase sólida, vapor e em fase líquida. Nas técnicas que envolvem reações no estado sólido, ou soluções sólidas, o processamento é via moagem mecânica. Trata-se de um processo físico

inicialmente proposto para preparar mistura de óxidos em ligas metálicas e subsequentemente aplicado para síntese de diversos tipos de materiais, incluindo compostos intermetálicos, particulados nanoestruturados e sólidos amorfos. O processo de formação de fase por meio do método de moagem mecânica pode ser dividido em duas categorias, a ativação induzida e a ativação assistida. Ambas introduzem altas densidades de defeitos e pequenas zonas de difusão, criando interfaces novas de maior contato como consequência da alta energia envolvida no processo onde as partículas tendem a se aglomerarem (KONG, et al. 2008) (PRAES; SILVA, 1995).

Métodos químicos têm merecido especial destaque na preparação de pós cerâmicos de alta pureza e características físicas interessantes (MOSEKE, et al. 2012). Nas técnicas que envolvem fase de vapor e fase líquida há uma reação química entre os constituintes que permite a obtenção do óxido desejado após o tratamento térmico (ROCHA, 2005). Em particular, as soluções químicas apresentam dois papéis importantes no processamento de obtenção de cerâmicas: (1) contribui para realização da síntese a baixa temperatura e alta pressão tendo como produto de reação material na forma de pós e (2) permite o desenvolvimento de técnicas de preparação para obtenção de filmes e outras formas, por exemplo, nanotubos (MOSEKE, et al. 2012).

As técnicas de fase vapor podem ser divididas de acordo com a natureza da reação na fase vapor (ANDERSON; KODAS; SMITH, 1989). Já as técnicas em solução em fase líquida compreendem diversos tipos de métodos como *spray-drying*, co-precipitação, processo sol-gel de colóides ou compostos organometálicos, processo hidrotermal e processamento de gel de polímeros orgânicos ou de meios polimerizáveis na presença de complexos metálicos (MEI, et al. 2011; HOCHEPIED, et al. 2011; WRIGHT; SOMMERDIJK, 2001; WANG, et al. 2004; KAKIHANA; YOSHIMURA, 1999).

Segundo KAKIHANA e YOSHIMURA (1999) o gel pode ser definido como “uma rede sólida interconectada tridimensionalmente, que sofre expansão através de um meio fluído”. A Figura 13 apresenta uma classificação sugerida por KAKIHANA e YOSHIMURA (1999) para o processamento do gel, focando na obtenção de determinada estrutura de rede a partir de uma fonte de preparação específica.

Na Figura 13, o tipo de estrutura de rede pelo processamento do gel está dividido em cinco classificações. Em (1) a estrutura de rede difere das demais por apresentar-se não como uma rede polimérica, mas sim como solução de partículas coloidais, sendo discriminado como um precipitado de partículas sólidas não interconectadas (KAKIHANA; YOSHIMURA, 1999). A classe (2) é considerada como contrapartida da classe (1), incluindo em vez de partículas coloidais uma rede infinita tridimensional de polímeros inorgânicos metal-oxigênio, sendo este um gel polimérico (KAKIHANA; YOSHIMURA, 1999). O gel classificado em (3) é amplamente usado na química de polímeros e na química orgânica, não diretamente relacionada à área de química inorgânica ou à ciência de cerâmicas. Em (4) tem-se a formação do gel a partir de complexos metálicos fracamente interconectados, e em (5), não envolve um polímero inorgânico, mas sim um rígido polímero orgânico (KAKIHANA; YOSHIMURA, 1999). Nesta classificação pode-se observar uma subdivisão do método complexo polimérico em duas técnicas, a de Polimerização in situ e a de Solução Complexa Polimérica, os quais diferem-se quanto aos reagentes de partida.

ESTRUTURA DE REDE	LIGAÇÃO QUÍMICA	FONTE
(1) COLÓIDES	Partículas interconectados por ligações de Van der Waals ou ligações de hidrogênio	Óxidos ou hidróxidos em solução
(2) POLÍMEROS METALOXANOS	Polímeros inorgânicos interconectados por ligações de Van der Waals ou ligações de hidrogênio	Hidrolise e condensação de alcóxidos metálicos
(3) POLÍMERO “ CARBONO – BACKBONE”	Polímeros orgânicos interconectados por ligações de Van der Waals ou ligações de hidrogênio	Polímeros covalentes utilizados na industria química
(4) COMPLEXO METÁLICO	Agregados fracamente interconectados por ligações de Van der Waals ou ligações de hidrogênio	Soluções de complexos metálicos concentrados (técnica do citrato amorfo)
(5) COMPLEXO POLIMÉRICO	<p>Polímeros orgânicos conectados por ligações de coordenação, por ligações de Van der Waals ou ligações de hidrogênio</p> <p>Polimerização in situ →</p> <p>Polímero em solução →</p>	<p>Polimerização entre ácido carboxílico e álcool polihidroxílico na presença de complexos metálicos (técnica dos precursores poliméricos ou Pechini)</p> <p>Polímeros de coordenação (ácido polivinílico) e sais metálicos em solução.</p>

Figura 13 – Classificação segundo KAKIHANA e YOSHIMURA (1999) para tecnologia de processamento do gel.

Fonte: KAKIHANA e YOSHIMURA (1999, p. 1428).

Um dos aspectos característicos da polimerização in situ, inclui um processo combinado de formação de complexo metálico e polimerização orgânica in situ (KAKIHANA; YOSHIMURA, 1999). Um exemplo representativo desta abordagem é o método patenteado por Pechini em 1967, o qual permite obtenção de amostras com alto grau de pureza e composição química controlada. A síntese transcorre por meio de formação de resina intermediária a temperatura relativamente baixa para eliminação de compostos orgânicos e assim formação do produto desejado a menor temperatura e com características morfológicas nanoestruturadas (PECHINI, 1967).

2.4.1 *Método Pechini*

O método Pechini baseia-se na habilidade de ácidos poli-carboxílicos, como o ácido cítrico (AC), em formar complexos metálicos (quelatos) estáveis e solúveis em água, partindo de sais solúveis dos metais de interesse (PECHINI, M. 1967).

O quelato formado pode ser imobilizado em uma sólida resina orgânica através da subsequente reação de poliesterificação com a adição de um poliálcool ao sistema, a exemplo do etilenoglicol (EG), com controle da temperatura da reação (RONCONI, et al. 2008; LISBOA FILHO, et al. 2002; PECHINI, 1967).

Devido à alta viscosidade da resina e a forte coordenação associada com o complexo, os íons metálicos são “congelados” na rede polimérica e assim homogeneamente distribuídos. A resina sólida é então aquecida a elevadas temperaturas para remoção de resíduos orgânicos. Os metais precursores combinam-se quimicamente para formar o composto na estequiometria desejada durante a pirólise. A preparação adequada do precursor dará origem a um gel quimicamente homogêneo com respeito à distribuição dos cátions o qual determinará a homogeneidade composicional (RONCONI, et al. 2008; FERREIRA, 2010; LISBOA FILHO, et al. 2002; TAI; LESSING, 1992; PECHINI, 1967).

O esquema reacional para a síntese via método Pechini está esquematicamente ilustrado na Figura 14. Estas reações ocorrem em meio aquoso sem a necessidade de atmosfera especial ou vácuo.

A Figura 14 dá uma ilustração pictórica da formação do complexo metálico entre o ácido cítrico e o metal, M^{n+} . Ilustra-se ainda a reação de poliesterificação, a qual permitirá obter uma rede polimérica de quelatos, a partir de uma resina sólida devido a eliminação de água e excesso de solvente durante a reação. Finalmente, esta resina é então calcinada à 300°C de forma a obter o chamado *puff* carbonizado. Com essa resina intermediária são realizados tratamentos térmicos para obtenção de amostras com a fase desejada.

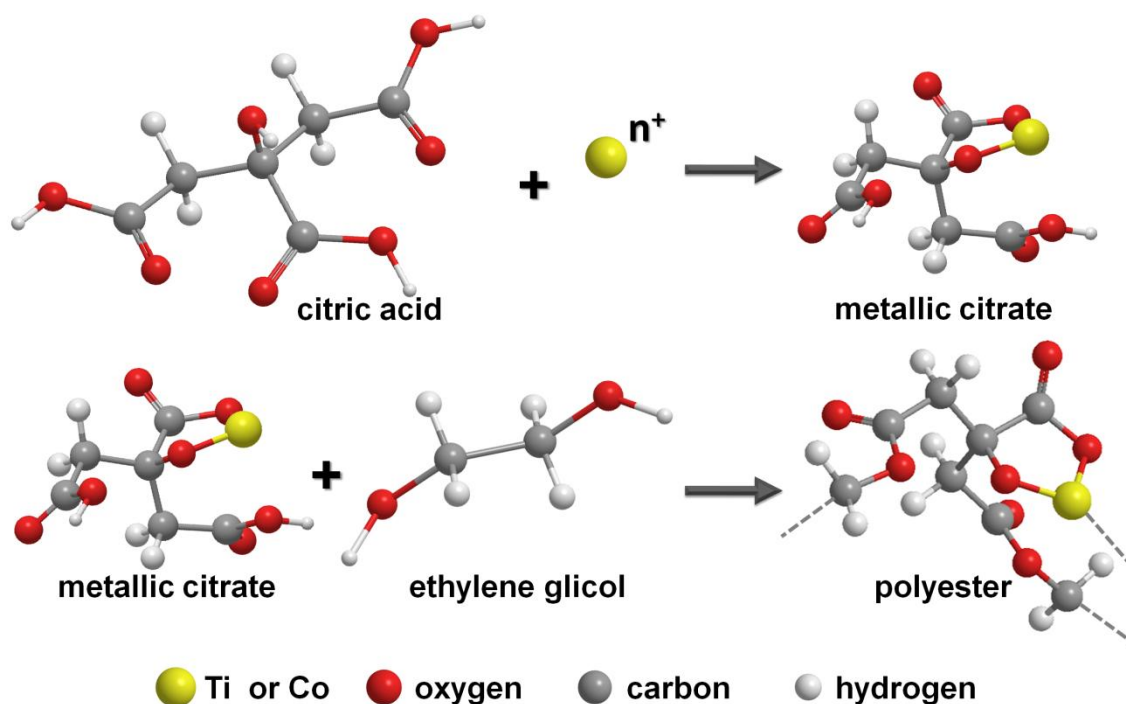


Figura 14 – Esquema reacional para Método Pechini.
Fonte: Do autor

A estequiometria no processo descrito por Pechini, 1967, consiste em 1 mol de metal na forma de sal, óxido ou hidróxido e em 2 a 8 mols de ácido cítrico tendo em excesso o agente poliesterificante (PECHINI, 1967). O ácido cítrico coordena-se ao metal formando complexos estáveis (ZHANG, et al. 2006 LISBOA FILHO, et al. 2002; NEVES, 2001). Esses complexos são ilustrado, por meio de esquemas químicos, nas Figuras 15, 16 e 17.

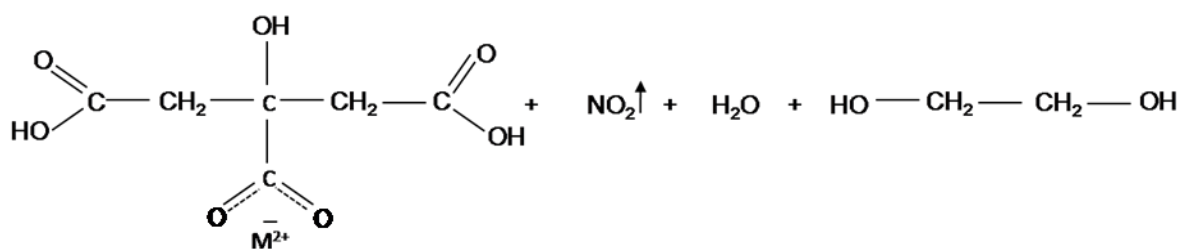


Figura 15 – Reação de complexação do metal com ácido cítrico, coordenação do metal a um grupo carboxila.
Fonte: ZHANG, LIU, et. al, (2006, p.90).

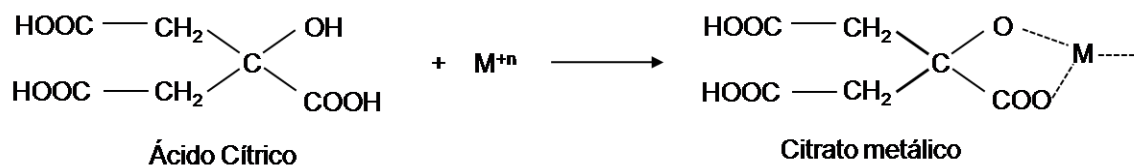
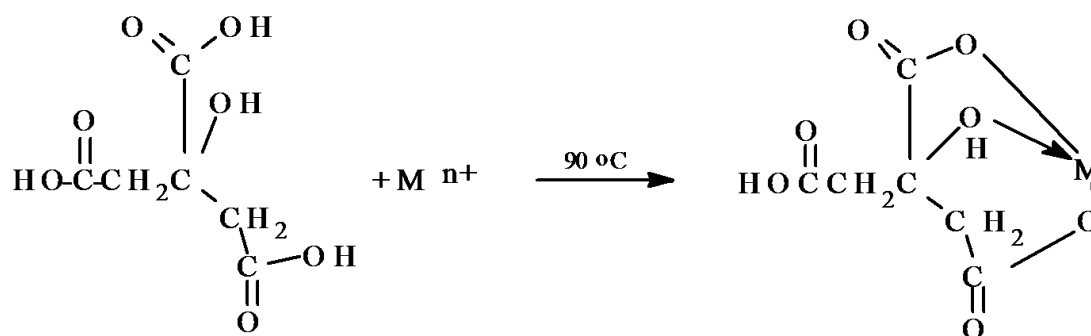


Figura 16 – Reação de complexação do metal com ácido cítrico, coordenação do metal a um grupo carboxila e a um grupo hidroxila.

Fonte: LISBOA-FILHO (2002, p.242).



Ácido Cítrico

Metal

Complexo

Figura 17 – Reação de complexação do metal com ácido cítrico, coordenação do metal a dois grupos carboxílicos e a um grupo hidroxila.

Fonte: NEVES (2001, p.21).

Maiores proporções de AC em relação ao metal possibilitam a formação de uma resina mais uniforme em termos da distribuição dos íons na cadeia polimérica. Em proporções menores de AC em relação ao metal, pode promover uma distribuição não homogênea dos complexos formados, acarretando na diminuição das distância média entre si, e deste modo, tornando as interações entre os íons mais fortes. Este fato possibilita formação de clusters de íons metálicos, levando a uma resina com estrutura não homogênea (NEVES, 2001).

Na Figura 18, tem-se a representação do conceito do Método Pechini, envolvendo a complexação dos íons dos metais presentes na solução e o ácido cítrico, bem como a formação da rede polimérica homogênea, com adição do etilenoglicol. Observa-se que o produto da esterificação contém dois grupos - OH e dois grupos - COOH, que podem continuar a reagir para formar moléculas maiores, provavelmente com ligações cruzadas, como demonstrado.

Um aspecto importante do método de síntese dos precursores poliméricos é que o metal complexado ao ácido cítrico pode ser imobilizado em uma rígida rede de poliéster, preservando a estequiometria inicial dos íons metálicos (KAKIHANA; YOSHIMURA, 1999). Outra consequência importante desta mistura, em escala molecular, é a redução na temperatura de calcinação (PECHINI, M. 1967).

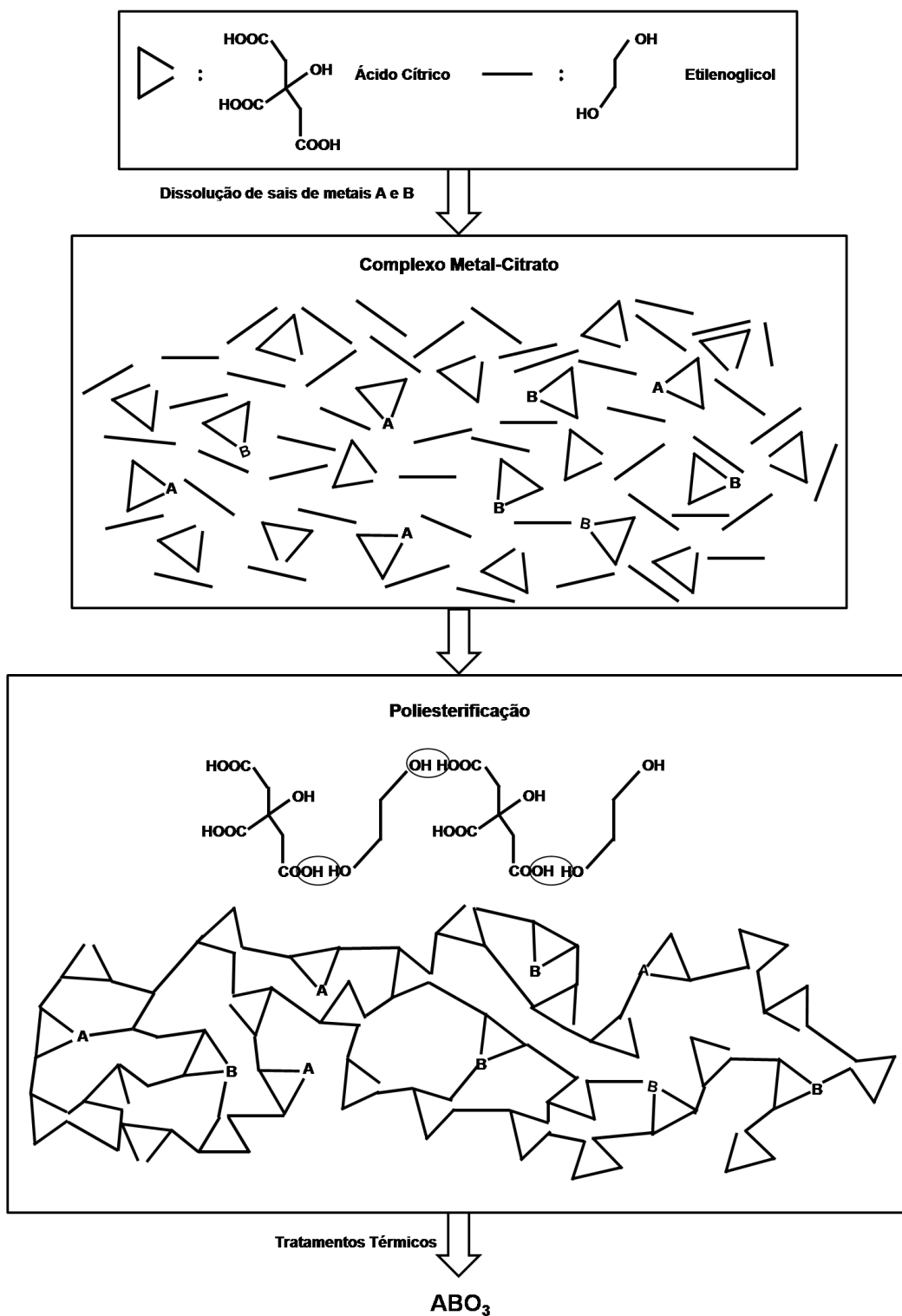


Figura 18 – Esquema representativo do conceito do método Pechini.
 Fonte: KAKIHANA e YOSHIMURA (1999, p. 1429).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental baseou-se em duas etapas, as quais compreendem: 1) a síntese das amostras e 2) suas caracterizações estruturais e magnéticas. Neste tópico serão abordadas as condições de síntese pelo método Pechini seguido das condições de realização de diferentes tratamentos térmicos para obtenção do pó; bem como as condições experimentais das técnicas de caracterização estrutural e magnética dos produtos obtidos.

3.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS

Amostras de TiO_2 puro e dopadas com Co e Mn na forma de pós nanoestruturados (tamanho de cristalitos nanométricos) foram preparadas a partir do método dos precursores poliméricos (Pechini).

Em relação aos reagentes usados como precursores, levou-se em conta, principalmente, a facilidade de serem solubilizados e a suas estabilidades em solução. Utilizou-se preferencialmente sais de nitrato, por serem mais solúveis que os respectivos carbonatos, como nitrato de cobalto(II) hexahidratado, $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, nitrato de manganês(II) tetra hidratado, $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$. Como precursor de titânio utilizou-se tetra-isopropóxido de titânio (IV) $(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti})$, visto que seus sais são pouco solúveis e de difícil obtenção. Como agente quelante e polimerizante foram usados ácido cítrico anidro $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ e o etilenoglicol $(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)$, respectivamente. A Tabela 3 apresenta a procedência e a natureza dos reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 3 – Reagentes utilizados para a síntese do TiO_2 através do método Pechini

Reagentes	Pureza	Procedência
Tetra-isopropóxido de titânio	97%	Sigma-Aldrich

continua

conclusão

Reagentes	Pureza	Procedência
Nitrato de Cobalto(II)	98%	Dinâmica química contemporânea Ltda
Nitrato de Manganês(II)	98,5%	Merck
Ácido Cítrico Anidro	99,5%	Vetec
Etilenoglicol (mono)	99,5%	Isofar

Fonte: Do autor

Para a síntese das amostras de TiO_2 puro, realizou-se primeiramente a preparação do citrato de titânio, com razão ácido cítrico/metálico igual a 4:1 (mol). O ácido cítrico foi solubilizado na menor quantidade possível de água destilada, onde posteriormente foi adicionado lentamente o tetra isopropóxido de titânio sob agitação, à temperatura de aproximadamente 55°C por dois dias, de forma a garantir uma completa solubilização do tetra-isopropóxido de titânio e a formação do complexo de titânio e ácido cítrico (citrato de titânio). Para determinar a quantidade de titânio em cada mL (volume) da solução preparada, foram realizados ensaios de gravimetria. Utilizou-se um forno do tipo mufla, inicialmente secando-se a solução seguida de calcinação à 800°C . A massa de TiO_2 foi determinada pesando-se o resíduo em balança analítica.

Após determinar a relação de massa de TiO_2 por volume de solução de citrato de titânio, calculou-se o volume de etilenoglicol necessário para satisfazer a razão de 60:40 em massa de ácido cítrico:etilenoglicol. O etilenoglicol foi adicionado à solução deixado sob agitação constante durante 1h. Após esse período, elevou-se a temperatura para 120°C para eliminação, por evaporação, do solvente propiciando a formação de uma solução altamente viscosa contendo a rede polimérica oriunda da reação de poliesterificação. Durante esse processo, houve um cuidadoso controle de temperatura para evitar a formação de bolhas, garantindo a homogeneidade da solução. A resina preparada foi levada ao forno e tratada a 300°C por 2 horas com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Obteve-se uma resina intermediária onde houve a eliminação de solventes e parte de resíduos orgânicos. Esse material é denominado de *puff* carbonizado. O *puff* obtido foi submetido a um processo de moagem em um almofariz de ágata e a partir deste,

foram realizados diferentes tratamentos térmicos para promover a cristalização do TiO_2 com o objetivo de obtê-lo nas fases cristalinas desejadas, anatásio e rutilo.

Em sequência foram preparadas amostras de TiO_2 dopadas com Co(II) e Mn(II) para obtenção dos compostos $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ e $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$.

O procedimento de síntese das amostras com inserção de Co(II) foi similar à síntese do TiO_2 puro. No entanto, além da preparação do citrato de titânio, foi preparado também o citrato de cobalto. Para tanto, o nitrato de cobalto foi solubilizado na solução de ácido cítrico e água na mesma proporção de 4/1 em mol de ácido cítrico/metálico. Esta solução foi misturada à solução de citrato de titânio previamente preparada, juntamente com a quantidade de etilenoglicol previamente calculada. O procedimento de aumento de temperatura para eliminação de solvente e formação da resina foi semelhante ao utilizado para a obtenção da resina de TiO_2 puro. As concentrações de cobalto utilizadas no trabalho foram de 3, 6, 9 e 12% (mols). Novamente a resina foi tratada a 300°C por 2 horas para formação do *puff*, o qual foi moído e submetido a diferentes tratamentos térmicos, onde as temperaturas foram variadas de 400 a 800°C .

As amostras do sistema $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ foram preparadas de modo similar às dopadas com Co(II) , com concentrações nominais de Mn(II) iguais a 3, 6, 9 e 12% (mols).

Os diferentes tratamentos térmicos realizados nas amostras foram feitos com intuito de otimizar a temperatura de obtenção das fases cristalinas puras de anatásio e rutilo, além de investigar o comportamento destas fases em diferentes condições de temperatura. Para isto variou-se apenas as temperaturas de obtenção das amostras, mantendo-se constante a taxa de aquecimento, de 5°Cmin^{-1} e o tempo de tratamento térmico, de 2 horas.

3.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA

As técnicas de caracterização estrutural utilizadas neste trabalho foram PXRD, a espectroscopia de espalhamento Raman XAS (do inglês, *X-ray absorption spectroscopy*) nas regiões de XANES (sigla em inglês para *X-ray Absorption Near*

Edge Structure) e EXAFS (sigla em inglês para *Extended X-ray Absorption Fine Structure*), e as microscopias eletrônicas de varredura, MEV, e transmissão, MET.

Além da caracterização estrutural foram também realizadas análises de caracterização do comportamento magnético das amostras por Magnetometria SQUID.

3.2.1 Difração de raios X por policristais

As análises pela técnica de PXRD foram realizadas à temperatura ambiente usando a radiação $K\alpha$ do Cu de um difratômetro da marca Rigaku, modelo ULTIMA IV, instalado no Laboratório de Cristalografia da Unifal-MG. As amostras sob a forma de um pó fino foram depositadas em um porta amostra de vidro sendo levadas ao difratômetro para realizar a varredura em 2θ .

Para a caracterização preliminar das amostras de forma a identificar as fases cristalinas presentes, as medidas de PXRD foram feitas no modo de varredura contínua no intervalo de 5 a 75 graus 2θ , a um passo de $0,02^\circ 2\theta$ e tempo de varredura de $2\theta \text{ min}^{-1}$.

A base de dados de estrutura cristalinas do ICDD (sigla em inglês para *International Centre for Diffraction Data*) PDF-2 (KABEKKODU, 2008) e o ICSD (sigla em inglês para *Inorganic Crystal Structure Database*) foram utilizadas como referência para a identificação das fases cristalinas obtidas na síntese.

Para a caracterização estrutural das amostras por meio do método de Rietveld (RIETVELD, 1969) as medidas de PXRD foram feitas no modo de varredura passo-a-passo (*step scan*) no intervalo de 10 a 120 graus 2θ , a um passo de $0,02^\circ 2\theta$ e tempo de varredura de 5 segundos por passo.

Os dados foram usados principalmente para obter os parâmetros de rede (célula unitária) das fases obtidas e estudar a variação dos mesmos com a incorporação das diferentes concentrações dos metais substituintes na matriz das fases anatásio e rutilo do TiO_2 . O programa utilizado no refinamento dos dados de difração de raios X das amostras $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ foi o *General Structure Analysis*

System (GSAS) usando a interface gráfica EXPEGUI (LARSON; VON DREELER, 1994; TOBY, 2001).

3.2.2 *Espectroscopia de espalhamento Raman*

As medidas de espectroscopia de espalhamento Raman foram realizadas à temperatura ambiente em um micro Raman Jobin-Yvon-64000, as amostras foram colocadas no porta amostra e a medida foi realizada na geometria de retroespalhamento, usando a linha de 488nm de um laser de Ar⁺ para excitação. O equipamento encontra-se instalado no laboratório de espectroscopia óptica do Grupo de Propriedades Ópticas – GPO da Unicamp sob a responsabilidade da Profa. Dra. Maria José S. P. Brasil.

3.2.3 *Espectroscopia de absorção de raios X*

Espectros de XAS na borda k (7709 eV) do átomo de cobalto para os sistemas Ti_{1-x}Co_xO₂ foram medidos na linha XAFS2 do Laboratório Nacional de luz Síncrotron (LNLS) localizado na cidade de Campinas-SP. Espectros na região XANES nas bordas L_{II-III} do Ti e K do O (453 e 543 eV, respectivamente) foram medidos na linha PGM no modo de *electron yield*. A energia do anel é da ordem de 1,36 GeV com correntes variando entre 120 a 200 mA. Os monocromadores utilizados durante os experimentos, Si (311) ou Si (111), dependeram da energia da borda a ser analisada.

Para realização das medidas, as amostras com maiores concentrações foram depositadas sob uma película formando uma membrana, sendo medidas pelo modo de detecção por transmissão, utilizando-se câmaras de ionização para os pós, a deposição foi realizada pela dispersão da amostra em álcool etílico em seguida da filtração a vácuo sobre uma membrana. Já as amostras mais diluídas,

estas foram prensadas juntamente com nitreto de boro para formação de pastilhas e o modo de detecção foi o de fluorescência.

As análises dos dados de XAS foram realizadas utilizando pacotes integrados de programas desenvolvidos para tratar os dados. Os procedimentos seguiram as recomendações do “*International Workshop on Standards and Criteria in XAFS* (HASNAIN, 1991). A interpretação qualitativa e quantitativa dos espectros XANES e EXAFS obtidos das bordas K do Ti e Co foram realizadas por meio dos softwares desenvolvidos por Michalowiz e Noinville (MICHALOWICZ, et al. 2009; NEWVILLE, 2012).

3.2.4 Microscopia eletrônica

As técnicas de MEV e MET (WILLIAMS; CARTER, 2009) foram utilizadas para determinar a morfologia e o tamanho de grão das amostras obtidas nesse trabalho, bem como para determinar suas concentrações relativas de dopantes na matriz óxida.

Todas as medidas de microscopia eletrônica foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG. As medidas foram feitas via Rede Mineira de Química credenciada pela FAPEMIG. Utilizaram-se os equipamentos: 1) Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de emissão por efeito de campo (Quanta 200 - FEG - FEI); 2) Microscópio Eletrônico de Transmissão com canhão de emissão de LaB₆, de alta tensão 200kV (Tecnai 20 D2030).

Para análise da composição relativa entre a proporção de Ti e a proporção de Co, foram realizadas análises semi-quantitativas por EDS (sigla em inglês de *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*). Estas análises foram realizadas inicialmente obtendo-se imagens em um MEV de 20kV (JEOL JSM-6360) para selecionar agregados de grãos maiores em que foram especificadas regiões planas.

Quanto à preparação das amostras, para análise MEV e EDS, as amostras foram depositadas em um suporte de silício recoberto com um filme de carbono. Já para as análises por MET, as amostras foram preparadas pelo método de

dispersão em banho ultrassônico e deposição na grade de cobre com filme de carbono, *Holey Carbon Film 300 mesh*.

3.2.5 Magnetometria Squid

Para determinação da magnetização, utiliza-se magnetômetros, os quais podem ser descritos a partir do fornecimento de corrente elétrica para as bobinas de um eletroímã, as quais geram um campo magnético na região onde se encontra a amostra, contida em um porta amostra (SAMPAIO, et al. 2000).

Nesta proposta de trabalho as caracterizações magnéticas foram realizadas por magnetometria SQUID, equipamento Quantum Design, MPMS XL7, no âmbito desse trabalho de mestrado, apenas de forma preliminar. Foram obtidas curvas de $M \times H$ apenas a alta e a baixa temperatura (5 e 300k, respectivamente), e em campo magnético igual a 200 Oe calculou-se a χ_m (susceptibilidade magnética) para todas as temperaturas.

Um estudo sistematizado e aprofundado das propriedades magnéticas das amostras são perspectivas para um projeto de doutorado.

As medidas foram feitas em colaboração com o Prof. Dr. Cleber Roberto Pirota e a pesquisadora Dra. Fanny Béron do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do Departamento de Física da Matéria Condensada da Unicamp.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para facilitar o entendimento dos estudos realizado no trabalho, primeiramente, serão apresentados os resultados referentes às caracterizações preliminares de difração de raios X das amostras de TiO_2 puro e dopadas com os átomos de Co e Mn. Essa caracterização preliminar corresponde basicamente à identificação das fases cristalinas das amostras, e evidencia o efeito das substituições dos íons de metais de transição (Co e Mn) e dos diferentes tratamentos térmicos sobre o comportamento das fases cristalinas nas matrizes do dióxido de titânio.

Posteriormente, apresentar-se-á, separadamente, os resultados e as discussões das amostras $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, considerando a caracterização detalhada por meio de PXRD, espalhamento Raman, XAS, microscopia eletrônica e a caracterização magnética. Essa caracterização detalhada para o caso das amostras de $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ não serão apresentadas nessa dissertação uma vez que ainda não foram concluídas.

4.1 CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DO TiO_2 PURO E DOPADO COM CO E MN POR PXRD

A Figura 19 mostra o difratograma de PXRD do *puff* de TiO_2 puro sintetizado nesse trabalho. Evidencia-se o caráter amorfo da resina intermediária, sem indícios de formação de fase cristalina.

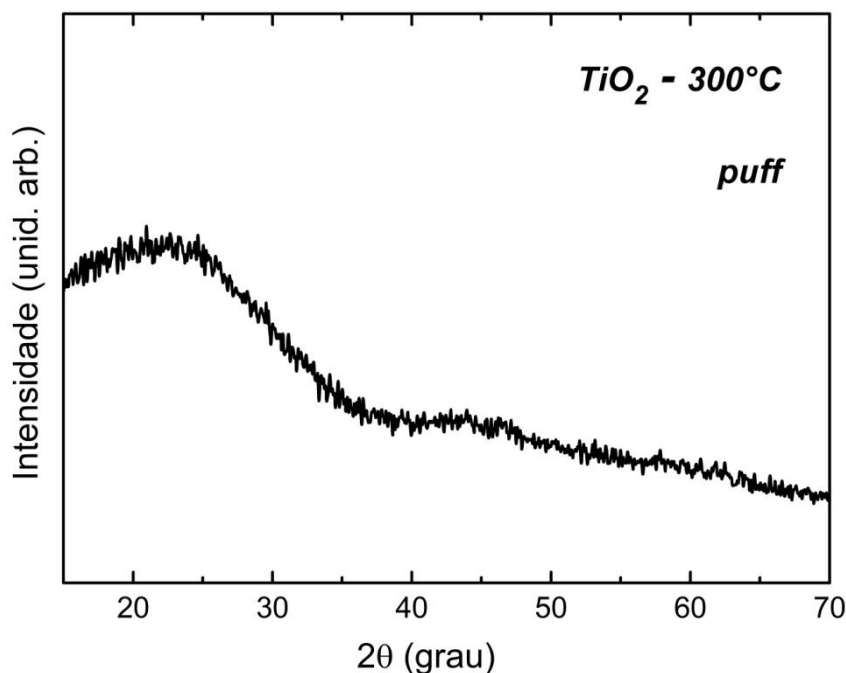


Figura 19 – Difratoograma de raios X da resina intermediária, da amostra de TiO_2 com etilenoglicol a 300°C .

Fonte: Do autor

Partindo-se deste *puff*, foram realizados tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, 450 , 500 , 700 e 800°C por 2 horas a $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, cujos difratogramas são apresentados na Figura 20.

Os dados obtidos foram comparados com padrões de difração das fases anatásio e rutilo, depositadas na base de dados ICSD. Em todos os difratogramas de PXRD, as barras em preto representam a fase anatásio, ficha ICSD no. 9852, e em rosa a fase rutilo, ficha ICSD no. 64987.

Observa-se a evolução da fase anatásio para a fase rutilo, havendo formação de misturas de fases entre as temperaturas de 500 e 700°C . Nas temperaturas de 450 e 800°C é possível observar a formação predominante das fases puras anatásio e rutilo, respectivamente.

Há relatos na literatura sobre as dificuldades em se obter a fase anatásio, por ser uma fase metaestável e não apresentar temperatura definida de transição de fase anatásio-rutilo (HANAOR; SORREL, 2011). O método Pechini possibilitou a obtenção de amostras TiO_2 com alto grau de pureza cristalina, mesmo na fase anatásio, o que mostra a pertinência de seu uso para a obtenção dos OMDs de interesse nesse trabalho.

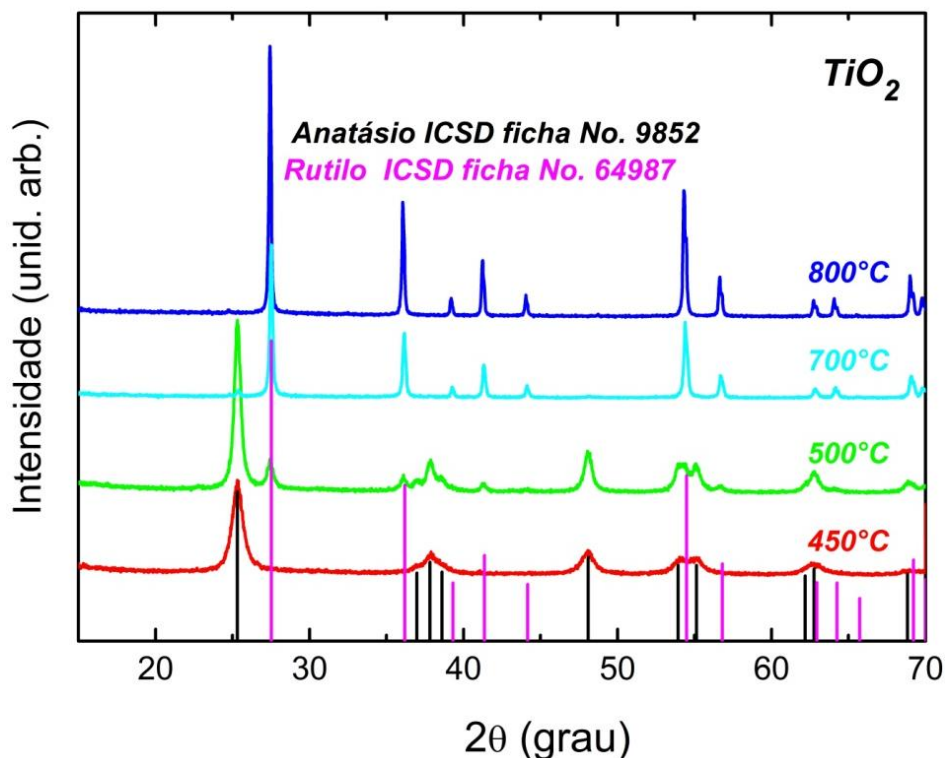


Figura 20 – Difratograma das amostras de TiO_2 em diferentes temperaturas. As barras em preto representam a fase anatásio, ICSD no. 9852, e em rosa a fase rutilo, ICSD no. 64987.

Fonte: Do autor

4.1.1 Dopagem com Co(II)

Inicialmente foi analisada a amostra com menor concentração de dopante, 3 mol% de Co(II) , sob diferentes tratamentos térmicos, objetivando estudar o efeito da temperatura na incorporação do íon Co(II) nos sítios do Ti(IV) nas fases cristalinas do TiO_2 , Figura 21.

Observa-se que as amostras tratadas às temperaturas de 400 e 450°C possuem predominante a fase anatásio. A partir da temperatura de tratamento de 500°C observa-se a formação da fase rutilo que coexiste com a fase anatásio até 600°C. Para as temperaturas de tratamento a partir de 650°C, observa-se a fase cristalina rutilo do TiO_2 , que aumenta sua cristalinidade com o aumento da temperatura, não são observados picos referente a fase anatásio.

No entanto, na faixa de temperatura entre 600°C a 800°C, observa-se a presença de uma outra fase cristalina, diferente das fases do TiO₂ anatásio e rutilo, com ângulos 2θ destacados por asteriscos, identificada como CoTiO₃ (ICSD 16548), considerada portanto uma fase espúria para este sistema TiO₂ anatásio-rutilo.

Observa-se que a proporção da fase CoTiO₃ aumenta com o aumento de temperatura, o que impede a obtenção somente da fase rutilo para esse sistema.

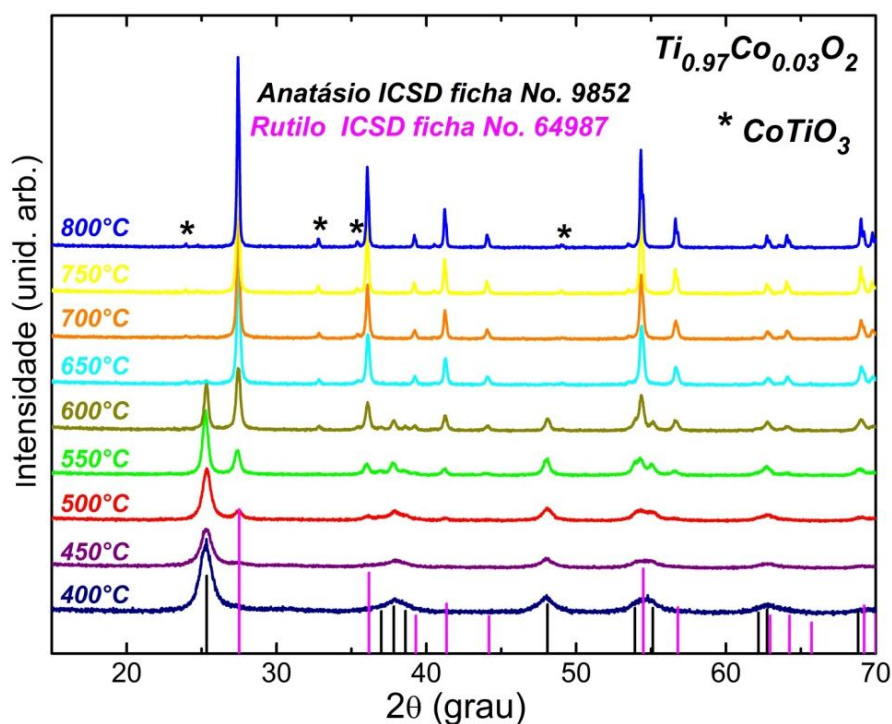


Figura 21 – Difratogramas das amostras de $Ti_{1-x}Co_xO_2$ com $x = 0,3$ com tratamentos térmicos na de faixa de 400 a 800°C. (*) $CoTiO_3$ ICSD ficha 16548.

Fonte: Do autor

Dando sequência ao estudo de otimização das temperaturas de obtenção das fases anatásio e rutilo puras, variou-se a temperatura de tratamento térmico do *puff* agora para concentrações de dopagem por Co(II) de 6 mol%. Os resultados de PXRD são mostrados na Figura 22.

Comportamento muito semelhante ao observado para as amostras com 3 mol% de Co(II) ocorreu para as amostras com 6 mol%. As diferenças mais significativas é a evidencia de formação do $CoTiO_3$ já em 550°C. Quanto se compara temperaturas equivalentes das amostras com 3 mol% e de 6 mol% Co(II),

para esse último observa-se que as intensidades dos picos de Bragg da fase espúria são sempre maiores. Esse comportamento era esperado, uma vez que o limite de solubilidade do Co(II) na matriz de TiO₂ já tinha sido atingido com a dopagem de 3 mol% e obviamente uma maior concentração de Co(II) proporcionaria maior formação de CoTiO₃.

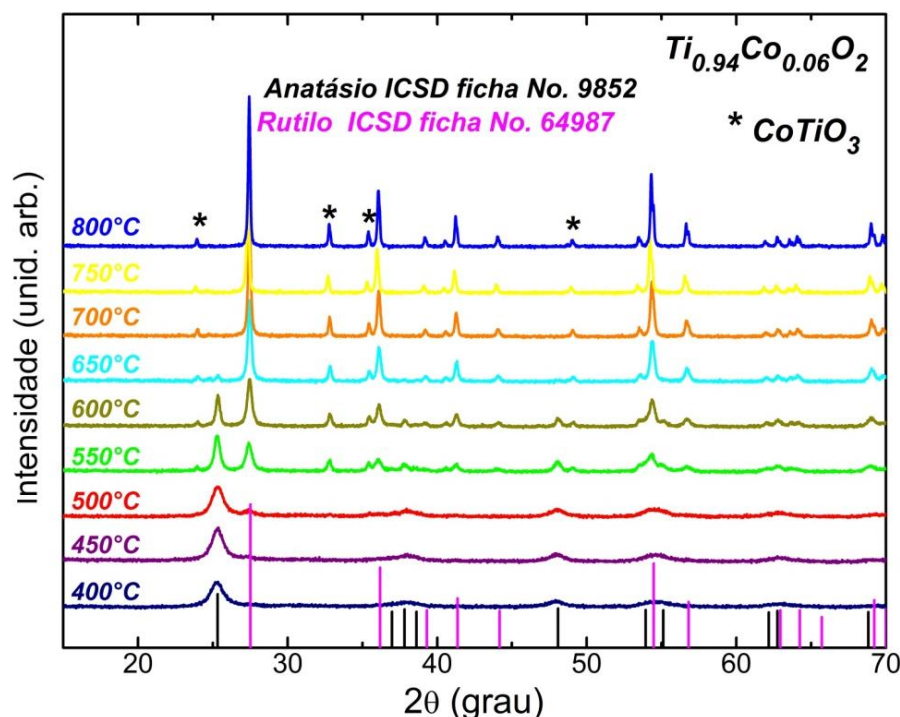


Figura 22 – Difratogramas das amostras de $Ti_{1-x}Co_xO_2$ com $x = 0,6\%$ de Co sob tratamentos térmicos na de faixa de 400 a 800°C. (*) $CoTiO_3$ ICSD ficha 16548.

Fonte: Do autor

Outra diferença quando se compara os difratogramas das amostras sob diferentes tratamentos térmicos com diferentes concentrações de Co(II) (Figuras 21 e 22) é a observação da presença da fase anatásio até 650°C para o caso da amostra com 6 mol%.

Tendo em vista que nas amostras com concentrações de Co(II) de 3 e 6mol% tem-se predominante a fase anatásio a 450°C, optou-se estudar as amostras tratadas a essa temperatura. Decidiu-se por não estudar a fase rutilo uma vez que não é a única fase formada na síntese realizada nesse trabalho.

Na Figura 23 são apresentados os difratogramas de PXRD das amostras tratadas a 450°C com concentrações de Co(II) de 3 a 12 mol%. A comparação com

os picos de Bragg da fase anatásio mostra que é a fase cristalina majoritária em todas as amostras. Este conjunto de amostras foi selecionado para o estudo estrutural e magnético, os quais serão apresentados adiante.

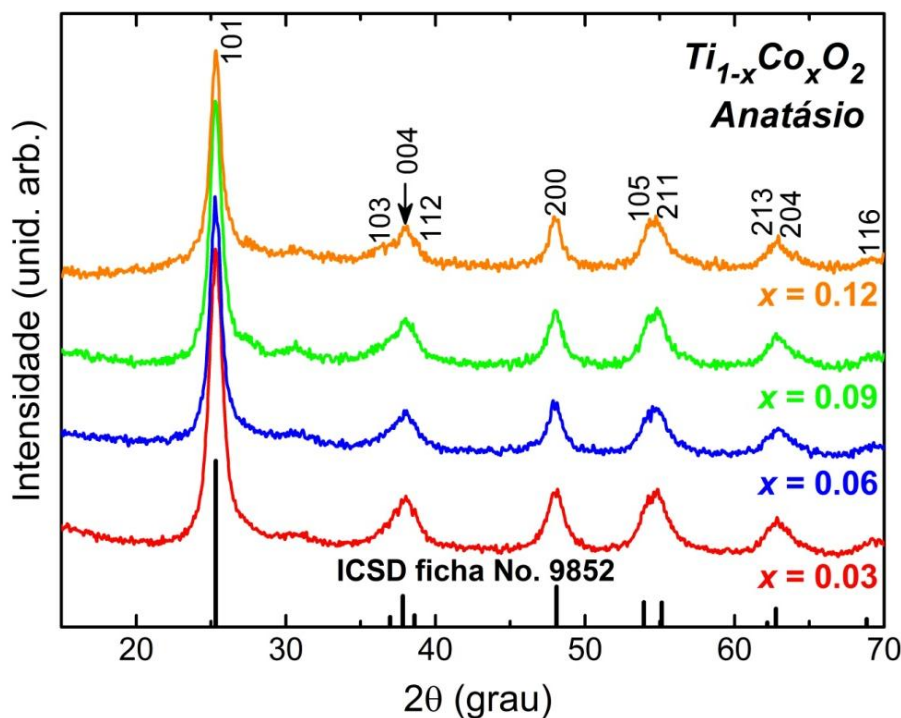


Figura 23 – Difratoograma das amostras dopadas com 3%, 6%, 9 e 12% de Co ilustrando a formação predominante da fase anatásio (450°C por 2h).

Fonte: Do autor

4.1.2 Dopagem com Mn(II)

Quanto ao sistema de TiO_2 dopado com íons de Mn, a mesma investigação quanto ao comportamento dos polimorfos do TiO_2 foram realizados. Os difratogramas de raios X em função da temperatura de tratamento térmico, partindo-se do *puff* com concentração de 6 mol% de Mn(II), são apresentados na Figura 24.

Observa-se a presença majoritária da fase anatásio para as amostras tratadas nas temperaturas de 400 até 550°C e uma rápida redução da mesma a partir de 650°C vindo a não ser formada a partir de 700°C. Já a fase rutilo inicia sua

formação a partir da temperatura de tratamento de 500°C, apresentando um aumento brusco da cristalinidade a partir de 600°C.

O difratograma da Figura 24 indica a presença majoritária da fase anatásio em 400 e 450°C (450°C apresenta-se mais cristalina que em 400°C) e sugere a presença apenas das fases anatásio e rutilo coexistindo nas temperaturas de 500 a 600°C. A fase espúria identificada com um asterisco foi identificada como MnTiO₃ (ICSD no. 247553), e passa ter picos de Bragg proeminentes a partir da temperatura de tratamento de 750°C. Esse resultado difere do observado para o conjunto dopado com Co, uma vez que a fase espúria de CoTiO₃ é formada a partir de 500°C para a concentração de dopagem equivalente.

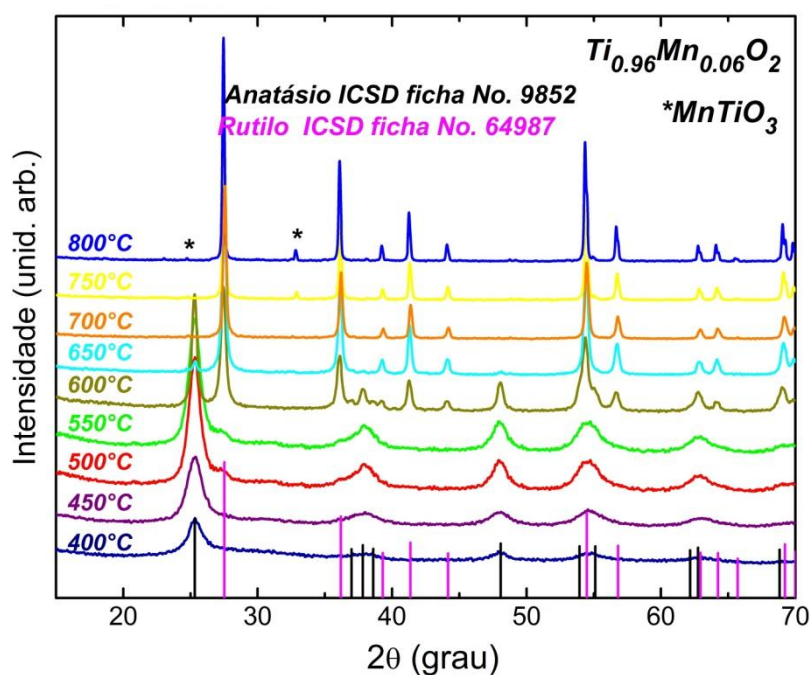


Figura 24 – Difratogramas das amostras de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ ($Mn = 0,6$), tratadas termicamente nas temperaturas de 400 a 800°C. (*) $MnTiO_3$ ICSD ficha 247553.

Fonte: Do autor

Um ponto que merece destaque neste conjunto de amostras dopadas com 6%mol de Mn, é a obtenção da fase rutilo, com baixíssima quantidade da fase espúria, na temperatura de tratamento de 700°C. Ou seja, observa-se para esse conjunto de amostras nas temperaturas de 450 e 700°C a formação predominantemente das fases anatásio e rutilo, respectivamente.

Este é um fato importante, pois indica a possibilidade de estudos dos OMD com incorporação de Mn nas fases anatásio e rutilo.

Definidas as temperaturas de formação das fases, realizou-se um estudo de tratamentos térmicos para as amostras com concentração de Mn(II) de 3, 9 e 12mol% a 450°C, visando obter a fase anatásio com diferentes concentrações de dopagem, Figura 25. Os dados obtidos indicam a presença predominante da estrutura anatásio, aparentemente sem segregação de fases espúrias do Mn, resultado semelhante às amostras dopadas com Co.

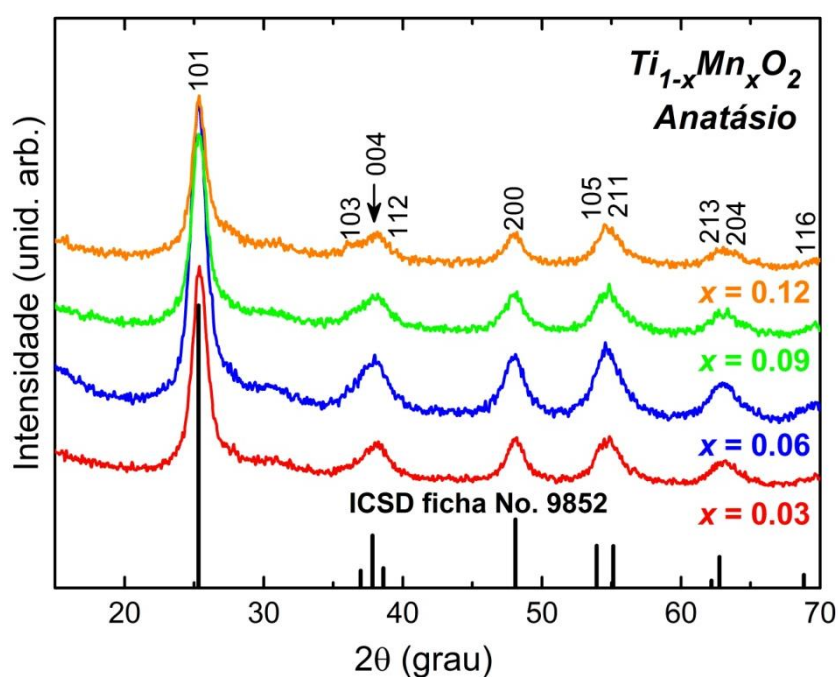


Figura 25 – Difractogramas das amostras $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ com $x = 0,03; 0,06; 0,09$ e $0,12$ mols de Mn, tratadas a 450°C.

Fonte: Do autor

Visando a obtenção da fase rutilo pura com diferentes concentrações de dopagem por Mn(II), foram realizados tratamentos térmicos para as amostras com concentração de Mn(II) de 3, 9 e 12mol% a 700°C. Entretanto, observa-se a presença de resquícios da fase anatásio para as amostras com 3mol% de dopagem e a cristalização da fase secundária de $MnTiO_3$ para as amostras com 9 e 12mol% de dopagem, Figura 26.

Na tentativa de otimizar o método de obtenção da fase rutilo pura, foram investigadas temperaturas de tratamento térmico próximas ($\pm 50^\circ C$) a 700°C.

Para a amostra com 3mol% de Mn(II), aumentou-se a temperatura para 750°C visando eliminar a presença da fase anatásio. Para a concentração de 9 e 12mol% de Mn(II), diminui-se a temperatura para 650°C, na tentativa de eliminar a fase espúria de MnTiO₃. Aparentemente obteve-se sucesso na eliminação da fase anatásio. Contudo, a fase espúria de MnTiO₃ foi formada nos dois experimentos.

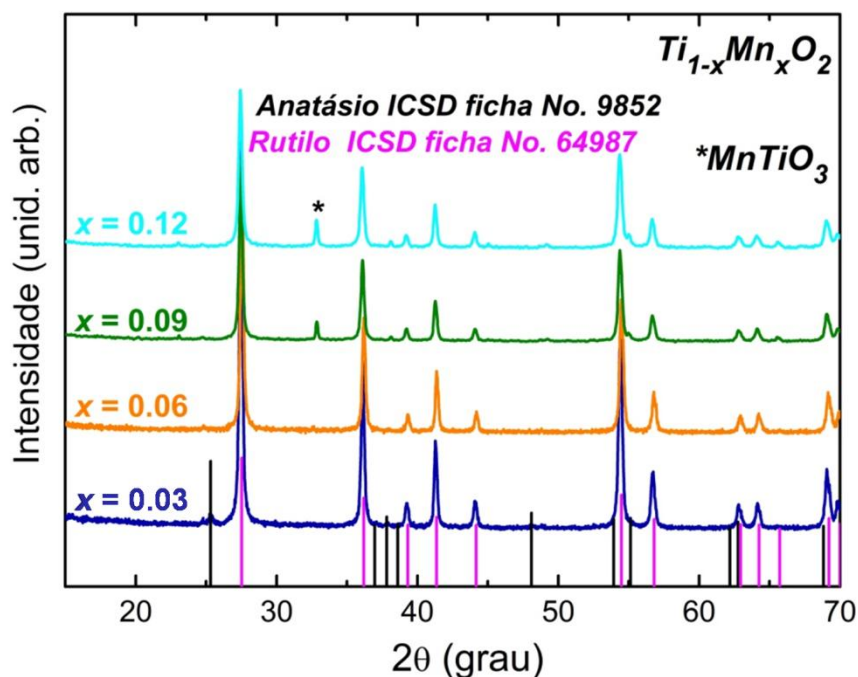


Figura 26 – Difratoograma das amostras de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ com $x = 0,03; 0,06, 0,09$ e $0,12$, tratadas a 700°C.

Fonte: Do autor

Nas amostras com concentração de dopagem de 12mol%, Figura 27, a formação da fase rutilo é acompanhada pela formação de uma quantidade considerável de MnTiO₃ a partir da temperatura de tratamento de 650°C. Às temperaturas de 550° e 600°C há coexistência das fases anatásio e rutilo. Observa-se ainda que a formação da fase anatásio sem a aparente presença das fases rutilo e MnTiO₃ só se dá até a temperatura de 500°C.

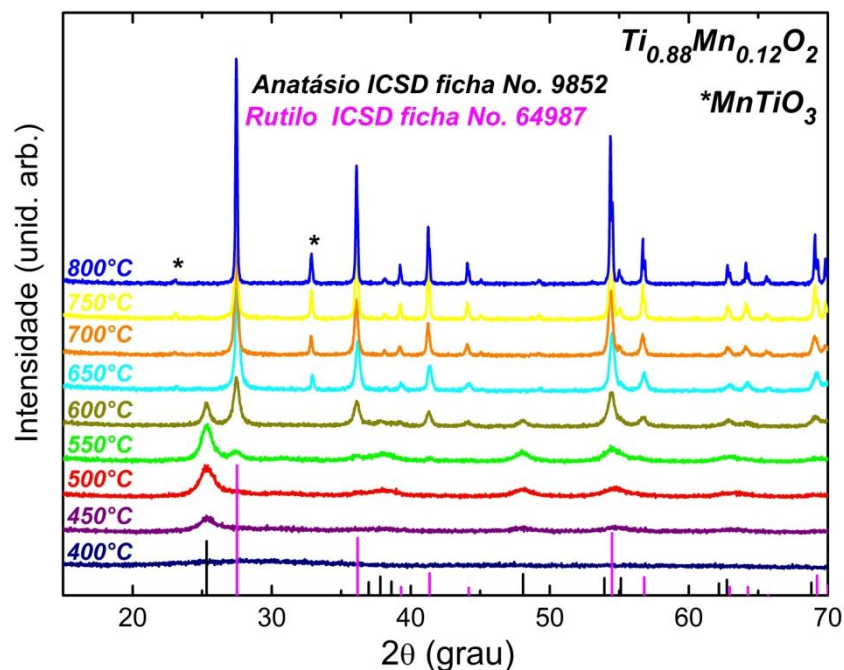


Figura 27 - Difratoograma das de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ com $x = 0,12$, tratadas nas temperaturas de 400 a 800°C.

Fonte: Do autor

4.1.3 Seleção de amostras para o estudo estrutural e magnético

As amostras obtidas nas fases anatásio dopadas com Co(II) e nas fases anatásio e rutilo dopadas com Mn(II) são catalogadas na Tabela 4. Salienta-se mais uma vez que os tempos de tratamento térmico (2 horas) assim como a taxa de aquecimento ($5^{\circ}C.min^{-1}$) para cada temperatura, foram os mesmos para todas as amostras obtidas.

As amostras citadas na Tabela 4, referentes à dopagem com Co(II), $Ti_{1-x}Co_xO_2$, foram caracterizadas estruturalmente a fim de verificar o comportamento da inserção dos íons de Co(II) na matriz de TiO_2 . Também foram caracterizadas magneticamente de forma a correlacionar a estrutura e o tamanho das partículas obtidas com suas propriedades magnéticas.

A caracterização estrutural e magnética das amostras de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ será abordada em trabalhos futuros à essa dissertação de mestrado.

Tabela 4 - Amostras obtidas para os OSMDs $Ti_{1-x}Co_xO_2$ e $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ nas fases anatásio e rutilo

Fase predominante	Amostra	Código* e concentração $x = (\% \text{ em mol})$	Temperatura (°C)
Anatásio	TiO_2	TiO_2 puro	450
Rutilo	TiO_2	TiO_2 puro	800
Anatásio	$Ti_{1-x}Co_xO_2$	TC03 TC06 TC09 TC12	450
Anatásio	$Ti_{1-x}Mn_xO_2$	TM03 TM06 TM09 TM12	450
Rutilo	$Ti_{1-x}Mn_xO_2$	TM03 TM06	750 700

* TC e TM referem-se às amostras de TiO_2 dopadas com Co(II) e Mn(II), respectivamente. Os números de 3 a 12 referem-se às concentrações de dopagem.
Fonte: Do autor

4.2 ESTUDO ESTRUTURAL E MAGNÉTICOS DAS AMOSTRAS DE $Ti_{1-x}Co_xO_2$

Serão apresentados os resultados, para este conjunto de amostras, do estudo estrutural obtido pelas técnicas de caracterizações PXR, espalhamento Raman, XAS, MEV e MET e magnetometria SQUID.

4.2.1 PXRD

Os difratogramas PXRD, realizados no modo de varredura step-scan, das amostras de $Ti_{1-x}Co_xO_2$ com concentrações de dopagem por Co(II) de 3, 6, 9 e 12mol% e tratamento térmico a 450°C, indicam a formação apenas da fase anatásio (Figura 25). Observa-se que os ajustes de Rietveld resultaram em diferenças muito pequenas (linha cinza na Figura 28) entre os difratogramas de PXRD calculados e experimentais o que também é mostrado pela qualidade dos ajustes, R_{wp} e χ^2 , apresentados na Tabela 5. Na Tabela 5 também são apresentados os parâmetros de rede da fase anatásio nas diferentes concentrações de Co(II). O fator de ocupação dos sítios que alocam o Ti e o cátion substituinte não foram refinados devido ao baixo grau de cristalinidade das amostras consequência de seus tamanhos nanométrico como será mostrado mais adiante. A ocupação do sítio foi fixada à composição nominal.

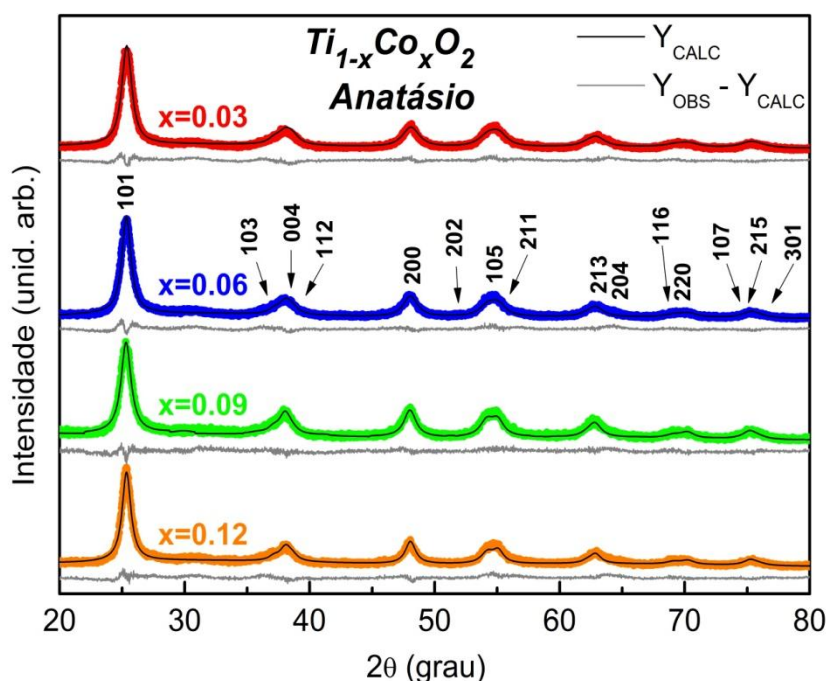


Figura 28 – Refinamento Rietveld das amostras $Ti_{1-x}Co_xO_2$, com $x = 0,03, 0,06, 0,09$ e $0,12$, representados como TC03, TC06, TC09 e TC12, respectivamente.

Fonte: Do autor.

Observa-se na Tabela 5 que os parâmetros de rede das fases obtidas aumentam com o aumento da quantidade de dopante Co(II) na matriz de TiO₂. Esse aumento se deve ao aumento da quantidade relativa de Co(II) (raio iônico alto spin igual a 0,745 Å), em detrimento ao decréscimo da quantidade relativa de Ti(IV) (raio iônico igual a 0,605 Å) na matriz anatásio (SHANNON, 1976). Portanto, os refinamentos de Rietveld dão fortes indícios que a incorporação do Co(II) na matriz de anatásio ocorreu conforme desejado.

Tabela 5 – Resultado do Refinamento Rietveld para as amostras de Ti_{1-x}Co_xO₂, com x = 0,03, 0,06, 0,09 e 0,12, representados como TC03, TC06, TC09 e TC012, respectivamente

Amostra Ti _{1-x} Co _x O ₂ (x)	Parâmetros de rede		Volume da cela	R _{wp} (%)	χ ²
	a (Å)	c (Å)			
0,03	3,7942(4)	9,470(2)	136,33	13,87	2,49
0,06	3,7954(4)	9,471(2)	136,43	14,30	2,37
0,09	3,7957(4)	9,473(2)	136,48	13,89	2,19
0,12	3,7972(3)	9,480(2)	136,69	14,59	2,45

Fonte: Do autor

4.2.2 Espectros Raman

Devido ao caráter nanocristalino demonstrado pelos difratogramas de *PXRD*, este conjunto de amostras foi caracterizado também por espectroscopia de espalhamento Raman, devido maior sensibilidade da técnica em detectar presença de fases espúrias no sistema. Na Figura 29, são apresentados os espectros de espalhamento Raman onde, os modos vibracionais foram atribuídos.

De acordo com a análise do fator de grupo, a fase anatásio possui seis modos ativos no Raman (A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g), 144 cm⁻¹ (E_{g(1)}), 198 cm⁻¹ (E_{g(2)}), 399 cm⁻¹ (B_{1g(1)}), 513 cm⁻¹ (A_{1g}), 519 cm⁻¹ (B_{1g(2)}) e 638 cm⁻¹ (E_{g(3)}), os quais foram identificados na Figura 29. Não foram evidenciados modos vibracionais da fase rutilo nos espectros Raman desse conjunto de amostras.

Como inciso da Figura 29, apresenta-se um gráfico que correlaciona a posição do pico $E_{g(1)}$ com a concentração de dopagem de Co(II). Observa-se a tendência linear de diminuição da frequência de vibração do pico $E_{g(1)}$ com o aumento na concentração de Co. É relatado na literatura que a introdução de dopantes, acompanhadas pelo aumento dos parâmetros de rede, aumenta as forças de tensão na matriz cristalina, deslocando os modos vibracionais Raman para baixas frequências (GRIMVALL, 1999). Os resultados de espectroscopia Raman corroboram os resultados de PXRD, cujos refinamentos Rietveld mostraram o aumento dos parâmetros de rede em função do aumento da concentração de Co(II). Portanto, os dados de espectroscopia Raman também confirmam a entrada dos dopantes na rede da matriz de TiO_2 na fase anatásio.

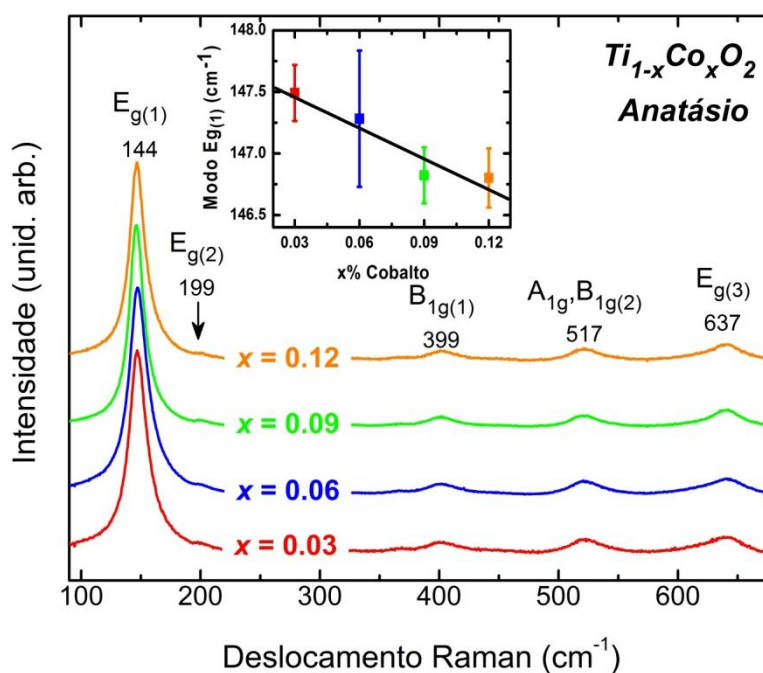


Figura 29 – Espectroscopia de espalhamento Raman das amostras de $Ti_{1-x}Co_xO_2$ a $450^\circ C$.

Fonte: Do autor

4.2.3 Espectros XAS

A Figura 30(a) mostra os espectros de absorção de raios X na região XANES na borda-k do Cobalto das amostras de $Ti_{1-x}Co_xO_2$, ($x = 3, 6, 9$ e 12mol\% de Co), do Co metálico, do CoO (valência +II) e do Co_2O_3 (valência +III).

De acordo com a Figura 30 (a), observa-se que todas as amostras exibiram comportamento similar no perfil de absorção e que a região da borda de absorção destas são coincidentes com a curva de absorção do CoO. Isto indica que o Co presente nas amostras, tem em média energia de absorção comparável ao do Co presente no CoO e conseqüentemente, a maioria dos átomos de Co possui estado de oxidação +II, em todo conjunto de amostras. O detalhe mostrado na Figura 30(a) do pico máximo referente à borda (*White line*) apresenta uma diminuição da intensidade com o aumento da concentração de Co, indicando uma possível incorporação de defeitos na matriz da fase anatásio proporcional a quantidade de incorporação de Co.

Para verificar o efeito das vacâncias na borda de absorção das amostras, foram simulados defeitos inseridos no sítio do Ti, considerando 75 e 50% de Ti (ou 25 e 50% de vacâncias), e no sítio do oxigênio, considerando 83, 67 e 50% de oxigênio (ou 17, 33 e 50% de vacâncias). Verifica-se no detalhe apresentado no canto inferior direito da Figura 30(a), que a inserção de vacâncias de oxigênio promoveria uma diminuição do “*white line*” havendo comportamento oposto quando as mesmas são simuladas no sítio do Ti. Portanto, pode-se concluir que a inserção de Co na matriz de anatásio provoca a formação de vacâncias de oxigênio.

Diferenças para os estados de oxidação dos átomos (Co^{2+} e Ti^{4+}) favorecem um aumento de vacâncias de oxigênio com o aumento do dopante na rede. A concentração de portadores livres no sistema confirmam a suposição apontada pelas mudanças no “*white line*”.

A Figura 30(b) mostra a transformada de Fourier (TF) das oscilações obtidas que compreendem a região EXAFS. Analisando as oscilações do átomo de Co nas amostras, observa-se poucas diferença nos espectros. Contudo, os mesmos, diferem significativamente das TF referentes aos óxidos de CoO e Co_2O_3 , e à folha de Co metálico. Como o gráfico da TF do espectro de absorção de raios X na

região de EXAFS trás informações sobre a estrutura dos primeiros vizinhos ao redor do átomo absorvedor, pode-se observar que não houve formação de fases espúrias de Co, corroborando os resultados de PDRX e espalhamento Raman.

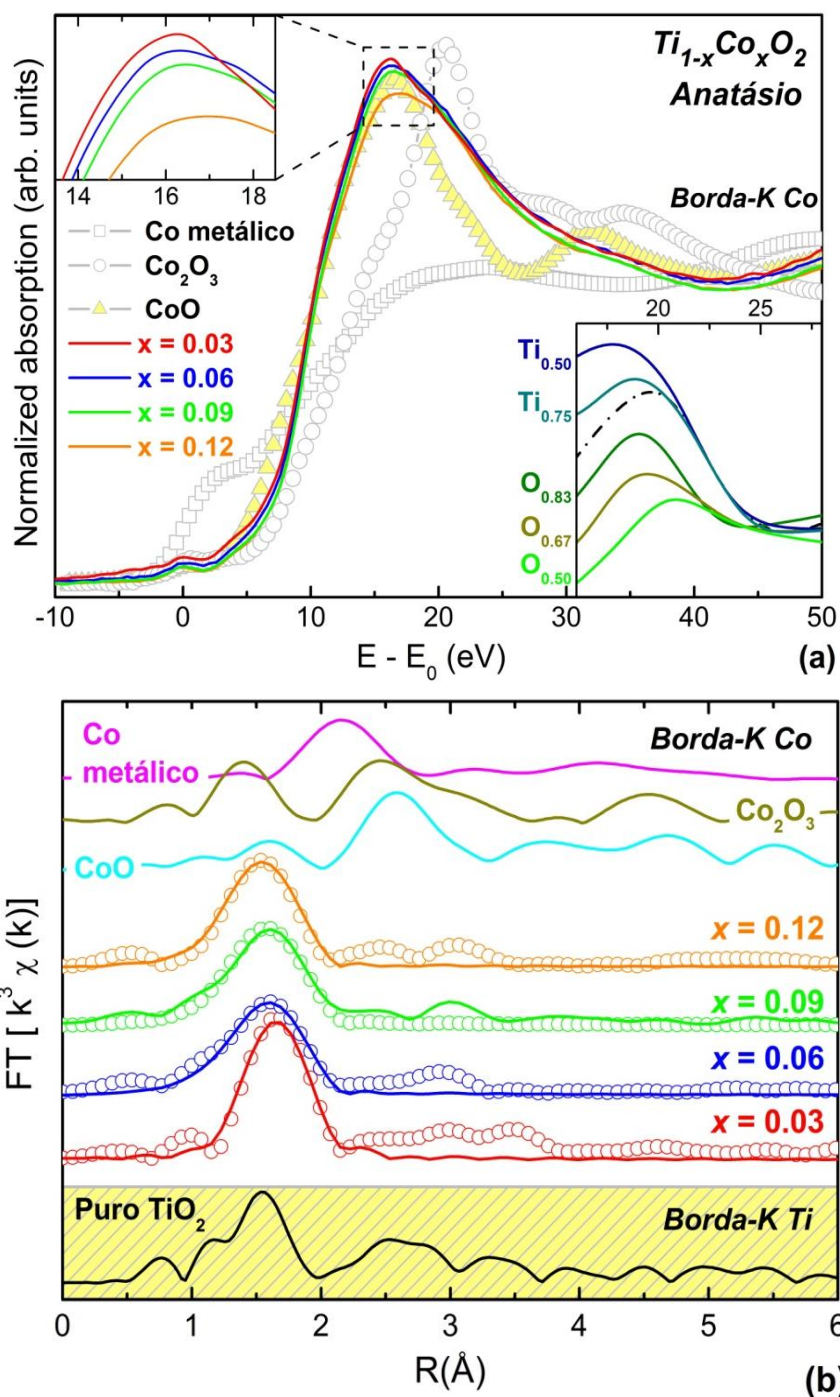


Figura 30 – Espectroscopia de absorção de raios X na borda-k do Co, na região XANES (a) e TF obtida do espectro de absorção na região EXAFS (b).

Fonte: Do autor

Na Tabela 6 são apresentados os resultados referentes ao ajuste da TF obtida dos espectros de absorção de raios X na região EXAFS da Figura 30(b). Considerando a primeira esfera de coordenação do átomo de cobalto presente nas amostras, apresentam-se os seguintes parâmetros: R, que indica o comprimento da ligação em Å, N que indica o número de átomos, σ que indica o fator de Debye-Waller e o fator de qualidade do ajuste.

Tabela 6 – Ajuste dos dados de EXAFS, para primeira esfera de coordenação do átomo de Co, para as amostras com 3, 6, 9 e 12mol% de Co, na matriz $Ti_{1-x}Co_xO_2$.

Amostra $Ti_{1-x}Co_xO_2$ (x)	Coordenação	R (Å)	N	σ (Å ²)	Fator de Qualidade
0,03	Co-O _I	2,02±0,03	3.76±0.57	0,0001±0,0045	0,46
	Co-O _{II}	2,16±0,06	1.55±0.69		
0,06	Co-O _I	2,02±0,02	4.10±0,75	0,0032±0,0044	0,35
	Co-O _{II}	1,88±0,05	2,07±0,06		
0,09	Co-O _I	2,01±0,02	4,10±0,71	0,0035±0,0039	0,46
	Co-O _{II}	1,88±0,04	2,08±0,57		
0,12	Co-O _I	1,94±0,03	4,01±0,71	0,0043±0,0031	0,18
	Co-O _{II}	2,06±0,06	1,98±0,84		

Fonte: Do autor

Os seis oxigênios que coordenam o Co na matriz de anatásio podem ser divididos em dois conjuntos, o Co-O_I e Co-O_{II}. O conjunto Co-O_I refere-se as quatro ligações Co-O no plano equatorial x,y do octaedro formado (N = 4). Já o conjunto Co-O_{II} (N = 2) aos dois oxigênios axiais no eixo z. As ligações Co-Ti não foram consideradas no ajuste devido ao baixo sinal do espectro de EXAFS e dos diversos espalhamentos múltiplos envolvidos.

Na Figura 30(b) também é mostrado a TF dos espectros na região EXAFS do anatásio puro na borda-k do Ti, o qual se mostra semelhante aos das amostras dopadas realizados na borda-k do Co, considerando a região próxima de 1,6 Å. Esse valor é ajustado para ~2 Å, Tabela 6, devido ao fator de defasagem na função EXAFS. Essa ultima constatação experimental mostra que as vizinhanças de Ti-O

e Co-O são bastante similares, o que leva a inferir uma coordenação igual a 6 para o Co. Ou seja, o Co substitui isomorficamente o Ti em seus sítios na matriz anatásio. Como há troca de um íon 4+ por íons 2+, vacâncias no sítio de oxigênio são formadas para manter o balanço de carga.

A Figura 31 apresenta o espectro de absorção na região XANES das bordas-L_{III,II} de Ti das amostras Ti_{1-x}Co_xO₂, nesta, são indicados as letras A a G, as quais estão associadas a transições eletrônicas, são observadas semelhanças nos espectros de absorção para todas as amostras (GROOT, et al. 1990; NACHIMUTH, et al. 2005).

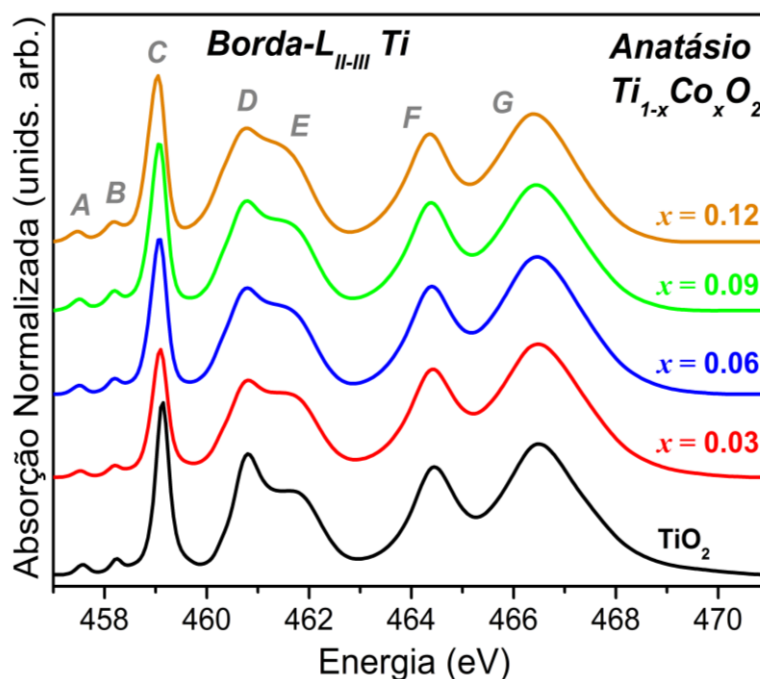


Figura 31 - Espectro de absorção de raios X, na região XANES, das amostras de Ti_{1-x}Co_xO₂ na borda L_{II,III} do Ti.

Fonte: Do autor.

Ainda na Figura 31, à medida que aumenta a concentração de Co nas amostras, a razão entre os picos D e E torna-se menor, estes se referem a divisão do orbital eg (quebra de degenerescência) em $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_z^2$ do Ti (NACHIMUTH, et al. 2005). Krüger (2010) em estudos na borda-L_{III,II} do Ti em compostos SrTiO₃ e TiO₂, conclui que a divisão do pico LIII-eg (indicado por D e E) no TiO₂ está associado a um efeito de longo alcance na estrutura da banda, pela distorção do octaedro, que reflete na estrutura cristalina do TiO₂ (KRÜGER, 2010). Em resumo,

as mudanças observadas nos D e E (atenuação da divisão) para as amostras de $Ti_{1-x}Co_xO_2$ podem ser consideradas uma indicação da substituição do Co na estrutura do TiO_2 .

Os espectros de absorção de raios X na região XANES para a borda-K do O das amostras de $Ti_{1-x}Co_xO_2$ são mostrados na Figura 32. Os picos nomeados A, B e C são devido as transições do elétron 1s do O para os orbitais hibridizados 2p do O e 3d do Ti (YAN, et al. 2009). Os picos de mais alta energia são denotados como D, E e F os quais são atribuídos a estados deslocalizados derivados da banda Ti 4sp-O 2p (YAN, et al. 2009).

O detalhe no canto superior a esquerda da Figura 32, mostra a evolução das intensidades dos picos A, B e C em função da concentração de Co. Pode ser visto que, a intensidade dos picos A e C diminuem para as amostras com maior concentração de Co.

Um espectro de absorção na região XANES calculado reproduziu satisfatoriamente o espectro experimental e os picos características A, B e C, como mostrado no detalhe superior à direita da Figura 32. Neste, foram calculados espectros simulando a variação da ocupação do O para 83 e 67% (com vacâncias de 17 e 33% de O, respectivamente). Com a diminuição da ocupação de O a intensidade dos picos A e C diminuem também, comportamento similar observado ao aumento da concentração de Co.

Em outras palavras as vacâncias de O seriam responsáveis pela diminuição desses picos.

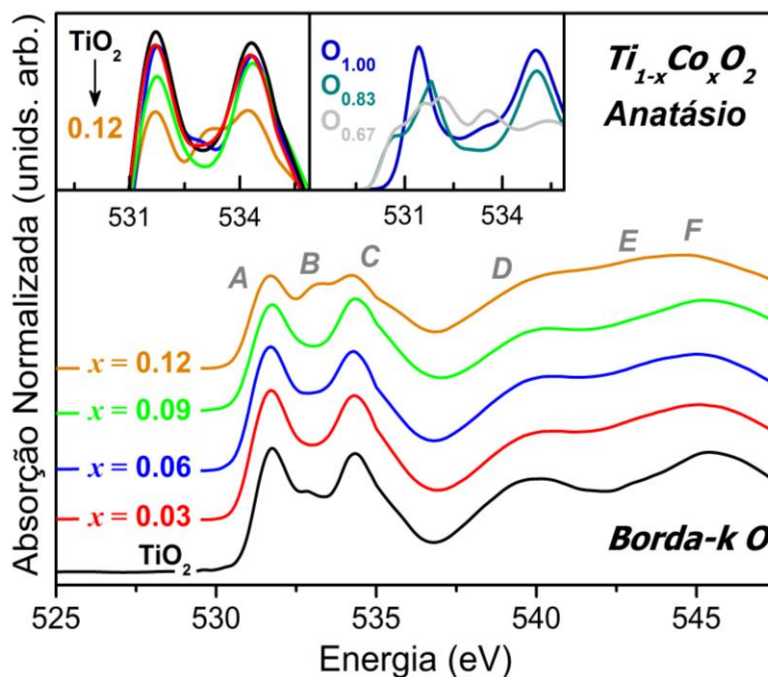


Figura 32 - Espectro de absorção de raios X, na região XANES, das amostras de $Ti_{1-x}Co_xO_2$ na borda-k do O.

Fonte: Do autor.

4.2.4 MEV e MET

A Figura 33 mostra imagens de MEV das amostras dopadas com 3 e 9 mol% de Co. Observa-se a formação de aglomerados de grãos com tamanhos e formas irregulares. As demais amostras com diferentes concentrações de dopagem apresentaram morfologia similar às apresentadas na Figura 33.

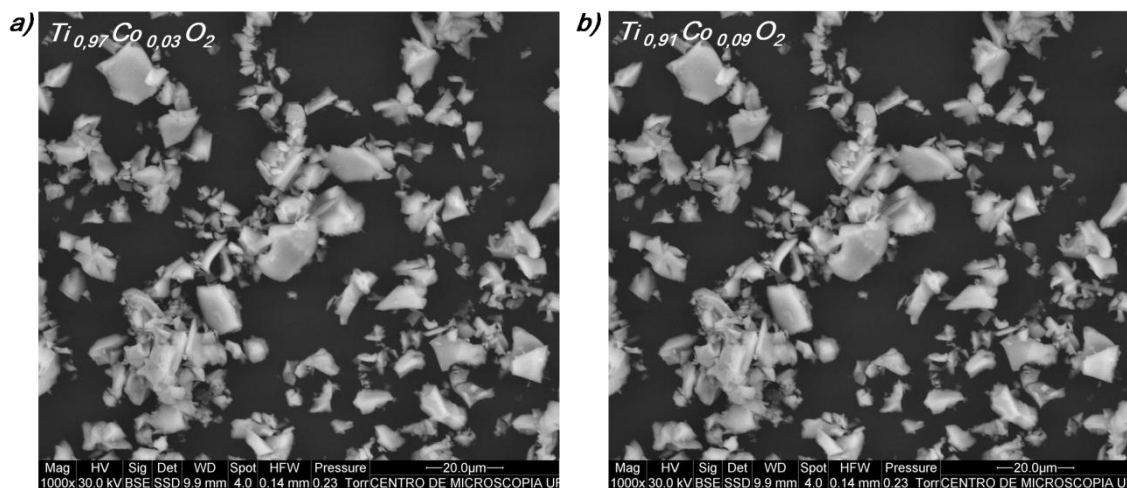


Figura 33 – Amostras (a) $Ti_{0,97}Co_{0,03}O_2$ e (b) $Ti_{0,91}Co_{0,09}O_2$ a $20\mu m$.
Fonte: Do autor

Com intuito de investigar a estrutura interior desses aglomerados, foram realizadas medidas de MET de alta resolução. Verificou-se que os aglomerados são constituídos por grãos menores, de forma arredondada, da ordem de 5 a 10nm. A formação dos aglomerados se deve, provavelmente, ao método de síntese. Nas Figuras 34(a), 35(a), 36(a) e 37(a) são apresentadas imagens dos aglomerados que permitem visualizar os grãos que os constituem.

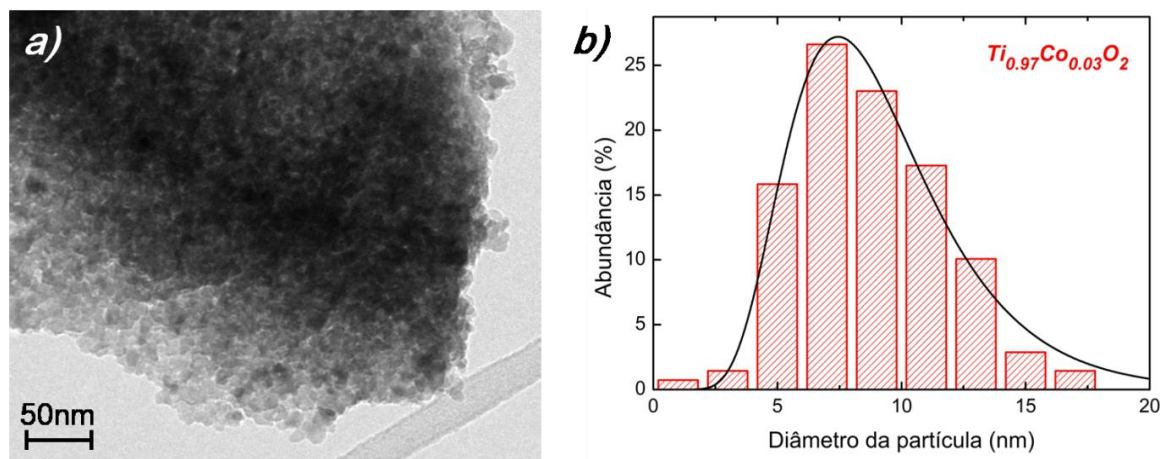


Figura 34 - Imagem TEM para a amostra $Ti_{0,97}Co_{0,03}O_2$ e a distribuição do tamanho médio das partículas.

Fonte: Do autor

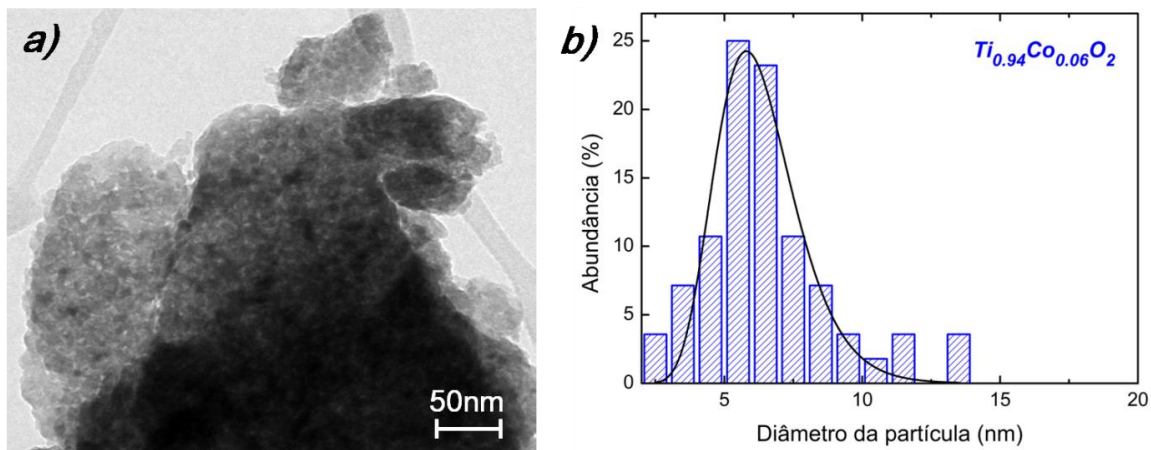


Figura 35 - Imagem TEM para a amostra $Ti_{0.94}Co_{0.06}O_2$ e a distribuição do tamanho médio das partículas.

Fonte: Do autor

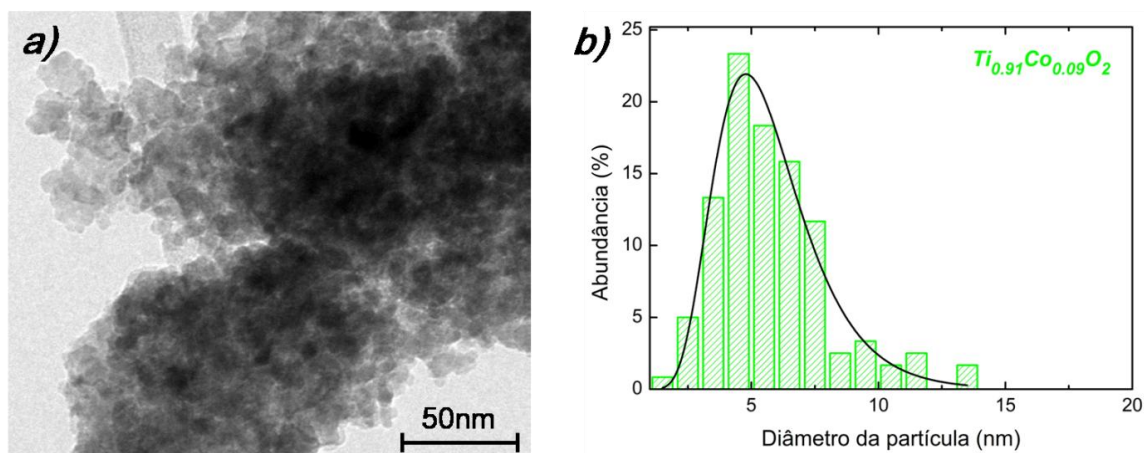


Figura 36 - Imagem TEM para a amostra $Ti_{0.91}Co_{0.09}O_2$ e a distribuição do tamanho médio das partículas.

Fonte: Do autor

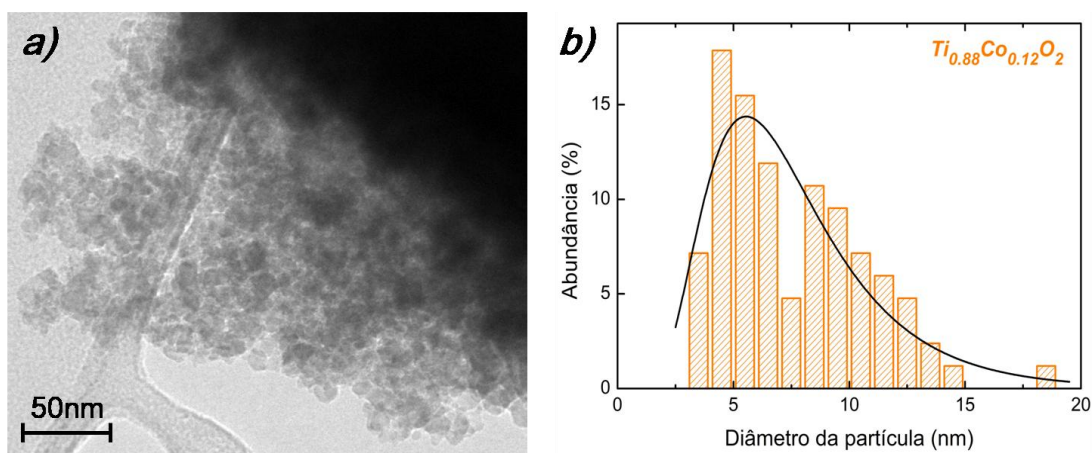


Figura 37 - Imagem TEM para a amostra $Ti_{0,88}Co_{0,12}O_2$ e a distribuição do tamanho médio das partículas.

Fonte: Do autor

O diâmetro médio destes grãos foi calculado a partir de uma análise estatística (ajuste pela função lognormal) de contagem dos diâmetros de todas as imagens coletadas. Obteve-se assim uma distribuição do tamanho para as amostras, as quais são mostradas nas Figuras 34 (b) a 37(b). O tamanho médio das partículas dos óxidos de TiO_2 na fase anatásio substituídas por Co, são apresentados na Tabela 7. Observa-se que os tamanhos de partículas são da ordem de 5 a 10 nanômetros o que permite concluir que o método de síntese permitiu a obtenção de um nanomaterial.

Tabela 7 – Tamanho médio das nanopartículas para as amostras do $Ti_{1-x}Co_xO_2$

Amostra $Ti_{1-x}Co_xO_2$ (x)	x_c	w	Nº. Total
0,03	8,5	0,4	139
0,06	6,1	0,2	56
0,09	5,4	0,3	120
0,12	6,9	0,5	84

x_c é o diâmetro médio da partícula e w o erro associado à medida.

Fonte: Do autor

Para análise da composição relativa entre a proporção de Ti e a proporção de Co, foram realizadas análises semi-quantitativas por EDS. As áreas analisadas foram para regiões delimitadas como indicado na Figura 38(a) aumentada 500

vezes. A área total que recobre o porta amostra, Figura 38 (b), teve um aumento de 30 vezes.

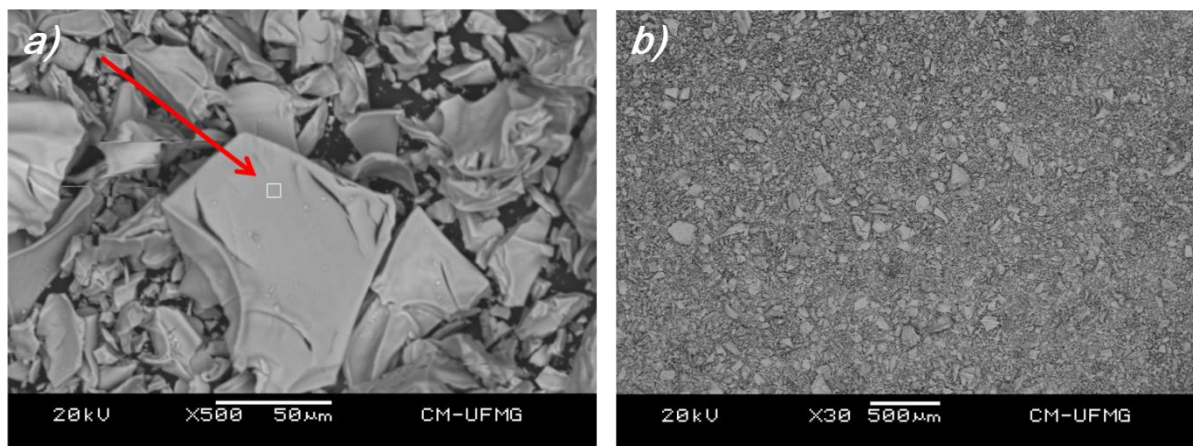


Figura 38 - Imagens MEV obtidas para análise EDS, exemplo para amostra $Ti_{0,94}Co_{0,06}O_2$, em uma área específica, e na área geral do porta amostra.
Fonte: Do autor

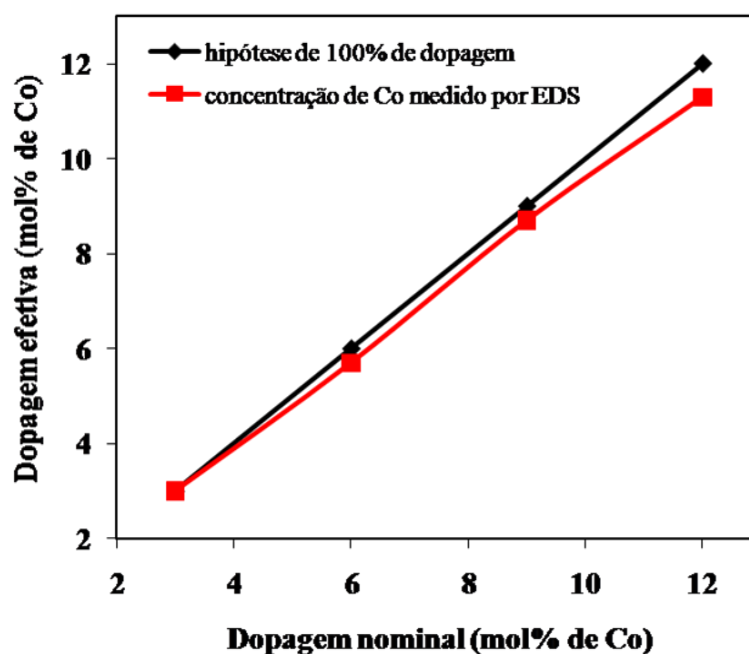


Figura 39 – Correlação da composição nominal versus efetiva do teor de dopagem de íons Co na matriz de anatásio.

Fonte: Do autor

A Figura 39 mostra curvas correlacionando a concentração efetiva e a concentração nominal das amostras avaliado por meio de EDS.

Os valores efetivos em %mol de Co nas amostras preparadas para ter 0,03; 0,06; 0,09 e 0,12 (nominais) são de 0,030; 0,057; 0,087 e 0,113 (efetivas), respectivamente. Um resultado interessante, o qual corrobora com as concentrações nominais de Co. Esse resultado leva a concluir que o método Pechini, possibilita a dopagem sem perdas significativas na concentração do Co, neste caso específico, na preparação dos OMDs. Uma hipótese para o percentual de desvio é a falta de exatidão da técnica analítica utilizada.

4.2.5 SQUID

Para verificar as propriedades magnéticas desse conjunto de amostras, foram realizadas medidas de magnetização por magnetometria SQUID. Essas amostras foram submetidas a um campo magnético externo (H) variável a diferentes temperaturas, obtendo-se em resposta a magnetização da amostra (M) (CALLISTER, 2002). A Figura 40 (a) apresenta as curvas de $M \times H$ para todas as amostras obtidas a 300K onde observamos um comportamento linear com coeficiente angular positivo característico do paramagnetismo.

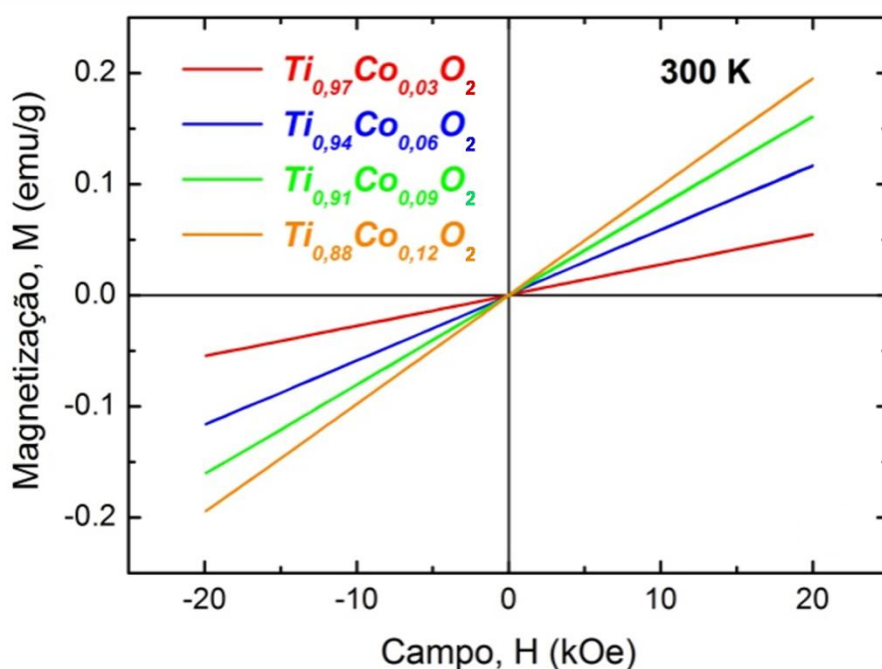


Figura 40 – (a) Magnetização das amostras em função do campo magnético externo a 300 K.

Fonte: Do autor

Obtemos χ_m (susceptibilidade magnética) tomando a razão da magnetização M medida a 200 Oe pelo campo correspondente.

De acordo com a teoria de Curie-Weiss para o paramagnetismo χ_m se relaciona com a temperatura (T) através da seguinte relação:

$$\chi = \frac{C(x)}{T - \Theta(x)},$$

onde Θ , é a temperatura de Curie-Weiss e C é a constante de Curie (por unidade de massa), ambas são função direta da concentração (x) do Co, onde $\Theta = \Theta_0 \cdot x$ e $C = C_0 \cdot x$. Estas constantes C_0 e Θ_0 são, por sua vez, dadas por:

$$C_0 = \frac{N g_{\text{eff}}^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \text{ e}$$

$$\Theta_0 = \frac{2zS(S+1)J_1}{3k_B}.$$

Onde N é a concentração de cátions por grama, g_{eff} é o fator efetivo da constante giromagnética do íon Co^{2+} , $S=3/2$ é o spin do Co^{2+} , μ_B é o magnéton de Bohr, z é o número de vizinhos mais próximos (z é a coordenação da primeira esfera de Ti, para a estrutura anatásio $z = 8$), J_1 é a constante advinda da integral

de troca de interação entre os íons de Co^{2+} e k_B é a constante de Boltzman (REZENDE, 1996).

Na Figura 41, representamos o inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. O ajuste linear a altas temperaturas nos permite obter as constantes C e Θ . Os valores obtidos para essas constantes são mostrados na Figura 42 em função da concentração efetiva de Co. Novamente a partir do ajuste linear desses valores obtemos finalmente as constantes $C_0 = 0,0294$ (emu K)/g e $\Theta_0 = 205\text{K}$. Utilizando os valores para as constantes apresentadas anteriormente obtemos um $g_{\text{eff}} = 2,25$ e $J_1/k_B = -10,25\text{K}$.

O valor encontrado para g_{eff} está em muito boa concordância com resultados experimentais encontrados para o Co^{2+} (TWARDOWSKI, et al. 1987; KOIDL, 1977; LEWICKI, et al. 1989; ALAWADHI, et al. 2002; KOLESNIK; DABROWSKI; MAIS, 2004). Já o valor negativo encontrado para J_1/k_B nos remete a conclusão de termos uma interação antiferromagnética dos íons de Co^{2+} , também em boa concordância com resultados experimentais (ALAWADHI, et al. 2002).

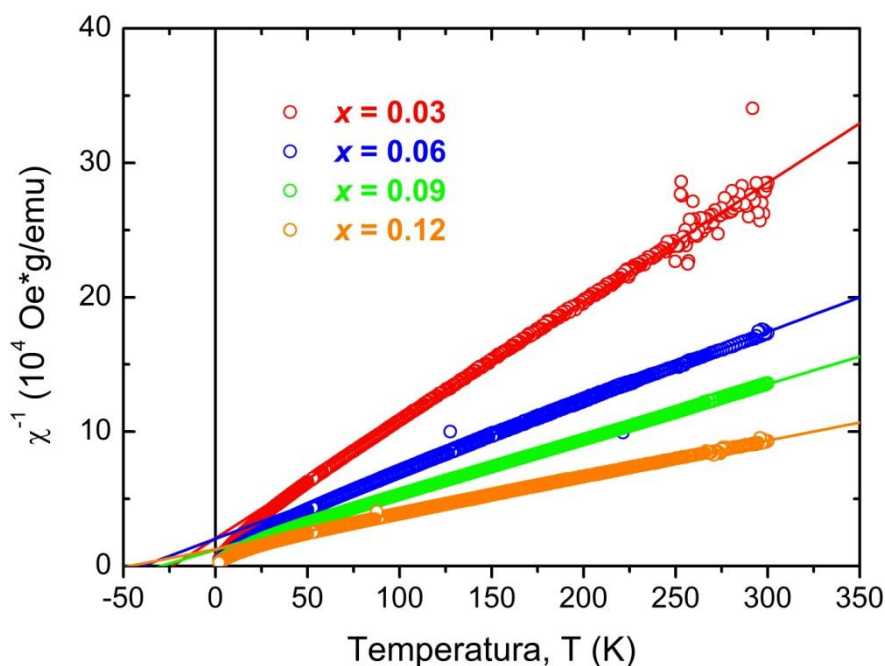


Figura 41 – O inverso da susceptibilidade magnética para as amostras de $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$. Na região de altas temperaturas as curvas foram ajustadas pela Lei de Curie-Weiss para o paramagnetismo.

Fonte: Do autor

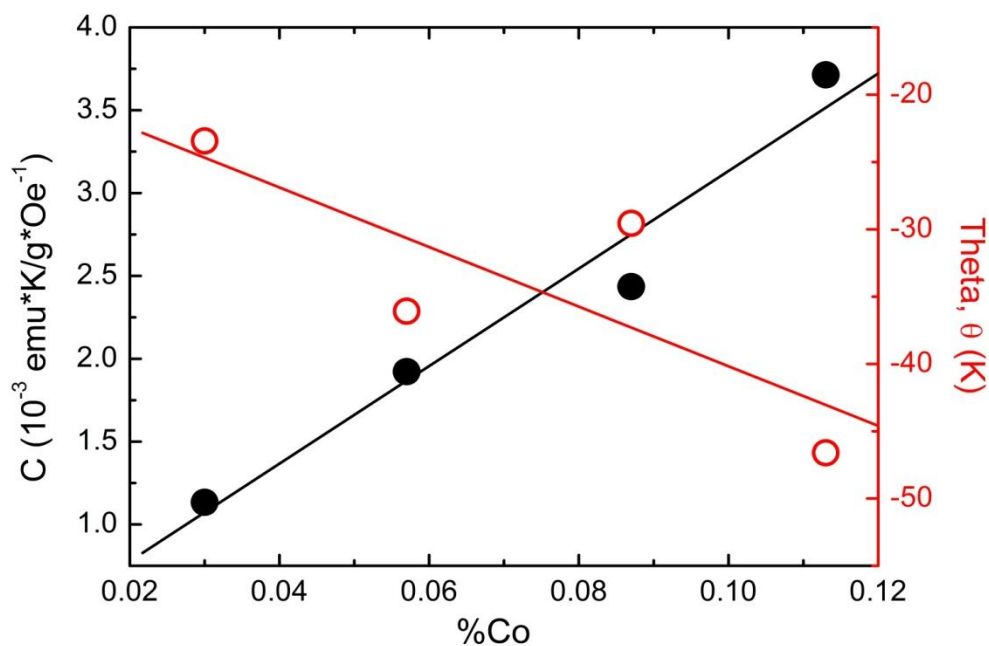


Figura 42 – Representação dos valores de Θ e C_{em} da χ , pela concentração de Co.

Fonte: Do autor

Podemos encontrar na literatura vários trabalhos experimentais e teóricos que associam a observação do ferromagnetismo em óxidos magnéticos diluídos à defeitos estruturais no sítio do oxigênio, especificamente vacâncias de oxigênio (FERNANDES, et al. 2009; HANAFIN; SANVITO, 2010; YAN, et al. 2009). Em nossas amostras temos predominantemente vacâncias de oxigênio, como indicado pela absorção de raios X, devido ao mecanismo de compensação de carga associado à substituição do Ti^{4+} pelo Co^{2+} . Entretanto, uma vez que todas nossas amostras apresentam comportamento paramagnético, podemos concluir que não podemos associar o ferromagnetismo às vacâncias de oxigênio, contrário aos trabalhos anteriormente citados.

5 CONCLUSÕES GERAIS

Obteve-se pleno êxito na síntese de OMD's tendo como matriz a fase anatásio do óxido TiO_2 , e como metais dopantes os íons $Co(II)$ e $Mn(II)$. Foram preparadas amostras com concentrações de dopagem de 3, 6, 9 e 12% em mol de metal. O método utilizado na síntese foi o de Pechini. Os resultados mostraram que o método de Pechini, além de proporcionar a formação da fase cristalina desejada sem a presença de fases espúrias proporcionou a formação de partículas de OSMDs em escala nanométrica.

Resultados preliminares de PDRX mostraram que as temperaturas de tratamento térmico do *puff* de 450 e 800°C levam a formação majoritária das fases anatásio e rutilo, respectivamente. Foi possível obter OSMDs, dopados com Co, na fase anatásio sem a presença de fases espúrias. Infelizmente, o mesmo não foi possível para a fase rutilo que ou tinha a presença da fase anatásio para as síntese feitas a temperaturas menores ou a presença de $CoTiO_3$ para as amostras preparadas a temperaturas mais altas.

Os OSMDs de $Ti_{1-x}Co_xO_2$ preparados a 450°C foram caracterizados pelas técnicas de Difração de raios X por pó, espalhamento Raman, XAS e Microscopia Eletrônica que além de comprovarem a formação da fase anatásio do TiO_2 dopadas com Co no estado de oxidação +II, mostraram que o aumento da concentração de dopagem por $Co(II)$ é acompanhado pelo 1) aumento o volume da cela unitária e 2) aumento de defeitos no sistema associados a vacâncias de oxigênio.

Medidas magnéticas mostraram que os materiais preparados são paramagnético à temperatura ambiente e não ferromagnéticos, como esperado. Esse resultado vai de encontro a muitos trabalhos da literatura que sugerem a incorporação de um íon magnético ao sistema, acompanhado ou não da geração de vacâncias de oxigênio, por si só, gera ferromagnetismo.

Embora os resultados do estudo estrutural e magnético das amostras de OSMDs de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ na fase anatásio preparadas durante a dissertação não

tenham sido apresentados, os mesmos encontram-se quase que totalmente concluídos e serão divulgados na forma de artigos

6 PERSPECTIVAS

Uma vez que foi constatado a obtenção de OSMDs na fase rutilo pura para as amostras de $\text{Ti}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{O}_2$ preparadas a 750°C e $\text{Ti}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}\text{O}_2$ preparadas a 700°C vislumbrou-se a possibilidade de se fazer um estudo aprofundado do comportamento do Mn tanto da fase anatásio quanto rutilo do TiO_2 .

REFERÊNCIAS

ABAZOVIC, N. D. et al. Photoluminescence of Anatase and Rutile TiO₂ Particles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 25366-25370, 2006.

ALAWADHI, H. et al. Magnetic susceptibility and compositional dependence of the energy gap in Cd_{1-x}CoxTe. **Journal of Physics - Condensed Matter**, v. 14, p. 4611-4620, 2002.

ANDERSON, H.; KODAS, T. T.; SMITH, D. M. Vapor-Phase Processing of Powders – Plasma Synthesis and Aerosol Decomposition. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, p. 996-1000, 1989.

ARROYO, R. et al. Influence the Manganese Ions on the Anatase-Rutile Phase Transition of TiO₂ Prepared by the Sol-Gel Process. **Materials Letters**, v. 54, p. 397-402, 2002.

AWSCHALOM, D. D.; FLATTÉ, M. E.; SAMARTH, N. Spintrônica. **Scientific American Brasil**, p. 41-47, Julho 2002.

AWSCHALOM, D. D.; LOSS, D.; SMARTH, N. Semiconductor Spintronics and Quantum Computation. **Springer Verlag**, Berlim, 2002.

BARAM, N. et al. Enhance Photo-Efficiency of Immobilized TiO₂ Catalyst Via Intense Anodic Bias. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 1684-1688, 2007.

BARSOUM, M. W. **Series in Materials Science and Engineering: Fundamentals of Ceramics**. Second. ed. New York: Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia - IOP, 2003.

BATZIL, M.; MORALES, E. H.; DIEBOLD, U. Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO₂ Rutile and Anatase. **Physical Review Letters**, v. 96, p. 26103, 2006.

BETSCH, R. J.; PARK, H. L.; WHITE, W. B. Raman Spectra of Stoichiometric and Defect Rutile. **Materials Research Bulletin**, v. 26, p. 613-622, 1991.

BHATTI, K. P. et al. Observation of Room Temperature Ferromagnetism in Nanocrystalline ZnO: Co System. **Journal Physics D-Applied Physics**, v. 39, p. 4909, 2006.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CHEN, S. G. et al. Preparation of Nb₂O₅ Coated TiO₂ Nanoporous Electrodes and their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 4629-4634, 2001.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. **American Chemical Society**, v. 107, p. 2891-2959, 2007.

COEY, J. M. D. d(0) Ferromagnetism. **Solid State Science**, v. 7, p. 660-667, 2005.

COEY, J. M.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. B. Donor Impurity Band Exchange in Dilute Ferromagnetic Oxides. **Nature Materials**, v. 4, p. 173-179, 2005.

DATTA, S.; DAS, B. Electronic Analog of the Electrooptic Modulator. **Applied Physics Letters**, v. 56, p. 665-667, 1990.

DAUDE, N.; GOUT, C.; JOUANIN, C. Electronic Band Structure of Titanium Dioxide. **Physical Review B**, v. 15, n. 6, p. 3229-3235, 1977.

DE SOUSA, V. C. et al. (Ta, Cr)-Doped TiO₂ electroceramic systems. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 17, p. 79-84, 2006.

DIEBOLD, U. The Surface Science of Titanium Dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, p. 53-229, 2003.

DIETL, T. Diluted Magnetic Semiconductors, in Materials, Properties and Preparations. In: MAHAJAN, S.; MOSS, T. C. **Handbook on Semiconductors**. Second Edition. ed. North-Holland – Amsterdam, v. 3B, 1994. p. 1251.

DIETL, T. et al. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. **Science**, v. 287, p. 1019-1022, 2000.

FANCIO, E. **Aplicação do Método de Rietveld para Análise Quantitativa de Fases dos Polimorfos da Zircônia po Difração de Raios X**. 1999. 86f Dissertação (Mestrado em Ciências Área de Tecnologia Nuclear- Aplicações) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP. São Paulo, 1999.

FERNANDES, V. et al. Dilute-defect magnetism: Origin of magnetism in nanocrystalline CeO₂. **Physical Review B**, v. 80, p. 035202-1-7, 2009.

FERREIRA, R. A. **Estudo de Síntese e Caracterização em Sistemas Magnéticos de Estrutura do Tipo Espinélio: NiMn₂O₄ e CoMn₂O₄**. 2010. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista ‘Júlio Mesquita Filho’, Bauru, 2010.

FLATTÉ, M. E. Spintronics. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 54, p. 907-920, 2007.

FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications. Tokyo, p. 176, 1999.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, p. 515-582, 2008.

FUKUMURA, T. et al. Role of Charge Carriers for Ferromagnetism in Cobalt-Doped Rutile TiO(2). **New Journal of Physics**, v. 10, p. 055018, 2008.

FUKUMURA, T.; TOYOSAKI, H.; YAMADA, Y. Magnetic Oxide Semiconductors. **Semiconductor Science and Technology**, v. 20, p. S103-S111, 2005.

FURDYNA, J. Diluted Magnetic Semiconductors. **Journal Applied Physics**, v. 64, p. R29-R65, 1988.

GRIFFIN, K. A. et al. Intrinsic Ferromagnetism in Insulating Cobalt Doped Anatase TiO₂. **Physical Review Letters**, v. 94, p. 157204, 2005.

GRIMVALL, G. **Thermophysical Properties of Materials**. North-Holland: Elsevier Science, 1999.

GROOT, F. M. F. et al. L_{2,3} X-Ray Absorption Edges of d₀ compounds: K⁺, Ca²⁺, Sc³⁺, and Ti⁴⁺ in Oh (octahedral) symmetry. **Physical Review B**, v. 41, n. 2, p. 928-938, 1990.

HANAFIN, R.; SANVITO, S. Oxygen defect origin of ferromagnetism in ZnCoO. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, p. 1209-1211, 2010.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. **Journal Materials Science**, v. 46, p. 855-874, 2011.

HASNAIN, S. S. **Report of the International Workshops on Standards and Criteria in XAFS. In X-ray Absorption Fine Structure**. VI International Conference on X-ray Absorption Fine Structures. New York: Ellis Horwood, Conference 2002, in press. 1991. p. 752.

HILL, N. **Chaves Para O Sucesso: Os 17 Princípios da Realização Pessoal**. Record, 2001.

HOCHEPIED, J. F. et al. Aqueous Co-Precipitation Ti_{0.5}Sn_{0.5}O₂ Nanopowders as Precursors for Dense Spinodally Decomposed Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, p. 4226-4230, 2011.

HONG, N. H. et al. Room-Temperature Ferromagnetism Observed in Undoped Semiconducting and Insulating Oxide Thin Films. **Physical Review B**, v. 73, p. 132404, 2006.

HORN, M.; SCHWERDTFERGER, C. F.; MEAGHER, E. P. Refinement of the Structure of Anatase at Several Temperatures. **Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie**, v. 136, p. p273-p281, 1972.

HUANG, J. C.; HSU, H. S. Inspection of Magnetic Semiconductor and Clustering Structure in CoFe-Doped ZnO Films by Bias-Dependent Impedance Spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 87, p. 132503, 2005.

KABEKKODU, S. (Ed.). **ICDD, PDF-2 Database**. PA, USA: International Centre for Diffraction Data, 2008.

KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method. **Bulletin Chemical Society of Japan**, v. 72, p. 1427-1443, 1999.

KALE, S. N. et al. Magnetism in Cobalt-Doped Cu₂O Thin Films Without and With and With Al, V, or Zn Codopants. **Applied Physics Letters**, v. 82, p. 2100-2102, 2003.

KITTEL, C. **Física do Estado Sólido**. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KOIDL, P. OPTICAL-ABSORPTION OF CO₂⁺ IN ZNO. **Physical Review B**, v. 15, p. 2493-2499, 1977.

KOLESNIK, S.; DABROWSKI, B.; MAIS, J. Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 95, p. 2582-2586, 2004.

KONG, L. B. et al. Progress in Synthesis of Ferroelectric Ceramic Materials via High Energy Mechanochemical Technique. **Progress in Materials Science**, v. 53, p. 207, 2008.

KRÜGER, P. Multichannel Multiple Scattering Calculation of L_{2,3}-edge Spectra of TiO₂ and SrTiO₃: Importance of Multiplet Coupling and Band Structure. **Physical Review B**, v. 81, n. 12, p. 125121-1-6, 2010.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory. Los Alamos, p. 86-748. 1994.

LEE, S. J. et al. Microstructural, Optical, and Magnetic Properties of (Zn_{1-x}Mn_x)O Thin Films Grown on (0001)Al₂O₃ Substrates. **Journal of Crystal Growth**, v. 276, p. 121-127, 2005.

LEE, Y. J.; JONG, M. P.; WIEL, V. G. Electronic Structure of Co²⁺ Ions in Anatase Co:TiO₂ in Relation to Heterogeneity and Structures Defects. **Physical Review B**, v. 83, p. 134404-1-5, 2011.

LEWICKI, A. et al. MAGNETIC-SUSCEPTIBILITY OF ZN_{1-X}COXS AND ZN_{1-X}COXSE ALLOYS. **Physical Review B**, v. 40, p. 2379-2382, 1989.

LISBOA FILHO, P. N. et al. Magnetic Behavior at Low Temperatures of Ti Oxide Polycrystalline Samples. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 24, p. 241-245, 2002.

LIU, Y.; CLAUS, R. O. Blue Light Emitting Nanosized TiO₂ Colloids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, p. 5273-5274, 1997.

MACMANUS-DRISCOLL, J. L. et al. Structural Evidence for Zn Interstitials in Ferromagnetic Zn_{1-x}CoxO Films. **Advanced Materials**, v. 19, p. 2925, 2007.

MALAGUTTI, A. R. et al. Deposition of TiO₂ and Ag:TiO₂ thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 205-212, 2009.

MATSUMOTO, Y. et al. Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide. **Science**, v. 291, p. 854-856, 2001.

MAUGER, A.; GODART, C. The magnetic, optical, and transport-properties of representatives of a glass of magnetic semiconductors - The europium chalcogenides. **Physics Reports-Review Section of Physics Letters**, v. 141, p. 51-176, 1986.

MEI, B. et al. The Synthesis of Nb-Doped TiO₂ Nanoparticles by Spray Drying: An Efficient and Scalable Method. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 11781-11790, 2011.

MICHALOWICZ, A. et al. MAX: Multiplatform Applications for XAFS. **Journal of Physics: Conferences Series**, v. 190, p. 012034, 2009.

MOSEKE, C. et al. Nanotubes Arrays Deposited on Ti Substrate by Anodic Oxidation and Their Potential as a Long-Term Drug Delivery System for Antimicrobial Agents. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 5399-5404, 2012.

NACHIMUTHU, P. et al. Near-edge X-ray Absorption Fine Structure Study of Disorder in Gd₂(Ti_{1-y}Zr_y)₂O₇ Pyrochlores. **The Journal of Physical Chemistry Letters B**, v. 109, n. 4, p. 1337-1339, 2005.

NEVES, P. P. **Síntese e Caracterização de Filmes Finos de beta-BaB2O4**. 2001. 97f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

NEWVILLE, M. **IFEFFIT**. Disponível em: <<http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/lfeffit>>. Acesso em: 23 maio 2012.

NIEDERBERGER, M.; BARTL, M. H.; STUCKY, G. D. Benzyl Alcohol and Titanium Tetrachloride - A Versatile Reaction System for the Nonaqueous and Low Temperature Preparation of Crystalline and Luminescent Titania Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 4364-4370, 2002.

NOROTSKY, A.; JAMIESON, J. C.; KLEPPA, O. J. Enthalpy of Transformation of a High-Pressure Polymorph of Titanium Dioxide to Rutile Modification. **Science**, v. 158, p. 338, 1967.

OGALE, S. B. Diluted Doping, Defects, and Ferromagnetism in Metal Oxide Systems. **Advanced Materials**, v. 22, p. 3125-3155, 2010.

OGALE, S. B. et al. High Temperature Ferromagnetism With a Giant Magnetic Moment in Transparent Co-Doped SnO₂-Delta. **Physical Review Letters**, v. 91, p. 077205, 2003.

OHNO, H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. **Science**, v. 281, p. 951-956, 1998.

OHNO, Y. et al. Electrical Spin Injection in a Ferromagnetic Semiconductor Heterostructure. **Nature**, v. 402, p. 709-792, 1999.

OLEJNÍK, K. et al. Enhanced Annealing, High Curie Temperature, and Low-Voltage Gating in (Ga, Mn)As: A Surface Oxide Control Study. **Physical Review B**, v. 78, p. 054403-1-4, 2008.

OREGAN, R.; GRATZEL, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. **Nature**, v. 353, p. 737-740, 1991.

OZDAL, T.; HAMES, Y.; ASLAN, E. A comparative study on TiO₂ doped hybrid solar cells. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 5259-5264, 2012.

PARK, Y. R.; KIM, K. J. Sputtering Growth and Properties of [100]-Oriented Tetragonal SnO₂ and its Mn Alloy Films. **Journal of Applied Physics**, v. 94, p. 6401-6404, 2003.

PARK, Y. R.; KIM, K. J. Structural and optical properties of rutile and anatase TiO₂ thin films: Effects of Co doping. **Thin Solid Films**, v. 484, p. 34-38, 2005.

PARRA, R. et al. Reaction Pathway to the Synthesis of Anatase via the Chemical Modification of Titanium Isopropoxide with Acetic Acid. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 143-150, 2008.

PEARTON, S. J. et al. Advances in Wide Bandgap Materials for Semiconductor Spintronics. **Materials Science and Engineering**, v. R 40, p. 137 -168, 2003a.

PEARTON, S. J. et al. Wide Band Gap Ferromagnetic Semiconductors and Oxides. **Journal of Applied Physics**, v. 93, p. 1-13, 2003b.

PEARTON, S. J. et al. Diluted Magnetic Semiconducting oxides. **Semiconductor Science and Technology**, v. 19, p. R59-R74, 2004.

PECHINI, M. **Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor**. 3,330,697, 11 July 1967.

PORTO, S. P. S.; FLEURY, P. A.; DAMEN, T. C. Raman Spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂. **Physical Review**, v. 154, n. 2, p. 522-526, 1967.

PRAES, P. E.; SILVA, M. M. **Uma Revisão da Síntese de Pós Cerâmicos Via Alcóxidos – Estudo de Caso: Alcóxidos de Terras Raras**. 71. ed. Rio de Janeiro: CETEM-Série de Tecnologia Mineral, 1995.

PRELLIER, W.; FOUCHET, A.; MERCEY, B. Oxide-Diluted Magnetic Semiconductors: A Review of the Experimental Status. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, p. R1583-R1601, 2003.

REZENDE, S. M. **A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 1996.

RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65, 1969.

ROCHA, R. A. **Preparação e Caracterização de Compostos com Matriz de Lamox**. Tese de Doutorado (Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-USP. São Paulo, p. 97 f. 2005.

RONCONI, M. C. et al. Insights for Phase Control in TiO₂ Nanoparticles From Polymeric Precursors Method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, p. 435-438, 2008.

SAMPAIO, L. C. et al. Técnicas de Magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, p. 406-410, 2000.

SARKAR, D. et al. Effect of Spin Polarization on the Optical Properties of Co-Doped TiO₂ Thin Films. **Physica B - Condensed Matter**, v. 406, p. 1429-1435, 2011.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. SEP1, p. 751-767, 1976.

SHINTANI, H.; SATO, S.; SAITO, Y. Electron-Density Distribution in Rutile Crystals. **Acta Crystallographica B**, v. 31, p. p1981-p1982, 1975.

SMESTAD, G. P. et al. A technique to compare polythiophene solid-state dye sensitized TiO₂ solar cells to liquid junction devices. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 76, p. 85-105, 2003.

SOARES, G. B. et al. Facile synthesis of N-doped TiO₂ nanoparticles by a modified polymeric precursor method and its photocatalytic properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, p. 287-294, 2011.

SWAMY, V. et al. Finite-Size and Pressure Effects on the Raman Spectrum Nanocrystalline Anatase TiO₂. **Physical Review B**, v. 71, p. 184302-1-11, 2005.

TAI, L. W.; LESSING, P. A. Modified Resin-Intermediate Processing of Perovskite Powders: Part I. Optimization of Polymeric Precursor. **Journal of Materials Research**, v. 7, p. 502-510, 1992.

TIWARI, A. et al. Ferromagnetism in Co Doped Ce₂O₃: Observation of Giant Magnetic Moment With a High Curie Temperature. **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 142511, 2006.

TOBY, B. H. EXPGUI, A Graphical User Interface for GSAS. **Journal Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001.

TOYOSAKI, H. et al. Anomalous Hall Effect Governed by Electron Doping in a Room-Temperature Transparent Ferromagnetic Semiconductor. **Nature Materials**, v. 3, p. 221-224, 2004.

TWARDOWSKI, A. et al. MAGNETIC-BEHAVIOR OF THE DILUTED MAGNETIC SEMICONDUCTOR ZN_{1-x}MN_xSE. **Physical Review B**, v. 36, p. 7013-7023, 1987.

VIANA NETO, C. **Propriedades Estruturais e Vibracionais de Nanocristais de TiO₂ dispersos em matriz vítrea porosa**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p. 50. 2006.

WANG, C. C.; YING, J. Y. Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals. **Chemistry Materials**, v. 11, p. 3113-3120, 1999.

WANG, M. et al. Achieving High Curie Temperature in (Ga, Mn)As. **Applied Physics Letters**, v. 93, p. 132103-1-4, 2008.

WANG, Z. et al. Room-Temperature Ferromagnetism in Manganese Doped Reduced Rutile Titanium Dioxide Thin Films. **Journal of Applied Physics**, v. 95, p. 7384-7387, 2004.

WEI, M. et al. Room Temperature Ferromagnetism in Bulk Mn-Doped Cu₂O. **Applied Physics Letters**, v. 86, p. 072514, 2005.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science**. 2nd. ed. New York: Springer, 2009. 1-779 p.

WRIGHT, J. D.; SOMMERDIJK, N. A. J. M. **Sol-Gel Materials Chemistry and Applications**. New York: CRC Pres, v. 4, 2001.

XU, J. P. et al. Effect of Annealing Ambient on the Ferromagnetism of Mn-Doped Anatase TiO₂ Films. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 40, p. 4757-4760, 2007.

YAN, W. et al. Oxygen vacancy effect on room-temperature ferromagnetism of rutile Co: TiO₂ thin Films. **Applied Physics Letters**, v. 94, p. 042508-1-3, 2009.

YAN, W. S. et al. A Thermodynamic Model and Stimulation of the Experimental Value os Spontaneous Polarization in a Wurtzite GaN. **Applied Physics Letters**, v. 94, p. 042106-1-3, 2009.

ZHANG, G. et al. Comparison of Synthesis Methods, Crystal Structure and Characterization of Strontium Cobalite Powders. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, p. 88-95, 2006.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Thermodynamic Analysis of Phase Stability of Nanocrystalline Titania. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 9, p. 2073-2076, 1998.