

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

PAULO HENRIQUE GOMES

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
TiO₂:Co:Sb NANOESTRUTURADO

Alfenas/MG
2016

PAULO HENRIQUE GOMES

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
TiO₂:Co:Sb NANOESTRUTURADO**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao programa de Pós-Graduação em
Física do Instituto de Ciências Exatas
da Universidade Federal de Alfenas,
como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Física.
Área de Concentração: Física da
Matéria Condensada
Orientador: Prof. Dr. Hugo Bonette de
Carvalho

Alfenas/MG
2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Central da Universidade Federal de Alfenas

Gomes, Paulo Henrique.

Preparação e caracterização de $\text{TiO}_2\text{:Co:Sb}$ nanoestruturado. /
Paulo Henrique Gomes. -- Alfenas-MG, 2016.
100 f.

Orientador: Hugo Bonette de Carvalho.
Dissertação (Mestrado em física) - Universidade Federal de
Alfenas, 2016.
Bibliografia.

1. Óxidos magnéticos diluídos. 2. Spintrônica. 3. Física do estado
solido. I. Carvalho, Hugo Bonette de. II. Título.

CDD-530


PAULO HENRIQUE GOMES

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE $\text{TiO}_2:\text{Co}:\text{Sb}$ NANOESTRUTURADO

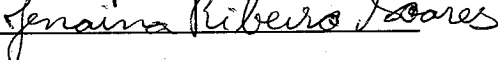
A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 14/07/2016

Prof^o Dr. Hugo Bonette de Carvalho
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura: 

Prof^a Dra. Jenaina Ribeiro Soares
Universidade Federal de Lavras

Assinatura: 

Prof^o Dr. Rero Marques Rubinger
Universidade Federal de Itajubá

Assinatura: 

*Aos meus pais Camilo e Marli,
pelo incentivo, apoio e amor
incondicional. A minhas irmãs
por estarem sempre ao meu lado.*

AGRADECIMENTOS

A elaboração de um trabalho teórico-experimental requer esforço pessoal. Entretanto, não seria possível sem a contribuição de algumas pessoas nessa etapa, seja diretamente ou indiretamente, na qual, gostaria de agradecer.

Primeiramente agradeço a Deus, pela saúde e disposição. Agradeço a minha família pelo apoio e colaboração em todos momentos na qual passei ao longo do mestrado.

Agradeço ao Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho, pela orientação, incentivo, excelentes aulas, paciência e pela oportunidade para realizarmos este trabalho. Gostaria de agradecer de modo especial a Dra. Maria Inês Basso Bernardi do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP) pela colaboração com a preparação das amostras trabalhadas neste projeto. Agradeço ao Prof. Dr. Alexandre Mesquita, pelo auxílio na realização das medidas de Absorção de Raios-X e análise teórica dos dados. Agradeço também de modo especial a Profa. Fanny Bèron da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP pela caracterização magnética.

Agradeço ao Prof. Dr. Péron Pereira Neves, pela aulas ministradas e amizade. Ao Dr. Nico Churata Mamani e Dr. Elio Thizay Magnavita Oliveira pelos conselhos. Aos meus amigos de laboratório, Rafael Thomaz, Naiara Arantes, Luiz Renato Valério, Paulo Henrique Xavier, Felipe e Gilson, pelos estudos e momentos pela qual passamos juntos.

Agradeço ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas, por fornecer espaço para realizarmos medidas de absorção de raios-X.

Enfim, agradeço a todos que colaboraram de alguma forma.

“A força não vem da capacidade física, ela vem de uma vontade inabalável”

Mahatma Gandhi

RESUMO

O interesse em óxidos dopados com metais de transição tem crescido muito rapidamente nos últimos anos em função da previsão teórica de ordenamento ferromagnético a temperatura ambiente nestes sistemas. Entretanto, apesar do grande número de relatos experimentais e teóricos, a natureza das propriedades magnéticas frequentemente observadas continua um tema controverso. Muitos trabalhos recentes relatam que ordenamento ferromagnético é função direta de defeitos estruturais. Resultados experimentais obtidos em nosso grupo de pesquisas demonstram que defeitos no sítio do oxigênio não são efetivamente responsáveis por promover o ferromagnetismo desejado. Neste contexto, propomos aqui o estudo relacionado a síntese e caracterizações estrutural e magnética de amostras óxidas a partir da matriz de TiO_2 na fase anatásio, dopada com Co e Sb. O objetivo da co-dopagem com Sb é introduzir defeitos no sítio do Ti através de um processo de compensação de carga devido a diferenças nos estados de oxidação. Neste trabalho preparamos pós nanoestruturados de $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2-\delta}$ na fase anatásio com $x = 0; 0,03$ e $y = 0; 0,04; 0,08; 0,12$ e $0,16$. As amostras foram preparadas pelo método dos precursores polimérico, o Pechini. A caracterização estrutural foi realizada através das técnicas de difração de raios-X, espectroscopia de espalhamento Raman, absorção de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Obtivemos uma granulometria inferior a 10 nm. Os dados estruturais confirmam a inserção do Co e do Sb na matriz de TiO_2 em caráter substitucional ao Ti, sem a formação de segregados ou fases secundárias. Com a co-dopagem com Sb a estrutura das amostras gradativamente se degrada. Os resultados das análises de absorção de raios-X revelam a presença de Sb tanto com oxidação 3+ quanto 5+, levando ao aumento das concentrações das vacâncias de O e de Ti concomitantemente. A caracterização magnética se deu por magnetometria SQUID. Os resultados obtidos a temperatura ambiente demonstram a presença de uma fase ferromagnética potencialmente relacionada às vacâncias de Ti.

Palavras-chave: Óxidos Magnéticos Diluídos. Spintrônica. Caracterizações Estrutural e Magnética.

ABSTRACT

The interest in transitional metal doped oxides has been grown very fast in the last years since the theoretical prediction of room temperature ferromagnetism for such kind of systems. However, in spite of the great number of experimental and theoretical reports in this research area, the nature of the often observed magnetic properties still remain a controversial issue. Several recent works has been shown that ferromagnetic ordering depends on structural defects. Our recent experimental results demonstrates that defects at the anion sites (oxygen) are not effective to promote the desired ferromagnetism. In this context, we propose here the study related to the synthesis and the structural and magnetic characterization of oxide samples based on the nanostructured anatase TiO_2 matrix doped with Co and Sb. The purpose of the co-doping with Sb is to introduce defects at the Ti due the process of charge compensation associated to the differences in the states of oxidation. In this work we prepared nanostructured anatase $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2-\delta}$ samples with $x = 0; 0.03$ and $y = 0.04; 0.08; 0.12; \text{ and } 0.16$. The samples were prepared by the Pechini method. The structural characterization were conducted by X-ray diffraction, Raman scattering spectroscopy, X-ray absorption and high-resolution transmission electron microscopy. The granulometry is lower than 10 nm. The structural data confirms the Co and the Sb incorporation into the anatase TiO_2 matrix with no segregated related phases. With the Sb co-doping the structure of the samples are gradually degraded. X-ray absorption results reveals the presence of Sb^{3+} and Sb^{5+} in the samples and an induced growing concentration of both O and Ti vacancies. The magnetic characterization were conducted by using a SQUID magnetometer. The results present a room temperature ferromagnetic phase for all the samples closely related to the concentration of Ti vacancies.

Key words: Diluted Magnetic Oxides. Spintronics. Structural and magnetically characterization

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 1 | - (a) Formação das bandas de energia em função da separação interatômica para um agregado de átomos. (b) Representação convencional da estrutura das bandas de energia eletrônica para um material sólido na separação interatômica de equilíbrio. | 22 |
| Figura 2 | - Esquema de ocupação das bandas de energia eletrônica em: (a) e (b) metais; (c) isolantes; (d) semicondutor. Sendo E_F (energia de <i>Fermi</i>) a energia correspondente ao estado preenchido mais elevado a 0 K. | 23 |
| Figura 3 | - Modelo esquemático de um semicondutor binário: (a) magnético-diluído; (b) não magnético e (c) magnético. | 24 |
| Figura 4 | - Imagens em perspectiva tridimensional das células unitárias das fases (a) anatásio; (b) rutilo e (c) bruquita. Os átomos de Titânio estão representados pela cor cinza e o oxigênio pela cor vermelha. | 26 |
| Figura 5 | - (a) Padrão de DRX ($Cu_{K\alpha}$) e (b) espectros RAMAN de amostras de TiO_2 preparadas pelo método dos precursores poliméricos queimada em 450 °C obtendo a fase anatásio e queimada em 1000 °C correspondendo a fase rutilo. | 28 |
| Figura 6 | - Demonstração esquemática dos momentos magnéticos que estão associados a um elétron em movimento orbital. | 31 |
| Figura 7 | - Configuração esquemática dos momentos de dipolos magnéticos atômicos para um material <i>diamagnético</i> (a) na ausência e (b) na presença de campo magnético H | 32 |
| Figura 8 | - Configuração esquemática dos momentos de dipolos magnéticos atômicos para um material <i>paramagnético</i> (a) na ausência e (b) na presença de campo magnético H | 33 |
| Figura 9 | - Configuração esquemática do alinhamento mútuo de dipolos para um material (a) <i>ferromagnético</i> , (b) <i>antiferromagnético</i> e (c) <i>ferrimagnético</i> , os quais existirão mesmo na ausência de um campo magnético H | 34 |
| Figura 10 | - Esquema da reação via método dos precursores poliméricos (Pechini). | 37 |

| | | | |
|-----------|---|---|----|
| Figura 11 | - | Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X. A estrutura cristalina é uma grade de difração tridimensional. A lei de Bragg descreve a condição de difração. | 39 |
| Figura 12 | - | Diagrama dos níveis vibracionais de energia para o espalhamento (a) Stokes e (b) anti-Stokes. | 41 |
| Figura 13 | - | Espectro Raman CCl_4 . As linhas Stokes e as linhas anti-Stokes são imagens espaciais modificadas uma da outra, refletidas por meio da frequência de excitação. Uma linha anti-Stokes tem sempre intensidade menor que a linha de Stokes correspondente. | 42 |
| Figura 14 | - | Um diagrama em corte generalizado da estrutura interna de um microscópio eletrônico de transmissão. Disposição de componentes ópticos em um MET básico. | 43 |
| Figura 15 | - | Projeção de várias espécies microestruturais contidas em uma lâmina fina. | 44 |
| Figura 16 | - | (a) Processos ocasionados pela incidência de raios-X em uma amostra de espessura x . (b) Processos eletrônicos de absorção: efeitos Auger e Fotoelétrico. | 46 |
| Figura 17 | - | Em (a) temos a ilustração de um fóton de raio-X incidindo num átomo observador A (emitindo um fotoelétron) sem a presença de um átomo vizinho próximo, resultando em (b) um pico de absorção seguido por uma queda suave na curva $\mu(E)$. Já em (c), temos a presença de um átomo vizinho B a uma distância R do átomo absorvedor A , de modo que o espectro de absorção possua modulações na região pós borda como resultado da interação entre os átomos, resultando em (d) um pico de absorção seguido de oscilações. | 47 |
| Figura 18 | - | (a) espalhamento múltiplo na região XANES e (b) espalhamento simples com os primeiros vizinhos na região EXAFS. | 48 |
| Figura 19 | - | Espectro de absorção de raios-X representativo de uma amostra de TiO_2 nanoestruturada na fase anatásio tomada na borda-K do Ti. | 49 |
| Figura 20 | - | Curva de magnetização em função de um campo para materiais diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos. | 52 |
| Figura 21 | - | SQUID – <i>Superconducting Quantum Interference Device</i> | 53 |

| | | | |
|-----------|---|---|----|
| Figura 22 | - | Curvas de temperatura <i>vs.</i> tempo de preparo do <i>puff</i> e de queima dos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$ | 57 |
| Figura 23 | - | Representação esquemática da rota de preparação dos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$ via método dos precursores poliméricos, Pechini. | 58 |
| Figura 24 | - | (a) Difractograma e (b) espectro de espalhamento Raman dos <i>puffs</i> precursores das amostras de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$ | 60 |
| Figura 25 | - | (a) Micrografia representativa da amostra TiO_2 (TiO_2) obtida através de microscopia eletrônica de transmissão. (b) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal. | 61 |
| Figura 26 | - | (a) Micrografia representativa da amostra $Ti_{0,97}Co_{0,03}O_{2-\delta}$ (Ti_3Co) obtida através de microscopia eletrônica de transmissão. (b) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal. | 61 |
| Figura 27 | - | Micrografia representativa da amostra $Ti_{0,93}Co_{0,03}Sb_{0,04}O_{2-\delta}$ (Ti_3Co_4Sb) obtida através de microscopia eletrônica de transmissão. (b) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal. | 62 |
| Figura 28 | - | Micrografia representativa da amostra $Ti_{0,89}Co_{0,03}Sb_{0,08}O_{2-\delta}$ (Ti_3Co_8Sb) obtida através de microscopia eletrônica de transmissão. (b) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal. | 62 |
| Figura 29 | - | Micrografia representativa da amostra $Ti_{0,85}Co_{0,03}Sb_{0,12}O_{2-\delta}$ ($Ti_3Co_{12}Sb$) obtida através de microscopia eletrônica de transmissão. (b) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal. | 62 |
| Figura 30 | - | Micrografia representativa da amostra $Ti_{0,81}Co_{0,03}Sb_{0,16}O_{2-\delta}$ ($Ti_3Co_{16}Sb$) obtida através de microscopia eletrônica de transmissão. (b) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal. | 63 |
| Figura 31 | - | (a) Difractograma e (b) espectro de espalhamento Raman da amostra TiO_2 (TiO_2). No difratograma de raios-X as barras em | |

| | | |
|-------------|---|----|
| | laranja representam a fase anatásio, ICSD no. 9852, e em verde a fase rutilo, ICSD no. 64987. | 66 |
| Figura 32 - | (a) Difratoograma e (b) espectro de espalhamento Raman da amostra $Ti_{0,97}Co_{0,03}O_{2-\delta}$ (Ti_3Co). No difratoograma de raios-X as barras em laranja representam a fase anatásio, ICSD no. 9852, e em verde a fase rutilo, ICSD no. 64987. | 66 |
| Figura 33 - | (a) Difratoograma e (b) espectro de espalhamento Raman da amostra $Ti_{0,93}Co_{0,03}Sb_{0,04}O_{2-\delta}$ (Ti_3Co_4Sb). No difratoograma de raios-X as barras em laranja representam a fase anatásio, ICSD no. 9852, e em verde a fase rutilo, ICSD no. 64987. | 67 |
| Figura 34 - | (a) Difratoograma e (b) espectro de espalhamento Raman da amostra $Ti_{0,89}Co_{0,03}Sb_{0,08}O_{2-\delta}$ (Ti_3Co_8Sb). No difratoograma de raios-X as barras em laranja representam a fase anatásio, ICSD no. 9852, e em verde a fase rutilo, ICSD no. 64987. | 67 |
| Figura 35 - | (a) Difratoograma e (b) espectro de espalhamento Raman da amostra $Ti_{0,85}Co_{0,03}Sb_{0,12}O_{2-\delta}$ ($Ti_3Co_{12}Sb$). No difratoograma de raios-X as barras em laranja representam a fase anatásio, ICSD no. 9852, e em azul a fase rutilo, ICSD no. 64987. | 68 |
| Figura 36 - | (a) Difratoograma e (b) Espectro de espalhamento Raman da amostra $Ti_{0,81}Co_{0,03}Sb_{0,16}O_{2-\delta}$ ($Ti_3Co_{16}Sb$). No difratoograma de raios-X as barras em laranja representam a fase anatásio, ICSD no. 9852, e em verde a fase rutilo, ICSD no. 64987. | 68 |
| Figura 37 - | (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa dos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$. (b) Detalhe da nanopartícula em (a) onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado em (a). | 69 |
| Figura 38 - | (a) Difratoogramas para os pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$. Evidenciamos a degradação crescente da estrutura cristalina em função da dopagem das amostras com Co e Sb. Os difratoogramas estão normalizados pela intensidade do pico de difração 101. As linhas tracejadas verticais evidenciam a posição dos picos de difração. (b) Detalhe do difratoograma ao redor do pico de difração 101 sem normalização. | 70 |
| Figura 39 - | (a) Espectros Raman para os pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$. Na inserção evidenciamos o deslocamento para altas frequências em função da dopagem das amostras com | |

| | | |
|-----------|---|----|
| | Co e Sb. Os espectros estão normalizados pela intensidade do modo $E_{g(1)}$. (b) Detalhe do espectro Raman ao redor do modo vibracional $E_{g(1)}$ sem normalização. | 73 |
| Figura 40 | - (a) Espectros de absorção de raios-X na região XANES medidos na borda-K do Ti dos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$ e padrões de comparação: TiO_2 na fase rutilo, anatásio e amorfo. (b) Detalhe da região da pré-borda. | 74 |
| Figura 41 | - (a) Espectros XANES para a borda- L_1 de absorção do Sb dos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$. (b) Ajuste gaussiano da borda de absorção com as curvas de absorção do Sb^{3+} e do Sb^{5+} . (c) Concentração de Sb^{3+} obtida pelos ajustes gaussianos. | 76 |
| Figura 42 | - Espectros XANES para a borda-K de absorção do Co dos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$. Espectro de Co metálico, do CoO (valência 2+) e Co_2O_3 (valência 3+) são mostrados para comparação. | 78 |
| Figura 43 | - Transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS medidas na borda-K do Co obtidas para os pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$. Os símbolos correspondem aos pontos experimentais e as linhas contínuas aos ajustes teóricos. Na parte superior apresentamos as TF para as referências do Co, Co metálico (Co), CoO e Co_2O_3 . Na parte inferior temos a TF para a amostra TiO_2 medida na borda-K do Ti. | 80 |
| Figura 44 | - (a) Espectro de PL dos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$ obtidos a 7 K com excitação em 325 nm. Os espectros estão normalizados pela emissão DX. (b) Detalhe da região NBE. (c) Espectro de emissão da amostra TiO_2 com os ajustes gaussianos (<i>self-trapped excitons</i> - STE e V_0^s). | 83 |
| Figura 45 | - Curvas de magnetização (M) em função do campo magnético externo (H) dos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$ ($y \neq 0$) obtidas a 300 K. Na inserção inferior à direita evidenciamos a região ao redor de $H = 0$ de modo a observarmos a histerese magnética. Na inserção superior à esquerda temos a magnetização de saturação (M_S) em função da concentração efetiva de antimônio (y_E). | 86 |

LISTA DE TABELAS

| | | | |
|----------|---|---|----|
| Tabela 1 | - | Parâmetros e características das formas polimórficas do dióxido de titânio anatásio e rutilo. | 27 |
| Tabela 2 | - | Produtos utilizados e suas respectivas massas. | 55 |
| Tabela 3 | - | Resultado do tratamento estatístico da distribuição do tamanho de grão nos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$. Aqui σ_g é o desvio geométrico da distribuição. Valores de das concentrações efetivas de Co (x_E) e Sb (y_E) medias via EDS. | 63 |
| Tabela 4 | - | Concentração do Sb^{3+} (y^{3+}) obtido dos dados de XANES (Borda- L_I do Sb) e as estimativas teóricas das concentrações de vacâncias de oxigênio ($[V_o]$) e vacâncias de titânio ($[V_n]$). Para as amostras com Sb $[V_o]$ é apresentado em função da contribuição relativa devido a presença do Sb^{3+} ($[V_o]_{Sb^{3+}}$) em adição aos valores devido a dopagem com Co^{2+} ($[V_o]_{Co}$). $\Delta[V_o]$ e $\Delta[V_n]$ correspondem ao aumento percentual das concentrações específicas em função da dopagem. Todos os parâmetros estão em porcentagem atômica (%). | 76 |
| Tabela 5 | - | Valores de distâncias interatômicas (R), número de coordenação (N), valor de Debye-Waller (σ^2) e fator de qualidade (FQ) obtidos das simulações dos espectros EXAFS da borda-K do Co | 81 |
| Tabela 6 | - | Parâmetros da caracterização magnética: susceptibilidade magnética (χ_M), magnetização de saturação (M_S), e campo coercivo (H_C). | 87 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------------------|---|
| AC | Ácido Cítrico |
| BC | Banda de Condução |
| BMP | (<i>Bound Magnetic Polarons</i>) Polarons Magnéticos Ligados |
| BV | Banda de Valência |
| CCD | (<i>Charge-coupled Device</i>) Dispositivo de Carga Acoplada |
| DRX | Difração de Raios-X |
| EDS | (<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>) Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia |
| E_g | Energia de <i>Gap</i> |
| EG | Etilenoglicol |
| EXAFS | (<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>) Espectroscopia de Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X |
| H | Campo Magnético Externo |
| ICSD | (<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>) Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas |
| LNLS | Laboratório Nacional de Luz Síncrotron |
| M | Metal |
| M_s | Magnetização de Saturação |
| MET | Microscopia Eletrônica de Transmissão |
| MT | Metais de Transição |
| NBE | (<i>Near Band Edge</i>) Próximo ao Degrau da Borda |
| OMD | Óxidos Magnéticos Diluídos |
| s | |
| PL | (<i>Photoluminescence</i>) Fotoluminescência |
| RTFM | (<i>Room Temperature Ferromagnetism</i>) Ferromagnetismo a Temperatura Ambiente |
| SAED | (<i>Selected Area Electron Diffraction</i>) Difração de Elétrons em Área Seleccionada |
| STE | (<i>Self-trapped Excitons</i>) Éxcitons auto-presos |
| SMD | Semicondutores Magnéticos Diluídos |
| s | (<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>) Dispositivo de Interferência Quântica Supercondutora |
| SQUID | |
| D | |
| T_c | Temperatura de Curie |
| TEY | (<i>Total Electron Yield</i>) Rendimento Total Eletrônico |
| TF | Transformada de Fourier |
| V_O | Vacâncias de Oxigênio |
| V_{Ti} | Vacâncias de Titânio |
| XANES | (<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>) Espectroscopia de Raios-X Próximo a Borda de Absorção |
| XAS | (<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>) Espectroscopia de Absorção de Raios-X |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 17 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 21 |
| 2.1 | SEMICONDUCTORES..... | 21 |
| 2.2 | SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS | 24 |
| 2.3 | O DIÓXIDO DE TITÂNIO - TiO_2 | 25 |
| 2.3.1 | Dióxido de Titânio dopado com Metais de Transição | 29 |
| 2.4 | PROPRIEDADES MAGNÉTICAS | 30 |
| 2.4.1 | Diamagnetismo | 32 |
| 2.4.2 | Paramagnetismo | 33 |
| 2.4.3 | Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo | 33 |
| 2.5 | TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO | 36 |
| 2.5.1 | Método dos Precursores Poliméricos: Pechini | 36 |
| 2.6 | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 38 |
| 2.6.1 | Difração de Raios-X | 38 |
| 2.6.2 | Espectroscopia de Espalhamento Raman | 40 |
| 2.6.3 | Microscopia Eletrônica de Transmissão | 42 |
| 2.6.4 | Espectroscopia de Absorção de Raios-X | 45 |
| 2.6.5 | Espectroscopia de Fotoluminescência | 49 |
| 2.6.6 | Magnetometria SQUID | 51 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 54 |
| 3.1 | SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE TiO_2 DOPADO COM Co E Sb ($\text{Ti}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2-\delta}$) | 54 |
| 3.2 | CARACTERIZAÇÕES QUÍMICA E ESTRUTURAL | 58 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 60 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL | 60 |
| 4.2 | CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA | 85 |
| 5 | CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS | 89 |
| | REFERÊNCIAS | 92 |

1 INTRODUÇÃO

Desde o desenvolvimento dos primeiros dispositivos eletrônicos baseados no controle do fluxo de corrente elétrica em materiais semicondutores, registramos com o passar dos anos, um avanço considerável tanto em tecnologias quanto em capacidades de processamento e desempenho. Contudo, uma nova tecnologia em que, além do fluxo de corrente elétrica, o grau de liberdade do *spin* de portadores de carga é utilizado, vem sendo desenvolvida e estudada pela comunidade científica. Essa área é chamada de *spintrônica*, e se associa à eletrônica convencional. Essa nova tecnologia potencialmente agrega vantagens com relação a eletrônica, tais como aumento da velocidade de processamento e consumo de energia.

Nesse contexto, materiais que conjugam propriedades semicondutoras e magnéticas são potencialmente candidatos para aplicação no desenvolvimento de dispositivos *spintrônicos*. Entretanto, na natureza são encontrados apenas o EuS e EuSe como semicondutores magnéticos, entretanto estes materiais possuem temperatura de Curie (T_C) de ordem alguns poucos kelvins (~ 10 K), muito abaixo da temperatura ambiente, impossibilitando a sua aplicação em dispositivos comerciais [1, 2]. Uma solução proposta é o desenvolvimento de ligas semicondutoras e metais de transição (MT). Em geral a porcentagem dos MT adicionada à matriz semicondutora não excede 10% (porcentagem atômica) de modo que se entende estas ligas como soluções em estado sólido em que o MT é diluído na matriz semicondutora. Esta nova classe de materiais é denominada de semicondutores magnéticos diluídos (SMDs).

Trabalhos experimentais e teóricos nesta área de pesquisas foram motivados pelos resultados teóricos de Dietl e colaboradores publicado no ano 2000 [3]. Nestes estudos Dietl e colaboradores apontavam que semicondutores de *gap* largo, em especial o ZnO e o GaN, dopados com Mn deveriam apresentar ordenamento ferromagnético com T_C acima da temperatura ambiente (RTFM – *Room Temperature Ferromagnetism*). Estes resultados teóricos impulsionaram fortemente a busca por SMDs durante a década passada. O primeiro relato experimental demonstrando ferromagnetismo nestes sistemas foi apresentado por Matsumoto e colaboradores em 2001 [4], na qual se tratava de filmes finos da matriz de TiO₂ na estrutura anatásio

dopada com diferentes concentrações de Co, em que se obteve um momento magnético de $0,32 \mu_B$ por átomo de Co. Desde então, têm sido estudados filmes finos e nanopartículas tanto com a estrutura anatásio e quanto rutilo dopado com diferentes MT, preparados através de diferentes processos físicos e químicos.

Os trabalhos anteriormente mencionados reportam momentos magnéticos que vão desde $0,16$ até $1,7 \mu_B$ por átomo de Co [5]. Tal espectro de momentos magnéticos impedem o completo entendimento da natureza do RTFM observado nestes sistemas. Masumoto e colaboradores atribuem o RTFM observado em suas amostras ($Ti_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$) aos *spins* dos íons de Co em caráter substitucional aos íons de Ti na matriz de TiO_2 . Por outro lado, estudos demonstram evidências da formação de agregados de Co metálico em escala nanométrica, dificultando sua detecção, ao invés de termos a substituição do Ti pelo Co [6].

De modo geral a natureza das propriedades magnéticas dos SMDs é ainda uma questão controversa e inconclusiva, sendo questionadas as condições de crescimento das amostras, a atmosfera e temperatura de tratamentos, a natureza e as concentrações dos dopantes, a presença de fases secundárias e etc. [7]. Entretanto, há um consenso em que defeitos pontuais presentes na estruturada da matriz semicondutora desempenham um importante papel na origem do RTFM usualmente observado [8, 9]. Contudo, mesmo aqui, a natureza dos defeitos e suas concentrações são também questão de debate na comunidade científica. Recentemente relatos experimentais e teóricos apontaram a relação entre defeitos do tipo vacâncias de oxigênio (V_O) e o RTFM. Nestes casos a interação entre os íons de Co e as V_O nos sistemas $Ti_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ (δ correspondendo à densidade das V_O) foi apontada como a responsável pelo ordenamento ferromagnético [10, 11]. Entretanto, a relação entre as V_O e os dopantes ainda não pode ser claramente explicitada, havendo relatos experimentais da observação de RTFM mesmo em sistemas sem a adição de dopantes [12]. Já em 2013 nosso grupo de pesquisas apresentou relato experimental com amostras nanoestruturadas de $Ti_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ na fase anatásio demonstrando claramente que V_O não poderiam ser apontadas como o defeito estrutural necessário para a obtenção do RTFM [7].

Neste cenário o presente trabalho visa, pois, preparar amostras nanoestruturadas de TiO_2 dopadas com Co na fase anatásio tendo como defeito majoritário na estrutura da matriz defeitos no sítio do Ti, vacâncias de Ti (V_{Ti}), de modo a analisarmos sua relação com as propriedades magnéticas do material. Na estrutura do TiO_2 o Ti assume estado de oxidação 4+, já o Co na dopagem em caráter substitucional ao Ti assume estado de oxidação 2+. Assim sendo, pelo processo de compensação de cargas, a dopagem com Co induz V_{O} na estrutura na proporção teórica de 1:1, uma V_{O} para cada íon Co^{2+} adicionado à matriz de TiO_2 . A indução de vacâncias no sítio do Ti, a partir deste mesmo processo, compensação de cargas, se dá através da adição de elementos com estados de oxidação superior a 4+. Pensando-se em uma solução em estado sólido dos materiais em questão, selecionamos para esta dopagem o Sb, que pode assumir o estado de oxidação 5+ e 3+, sendo o 5+ o estado mais favorável para sua incorporação à matriz de TiO_2 dado seu raio cristalino, neste estado, correspondente a 0,74 Å, valor muito próximo ao raio cristalino do Ti^{4+} na estrutura anatásio do TiO_2 , 0,745 Å. Considerando-se a inserção do Sb^{5+} na estrutura do TiO_2 , pra cada quatro íons de Sb^{5+} induzimos uma V_{Ti} , proporção 4:1.

Portanto, apresentamos nesta dissertação a preparação e a caracterização estrutural e magnética de amostras nanoestruturadas de TiO_2 na fase anatásio dopado com Co e Sb ($\text{Ti}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2-\delta}$) nas concentrações de $x = 0; 0,03$ e $y = 0; 0,04; 0,08; 0,12$ e $0,16$. A preparação das amostras foi feita pelo método dos precursores poliméricos, mais conhecido como Pechini. A caracterização estrutural se deu através das técnicas: difração de raios-X (DRX), utilizada para determinar as estruturas cristalinas dos materiais e a presença ou não de fases secundárias; espectroscopia de espalhamento Raman, técnica complementar ao DRX; espectroscopia de absorção de raios-X (XAS - *X-Ray Absorption Spectroscopy*), utilizada para determinar os estados de oxidação e o ambiente cristalográfico dos dopantes introduzidos na matriz de TiO_2 ; a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e suas técnicas correlatas, difração de elétrons (SAED - *Selected Area Electron Diffraction*) e espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*), utilizados na determinação da morfologia dos pós preparados, a sua estrutura e composição química e, por fim, a Fotoluminescência (PL - *Photoluminescence*), que nos dá informações a respeito dos

defeitos presentes e suas relativas densidades. Já a caracterização magnética se deu por magnetometria SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*).

No capítulo a seguir encontra-se uma revisão bibliográfica sobre os principais aspectos que serão tratados nesta dissertação. Já no capítulo 3 descreveremos os procedimentos relacionados à técnica de preparação. No capítulo 4 serão expostos os resultados experimentais das técnicas ditas acima, e por fim, o capítulo 5 apresenta as conclusões e considerações finais com base no que fora obtido.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresentaremos uma revisão sobre os principais temas pertinentes a elaboração e execução desta dissertação. Primeiramente apresentaremos as características gerais dos materiais objeto de estudo da proposta de trabalho, focando posteriormente nas propriedades do TiO_2 e do sistema TiO_2 dopado com Co ($\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$). Na sequência apresentaremos a técnica dos precursores poliméricos (Pechini) e, por fim, os detalhes físicos das técnicas de caracterização utilizadas.

2.1 SEMICONDUTORES

A natureza elétrica de um material está relacionada com sua condutividade elétrica, ou seja, a facilidade na qual é capaz de conduzir uma corrente elétrica. Esses materiais são classificados em três grupos: os condutores, os semicondutores e os isolantes. Para um semicondutor, à temperatura de 0 K, a banda de valência é totalmente preenchida por elétrons e a banda de condução totalmente vazia. Na ausência de portadores na banda de condução não há, portanto, condução de eletricidade pelo semicondutor. Nesse caso, o semicondutor funciona como um material isolante. Ao aumentar a temperatura, alguns poucos elétrons da banda de valência adquirem energia térmica o suficiente para saltar da banda de valência para a banda de condução, deixando, por sua vez, lacunas (falta do elétron) com cargas positivas na banda de valência. Os elétrons termicamente excitados na banda de condução e as lacunas na banda de valência permitem agora a condução de corrente elétrica pelo semicondutor. À temperatura ambiente, por exemplo, a resistividade elétrica de um semicondutor está na faixa de 10^{-2} e $10^9 \Omega\cdot\text{cm}$, uma condutividade considerada alta em relação a dos isolantes e baixa em relação aos condutores (metais), por isso o nome *semicondutores* [13, 14].

Individualmente os níveis energéticos para os elétrons em um átomo são discretos, definidos em camadas K, L, M , etc., associados ao número quântico principal $n = 1, 2, 3$, etc., respectivamente; e subcamadas s, p, d, f e etc., associados ao número quântico orbital $l = 0, 1, 2, 3$ e etc., respectivamente. Para cada subcamada s, p, d, f e etc.

existem, por sua vez, um, três, cinco e sete estados permitidos, relacionados aqui ao número quântico magnético orbital, m_l . Cada combinação possível destes três números quânticos (n , l e m_l) é denominada de orbital, cada orbital pode por sua vez ser ocupado por apenas dois elétrons, um elétron com o número quântico de spin $m_s = +1/2$ e outro com $m_s = -1/2$. Ao conjunto dos números quânticos denominamos de estado quântico. Em um sistema fechado, pelo princípio de exclusão de Pauli, um estado quântico pode somente ser ocupado por apenas um único elétron. Já em um sólido cristalino, o qual possui um grande número de átomos a distâncias relativamente próximas, os elétrons são influenciados pelos elétrons e núcleo do átomo adjacente, ou seja, pela rede cristalina. Como consequência, devido ao princípio de exclusão de Pauli, os estados discretos mais externos dos átomos se somarão, formando as bandas de energia. A Figura 1-a ilustra a formação das bandas de energias relativa a um determinado estado. A Figura 1-b ilustra o diagrama de bandas para uma dada hipotética distância interatômica de equilíbrio.

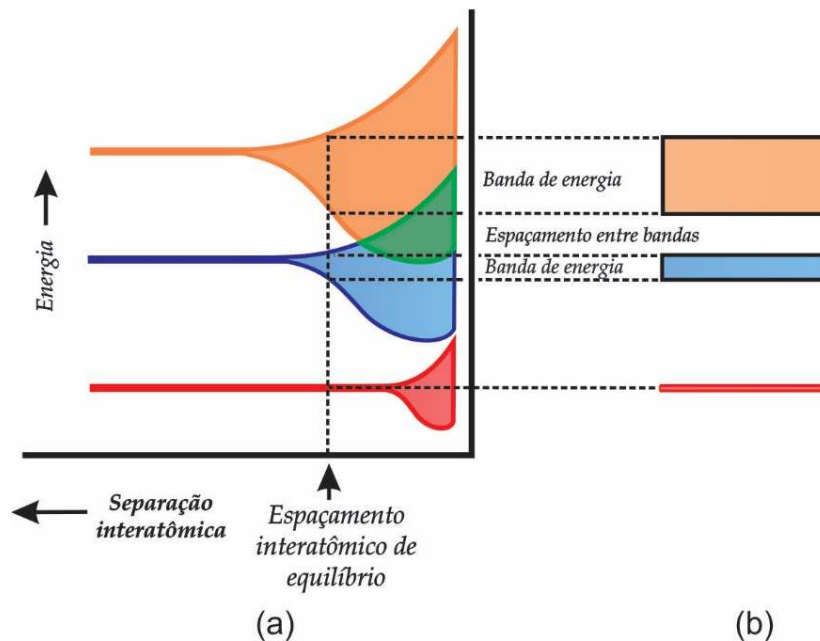


Figura 1 - (a) Formação das bandas de energia em função da separação interatômica para um agregado de átomos. (b) Representação convencional da estrutura das bandas de energia eletrônica para um material sólido na separação interatômica de equilíbrio.

Fonte: Adaptado da referência [14].

O espaçamento entre os estados eletrônicos dentro de uma banda depende da distância entre os átomos do cristal, porém a diferença de energia de cada um dos

estados adjacentes é extremamente pequena, de modo que consideramos praticamente um contínuo em energia. Já os estados mais internos do átomo (níveis de caroço), estes podem não interagir com a rede cristalina e, assim, manter seu caráter individual e discreto.

Existem quatro diferentes tipos de estrutura de bandas a 0 K. A primeira, Figura 2-a, em que a banda mais externa está parcialmente preenchida por elétrons, esta banda define a categoria dos metais, em particular aqueles que apresentam um elétron de valência, como, por exemplo, o Co. A segunda estrutura de banda, Figura 2-b, em que há uma superposição de uma banda vazia com uma preenchida, este tipo de estrutura de bandas também define a classe dos metais, como o Mg. A terceira (Figura 2-c) e a quarta (Figura 2-d) estrutura de bandas são semelhantes. Nestes casos, a banda de valência (BV) está totalmente preenchida por elétrons e separada da banda de condução (BC), totalmente vazia, por uma banda proibida em energia. A diferença em energia entre a BC e a BV é denominada de energia de *gap* (E_g), a magnitude de E_g define as categorias dos isolantes e dos semicondutores. Para E_g relativamente grande temos os isolantes (Figura 2-c), do contrário, temos os semicondutores (Figura 2-d).

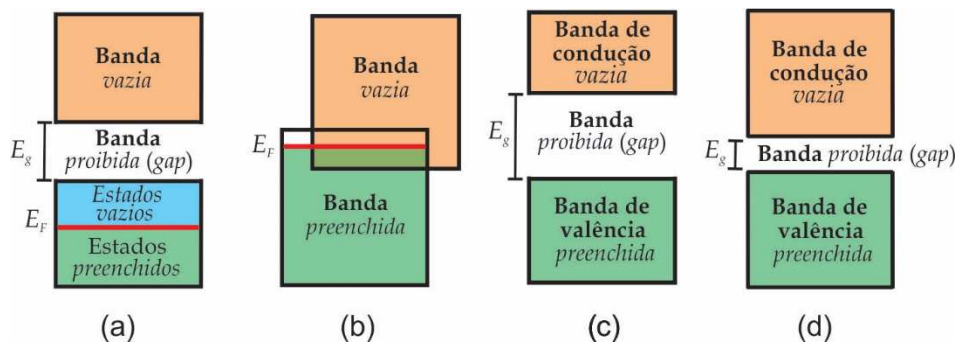


Figura 2 - Esquema de ocupação das bandas de energia eletrônica em: (a) e (b) metais; (c) isolantes; (d) semicondutor. Sendo E_F (energia de Fermi) a energia correspondente ao estado preenchido mais elevado a 0 K.

Fonte: Adaptado da referência [14].

Os semicondutores são largamente empregados na indústria elétrica e eletrônica, uma vez que são os materiais utilizados na fabricação de dispositivos, tais como os diodos, transistores, comutadores, células fotoelétricas e etc. Estes dispositivos podem ser usados como elementos independentes em circuitos discretos ou como componentes de circuitos integrados em *chips* como os processadores utilizados em

computadores. O silício e o germânio, como exemplo, são os materiais semicondutores mais comuns encontrados na indústria eletrônica.

2.2 SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS

Os Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD) são materiais que têm atraído um grande interesse nos últimos anos devido à possibilidade de apresentarem ferromagnetismo à temperatura ambiente, ou seja, temperatura de Curie (T_c) acima da temperatura ambiente. Tanto que a questão sobre a possibilidade de se obter estes materiais foi uma das 125 questões levantadas na edição comemorativa do 125º aniversário da revista *Science* em 2005 em que apresentava as questões mais instigantes a serem respondidas durante o primeiro quarto deste século [15].

Em um SMD os átomos de uma matriz (ordinariamente semicondutora) são parcial e aleatoriamente substituídos por átomos magnéticos. Forma-se, assim, soluções sólidas (ou ligas) em que átomos magnéticos estão diluídos na rede do material semicondutor de modo a agregarem à matriz semicondutora as propriedades magnéticas desejadas. A Figura 3-a mostra uma representação esquemática desta categoria de materiais em contraposição a um semicondutor não magnético (Figura 3-b) e um semicondutor magnético (Figura 3-c).

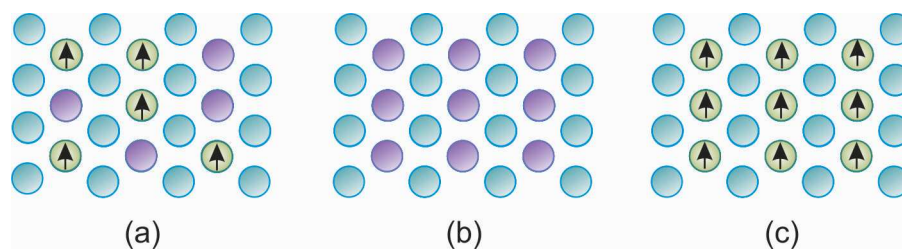


Figura 3 - Modelo esquemático de um semicondutor binário: (a) magnético diluído; (b) não magnético e (c) magnético.

Fonte: Adaptado da referência [16].

Os grupos de semicondutores atualmente mais utilizados na produção de SMD são os semicondutores II-VI e III-V. Entre o grupo III-V, se destaca o GaAs onde as propriedades magnéticas são bem explicadas por um mecanismo de troca indireta em que o ferromagnetismo entre os íons magnéticos é mediado por portadores livres.

Infelizmente a baixa temperatura de Curie encontrada nesses materiais não é apropriada para a maioria das aplicações práticas [17]. Artigos recentes mostram outros semicondutores dopados com metais de transição (MT), como por exemplo, GaN que possui estado ferromagnético estável dopado com vários elementos, V, Cr, ou Mn. Na família II-VI, os primeiros semicondutores estudados foram CdTe e ZnSe dopados com Mn.

Por sua vez, SMDs da família com ânions O^{2-} , os óxidos, como TiO_2 dopado com MT, compõem uma interessante subclasse denominada de Óxidos Magnéticos Diluídos (OMD) que merece atenção especial. Os óxidos possuem energia de *gap* relativamente grande, com valores entre 3 e 4 eV, e, como colocado na introdução desta dissertação, desde a predição teórica de RTFM em semicondutores de *gap* largo [3], os óxidos dopados com MT, os OMDs, como o TiO_2 , o ZnO, o SnO_2 e o In_2O_3 , têm recebido grande atenção [18-21]. Entretanto, apesar do grande esforço empreendido, a origem do RTFM observado nestes sistemas permanece ainda inconclusiva e controversa. Os primeiros trabalhos atribuíram o RTFM observado a um mecanismo mediado por portadores [22]. Contudo existe um consenso de que defeitos estruturais desempenham um papel importante em promover o ordenamento ferromagnético desejado. Neste cenário, os principais modelos teóricos propostos a explicar a origem e as propriedades do ferromagnetismo nestes sistemas supõem que elétrons introduzidos por defeitos do tipo doadores na BC [23] ou formando *bound magnetic polarons* (BMP) [24] sejam os responsáveis pelo acoplamento ferromagnético entre os íons dos MT inseridos na matriz óxida. Outro importante modelo, na tentativa de se explicar o RTFM observado em sistemas sem dopagem [25], relaciona a resposta ferromagnética a spins de elétrons localizados em defeitos pontuais ou estendidos, o chamado ferromagnetismo d^0 .

2.3 O DIÓXIDO DE TITÂNIO - TiO_2

O dióxido de titânio (TiO_2) tem sido extensivamente estudado nas últimas décadas devido a suas excelentes propriedades como fotocatalisador e em uma enorme variedade de aplicações na área de optoeletrônica [26-29]. O TiO_2

ocorre em três formas polimórficas distintas: bruquita, rutilo, e anatásio. Na natureza, a fase bruquita é pouco abundante e considerada instável, já o rutilo e o anatásio, mais comuns, são as fases mais estudadas. A fase rutilo é a mais estável e é formada em temperaturas relativamente altas. A fase anatásio, por sua vez, é metaestável e se forma em temperaturas mais baixas (cerca de 450 °C) [30]. A fase 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 $\sim 8\%$ [31]. 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 [32].

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 em que cada átomo de titânio é coordenado octaédricamente 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 à distância de 1,95 Å e dois oxigênios a 1,98 Å [33]. A Figura 4 apresenta as representações das formas polimórficas, estruturas cristalinas, do TiO_2 .

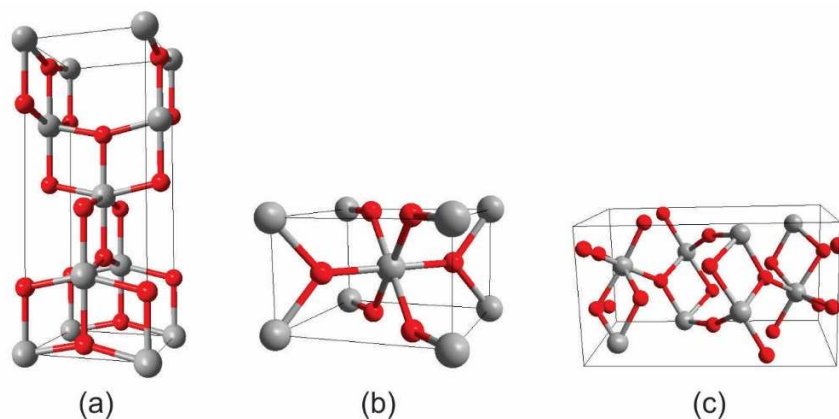


Figura 4 - Imagens em perspectiva tridimensional das células unitárias das fases (a) anatásio; (b) rutilo e (c) bruquita. Os átomos de Titânio estão representados pela cor cinza e o oxigênio pela cor vermelha.

Fonte: Do autor.

Parâmetros estruturais, eletrônicos e propriedades como a solubilidade, a dureza entre outras do TiO₂, são significativamente dependentes da fase cristalina, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros e características das formas polimórficas do dióxido de titânio anatásio e rutilo.

| Parâmetros | Anatásio | Rutilo |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Estrutura Cristalina | Tetragonal | Tetragonal |
| Átomos por Cella Unitária (Z) | 4 | 2 |
| Grupo Espacial | <i>I4₁/amd</i> | <i>P4₂/mnm</i> |
| Parâmetros de Rede (Å) | <i>a</i> = 3,785 <i>c</i> = 9,514 | <i>a</i> = 4,594 <i>c</i> = 2,959 |
| Volume da Cella Unitária (Å ³) | 136,300 | 62,449 |
| Densidade (Kg.m ⁻³) | 3894 | 4250 |
| <i>E_g</i> calculada indiretamente | | |
| (eV) | 3,23 – 3,59 | 3,02 – 3,24 |
| (nm) | 345,4 – 383,9 | 382,7 – 410,1 |
| <i>E_g</i> 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 |
| Durezas (Mohs) | 5,5 – 6 | 6 – 6,5 |

Fonte: Adaptado da referência [33].

As fases anatásio e rutilo podem ser identificadas pelas técnicas de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de espalhamento Raman. Na Figura 5-a temos os difratogramas e na Figura 5-b os espectros Raman característicos para as fases anatásio e rutilo. Observamos claramente que tanto os padrões de difração quanto os espectros RAMAN são muito distintos para as duas fases.

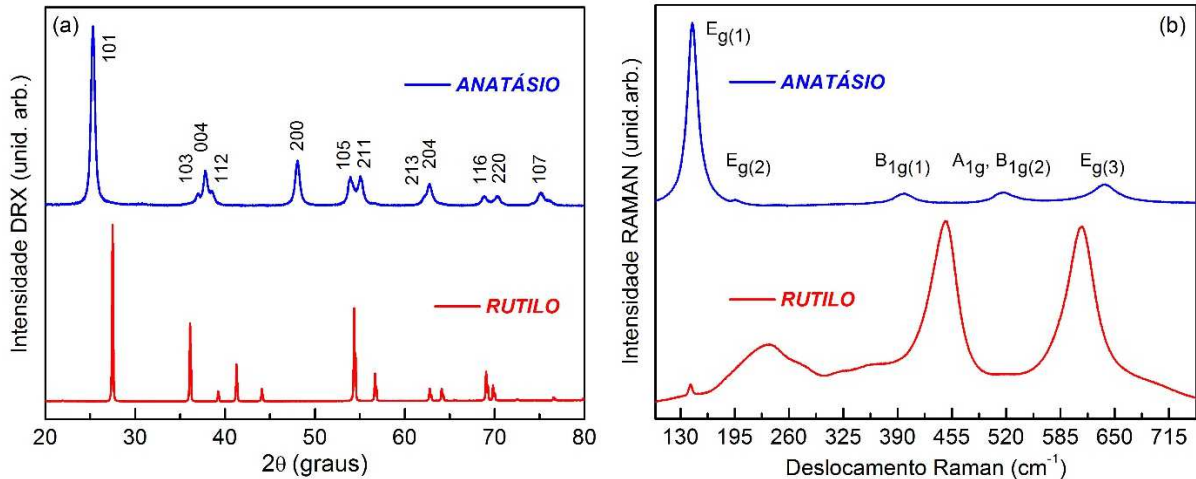


Figura 5 - (a) Padrão de DRX ($\text{Cu}_{K\alpha}$) e (b) espectros RAMAN de amostras de TiO_2 preparadas pelo método dos precursores poliméricos queimada em $450\text{ }^\circ\text{C}$ obtendo a fase anatásio e queimada em $1000\text{ }^\circ\text{C}$ correspondendo a fase rutilo.

Fonte: Do autor.

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 [32]. 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 [34]. 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 para obtenção de TiO_2 anatásio/rutilo [32]. A presença de íons metálicos como dopantes no TiO_2 , além de afetar suas propriedades de fotoreatividade e catálise, também afeta drasticamente as temperaturas de transição de fase anatásio-rutilo, assim como as condições de preparação destes sistemas [35]. 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 [36], as quais são influenciadas pelo método de síntese, variável que será abordada em seção mais adiante.

2.3.1 Dióxido de Titânio dopado com Metais de Transição

Devido as suas excelentes propriedades [37] o TiO_2 se coloca como uma interessante matriz para um OMD. Na literatura encontramos muitos relatos sobre a observação de RTFM em sistemas de TiO_2 dopado com diferentes MT ($\text{Ti}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}_2$) e até mesmo com elementos não magnéticos [38]. Entretanto o caso mais estudado é com dopagem com Co ($\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$), no qual, como colocado anteriormente, foi observado pela primeira vez o RTFM [4]. Mais tarde comportamento semelhante foi relatado por Hong e colaboradores agora com dopagem com V [39, 40]. Atualmente ainda é grande o interesse em OMDs a base de TiO_2 , tanto em escala volumétrica [41], quanto em escala nanométrica (filmes finos [42], nanopartículas [43], nanofios [44], nanotubos[45]).

Como colocado anteriormente, existem vários modelos teóricos atualmente propostos para se explicar o RTFM nos OMDs, mais especificamente para o sistemas $\text{Ti}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}_2$ citamos: ferromagnetismo mediado por portadores de carga [46], supertroca [47], o BMP [48], Stoner ferromagnetismo por transferência de carga em bandas de defeitos [49] e magnetismo associado à ligações abertas [50]. De maneira geral todos estes modelos têm sérias dificuldades em explicar todos os dados experimentais disponíveis. Por exemplo, o modelo baseado da mediação de portadores é o mais popular ponto de vista, entretanto falha em explicar o RTFM observado em dielétricos, como o sistema $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ [51], e os grandes valores de momento magnéticos por Co encontrados em sistemas de baixa concentração de dopantes [52]. Além do mais, uma das dificuldades principais em se entender o RTFM nos OMDs é a grande dependência de suas propriedades magnéticas com relação as muitas condições de preparação e pequenas diferenças estruturais, confirmada por muitos trabalhos experimentais e teóricos [53]. Ao mesmo tempo em que encontramos abundantes evidências na literatura indicando a ausência de ordenamento ferromagnético nos sistemas estruturalmente considerados OMDs [7, 17, 54].

Muitos relatos recentes têm mostrado a importância de defeitos estruturais, em especial as V_O [55], para se conseguir o RTFM tanto em sistemas dopados, quanto não dopados. Em especial para o caso do TiO_2 não dopado foi relatado RTFM em

temperaturas de até 880 K [56]. Contudo, não existe consenso. Por exemplo, Yang e colaboradores mostraram que os estados livres de *spin* do TiO_2 deveriam se acoplar antiferromagneticamente devido ao excesso de elétrons introduzido pelas V_O [57]. Foi demonstrado ainda que no caso do TiO_2 as propriedades magnéticas podem ser ajustadas de acordo com as densidades de defeitos, como por exemplo, via hidrogenação [58]. Ainda, muitas publicações têm demonstrado que o RTFM nos OMDs possui relação direta com defeitos nos sítios dos cátions [59-62]. Especificamente para o caso do $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ nosso grupo demonstrou claramente em 2013 que V_O não podem ser associadas ao RTFM usualmente observado nestes sistemas [7].

2.4 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Desde os primórdios de nossa civilização, os fenômenos magnéticos foram observados devido à existência de ímãs naturais, as magnetitas. Observou-se que tal material exercia uma força atrativa ou repulsiva sobre objetos de ferro. A primeira aplicação tecnológica do magnetismo foi a bússola. No início do século XIX, Oersted descobriu que uma corrente elétrica, ao circular por um fio também produzia um efeito magnético observado pela mudança na orientação da agulha de uma bússola. Assim se estabeleceu a correlação entre magnetismo e eletricidade e desde então os fenômenos magnéticos passaram a ser intensamente estudados. Já no século XX, Curie e Weiss demonstraram a estreita dependência das propriedades magnéticas dos materiais com a temperatura. Atualmente o magnetismo é um dos pilares científicos do conhecimento humano. Dentre as diversas áreas de pesquisas destacamos a *spintrônica*, que faz a ligação de grande interesse tecnológico entre o magnetismo e a eletrônica, dada a grande demanda por novos dispositivos.

As propriedades magnéticas macroscópicas dos materiais são consequências dos momentos magnéticos dos elétrons individuais. Cada elétron em um átomo possui momentos magnéticos que têm sua origem associada a duas fontes, (i) o momento magnético orbital e o (ii) momento magnético de *spin*. A primeira está relacionada à teoria de que os elétrons giram em órbitas ao redor do núcleo de um átomo e a segunda é de natureza intrínseca do elétron. 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 imã 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 6 apresenta o momento de dipolo magnético orbital e de *spin*.

O momento magnético devido ao movimento orbital do elétron pode ser descrito em uma unidade fundamental chamada de magnéton de Bohr, μ_B , que possui a magnitude de $9,27 \times 10^{-24}$ A/m². Para cada elétron em um átomo, o momento magnético de *spin* é de $\pm g m_S \mu_B$, onde g é o fator giromagnético do elétron e m_S é o número quântico de *spin*. O momento magnético total de um átomo é a soma dos momentos magnéticos tanto orbitais como do *spin* de cada um de seus elétrons constituintes, levando em consideração os cancelamentos de momento devido ao princípio de exclusão de Pauli [13]. Os materiais compostos por átomos que possuem camadas eletrônicas totalmente preenchidas não são capazes de serem magnetizados permanentemente [13, 14, 63].

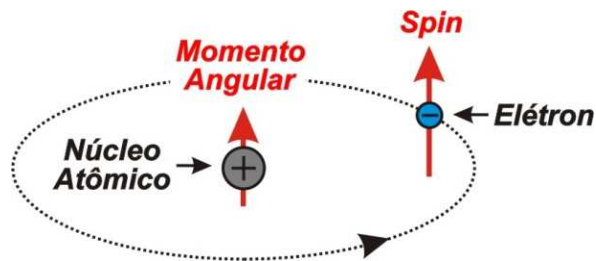


Figura 6 - Demonstração esquemática dos momentos magnéticos que estão associados a um elétron em movimento orbital.

Fonte: Adaptado da referência [14].

O comportamento dos materiais num campo magnético externo é determinado pela origem de seus dipolos magnéticos e pela natureza da interação entre eles. A grandeza que representa o estado magnético de um material é o vetor magnetização \vec{M} . Dependendo da origem microscópica de sua magnetização e das interações internas, os materiais podem apresentar diferentes comportamentos magnéticos, dentre eles destacamos: o diamagnetismo, o paramagnetismo, o ferromagnetismo, o

antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo. Todos os materiais exibem pelo menos um desses tipos, e o comportamento depende da resposta do elétron e dos dipolos magnéticos à aplicação de um campo magnético externo. Na sequência apresentamos qualitativamente cada um deles.

2.4.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo é o tipo mais fraco de resposta magnética de um sistema e é caracterizado por uma susceptibilidade magnética negativa e da ordem de 10^{-15} . A origem do diamagnetismo está na variação do momento angular orbital dos elétrons induzida pela aplicação de um campo externo. A explicação clássica deste fenômeno vem da lei de Lenz, na qual uma variação de campo magnético resulta numa corrente elétrica induzida que tende a se opor a esta variação, isto é, criando um campo oposto ao aplicado. Este fenômeno ocorre em qualquer átomo. Mas como ele é muito fraco, só é significativo quando no material não há dipolos magnéticos permanentes que produzem efeitos muito mais pronunciados. Os materiais diamagnéticos são aqueles cujos átomos ou íons têm camadas eletrônicas completas. Este é o caso dos gases nobres, He, Ne, Ar, Kr, Xe. É também o caso dos sólidos com ligações iônicas, cujos átomos trocam elétrons para ficarem com suas últimas camadas completas, tais como NaCl, KBr, LiF e CaF₂. A Figura 7 ilustra esquematicamente as configurações de dipolo magnético atômico para um material diamagnético, na ausência (Figura 7-a) e na presença (Figura 7-b) de um campo magnético externo; na figura, as setas representam os momentos de dipolo atômico.

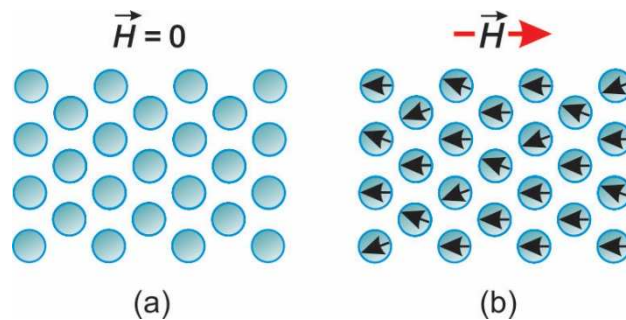


Figura 7 - Configuração esquemática dos momentos de dipolos magnéticos atômicos para um material *diamagnético* (a) na ausência e (b) na presença de campo magnético \vec{H} .

Fonte: Adaptado da referência [14].

Na ausência de um campo externo, não há dipolos; na presença de um campo, são induzidos dipolos que são alinhados em uma direção oposta a direção do campo.

2.4.2 Paramagnetismo

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 8. O paramagnetismo pode ser observado em átomos, moléculas ou defeitos da rede cristalina que possuem um número ímpar de elétrons. Nesse caso, não há a possibilidade do momento magnético total ser nulo, pois haverá sempre uma contribuição do momento de dipolo magnético, *spin*. É observado, também, em átomos e íons isolados que possuem uma camada interna parcialmente preenchida, em alguns compostos com um número par de elétrons e nos metais.

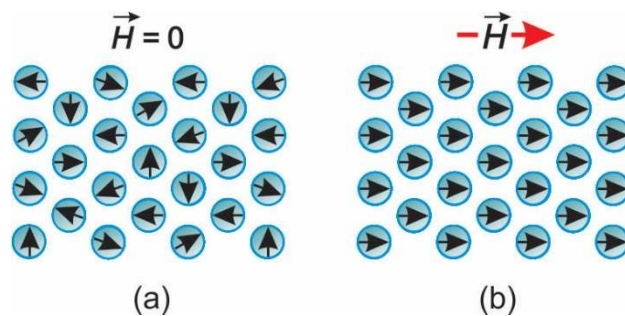


Figura 8 - Configuração esquemática dos momentos de dipolos magnéticos atômicos para um material *paramagnético* (a) na ausência e (b) na presença de campo magnético \vec{H} .

Fonte: Adaptado da referência [14].

2.4.3 Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo

Metais de transição, como o ferro, o níquel e o cobalto, na forma pura ou formando ligas com outros elementos, apresentam uma alta magnetização à

temperatura ambiente quando submetidos a um pequeno campo externo. Esses materiais são chamados ferromagnéticos e apresentam susceptibilidades magnéticas tão elevadas quanto 10^6 .

Os momentos magnéticos permanentes nos materiais ferromagnéticos resultam dos momentos magnéticos atômicos devido aos *spins* dos elétrons que não são cancelados em consequência da estrutura cristalina. Existe também uma contribuição do momento orbital do elétron, sendo pequena comparada ao *spin*. Em um material ferromagnético o acoplamento de troca¹ (*exchange coupling*) faz com que os momentos magnéticos de *spin* resultantes de átomos adjacentes alinhem-se uns com os outros (acoplamento de troca positivo) mesmo na ausência de campo externo. Isso está ilustrado esquematicamente na Figura 9-a. Esse alinhamento mútuo de *spins* existe ao longo de regiões do volume do cristal relativamente grandes, as quais denominamos de domínios magnéticos.

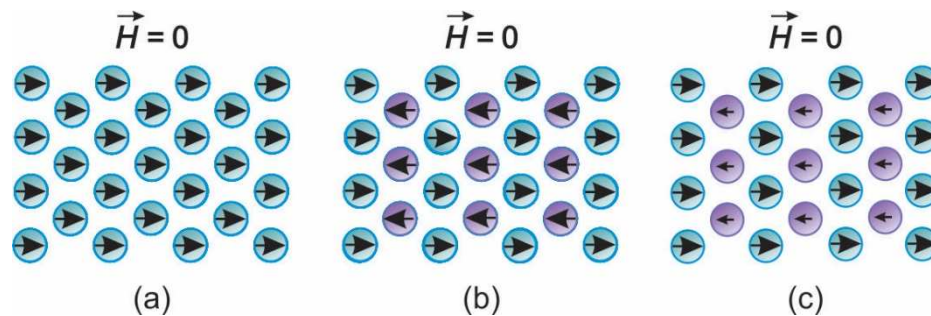


Figura 9 - Configuração esquemática do alinhamento mútuo de dipolos para um material (a) *ferromagnético*, (b) *antiferromagnético* e (c) *ferrimagnético*, os quais existirão mesmo na ausência de um campo magnético \vec{H} .

Fonte: Adaptado da referência [14].

Uma subclasse do ferromagnetismo é o antiferromagnetismo. O antiferromagnetismo é caracterizado por um acoplamento de troca entre dois íons vizinhos negativos, ou seja, seus *spins* tendem a se alinhar na mesma direção porém em sentidos opostos (antiparalelos). Isto dá origem a ordenamentos magnéticos mais

¹ Acoplamento de troca é uma interação puramente quântica com origem no princípio de Pauli e na interação coulombiana dos elétrons. A energia de troca para dois elétrons quaisquer, 1 e 2, de dois átomos vizinhos *a* e *b*, é dada pelo elemento de matriz da energia de interação eletrostática dos elétrons, com o estado em que o elétron 1 pertence ao átomo *a* e o elétron 2 pertence ao átomo *b*, e o estado em que o elétron 1 pertence a *b*, e o elétron 2 pertence a *a*. Quando calculada para todo o cristal ferromagnético, essa energia é mínima na situação em que todos os *spins* estão paralelos. A descoberta do acoplamento de troca foi feita, independentemente, por Heisenberg, Frenkel e Dorfman, em 1928.

complexos que o ferromagnetismo. O óxido de manganês (MnO), material cerâmico de natureza iônica que possui tanto íons de Mn^{2+} com íons de O^{2-} , exibe comportamento antiferromagnético. O momento magnético total associado aos íons O^{2-} é nulo, uma vez que ocorre o cancelamento total do momento de *spin* e orbital. Já os íons Mn^{2+} possuem um momento magnético que é de origem predominantemente de *spin*, os quais estão arranjados na estrutura cristalina sob pares com sentidos inversos. Os momentos magnéticos opostos se cancelam uns com os outros e a magnetização total é essencialmente zero, sem campo magnético aplicado. Esse arranjo está representado na Figura 9-b.

Já os materiais ferrimagnéticos, outra subclasse dos materiais ferromagnéticos, também são caracterizados por um acoplamento de troca negativo. Diferentemente do que acontece com os materiais antiferromagnéticos, nos ferrimagnéticos os momentos vizinhos são diferentes, a magnetização resultante é diferente de zero, como ilustrado na Figura 9-c. Na realidade, do ponto de vista macroscópico, as propriedades dos materiais ferrimagnéticos são muito semelhantes às dos ferromagnéticos. Uma das classes de materiais ferrimagnéticos muito importante para eletrônica é a dos ferrites. Ferrites são óxidos ferrimagnéticos com estrutura cristalina semelhante ao espinélio² $MgAl_2O_4$ (grupo espacial Fd_3m) [64]. Suas propriedades magnéticas decorrem da existência de íons magnéticos, como Fe, Ni, Co, Mn ou terras raras, no lugar do Mg ou Al. Sua estrutura complexa leva a uma distribuição de *spins* opostos uns aos outros. Duas propriedades importantes de alguns ferrites dão a eles grande importância tecnológica. São elas a rapidez da resposta da magnetização e a alta resistividade. Esta última permite que eles sejam usados em aplicações de altas frequências, inclusive na faixa de micro-ondas, porque não desenvolvem correntes parasitas, ou de Foucault, que são responsáveis pelo aquecimento e perda de energia nos metais ferromagnéticos.

² Espinélio é um óxido ternário cuja fórmula química é AB_2O_4 , onde A representa um cátion metálico divalente, que normalmente ocupa um sítio tetraédrico e B representa um cátion metálico trivalente, que normalmente ocupa um sítio octaédrico de um cristal de estrutura cúbica, um exemplo é o Co_3O_4 .

2.5 TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO

Há vários métodos sendo empregados e desenvolvidos para a produção de materiais óxidos, sendo que cada método influencia diretamente nas propriedades finais destes materiais. Filmes finos, por exemplo, têm sido preparados utilizando os métodos sol-gel, condensação a gás inerte, evaporação por plasma, *spray* pirólise ultrassônico, técnicas hidrotérmicas, deposição química a vapor, processo aerossol e precursor polimérico [65]. Métodos químicos têm merecido especial destaque na preparação de pós em escala nanométrica de alta pureza e características físicas [66]. 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 um determinado tratamento térmico [67]. Em particular, rotas químicas através de soluções apresentam, por sua vez, dois papéis importantes no processamento destes materiais: (i) contribuem para realização da síntese a baixa temperatura e alta pressão, tendo como produto de reação material na forma de pós e (ii) permite o desenvolvimento de técnicas de preparação para obtenção de filmes e outras formas, por exemplo, nanotubos [66]. Nesse contexto o método dos precursores poliméricos, conhecido como *Pechini*, é bastante utilizado, dado a sua alta pureza, homogeneidade química, custo relativamente baixo e a não necessidade de aparelhagem sofisticada [65].

2.5.1 Método dos Precursores Poliméricos: 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 [68]. Quando sais metálicos são misturados com o ácido carboxílico³, como o ácido cítrico (AC), ocorre o processo de quelação⁴ (complexação), formando um citrato metálico. Ao submeter o citrato

³ Em química orgânica, ácidos carboxílicos, ácidos orgânicos, são oxiácidos orgânicos caracterizados pela presença do grupo carboxila. Em fórmulas químicas, esses grupos são tipicamente representados como COOH ou CO₂H.

⁴ Um *quelato* é um composto químico formado por um íon metálico ligado por várias ligações covalentes a uma estrutura de compostos orgânicos.

metálico a uma temperatura de aproximadamente 100 °C adiciona-se um poliálcool⁵, como o etilenoglicol (EG), de modo a promover uma reação de poliesterificação, em que os quelatos ao reagir com o álcool, formarão éster⁶ e água. Aquecendo esse composto para remover toda água e solvente em excesso, formará no final uma resina polimérica viscosa (poliéster). 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. Após esse estágio, o poliéster é calcinado a temperaturas de aproximadamente 300 °C para eliminar compostos orgânicos na forma de CO₂ e água. Por fim, mediante pirólise (queima), os metais precursores combinam-se quimicamente para formar o composto na estequiometria desejada. Um esquema geral do método está representado na Figura 10 [69].

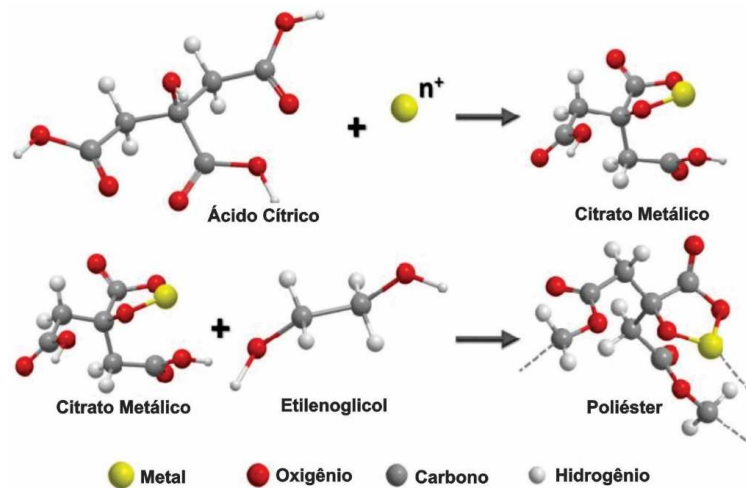


Figura 10 - Esquema da reação via método dos precursores poliméricos (Pechini).

Fonte: Do autor.

A estequiometria no processo descrito por Pechini, 1967, consiste em 1 *mol* de metal na forma de sal, óxido ou hidróxido em 2 a 8 *mols* de AC tendo em excesso o agente poliesterificante (EG) [68]. O AC coordena-se ao metal formando complexos estáveis, quelatos [70, 71]. Maiores proporções de AC em relação ao metal possibilitam a formação de uma resina mais uniforme em termos da distribuição dos íons na cadeia

⁵ Álcool com vários grupos hidroxilas (OH).

⁶ Classe de compostos orgânicos derivados da reação de ácido com álcool. Os ésteres mais comuns que se encontram na natureza são as gorduras e os óleos vegetais, os quais são ésteres de glicerol e de ácidos graxos.

polimérica. Em proporções menores de AC em relação ao metal, pode-se promover uma distribuição não homogênea dos complexos formados, acarretando na diminuição da distância média entre estes, 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 [72].

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nessa seção serão descritas as técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de espalhamento Raman, Microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de absorção de raios-X (XAS, *X-ray Absorption Spectroscopy*), a fotoluminescência (PL) e a magnetometria SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), as quais foram utilizadas para a caracterização dos materiais nanoestruturados objetos de estudo desta dissertação.

2.6.1 Difração de Raios-X

Seção descrita de acordo com a referência [13]. Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios-X é a mais indicada para a determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto porque, na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X (10^{-8} a 10^{-12} m). Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno da difração (o espalhamento do raio-X incidente). Para que tenhamos interferência construtiva em um detector colocado ao longo da direção θ de espelhamento (Figura 11), a diferença de caminho entre os feixes de raios-X adjacentes deve ser um número inteiro (n) de comprimentos de onda da radiação (λ). Assim

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância interplanar para o conjunto de planos da estrutura cristalina e θ é o ângulo de espalhamento conforme definido na Figura 11. Esta relação é conhecida como a Lei de Bragg.

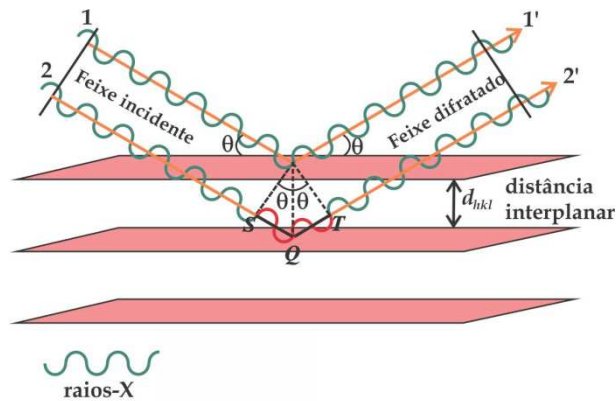


Figura 11 - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X. A estrutura cristalina é uma grade de difração tridimensional. A lei de Bragg descreve a condição de difração

Fonte: Do autor.

Uma vez satisfazendo a equação (1), a intensidade de um máximo de difração (pico de difração) é dependente do número de elétrons no átomo. Os átomos são distribuídos no espaço de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos. Por sua vez, o tamanho dos cristalitos e a presença ou não de microdeformações afetam diretamente o perfil do pico de difração. Assim, em geral, as informações obtidas de cada pico de difração são: a intensidade, a posição angular (2θ) ou distância interplanar (d) e o seu perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas entre os picos difratados. Um banco de dados contendo informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos são mantidos e continuamente atualizados pelo ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), com sede nos Estados Unidos, através do qual é possível a identificação das substâncias cristalinas por comparação do difratograma com padrões

difratométricos de fases individuais disponibilizados. Atualmente são disponíveis informações referentes a mais de 70.000 compostos cristalinos.

2.6.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

O efeito Raman foi descoberto em 1928, pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, mais conhecido por Raman, que lhe valeu o prêmio Nobel de 1930. Esse efeito consiste no espalhamento inelástico de luz quando a onda eletromagnética interage com excitações mecânicas de um dado sistema. O exemplo mais conhecido é o espalhamento por fônons, as excitações elementares associados aos modos normais de vibração do sistema, por exemplo, um sólido cristalino. O que difere o espalhamento inelástico do elástico (espalhamento Rayleigh) é o fato de que, no primeiro, a luz espalhada pelo material tem fótons com uma energia diferente da onda incidente, enquanto que no segundo caso, os fótons espalhados têm uma energia igual ou muito próxima à do fóton incidente. Os fótons incidentes interagem com o cristal e, em alguns casos, trocam energia com as vibrações do cristal. Os fótons saem espalhados em todas as direções e podem ter energia menor ou maior que a do fóton incidente. Essa diferença entre as energias dos fótons que incidem e são espalhados é igual à diferença entre os níveis de energias vibracionais do cristal.

O espalhamento inelástico pode ser classificado de duas maneiras: processo Stokes, no qual a energia dos fótons espalhados é menor que a energia do fóton incidente e o processo anti-Stokes, no qual os fótons espalhados ganham energia no processo de espalhamento. Esta denominação é em homenagem a George Gabriel Stokes, um matemático irlandês que descobriu a fluorescência em 1852. De forma simplificada, o processo de ocorrência do espalhamento inelástico por fônons pode ser descrito basicamente em três etapas (Figura 12):

1. Um fóton incide sobre o material provocando a excitação de um elétron para um estado de energia maior, que pode ser um estado real, ou um estado virtual do sistema, e assim é criado um par elétron-buraco (processo I na Figura 12);

2. O elétron é espalhado, podendo criar (processo Stokes) ou aniquilar (processo anti-Stokes) um fônon ou um conjunto de fônons em um processo no qual haja conservação de energia e momento linear;
3. O par elétron-buraco se recombina emitindo o fóton espalhado com energia diferente da incidente devido ao gasto de energia para criação (processo II na Figura 12-a) ou ao ganho de energia recorrente da aniquilação de um fônon ou conjunto de fônons (processo III na Figura 12-b).

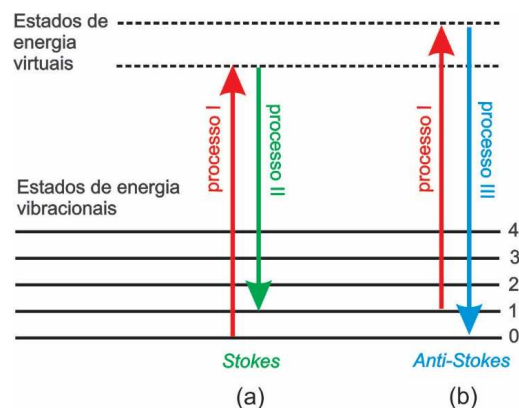


Figura 12 - Diagrama dos níveis vibracionais de energia para o espalhamento (a) Stokes e (b) anti-Stokes.

Fonte: Do autor.

A Figura 13 apresenta, como exemplo, um espectro obtido por espectroscopia de espalhamento Raman para o CCl_4 . Alguns fótons aparecem em frequências mais baixas e outros com frequências mais altas que a da luz incidente, as diferenças em frequência, os deslocamentos de energia, correspondem às frequências vibracionais do CCl_4 . Tanto acima quanto abaixo da frequência incidente observamos os mesmos modos vibracionais, entretanto a parte do espectro vibracional no lado de maior energia da linha de excitação é menos intenso (porque, uma vez em equilíbrio térmico, há menos moléculas nos estados de energia excitados – condição necessária para observação do espalhamento associado ao modo anti-Stokes).

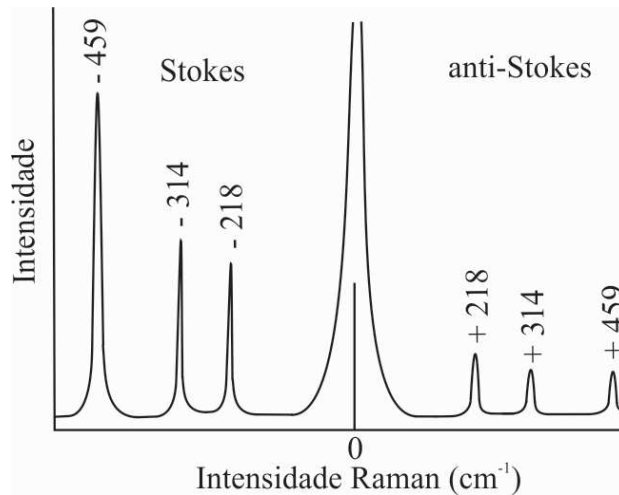


Figura 13 - Espectro Raman CCl_4 . As linhas Stokes e as linhas anti-Stokes são imagens especulares modificadas uma da outra, refletidas por meio da frequência de excitação. Uma linha anti-Stokes tem sempre intensidade menor que a linha de Stokes correspondente.

Fonte: Adaptado da referência [73].

A espectroscopia Raman também pode ser utilizada para outros níveis de energia além do vibracional. Por exemplo, níveis de energia rotacional e eletrônica também podem ser investigados usando o espalhamento Raman. Sabendo os modos de vibração do material podemos identificar e caracterizar tanto a estrutura quanto obter informações a respeito da natureza dos elementos que compõem o material em estudo.

2.6.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Em geral, microscópios eletrônicos exibem imagens a uma resolução significativamente maior que os microscópios óticos. Essa característica permite verificar propriedades microscópicas do material em estudo como, por exemplo, uma coluna de átomos, a qual é dezenas de milhares de vezes menor do que o menor objeto reconhecível em um microscópio ótico. Permitem também obter dados precisos sobre a morfologia, tamanho e distribuição espacial de pequenas partículas em suportes, sendo essenciais no estudo de cristalografia, defeitos, superfícies e interfaces em uma ampla variedade de sólidos. Um microscópio eletrônico de transmissão (MET) é um sistema ótico complexo constituído por um feixe

de elétrons, cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico, encerrados em uma coluna. O feixe ao atingir uma amostra ultra fina, entra em contato com a amostra e interage com átomos do material enquanto a atravessa. A interação dos elétrons transmitidos através da amostra produz uma imagem que é ampliada e focada em uma tela fluorescente, ou, um dispositivo de imagem eletrônica, como uma câmera CCD (*charge-coupled device*), como ilustrado na Figura 14.

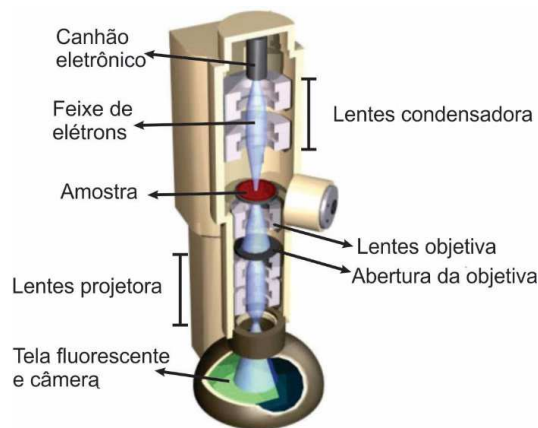


Figura 14 - Um diagrama em corte generalizado da estrutura interna de um microscópio electrónico de transmissão. Disposição de componentes ópticos em um MET básico.

Fonte: Adaptado da referência [74].

Entre os componentes básicos de um microscópio, destacam-se pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica a lente objetiva, a abertura objetiva e a abertura seletiva de difração. A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados.

A Figura 15 apresenta a projeção de uma lâmina fina conforme observada no microscópio de transmissão. Como pode ser visto, ocorre uma projeção das linhas, áreas e volumes de interesse, podendo ocorrer superposições.

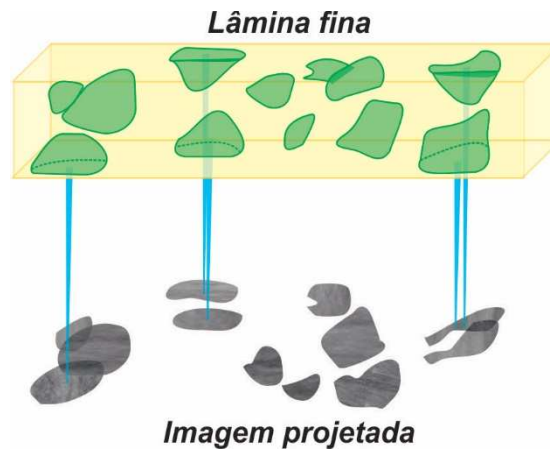


Figura 15 - Projeção de várias espécies microestruturais contidas em uma lâmina fina.

Fonte: Do autor.

O contraste nas imagens formadas em MET tem diversas origens, tais como diferença de espessura, diferença de densidade ou de coeficiente de absorção de elétrons (contraste de massa), difração e campos elásticos de tensão. As lentes no MET contêm aberturas. A abertura da condensadora elimina os elétrons que foram desviados segundo ângulos maiores, a partir do filamento; a abertura da objetiva é responsável pelo contraste na imagem e pelas modalidades de observação por campo claro e campo escuro na observação do material cristalino. Esta abertura pode permitir a passagem de um só raio, ou de um conjunto de raios incluindo ou não o raio transmitido. Se a imagem é formada com apenas raios transmitidos, dizemos que se observa a imagem por campo claro. O contraste desta imagem é causado por características locais de massa-espessura, pois na imagem de campo claro são excluídos elétrons espalhados a partir de um certo ângulo, definindo pela abertura da objetiva. As regiões onde se produzem os maiores espalhamentos eletrônicos aparecem mais escuras na imagem de campo claro. Entretanto, se a imagem é formada deixando-se passar apenas um dos raios difratados, uma imagem por campo escuro é

produzida. Neste caso, somente a região de onde provem o raio difratado selecionado, se mostrará brilhante. As demais regiões da amostra ficarão escuras.

2.6.4 Espectroscopia de Absorção de Raios-X

Em 1920, Fricke e Hertz, de maneira independente, realizaram as primeiras experiências envolvendo a absorção de raios-X. Desde então, vários cientistas começaram a estudar esse fenômeno, até então, inexplicável. Porém, só em meados de 1970 que Sayers, Stern e Lytle conseguiram formular uma teoria que explicasse o espectro de absorção de raios-X (XAS) de um material. Até meados de 1980 as experiências envolvendo absorção de raios-X eram limitadas devido à baixa energia dos raios-X incidentes. A partir de então, surgiram os laboratórios de luz síncrotron no mundo, os quais são as fontes ideais para a espectroscopia de absorção de raios-X devido à alta capacidade de armazenamento de energias em seus anéis, possibilitando a irradiação de fótons com altas energias e altas intensidades.

A XAS é uma ferramenta que estuda em nível atômico e molecular a estrutura local em torno de um elemento selecionado contido numa amostra, permitindo estudar materiais que sejam cristalinos ou amorfos. O termo XAS compreende diversas técnicas: Absorção de raios-X de estrutura fina (XAFS, em inglês *X-Ray Absorption Fine Structure*), a qual é subdividida em XANES (em inglês, *X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e EXAFS (em inglês, *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), NEXAFS (em inglês, *Near Edge XAFS*) e SEXAFS (em inglês, *Surface EXAFS*). O presente trabalho dará ênfase nas técnicas XANES e EXAFS [75, 76].

Quando um fóton incide sobre um átomo, eles podem interagir de diferentes formas. Podem ocorrer espalhamentos (Compton e Thompson), efeito fotoelétrico e produção de pares etc., como mostrado na Figura 16-a. Os fatores que determinarão que tipo de interação irá decorrer são a seção de choque do átomo e a energia do fóton [77]. No caso da absorção, um fóton de raio-X de energia definida incide num átomo de uma amostra e é absorvido por ele. Se a energia do fóton for suficiente, um elétron será excitado para um nível mais externo que esteja desocupado. Quando este elétron relaxa para o nível fundamental a energia é devolvida na forma de fótons

(fluorescência) e, dependendo da relação entre as energias envolvidas, poderá haver a geração de elétrons Auger, em que elétrons dos níveis de energia superiores são arrancados do átomo, (veja a Figura 16-b). Aumentando-se a energia dos fótons incidentes de raios-X passa-se a ocorrer o efeito fotoelétrico, como também ilustrado na Figura 16-b. A taxa de absorção de fótons de um dado átomo dependerá de seu coeficiente de absorção $\mu(E)$.

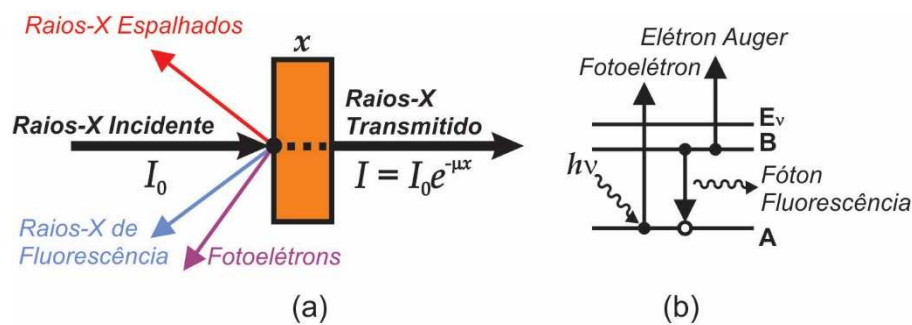


Figura 16 - (a) Processos ocasionados pela incidência de raios-X em uma amostra de espessura x . (b) Processos eletrônicos de absorção: efeitos Auger e Fotoelétrico.

Fonte: Do autor.

Quando o átomo começa a absorver fótons, observamos um salto no espectro de absorção, o qual chamamos de borda de absorção. Esta borda representa o valor limiar de energia em que um fóton passa a ser absorvido pelo átomo. Após este valor, o fotoelétron que será emitido pelo átomo passará a ter uma energia cinética [78]. Geralmente, procura-se excitar elétrons do nível $1s$, o qual é chamado de borda-K. Se o átomo não possuir vizinhos, a função de onda do fotoelétron emitido não sofrerá nenhuma interferência (Figura 17-a) e a curva $\mu(E)$, após a borda de absorção, decairá suavemente sem ondulações (Figura 17-b). Entretanto, para casos em que este átomo observador possua vizinhos, a função de onda do fotoelétron emitido sofrerá interferências pela presença destes outros átomos e, posteriormente, das ondas retroespalhadas por estes vizinhos (Figura 17-c). Deste modo, surgirão modulações no espectro de absorção $\mu(E)$ resultantes destas interferências que o fotoelétron emitido pelo átomo observador sofrerá (Figura 17-d). As curvas do espectro de absorção, portanto, dependem da vizinhança de um átomo que se esteja observando [79, 80].

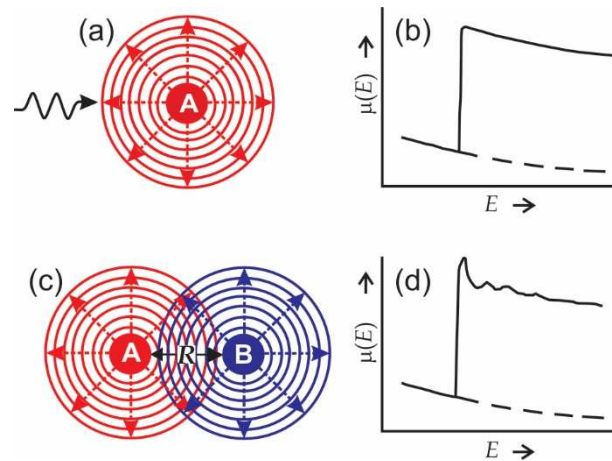


Figura 17 - Em (a) temos a ilustração de um fóton de raio-X incidindo num átomo observador A (emitindo um fotoelétron) sem a presença de um átomo vizinho próximo, resultando em (b) um pico de absorção seguido por uma queda suave na curva $\mu(E)$. Já em (c), temos a presença de um átomo vizinho B a uma distância R do átomo absorvedor A, de modo que o espectro de absorção possui modulações na região pós borda como resultado da interação entre os átomos, resultando em (d) um pico de absorção seguido de oscilações.

Fonte: Adaptado da referência [81].

Sob a luz dos aspectos destacados, a XAFS é uma técnica utilizada na cristalografia para obter-se precisas e valiosas informações sobre a vizinhança de um átomo alvo. No caso dos OMDs, podemos avaliar se o dopante foi inserido na matriz da forma que desejamos.

A transição para o estado do contínuo é subdividida em: XANES e EXAFS. Na região XANES, a faixa de energia está compreendida na faixa de 0 a 50 eV acima da borda de absorção. O comprimento de onda do fotoelétron na região do XANES é ordem das distâncias interatômicas e, portanto, o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central, (Figura 18-a). Dessa forma, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor. Na região EXAFS, a absorção de energia ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves na absorção. No espectro EXAFS estão

envolvidos apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhado, ocorrendo o chamado espalhamento simples, Figura 18-b, sendo possível obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nessa região, o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis.

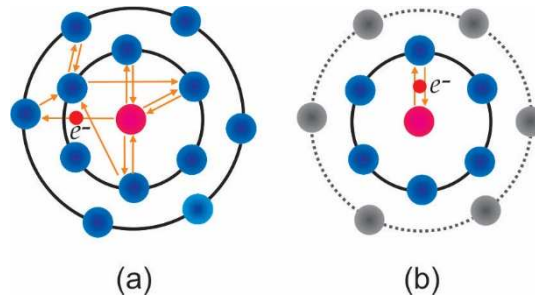


Figura 18 - (a) espalhamento múltiplo na região XANES e (b) espalhamento simples com os primeiros vizinhos na região EXAFS.

Fonte: Do autor.

A Figura 19 apresenta um espectro de absorção representativo com o *background* subtraído e normalizado de uma amostra de TiO_2 fase anatásio medido na borda-K do Ti.

A determinação do espectro de absorção $\mu(E)$ de um dado elemento em um dado material pode ser realizada de três maneiras: (i) modo de transmissão, onde se mede a intensidade do feixe de raios-X transmitido através das amostras; ou indiretamente, (ii) pela medida da fluorescência e decaimento Auger promovidos pela interação dos raios-X incidentes com o material da amostra e (iii) modo TEY (em inglês, *Total Electron Yield*) em que se mede a corrente elétrica obtida a partir dos elétrons excitados do material pelos raios-X incidentes aplicando-se uma diferença de potencial apropriada sobre a amostra. Para amostras concentradas e em pó a medida no modo transmissão é a mais apropriada. Nesse modo $\mu(E)$ é determinado através da intensidade do feixe de raios-X que atravessa a amostra em função de sua energia comparando com a intensidade do feixe incidente. De maneira simples, a intensidade I do feixe transmitido é proporcional a intensidade incidente I_0 que é

amortecida exponencialmente a medida que a o feixe penetra na amostra, de modo que o coeficiente de amortecimento é o denominado coeficiente de absorção μ . Assim

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2)$$

A título de ilustração a Figura 19 apresenta um espectro de absorção de raios-X representativo de uma amostra de TiO_2 nanoestruturada na fase anatásio tomado na borda-K do Ti. A medida foi realizada na linha XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron - LNLS em Campinas - SP.

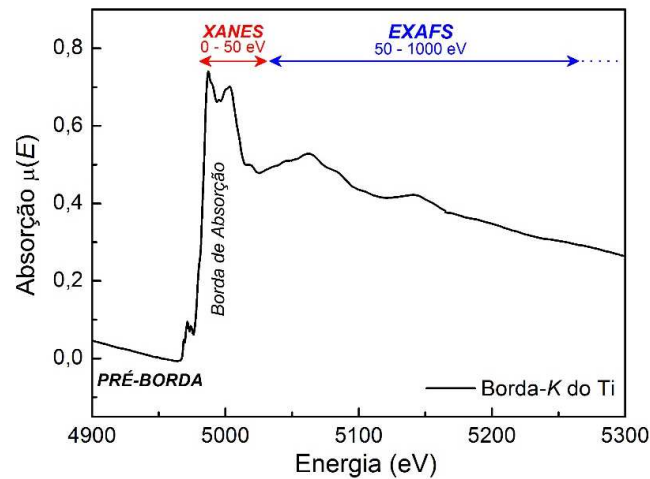


Figura 19 - Espectro de absorção de raios-X representativo de uma amostra de TiO_2 nanoestruturada na fase anatásio tomada na borda-K do Ti.

Fonte: Do autor.

2.6.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

O fenômeno da fotoluminescência (PL - *Photoluminescence*) se refere à emissão de fótons por uma amostra após ser excitada por uma fonte luminosa. Normalmente se utiliza uma fonte de luz monocromática devido ao conhecimento de sua energia. Para ocorrer esse fenômeno é necessário a excitação do sistema, portanto, fótons incidem sobre a amostra e são absorvidos, fazendo com que os elétrons ocupem níveis de energia mais elevados. O sistema eletrônico relaxa retornando ao seu estado fundamental, ao transitar, são emitido fótons de energia igual ou menor à do fóton

recebido. Nesse último, o excesso de energia é devido a sua dissipação, podendo ser na forma de fônons ópticos e acústicos ou através da formação de outros estados excitados intermediários, de menor energia, como exemplo, os éxcitons.

A fotoluminescência pode ser classificada por duas classes: fluorescência e fosforescência. Na primeira classe, ao relaxar os elétrons para o nível menos energético o tempo da intensidade de emissão é considerado relativamente pequeno, próximo a 10^{-8} s; na segunda classe, o tempo da intensidade de emissão é mais longo, variando de 10^{-3} a 10^0 s.

Basicamente pode-se dividir a fotoluminescência em três processos principais, sendo eles: excitação, relaxação e recombinação.

1. *Excitação*: os fótons de energia superior ao *gap* de energia entre as bandas de condução e valência são incididos na amostra excitando seus elétrons que são transitados da banda de valência para a banda de condução;
2. *Relaxação*: uma vez que os elétrons foram excitados para a banda de condução, eles relaxam para o fundo da mesma. Como na banda de valência criou-se lacunas (ausência de elétrons), estes, também, relaxam, porém, para o topo da banda de valência. Nesse processo de relaxação, os elétrons e as lacunas emitem fônons;
3. *Recombinação*: o elétron têm carga negativa e a lacuna, positiva, através da interação coulombiana, eles se recombinam, emitindo assim, fóton com energia igual ou aproximada do *gap* do material.

A energia de *gap* é característica do material estudado, depende da natureza dos elementos químicos que compõe o material e da própria rede cristalina, da distância entre os átomos. Assim, se passarmos a conhecer a energia emitida obteremos informação não só a respeito da natureza do material, mas também teremos informação a respeito de muitas de suas propriedades físico-químicas. Em materiais que não possuem impurezas, a energia do fóton emitida é igual ou aproximadamente a energia de *gap*. Entretanto, em casos reais, existem sempre, sobreposto às bandas,

níveis discretos de energia associados a defeitos estruturais pontuais presentes no material. Os elétrons agora podem fazer a transição para os níveis de defeitos e a PL apresentará então bandas de emissão com energias menores que a energia de *gap* associadas a estes defeitos. Cada defeito específico do material tem um conjunto distinto de níveis de energia, assim, se identificamos as energias desses níveis através da PL, obtemos informações a respeito da natureza dos defeitos. Sabe-se ainda que a intensidade da PL está associada ao número de estados, obtendo, portanto, informação a respeito da densidade de defeitos presentes na amostra.

2.6.6 Magnetometria SQUID

A caracterização magnética de um material se dá basicamente pela determinação da sua magnetização mediante a ação de um campo magnético externo e em função da temperatura. A magnetização (M) dos materiais diamagnéticos, paramagnéticos e antiferromagnéticos são, devido à suas naturezas, função linear do campo externo (H), apresentando como constante de proporcionalidade entre essas duas grandezas o que denominamos de susceptibilidade magnética (χ_M). Como na equação abaixo:

$$M = \chi_M H \quad (3)$$

Materiais diamagnéticos apresentam valor de χ_M pequeno e negativo, materiais paramagnéticos e antiferromagnéticos apresentam χ_M relativamente grande e positivo. Já os materiais ferromagnéticos, em função do acoplamento de seus íons, apresentam uma curva caracterizada por uma histerese magnética. A Figura 20 ilustra os resultados básicos esperados para cada tipo de material magnético em uma medida de magnetização por campo externo (M vs. H).

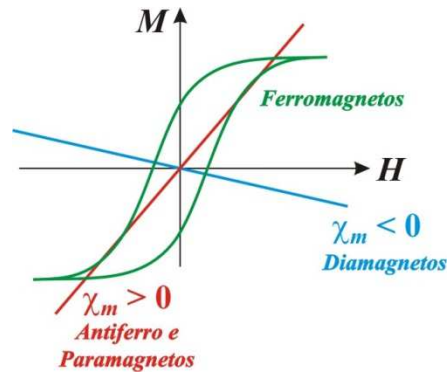


Figura 20 - Curva de magnetização em função de um campo para materiais diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos.

Fonte: Do autor.

As medidas magnéticas dos materiais podem ser realizadas basicamente por três métodos: (i) métodos indutivos; (ii) através da força ou do deslocamento quando o material magnetizado é submetido a um gradiente de campo magnético e (iii) através da variação de alguma propriedade intrínseca do material, tal como efeito Hall, magneto-resistência, magnetoótica, entre outros. O magnetômetro utilizando um dispositivo supercondutor de interferência quântica (*Superconducting Quantum Interference Device* - SQUID) como elemento detector é, atualmente, o sistema mais sensível para medidas de pequenas variações de fluxo magnético.

O funcionamento do SQUID está relacionado com três propriedades fundamentais: Efeito Josephson, quantização do fluxo magnético através de uma espira supercondutora e interferência quântica [82]. O sistema de detecção do SQUID é composto por um conjunto de bobinas acopladas ao circuito sensor por meio de um transformador de fluxo. O circuito sensor consiste de um laço contendo uma Junção Josephson que está acoplada a uma fonte de voltagem alternada de alta frequência, as bobinas e um amplificador de sinal. Existem dois tipos de SQUID: o SQUID RF, que possui apenas uma junção Josephson e o SQUID DC, que possui duas junções Josephson. Na Figura 21 vemos o esquema de um SQUID DC mostrando duas junções Josephson.

O efeito Josephson é caracterizado por uma corrente crítica abaixo da qual a junção é supercondutora. O efeito Josephson é um fenômeno quântico que surge num anel de material supercondutor quando é interrompido por uma camada isolante

muito estreita, com uma espessura de apenas algumas camadas de átomos. Supostamente uma corrente elétrica que flui em um supercondutor seria barrada por essa camada isolante. No entanto, para uma camada suficientemente estreita (até cerca de 1 nm), os elétrons atravessam a camada isolante por tunelamento, sendo a corrente no anel função do fluxo magnético que o atravessa.

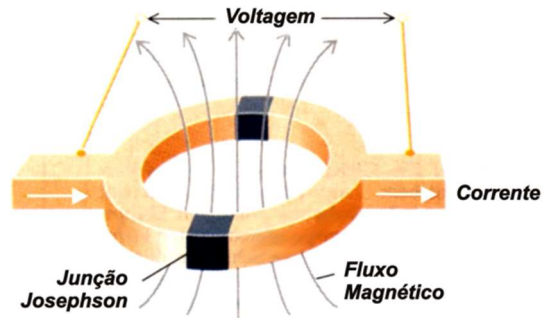


Figura 21 - SQUID - *Superconducting Quantum Interference Device*.

Fonte: Do autor.

O princípio de funcionamento do SQUID baseia-se na detecção de um sinal de tensão proporcional à variação de fluxo magnético (Lei da Indução de Faraday) resultante do deslocamento da amostra ao longo de um sistema de bobinas de detecção que estão acopladas ao anel SQUID via um transformador. Quando a amostra move-se em relação às bobinas, o momento magnético da amostra induz uma corrente elétrica nas bobinas de detecção. Devido ao fato de que as bobinas de detecção e os fios que as conectam à entrada do SQUID formarem um ciclo supercondutor fechado, qualquer mudança de fluxo magnético nas bobinas de detecção produz mudança na corrente do circuito detector que é proporcional à mudança em fluxo magnético. As variações de corrente nas bobinas de detecção produzem variações correspondentes na tensão de saída do SQUID, que são proporcionais ao momento magnético da amostra.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir apresentamos a descrição sumarizada dos materiais preparados e dos locais onde foram realizadas as medidas de caracterização.

3.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE TiO_2 DOPADO COM Co E Sb ($\text{Ti}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2-\delta}$)

O objeto de estudo desta dissertação corresponde a amostras nanoestruturadas de TiO_2 na fase anatásio dopadas com Co e Sb ($\text{Ti}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2-\delta}$) nas concentrações de $x = 0$ e $0,03$ e $y = 0; 0,04; 0,08; 0,12$ e $0,16$. Estas amostras foram preparadas através do método dos precursores poliméricos, Pechini [83]. Como vimos na seção 2.5, esta técnica é baseada na formação de quelatos sintéticos entre cátions metálicos em solução aquosa com ácido cítrico, o citrato metálico. Em temperatura apropriada adiciona-se um poliálcool, o etilenoglicol, ao citrato metálico de modo obtermos éster e água, processo de poliesterificação. Aquecendo a solução em temperatura controlada forma-se então uma resina viscosa que quando calcinada obtém-se o óxido nanométrico desejado. Como precursor do Ti utilizou-se o tetra-isopropóxido de titânio $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, visto que seus sais são pouco solúveis e de difícil obtenção. Já para o Co utilizamos o nitrato de cobalto (II) hexahidratado, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Por fim, como precursor para o Sb utilizou-se o óxido de antimônio (III), Sb_2O_3 . 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 2 apresenta os reagentes utilizados neste trabalho, todos foram adquiridos via Sigma Aldrich.

Primeiramente realizou-se a preparação do citrato de titânio, com razão ácido cítrico/metal igual a 8:1 (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 120°C , 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 grama da solução preparada, foram realizados ensaios

de gravimetria. Utilizou-se um forno do tipo mufla, inicialmente a solução foi secada e em seguida foi calcinada à 800 °C. O produto final da queima do citrato é o TiO₂ na fase rutilo, as massas foram determinadas pesando-se o resíduo em balança analítica, de modo a obtermos a relação entre a massa do citrato de titânio (m_{cit}) e a massa de TiO₂ final (m_{TiO_2}). Denominados a relação das massas de p ($p = m_{cit}/m_{TiO_2}$). Para o cálculo ilustrativo apresentado a seguir utilizamos um valor real obtido a partir do citrato preparado, $p = 78,204$. Já o óxido de antimônio (III), Sb₂O₃, foi solubilizado em ácido nítrico, antes do preparo do seu citrato.

Tabela 2 - Produtos utilizados e suas respectivas massas.

| Reagentes | Fórmula | Pureza (%) | Massa Molar (g/mol) |
|---------------------------|--|------------|---------------------|
| Isopropóxido de Titânio | Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ | 97 | 284,22 |
| Nitrato de Cobalto | Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O | ≥98 | 291,04 |
| Óxido de Antimônio (III) | Sb ₂ O ₃ | 99 | 291,52 |
| Etilenoglicol | HOCH ₂ CH ₂ O H | >99,5 | 62,07 |
| Ácido Cítrico | C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O | 99 | 192,13 |
| Ácido Nítrico Solução 65% | HNO ₃ | ≥65% | 63,01 |

Fonte: Do autor.

O cálculo das massas dos compostos é realizado a partir do balanço estequiométrico do produto final desejado, o Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-δ}. Desta forma, tendo o número de átomos total de cada composto e suas massas molares, calculamos a massa para cada composto para obtermos o produto final com uma massa total definida. Aqui consideramos $\delta = 0$. A título de ilustração apresentamos os cálculos das massas relativas à amostra com $x = 0,03$ e $y = 0,04$ (Ti_{0,93}Co_{0,03}Sb_{0,04}O₂). Assim

$$\begin{aligned}
 \text{Ti} &\rightarrow 0,93 \times M_{\text{Ti}} = 0,93 \times 47,867 \text{ g/mol} = 44,52 \text{ g/mol} \\
 \text{Co} &\rightarrow 0,03 \times M_{\text{Co}} = 0,03 \times 58,933 \text{ g/mol} = 1,77 \text{ g/mol} \\
 \text{Sb} &\rightarrow 0,04 \times M_{\text{Sb}} = 0,04 \times 121,23 \text{ g/mol} = 4,85 \text{ g/mol} \\
 \text{O} &= 2 \times M_{\text{O}} = 2 \times 15,999 \text{ g/mol} = 32 \text{ g/mol}
 \end{aligned} \tag{4}$$

Portanto, a massa molar total do $\text{Ti}_{0,93}\text{Co}_{0,03}\text{Sb}_{0,04}\text{O}_2$ é soma dos valores de massa obtidos em (4) num total de 83,135 g/mol. Dessa maneira o número de moles relacionados a, por exemplo, duas gramas (2 g) de $\text{Ti}_{0,93}\text{Co}_{0,03}\text{Sb}_{0,04}\text{O}_2$ é simplesmente dado pela regra de três

$$\begin{aligned}
 1 \text{ mol} &\rightarrow 83,1347 \text{ g} \\
 n &\rightarrow 2 \text{ g} \\
 n &= 0,0241 \text{ mol}
 \end{aligned} \tag{5}$$

Tendo o número de mol a ser utilizado para o produto final, a massa molar dos reagentes (Tabela 2), a relação p e a relação entre o ácido cítrico e o número de cátions e entre o ácido cítrico e o etilenoglicol, calculamos a massa total individual dos produtos:

- ✓ Massa do citrato de titânio:

$$M_{\text{cit}} = n \times 0,93 \times M_{\text{TiO}_2} \times p = 0,0241 \times 0,93 \times 79,867 \times 78,204 = 139,99 \text{ g} \tag{6}$$

- ✓ Massa do nitrato de cobalto:

$$m_{\text{Co}} = n \times x \times M_{\text{NCo}} = 0,0241 \times 0,03 \times 291,04 = 0,21 \text{ g} \tag{7}$$

- ✓ Massa do óxido de antimônio:

$$M_{\text{Sb}} = n \times y \times M_{\text{Sb}_2\text{O}_3} \div 2 = 0,0241 \times 0,04 \times 291,42 \div 2 = 0,14 \text{ g} \tag{8}$$

- ✓ A relação das massas do ácido cítrico (m_{AC}) e cátions metálicos (m_{M}) escolhida foi $m_{\text{AC}}: m_{\text{M}} = 8:1$. Assim calculamos m_{AC} para cada um dos citratos a serem preparados:

$$\begin{aligned}
 \text{Ti} &\rightarrow m_{\text{AC}} = 8 \times n \times 0,093 \times M_{\text{AC}} = 8 \times 0,0241 \times 0,93 \times 192,13 = 34,45 \text{ g} \\
 \text{Co} &\rightarrow m_{\text{AC}} = 8 \times n \times 0,093 \times M_{\text{AC}} = 8 \times 0,0241 \times 0,03 \times 47,867 = 1,11 \text{ g}
 \end{aligned} \tag{9}$$

$$\text{Sb} \rightarrow m_{\text{AC}} = 8 \times n \times 0,093 \times M_{\text{AC}} = 8 \times 0,0241 \times 0,04 \times 47,867 = 1,48 \text{ g}$$

- ✓ Para o etilenoglicol (EG) utilizamos a relação $m_{\text{EG}}:m_{\text{AC,TOT}} = 40:60$. Aqui devemos considerar a massa total de ácido cítrico ($m_{\text{AC,TOT}}$).

$$m_{\text{EG}} = 4 \times m_{\text{AC,TOT}} \div 6 = 4 \times 37,04 \div 6 = 24,69 \text{ g} \quad (10)$$

Os citratos de Ti, Co e Sb preparados foram misturados a temperatura de 60 °C e mantidos nessa condição por 15 minutos sob constante agitação para obtenção do quelato. A temperatura do quelato obtido foi então elevada até aproximadamente 110 °C, nesse ponto adicionou-se o etilenoglicol. A solução foi mantida sob agitação por mais aproximadamente 15 minutos para a otimização do processo de poliesterificação. A partir deste ponto a temperatura do composto foi abaixada a níveis moderados, por volta de 90 °C, ainda sob agitação, de modo a eliminarmos água e formarmos a resina polimérica.

Após atingir uma alta viscosidade, a resina obtida foi colocada em um forno do tipo mufla a temperatura de 300 °C por 2 horas em atmosfera saturada em oxigênio para secagem final e eliminação do material orgânico. O material neste ponto preparado é comumente denominado de *puff*. O *puff* foi então macerado em almofariz de ágata e peneirado até obtermos uma granulometria inferior a 106 µm. Finalmente o *puff* foi submetido a um tratamento térmico em 400 °C por 4 horas também atmosfera saturada em oxigênio, o que denominamos de queima, de modo a obtermos o óxido cristalino desejado. A Figura 22 apresenta as curvas integrais de temperatura *versus* tempo de preparo do *puff* e de queima do óxido.

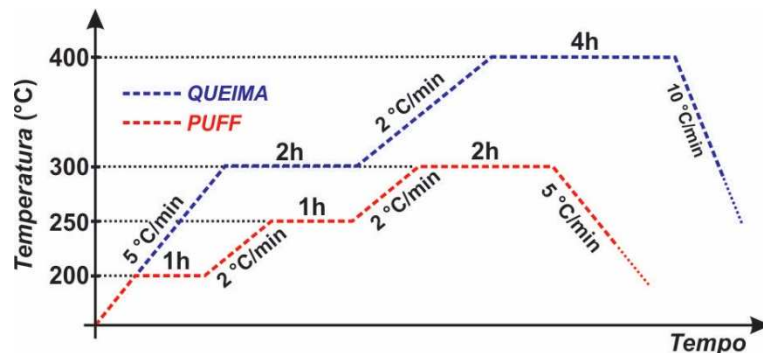


Figura 22 - Curvas de temperatura *vs.* tempo de preparo do *puff* e de queima dos pós nanoestruturados de $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2-\delta}$.

Fonte: Do autor.

Por fim, a Figura 23 apresenta o fluxograma esquemático da preparação dos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$.

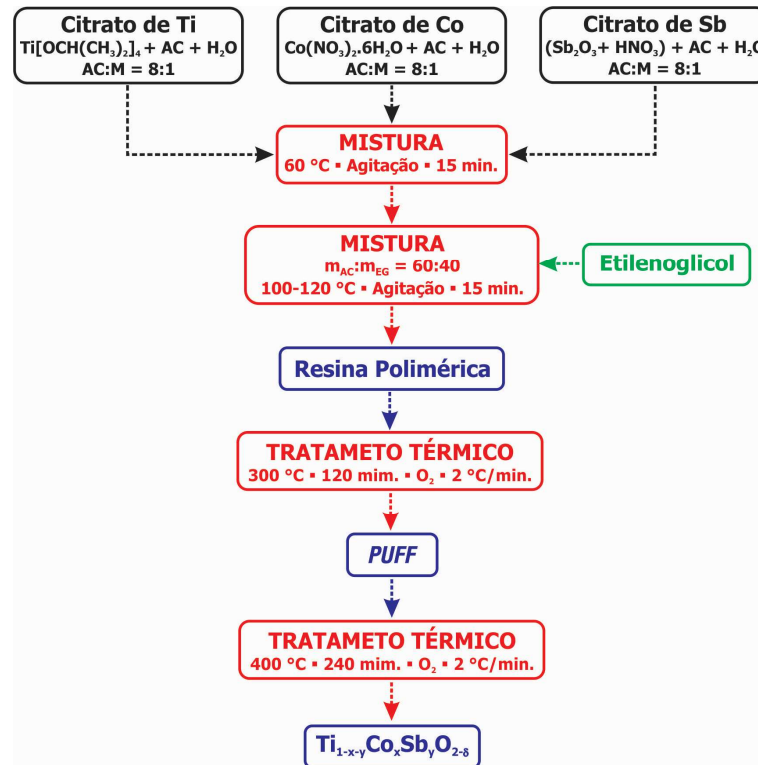


Figura 23 - Representação esquemática da rota de preparação dos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$ via método dos precursores poliméricos, Pechini.

Fonte: Do autor.

3.2 CARACTERIZAÇÕES QUÍMICA E ESTRUTURAL

Para a determinação da estrutura cristalina dos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$ estudados nesta dissertação foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X (DRX) e a espectroscopia de espalhamento Raman. As propriedades ópticas correlacionadas à estrutura do material preparado foram avaliadas por fotoluminescência (PL). Para a determinação do estado de oxidação dos íons introduzidos na matriz de TiO_2 e o ambiente cristalográfico em que se encontram nos valem da técnica de absorção de raios-X. Já a morfologia dos pós foi determinada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a composição química destes foi verificada por análises de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS).

Medidas de difração de elétrons (SAED) corroboraram as informações obtidas por DRX e Raman.

As medidas de DRX foram realizadas no laboratório de cristalografia da UNIFAL-MG coordenado pelo Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto. Foi utilizado um difratômetro Rigaku Ultima IV, geometria θ - 2θ , empregando radiação Cu- $k\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os dados de DRX foram medidos a temperatura ambiente na faixa de $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ com uma taxa de $0,02^\circ/5 \text{ s}$.

Os espectros Raman foram adquiridos utilizando como excitação luminosa um laser em estado sólido da BW&TEK de comprimento de onda de 532 nm (potência de 1 mW) na configuração de retroespalhamento com objetiva de $100\times$ que nos dá resolução espacial menor que $5 \mu\text{m}$. As medidas Raman foram realizadas no Laboratório de Propriedades Ópticas e Elétricas - LPOE da UNIFAL-MG coordenado pelo Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho.

O instrumento utilizado na aquisição das imagens por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi um microscópio com canhão de emissão de LaB_6 , de alta tensão 200kV (Tecnai 20 D2030) no Centro de Microscopia da UFMG. As análises de EDS e SAED foram realizadas no mesmo microscópio.

As análises de absorção de raios-X foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em colaboração com o prof. Dr. Alexandre Mesquita da Universidade Estadual Paulista - UNESP de Rio Claro.

As medidas de fotoluminescência (PL) foram realizadas nos laboratórios do Grupo de Propriedades Ópticas - GPO da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP em colaboração com os professores Dr. Fernando Iikawa e Dra. Maria José Santos Pompeu Brasil. As medidas de PL se realizaram a temperatura de 7 K tendo como fonte de excitação um laser de He-Cd da Kimmon Koha em 325 nm.

Por fim, a caracterização magnética das amostras foi realizada em um magnetômetro *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID) da *Quantum Design* no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP em colaboração com a Profa. Dra. Fanny Béron.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados os resultados obtidos e nossas considerações.

4.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL

Iniciamos a apresentação dos resultados experimentalmente obtidos pelos difratogramas e espectros de espalhamento Raman dos *puffs* precursores dos pós de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$, nas concentrações de $x = 0$ e $y = 0$ (TiO_2); $x = 0,03$ e $y = 0$ (Ti_3Co); $x = 0,03$ e $y = 0,04$ (Ti_3Co_4Sb); $x = 0,03$ e $y = 0,08$ (Ti_3Co_8Sb); $x = 0,03$ e $y = 0,12$ ($Ti_3Co_{12}Sb$) e $x = 0,03$ e $y = 0,16$ ($Ti_3Co_{16}Sb$), a serem estudados nesta dissertação (Figura 24). Como colocado anteriormente, os *puffs* foram preparados a 300 °C em atmosfera de oxigênio (O_2) por um período de 2 h. Ao final desse processo os *puffs* foram macerados e peneirados. Como observamos na Figura 24 os *puffs* apresentam características de materiais amorfos, como é desejado na síntese pelo método Pechini.

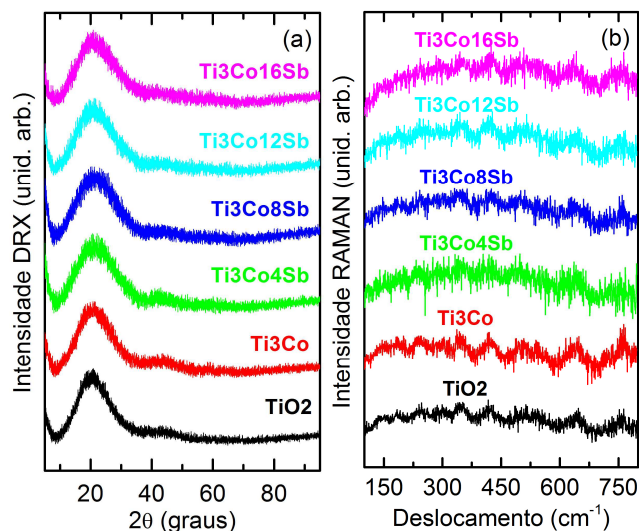


Figura 24 - (a) Difratograma e (b) espectro de espalhamento Raman dos *puffs* precursores das amostras de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$.

Fonte: Do autor.

Na sequência os *puffs* foram queimados a 400°C também em atmosfera de oxigênio (O_2) por períodos de 4 h, ao longo desta etapa se estabelece o processo de

crystalização dos materiais desejados. Com o intuito de determinar a morfologia dos pós preparados realizamos um estudo através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). As Figuras 25-a, 26-a, 27-a, 28-a, 29-a e 30-a apresentam micrografias representativas obtidas para as amostras, TiO_2 , Ti_3Co , $\text{Ti}_3\text{Co}_4\text{Sb}$, $\text{Ti}_3\text{Co}_8\text{Sb}$, $\text{Ti}_3\text{Co}_{12}\text{Sb}$ e $\text{Ti}_3\text{Co}_{16}\text{Sb}$, respectivamente.

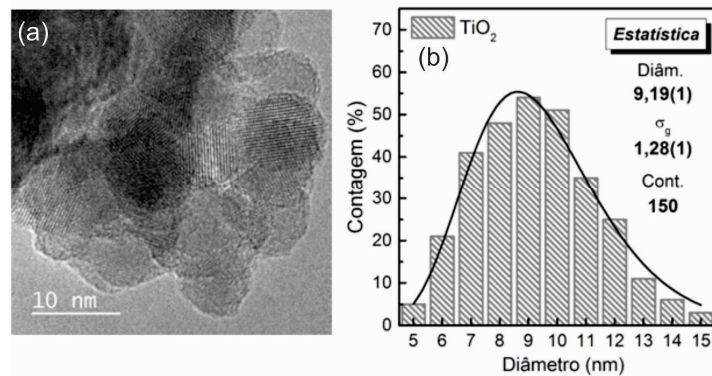


Figura 25 - (a) Micrografia representativa da amostra TiO_2 (TiO_2) obtida através de microscopia eletrônica de transmissão. (b) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.

Fonte: Do autor.

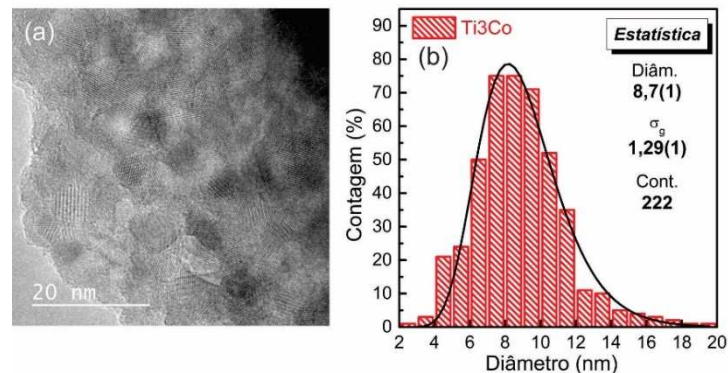


Figura 26 - (a) Micrografia representativa da amostra $\text{Ti}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O}_{2,8}$ (Ti_3Co) obtida através de microscopia eletrônica de transmissão. (b) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.

Fonte: Do autor.

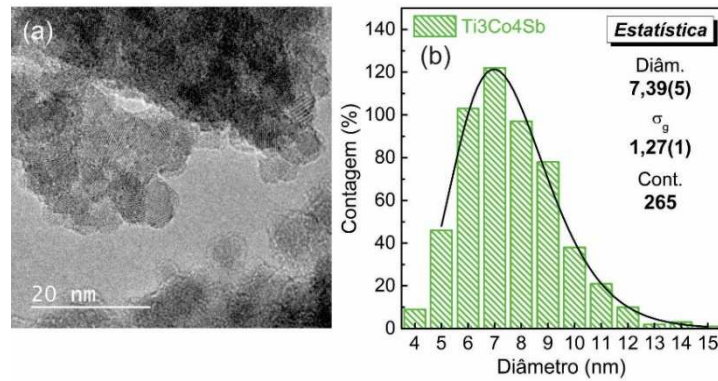


Figura 27 - Micrografia representativa da amostra $Ti_{0,93}Co_{0,03}Sb_{0,04}O_{2,8}$ (Ti_3Co_4Sb) obtida através de microscopia eletrônica de transmissão. (b) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.

Fonte: Do autor.

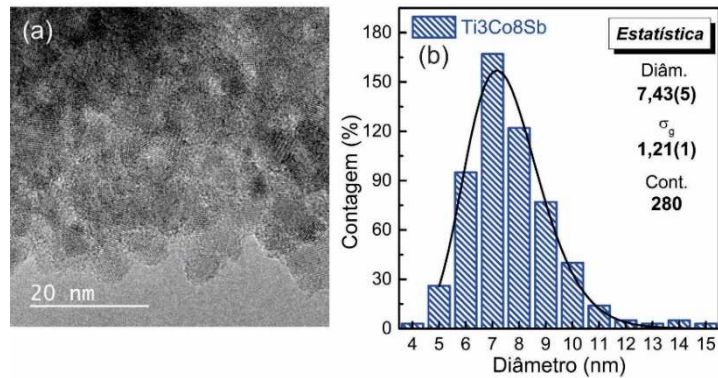


Figura 28 - Micrografia representativa da amostra $Ti_{0,89}Co_{0,03}Sb_{0,08}O_{2,8}$ (Ti_3Co_8Sb) obtida através de microscopia eletrônica de transmissão. (b) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.

Fonte: Do autor.

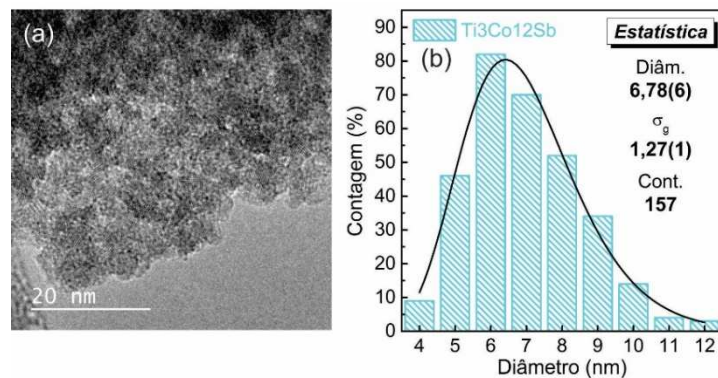


Figura 29 - Micrografia representativa da amostra $Ti_{0,85}Co_{0,03}Sb_{0,12}O_{2,8}$ ($Ti_3Co_{12}Sb$) obtida através de microscopia eletrônica de transmissão. (b) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.

Fonte: Do autor.

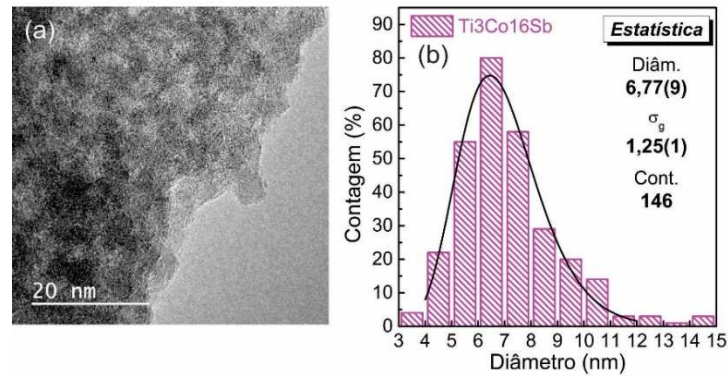


Figura 30 - Micrografia representativa da amostra $Ti_{0,81}Co_{0,03}Sb_{0,16}O_{2-\delta}$ ($Ti_3Co_{16}Sb$) obtida através de microscopia eletrônica de transmissão. (b) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal.

Fonte: Do autor.

Observamos aqui claramente o caráter esférico das nanopartículas dos pós preparados. O diâmetro mediano dos grãos em cada amostra foi determinado a partir de uma análise estatística. Um histograma foi montado a partir da contagem do número de grãos com determinado diâmetro. Os histogramas obtidos foram então ajustados por uma função log-normal que nos dá o diâmetro mediano (\bar{d}) e o desvio padrão geométrico (σ_g) das distribuições. Os histogramas correspondentes são apresentados nas Figuras 25-b, 26-a, 27-b, 28-b, 29-b e 30-b. Os resultados obtidos através da análise estatística das imagens de MET são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultado do tratamento estatístico da distribuição do tamanho de grão nos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$. Aqui σ_g é o desvio geométrico da distribuição. Valores de das concentrações efetivas de Co (x_E) e Sb (y_E) medias via EDS.

| Amostra | Diâmetro Mediano | σ_g | Contagem | x_E (at. %) | y_E (at. %) |
|-------------------------------------|------------------|------------|----------|---------------|---------------|
| TiO ₂ | 9,19(1) | 1,28 | 150 | - | - |
| Ti ₃ Co | 8,7(1) | 1,29 | 222 | 2,74(5) | - |
| Ti ₃ Co ₄ Sb | 7,39(5) | 1,27 | 265 | 2,76(4) | 4,20(4) |
| Ti ₃ Co ₈ Sb | 7,43(5) | 1,21 | 289 | 2,79(5) | 8,31(3) |
| Ti ₃ Co ₁₂ Sb | 6,78(6) | 1,27 | 157 | 2,3(1) | 13,0(1) |
| Ti ₃ Co ₁₆ Sb | 6,77(9) | 1,25 | 146 | 2,5(1) | 17,0(2) |

Fonte: Do autor.

Todas as amostras possuem diâmetro mediano inferior a 10 nm. A partir da amostra TiO₂ (sem dopagem) observamos que o diâmetro mediano dos grãos diminui com a dopagem, adição de Co e Sb, e com o aumento da concentração de Sb. Tal comportamento pode ser entendido através de um processo de difusão dos dopantes para a região próxima à superfície das nanopartículas durante o processo de nucleação e crescimento, formando uma região rica destes elementos e impedindo a difusão de novos elementos para a região interior da nanopartícula, de modo a impedir o crescimento do grão. Tal comportamento já foi reportado em sistemas nanoestruturados a base de ZnO [84], SnTe [85] e também em TiO₂ na fase anatásio dopado com Eu [86] e La [87]. Outro fator importante se relaciona às larguras das distribuições. A distribuição log-normal pode ser entendida como uma distribuição normal multiplicativa, aqui a correlação entre o desvio padrão geométrico e a largura das distribuições é entendido especificando-se que 63,8% dos grãos encontram-se no intervalo \bar{d}/σ_g e $\bar{d} \times \sigma_g$ [88], uma distribuição em tamanhos de grãos é dita monodispersa se $\sigma_g \leq 1,25$ [88]. Levando-se em consideração este parâmetro, podemos afirmar que os tamanhos dos grãos de nossas amostras estão relativamente próximos da condição homogeneidade. A Tabela 3 apresenta também os resultados obtidos através das análises de EDS para as concentrações efetivas de Co (x_E) e Sb (y_E). Dentro do limite de detecção da técnica, os dados obtidos encontram-se em boa concordância com estequiometria nominal dos pós nanoestruturados de Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-δ}.

Partindo para a caracterização estrutural, as Figuras 31-a, 32-a, 33-a, 34-a, 35-a e 36-a apresentam os difratogramas obtidos para os pós nanoestruturados de Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-δ}, TiO₂, Ti₃Co, Ti₃Co₄Sb, Ti₃Co₈Sb, Ti₃Co₁₂Sb e Ti₃Co₁₆Sb, respectivamente. Primeiramente destacamos que identificamos apenas os picos de difração da estrutura anatásio de acordo com a ficha cristalográfica ICSD no. 9852. Dentro do limite de detecção da técnica não observamos a presença de nenhuma fase secundária relacionada aos dopantes, Co e Sb, o que nos dá uma primeira indicação que os dopantes encontram-se na estrutura anatásio do TiO₂ em caráter substitucional ao Ti. De maneira geral observamos também que os picos de difração são relativamente largos evidenciando o caráter nanométrico dos pós.

Por sua vez, as Figuras 31-b, 32-b, 33-b, 34-b, 35-b e 36-b apresentam espectros representativos obtidos por espalhamento Raman para as amostras TiO_2 , Ti_3Co , $\text{Ti}_3\text{Co}_4\text{Sb}$, $\text{Ti}_3\text{Co}_8\text{Sb}$, $\text{Ti}_3\text{Co}_{12}\text{Sb}$ e $\text{Ti}_3\text{Co}_{16}\text{Sb}$, respectivamente. Os resultados obtidos por espectroscopia de espalhamento Raman corroboram e complementam os dados obtidos por DRX. Na fase anatásio, o TiO_2 apresenta 15 modos óticos distribuídos nas representações irredutíveis 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 ativos em espectroscopia Raman e os modos A_{2u} e E_u são ativos no infravermelho, 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 5-b, os espectros Raman das fases anatásio e rutilo do TiO_2 são distintos, permitindo identificar as fases sem ambiguidade [89, 90]. Os modos fundamentais ativos no Raman, para a fase anatásio são: três modos E_g centrados em aproximadamente 144 , 197 e 637 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} [90]. Para o rutilo, o modo $E_{g(1)}$ corresponde a vibração angular simétrica da rede, característico também da fase anatásio. Já o modo B_{1g} é detectado próximo à frequência de 143 cm^{-1} , o modo E_g em 447 cm^{-1} , o modo A_{1g} em 612 cm^{-1} e o modo B_{2g} em 826 cm^{-1} [91]. Nesse cenário podemos concluir que os espectros obtidos para os pós nanoestruturados de $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2-\delta}$, em concordância com os dados de DRX, indicam a presença apenas da fase anatásio do TiO_2 , sem a observação de qualquer modo relacionado a outra estrutura, indicando, mais uma vez o caráter substitucional dos dopantes, Co e Sb.

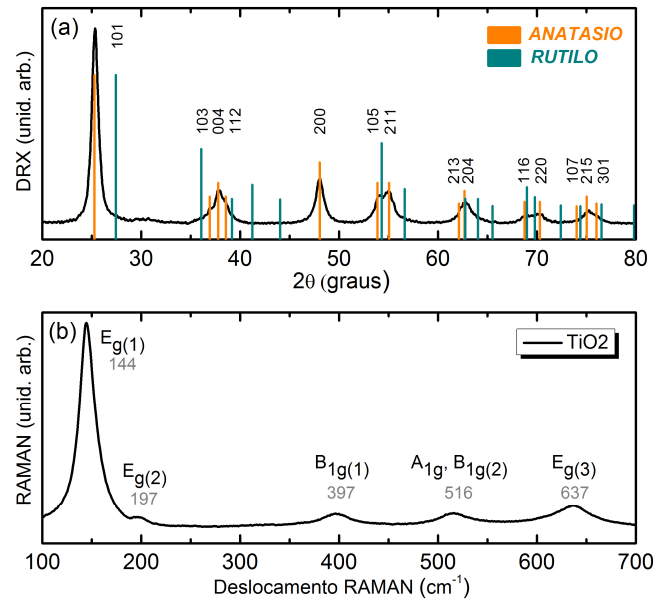


Figura 31 - (a) Difratoograma e (b) espectro de espalhamento Raman da amostra TiO_2 (TiO_2). No difratograma de raios-X as barras em laranja representam a fase anatásio, ICSD no. 9852, e em verde a fase rutilo, ICSD no. 64987.

Fonte: Do autor.

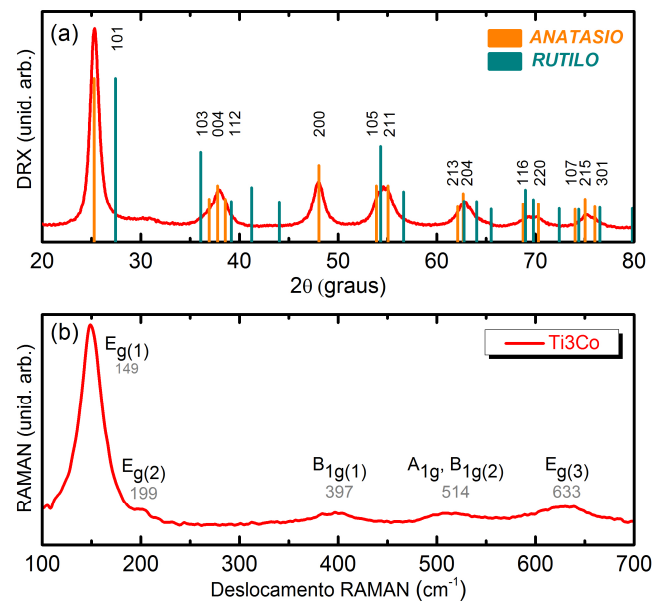


Figura 32 - (a) Difratoograma e (b) espectro de espalhamento Raman da amostra $\text{Ti}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O}_{2-\delta}$ (Ti_3Co). No difratograma de raios-X as barras em laranja representam a fase anatásio, ICSD no. 9852, e em verde a fase rutilo, ICSD no. 64987.

Fonte: Do autor.

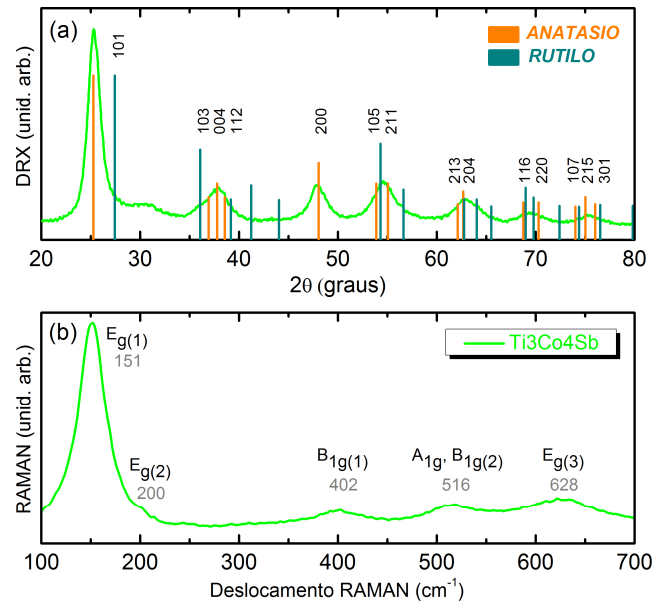


Figura 33 - (a) Difratoograma e (b) espectro de espalhamento Raman da amostra $\text{Ti}_{0,93}\text{Co}_{0,03}\text{Sb}_{0,04}\text{O}_{2,8}$ ($\text{Ti}_3\text{Co}_4\text{Sb}$). No difratograma de raios-X as barras em laranja representam a fase anatásio, ICSD no. 9852, e em verde a fase rutilo, ICSD no. 64987.

Fonte: Do autor.

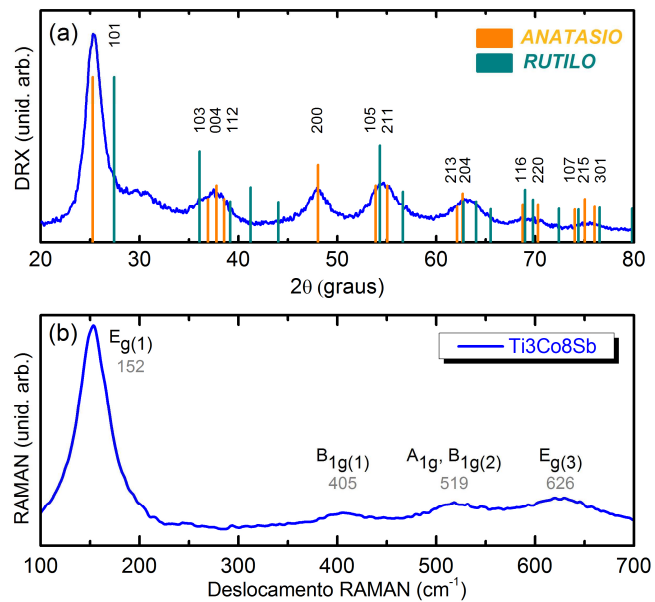


Figura 34 - (a) Difratoograma e (b) espectro de espalhamento Raman da amostra $\text{Ti}_{0,89}\text{Co}_{0,03}\text{Sb}_{0,08}\text{O}_{2,8}$ ($\text{Ti}_3\text{Co}_8\text{Sb}$). No difratograma de raios-X as barras em laranja representam a fase anatásio, ICSD no. 9852, e em verde a fase rutilo, ICSD no. 64987.

Fonte: Do autor.

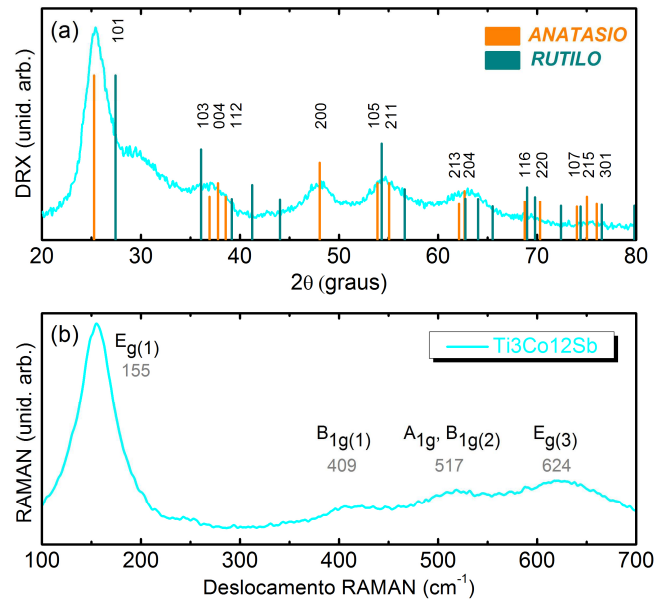


Figura 35 - (a) Difratoograma e (b) espectro de espalhamento Raman da amostra $\text{Ti}_{0,85}\text{Co}_{0,03}\text{Sb}_{0,12}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{Ti}_3\text{Co}_{12}\text{Sb}$). No difratograma de raios-X as barras em laranja representam a fase anatásio, ICSD no. 9852, e em azul a fase rutilo, ICSD no. 64987.

Fonte: Do autor.

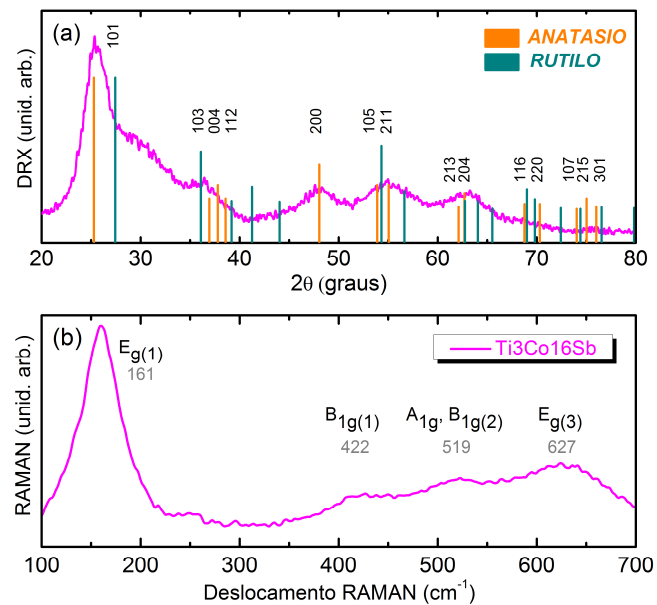


Figura 36 - (a) Difratoograma e (b) Espectro de espalhamento Raman da amostra $\text{Ti}_{0,81}\text{Co}_{0,03}\text{Sb}_{0,16}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{Ti}_3\text{Co}_{16}\text{Sb}$). No difratograma de raios-X as barras em laranja representam a fase anatásio, ICSD no. 9852, e em verde a fase rutilo, ICSD no. 64987.

Fonte: Do autor.

A título de complementação, a Figura 37 apresenta no detalhe (Figura 37-b) uma micrografia representativa para os pós nanoestruturados de $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2-\delta}$ obtida em alta resolução onde podemos ver os planos cristalinos com distância interplanar de 0,35 nm correspondentes à família de planos (101) da estrutura anatásio do TiO_2 . A difração de elétrons (SAED - *Selected Area Electron Diffraction*), Figura 37-c, no aglomerado de nanopartículas apresentadas (Figura 37-a) revela um padrão de difração cristalino correspondente a estrutura anatásio do TiO_2 , corroborando os dados de DRX e Raman.

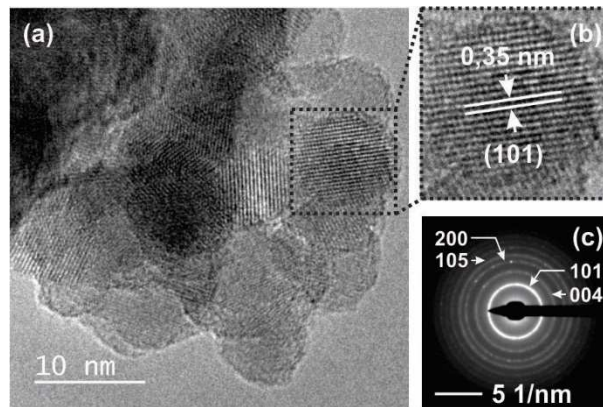


Figura 37 - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa dos pós nanoestruturados de $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2-\delta}$. (b) Detalhe da nanopartícula em (a) onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado em (a).

Fonte: Do autor.

De modo a analisarmos as variações estruturais provocadas pela introdução dos dopantes na matriz anatásio do TiO_2 apresentamos em conjunto os difratogramas, Figura 38, e os espectros Raman, Figura 39, obtidos para cada uma das amostras.

Observamos na Figura 38, para os resultados de DRX, mudanças significativas entre os difratogramas em função da dopagem. Com a adição dos dopantes, Co e Sb, e com o aumento da concentração de Sb, os picos de difração se alargam (Figuras 38-a e 38-b) e a intensidade relativas caem (Figura 38-b), evidenciando diferentes graus de cristalinidade entre as amostras estudadas. Explicitamente, observamos que a cristalinidade dos pós cai com a dopagem e o aumento da concentração de dopante. Esta afirmação é corroborada mais adiante pelos dados obtidos por absorção de raios-X, XANES, na borda-K do Ti. Já o alargamento dos picos de difração pode, a princípio,

ser atribuído, como apresentado quando das análises por MET, a uma diminuição do tamanho de cristalito nos grãos que compõem os pós em associação com a perda de cristalinidade. A barreira à difusão promovida pela concentração de dopantes nas regiões próximas à superfície das nanopartículas pode explicar a diferença de cristalinidade entre as amostras estudadas, uma vez que as energias de ativação dos processos de nucleação e crescimento dos grãos aumentam com a dopagem, temperaturas maiores seriam necessárias para a obtermos uma completa cristalização do *puff*.

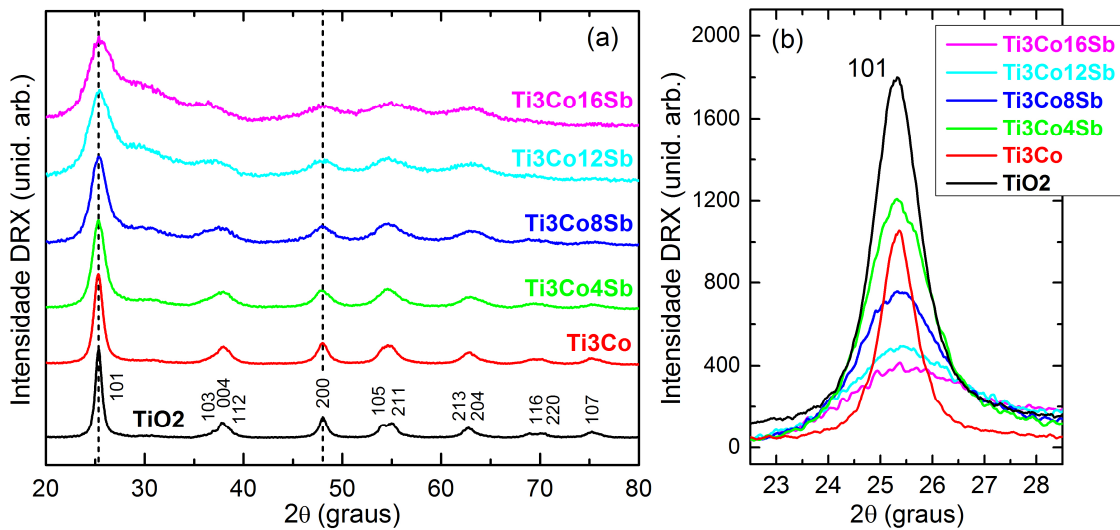


Figura 38 - (a) Difratogramas para os pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2.δ}$. Evidenciamos a degradação crescente da estrutura cristalina em função da dopagem das amostras com Co e Sb. Os difratogramas estão normalizados pela intensidade do pico de difração 101. As linhas tracejadas verticais evidenciam a posição dos picos de difração. (b) Detalhe do difratograma ao redor do pico de difração 101 sem normalização.

Fonte: Do autor.

Observamos ainda na Figura 38-a que não há mudança significativa da posição dos picos de difração com a dopagem com Co e Sb (em destaque pelas linhas tracejadas nos picos de difração 101 e 200 na Figura 38-a), indicando que a dopagem não introduz um *strain* significativo na estrutura dos pós. Este resultado é esperado considerando-se a dopagem em caráter substitucional ao Ti, tanto para o Co, quanto para o Sb. Na matriz anatásio do TiO_2 , os íons Ti^{4+} ocupam sítios octaédricos (coordenação $N = 6$) com raio cristalino de $0,745 \text{ \AA}$ [92]. Já o íon de Co^{2+} ocupando o mesmo sítio cristalino do Ti^{4+} possui raio cristalino de $0,79 \text{ \AA}$ (configuração de baixo spin - *low spin*

configuration), da mesma maneira o Sb^{5+} possui raio cristalino de 0,74 Å [92]. De maneira que, dada as pequenas diferenças em raios cristalinos, a ausência de *strain* nos pós de $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2-\delta}$ é mais uma evidência acerca da natureza substitucional da dopagem com Co e Sb na matriz anatásio do TiO_2 .

Agora, da mesma maneira que para os dados de DRX, observamos, em primeiro lugar, nos espectros de espalhamento Raman (Figura 39), que com a dopagem a largura dos modos vibracionais aumentam (Figuras 39-a e 39-b) e suas intensidades relativas diminuem (Figura 39-b). Observamos também na Figura 39-a que, com a dopagem e o aumento das concentrações, os modos vibracionais se deslocam consideravelmente para maiores frequências (inserção da Figura 39-a) à medida que se alargam. Variações na frequência, na forma e largura dos modos vibracionais de materiais nanoestruturados podem ser atribuídos a diferentes fatores: a presença de *strain* na rede cristalina [93], a não homogeneidade da distribuição do tamanho de grãos [93, 94], à presença de vacâncias oxigênio (V_{O}) [95], à variações de tamanhos de cristalitos (domínios cristalinos em um grão) [96], e à efeitos de confinamento quântico [93, 97, 98]. De maneira geral os efeitos observados têm várias contribuições e a separação de cada uma é uma tarefa muito difícil [99].

No que se refere ao *strain*, o deslocamento para maiores frequências estaria relacionado a presença de um *strain* compressivo. Entretanto, os resultados de DRX não indicam nenhum *strain* significativo nos pós preparados, de modo que devemos descartar esta associação. No que se refere a não homogeneidade da distribuição do tamanho dos grãos, mostramos que o desvio geométrico da distribuição (σ_g) obtido da estatística na determinação do diâmetro mediano dos pós estudados nos permite dizer que os pós têm homogeneidade relativamente grande, de modo que esta questão também não deve ser a causa dos deslocamentos dos modos vibracionais. No que se refere às V_{O} , Parker e colaboradores [95] demonstraram que o aumento da concentração de V_{O} promove o deslocamento para maiores frequências e o alargamento dos modos no mesmo sentido em que aqui observamos. De fato, a dopagem com Co^{2+} na estrutura anatásio do TiO_2 introduz, por compensação de carga, V_{O} no material, de modo que podemos, a princípio, explicar o deslocamento relativo entre as amostras TiO_2 e Ti_3Co . Entretanto, não poderíamos explicar os deslocamentos

subsequentes para as amostras com Sb, admitindo que o Sb assumira o estado de oxidação 5+ (mais estável), pelo mesmo processo de compensação de cargas, teríamos a indução de vacâncias no sítio do Ti (V_{Ti}) e não de V_O . Já com relação a diminuição do cristalito, Kelly e colaboradores [96] demonstraram também comportamento semelhante ao aqui observado. A explicação apresentada por Kelly e colaboradores considerou um modelo associado à quebra da regra de conservação de momento, que restringe no espalhamento Raman a participação apenas de fônons ópticos próximos ao centro da zona de Brillouin ($q \approx 0$) [73], devido exatamente à perda da ordem cristalina de longo alcance em sistemas nanométricos. De fato, como apresentado nos resultados de microscopia de transmissão (MET), os diâmetros medianos dos grãos dos pós preparados são menores que 10 nm, diminuindo com o aumento da concentração dos dopantes (Tabela 3), o que levaria, de acordo com este modelo, ao comportamento observado para o deslocamento dos modos vibracionais. Por fim, em materiais em escala nanométrica, dependendo das dimensões envolvidas, efeitos de confinamento quântico podem ser observados [100]. Considerando-se então o tamanho dos grãos em nossas amostras, podemos também atribuir o deslocamento dos modos vibracionais observados a um efeito de confinamento quântico, em concordância com os relatos experimentais apresentados por Xue e colaboradores [97]. Neste cenário, em resumo, podemos atribuir o deslocamento observado para os modos vibracionais com a dopagem basicamente à perda cristalinidade dos pós, bem como, à diminuição dos tamanhos de grãos.

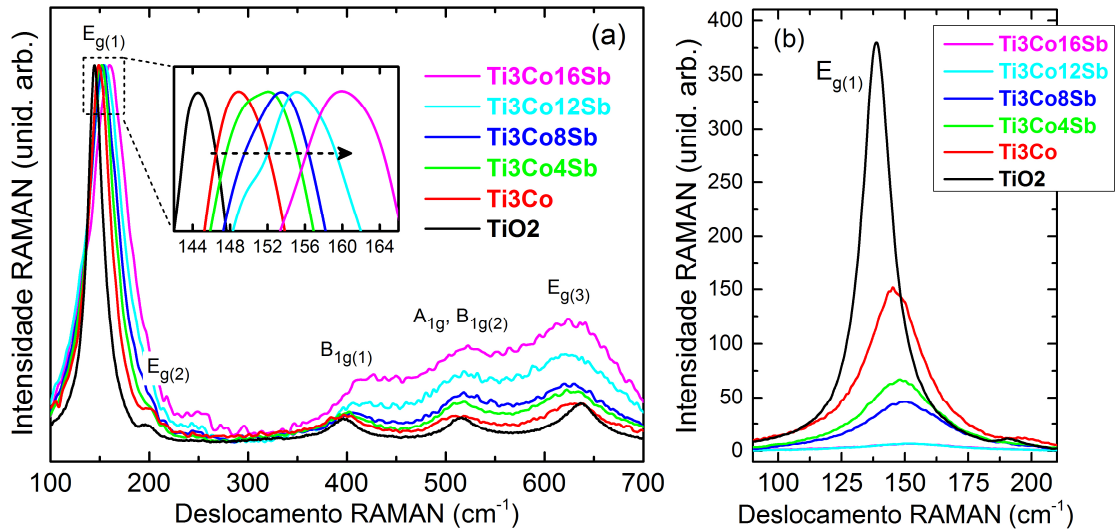


Figura 39 - (a) Espectros Raman para os pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$. Na inserção evidenciamos o deslocamento para altas frequências em função da dopagem das amostras com Co e Sb. Os espectros estão normalizados pela intensidade do modo $E_{g(1)}$. (b) Detalhe do espectro Raman ao redor do modo vibracional $E_{g(1)}$ sem normalização.

Fonte: Do autor.

Como colocado anteriormente o XANES é uma ferramenta muito sensível ao ambiente cristalográfico em que se insere o átomo absorvedor. A Figura 40-a apresenta os espectros de absorção medidos na borda-K do Ti para os pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$ e para as referências de TiO_2 na fase anatásio, rutilo e amorfo. Primeiramente observamos que os espectros obtidos para as amostras TiO_2 e Ti_3Co se assemelham grandemente com o espectro da amostra de referência do TiO_2 na fase anatásio; à medida que introduzimos o Sb e aumentamos sua concentração, os espectros divergem pouco a pouco do espectro da fase anatásio e passam a se assemelhar com o espectro obtido para a amostra de TiO_2 amorfo. Estes dados confirmam os resultados apresentados para as análises anteriores de DRX e Raman em que a cristalinidade dos pós diminui com a dopagem.

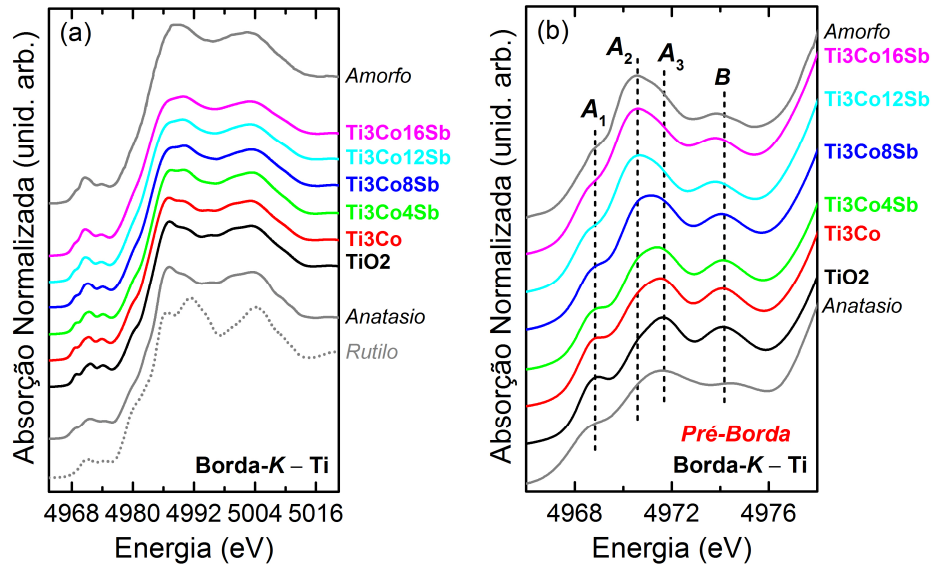


Figura 40 - (a) Espectros de absorção de raios-X na região XANES medidos na borda-K do Ti dos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$ e padrões de comparação: TiO_2 na fase rutilo, anatásio e amorfo. (b) Detalhe da região da pré-borda.

Fonte: Do autor.

É importante ainda ressaltar a observação dos picos na região da pré-borda denominados de A_1 , A_2 , A_3 e B , localizados em aproximadamente 4968,8; 4970,6; 4971,7 e 4974,1 eV, respectivamente (Figura 40-b). Os picos A_1 , A_2 e A_3 estão associados à transições entre o estado $1s$ e os estados hibridizados $3d-4p$ do Ti, já o pico B está associado à transições do estado $1s$ para os estados hibridizados $4p-4s$ também do Ti [101]. A posição destes picos em energia, bem como suas intensidades relativas, são comumente usadas na determinação da coordenação dos íons de Ti^{4+} na matriz de TiO_2 [102]. O pico A_2 é associado ao Ti^{4+} na coordenação 5 (TiO_5), enquanto que o A_3 se associa ao Ti^{4+} na coordenação 6 (TiO_6). Na Figura 40-b observamos que enquanto que na amostra TiO_2 o pico A_2 aparece apenas como um ombro a esquerda de A_3 , para a amostra $Ti_3Co_{16}Sb$ a relação de intensidades se inverte e A_2 passa a dominar, condição mais característica do TiO_2 amorfo. Resultados experimentais demonstraram que em sistemas nanométricos da fase anatásio do TiO_2 a intensidade do pico A_2 com respeito ao pico A_3 aumenta com a diminuição do tamanho das nanopartículas e do tamanho do domínio cristalino no interior das nanopartículas, isto devido ao aumento proporcional de íons de Ti^{4+} ocupando sítios com coordenação 5 (TiO_5) na superfície das nanopartículas [103, 104]. Assim, podemos associar diretamente os resultados aqui

apresentados à diminuição do tamanho dos grãos e da ordem cristalina dos pós de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$ mediante a dopagem com Co e Sb.

Com o objetivo de determinarmos o estado de oxidação do Sb nos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$ realizamos também medidas de absorção de raios-X (XANES) na borda- L_I do Sb. A Figura 41-a apresenta os resultados obtidos para os pós em estudo e para as referências Sb_2O_3 (estado de oxidação 3+) e Sb_2O_5 (estado de oxidação 5+). Observamos que para os pós a borda de absorção corresponde a uma composição de Sb tanto com estado de oxidação 3+, quanto 5+. Ou seja, fração dos íons de Sb nos pós, encontram-se no estado de oxidação 3+. Para determinarmos a fração correspondente de Sb^{3+} presente nos pós realizamos um ajuste da borda de absorção com duas gaussianas, cada uma correspondendo a uma das bordas de absorção, do Sb^{3+} e do Sb^{5+} , uma função arcotangente como o salto da borda e uma gaussiana auxiliar B (Figura 41-b). A estimativa da porcentagem de Sb^{3+} (y^{3+}) fica definida como a intensidade (área integrada I) da gaussiana correspondente. Assim

$$y^{3+} = \frac{I_{Sb^{3+}}}{I_{Sb^{3+}} + I_{Sb^{5+}}} \quad (11)$$

Os resultados obtidos nesta análise estão apresentados na Figura 41-c em função da concentração efetiva (y_E) de Sb nos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$. A Tabela 4 lista nominalmente os valores de y^{3+} obtidos através dos ajustes.

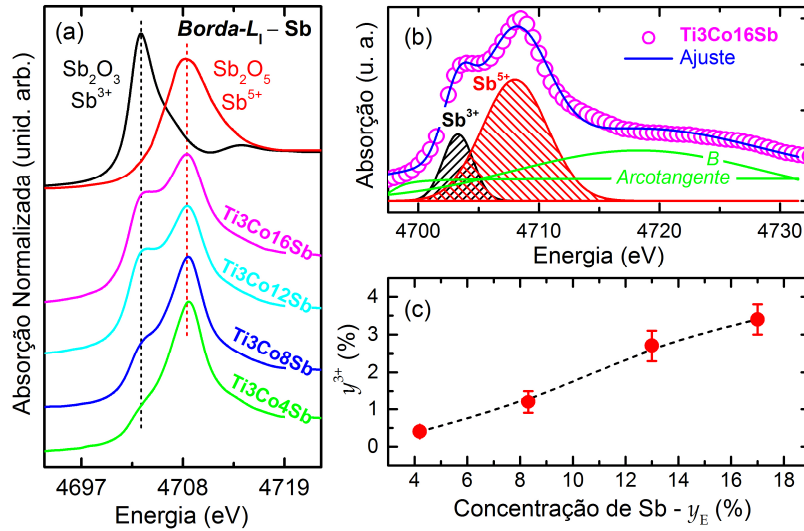


Figura 41 - (a) Espectros XANES para a borda- L_1 de absorção do Sb dos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$. (b) Ajuste gaussiano da borda de absorção com as curvas de absorção do Sb^{3+} e do Sb^{5+} . (c) Concentração de Sb^{3+} obtida pelos ajustes gaussianos.

Fonte: Do autor.

Tabela 4 - Concentração do Sb^{3+} (y^{3+}) obtido dos dados de XANES (Borda- L_1 do Sb) e as estimativas teóricas das concentrações de vacâncias de oxigênio ($[V_O]$) e vacâncias de titânio ($[V_{Ti}]$). Para as amostras com Sb $[V_O]$ é apresentado em função da contribuição relativa devido a presença do Sb^{3+} ($[V_O]_{Sb^{3+}}$) em adição aos valores devido a dopagem com Co^{2+} ($[V_O]_{Co}$). $\Delta[V_O]$ e $\Delta[V_{Ti}]$ correspondem ao aumento percentual das concentrações específicas em função da dopagem. Todos os parâmetros estão em porcentagem atômica (%).

| Amostra | y^{3+} | $[V_O]_{Co} + [V_O]_{Sb^{3+}} = [V_O]$ | $\Delta[V_O]$ | $[V_{Ti}]$ | $\Delta[V_{Ti}]$ |
|-----------|----------|--|---------------|------------|------------------|
| Ti3Co | - | $1,37 + 0,0 = 1,37$ | - | - | - |
| Ti3Co4Sb | 0,4(1) | $1,38 + 0,1 = 1,48$ | 8 | 0,96 | - |
| Ti3Co8Sb | 1,2(3) | $1,39 + 0,3 = 1,69$ | 23 | 1,79 | 86 |
| Ti3Co12Sb | 2,7(4) | $1,15 + 0,7 = 1,85$ | 35 | 2,57 | 168 |
| Ti3Co16Sb | 3,4(4) | $1,25 + 0,9 = 2,15$ | 57 | 3,40 | 254 |

Fonte: Do autor.

A presença do Sb^{3+} nos pós de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$ tem consequências importantes. Independentemente de sua coordenação o Sb^{3+} possui raio cristalino superior a $0,90 \text{ \AA}$ [92], de modo que sua inserção na matriz anatásio do TiO_2 inevitavelmente levaria a introdução de *strain* na rede cristalina, entretanto não observamos deslocamentos significativos nos difratogramas (Figura 38-a). Esta observação nos leva a inferir que o

Sb^{3+} aqui detectado esteja na fase amorfa dos pós estudados e não na cristalina. De fato, a inserção de íons pesados na matriz de TiO_2 revela-se fator detrimental ao processo de cristalização deste material [105]. Nesse sentido, somando-se aos fatores anteriormente citados como causa da perda da cristalinidade dos pós em função principalmente da dopagem com Sb, devemos considerar o estado de oxidação $3+$ do Sb e seu raio cristalino relativamente grande, que uma vez inserido na estrutura anatásio do TiO_2 leva a sua amorfização. Portanto, no processo de nucleação e crescimento dos grãos dos pós soma-se à barreira de ativação, relacionada a difusão dos dopantes pra região externa das nanopartículas, a mudança do estado de oxidação do Sb^{3+} para Sb^{5+} . O teste a respeito desta hipótese seria realizarmos a medida do estado de oxidação do Sb nos *puffs* precursores, como os *puffs* obtidos são completamente amorfos (Figura 24), esperamos encontrar neles apenas o Sb^{3+} . Dada que as medidas de absorção de raios-X são realizadas no LNLS este teste deverá ser solicitado na próxima chamada de propostas de trabalho.

Outro aspecto importante da presença do Sb^{3+} nos pós de $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2-\delta}$ diz respeito a indução de defeitos cristalinos na matriz anatásio do TiO_2 . Como colocado anteriormente a inserção de dopantes com estado de oxidação maiores que $4+$ leva a indução de vacâncias no sítio do Ti (V_{Ti}) por um processo de compensação de cargas, por outro lado dopantes com estado de oxidação menores que $4+$, pelo contrário, leva a indução de vacâncias no sítio do oxigênio (V_{O}). A Tabela 4 apresenta estimativas teóricas⁷ das densidades destes defeitos, V_{O} e V_{Ti} , com base nas concentrações efetivas de Co^{2+} , Sb^{3+} e Sb^{5+} . Importante colocar aqui que nosso objetivo é estudar a relação das V_{Ti} e as propriedades magnéticas destes sistemas no contexto dos OMDs. Assim, a presença em certa medida de Sb^{3+} nos pós de $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2-\delta}$ é para nós inesperada e vai de encontro com os propósitos iniciais deste trabalho, uma vez que irá induzir a presença de V_{O} . Entretanto observamos que as concentrações induzidas de V_{Ti} são

⁷ Dado o estado de oxidação $2-$ para o oxigênio, para cada íon de Co^{2+} introduzido na estrutura do TiO_2 induzimos uma vacância de oxigênio (V_{O}), de modo que, em termos estequiométricos, a densidade de V_{O} corresponda numericamente à metade da concentração de Co^{2+} . Da mesma maneira, para cada dois íons de Sb^{3+} induzimos uma V_{O} , de modo que a concentração de V_{O} correspondente seja um quarto das concentrações de Sb^{3+} . Por outro lado, para cada quatro íons de Sb^{5+} colocamos uma V_{Ti} , cuja concentração, na estequiometria do TiO_2 , irá corresponder a um quarto da concentração de Sb^{5+} .

superiores às concentrações de V_O para a maioria das amostras estudadas, bem como as variações percentuais entre as amostras são superiores para as V_{Ti} que para as V_O .

Agora, a Figura 42 mostra os espectros XANES obtidos para os pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$ na borda-K do Co e as referências do Co: CoO (estado de oxidação 2+), Co_2O_3 (3+) e Co metálico. Observamos que as bordas de absorção para os pós estudados correspondem a energia da borda do óxido de referência CoO. Por comparação, concluímos que o Co assume predominantemente o estado de valência 2+ no conjunto de amostras.

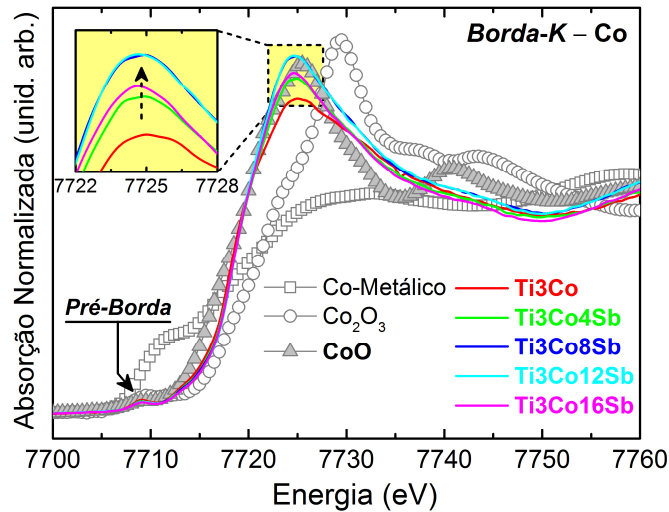


Figura 42 - Espectros XANES para a borda-K de absorção do Co dos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$. Espectro de Co metálico, do CoO (valência 2+) e Co_2O_3 (valência 3+) são mostrados para comparação.

Fonte: Do autor.

Observamos ainda na Figura 42 que o *white-line* (máximo após a borda de absorção) a partir da amostra Ti3Co aumenta com a dopagem com Sb, chega a um máximo com as amostras Ti3Co8Sb e Ti3Co12Sb e cai para a amostra Ti3Co16Sb, inserção da Figura 42. A intensidade do *white-line* é proporcional à densidade de estados excitados vazios deixados por ligações abertas na estrutura do TiO_2 [106]. De modo geral V_{Ti} levam a um aumento do *white-line*, enquanto que V_O levam a uma diminuição, sendo as variações na intensidade do *white-line* proporcionalmente maiores para V_O que para V_{Ti} [7]. Podemos associar este comportamento às variações

das densidades de defeitos do tipo vacâncias devido à dopagem com Sb (Tabela 4). Para uma dada concentração inicial de V_O proporcionada pela dopagem com Co (amostra Ti3Co), a introdução do Sb em termos proporcionais leva a um primeiro aumento do *white-line* devido ao aumento da concentração das V_{Ti} (Ti3Co4Sb e Ti3Co8Sb). Entretanto a concentração de V_O também aumenta com a concentração de Sb devido a presença do Sb^{3+} , como a intensidade do *white-line* é mais sensível às V_O , a partir de determinada concentração de Sb (Ti3Co12Sb) a intensidade do *white-line* começa a cair (Ti3Co16Sb). Importante colocar que, apesar das V_O , temos aqui evidência experimental que os objetivos iniciais de inserção de V_{Ti} na matriz anatásio do TiO_2 a partir da dopagem com Sb foram alcançados.

A Figura 43 apresenta as Transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS para os espectros de absorção obtidos na borda-K do Co para os pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_2$. A Figura 43 também apresenta para comparação as TFs obtidas também na borda-K do Co para as referências para o Co (Co metálico, CoO e Co_2O_3), bem como a TF da amostra de TiO_2 medida agora na borda-K do Ti. Primeiramente chamamos a atenção para diferença entre as TFs obtidas para os pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_2$ e as referências do Co (Co metálico, CoO e Co_2O_3). Por outro lado, observamos uma correlação, de modo qualitativo, entre a TF da amostra TiO_2 , obtido na borda-K do Ti, em comparação com as TFs obtidas para os pós na borda-K do Co. Como colocado anteriormente, o espectro de absorção na região do EXAFS é sensível ao ambiente cristalográfico em que se insere o íon absorvedor, de modo que podemos concluir que nos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_2$ não houve formação de fases espúrias de Co, e que o Co, nos pós, ocupa sítio cristalográfico semelhante ao Ti na estrutura anatásio do TiO_2 , outro indicativo que o Co insere-se na matriz de TiO_2 em caráter substitucional ao Ti. A partir do ajuste das TFs podemos obter as distâncias interatômicas (R) entre o átomo absorvedor e os demais átomos nas diferentes esferas de coordenação (N). Assim, realizamos o ajuste das respectivas TFs utilizando os programas CRYSTALFFREV e *Roundmidnigth* da plataforma de programas MAX [107, 108] e o programa FEFF8.2 [109] a partir dos dados cristalográficos do TiO_2 de acordo com a estrutura anatásio pertencente ao grupo espacial $I4_1/amd$. Os parâmetros de ajustes obtidos, como os valores das distâncias interatômicas (R), o número de

coordenação (N), os valores de Debye-Waller (σ^2) e o fator de qualidade (FQ) são apresentados na Tabela 5.

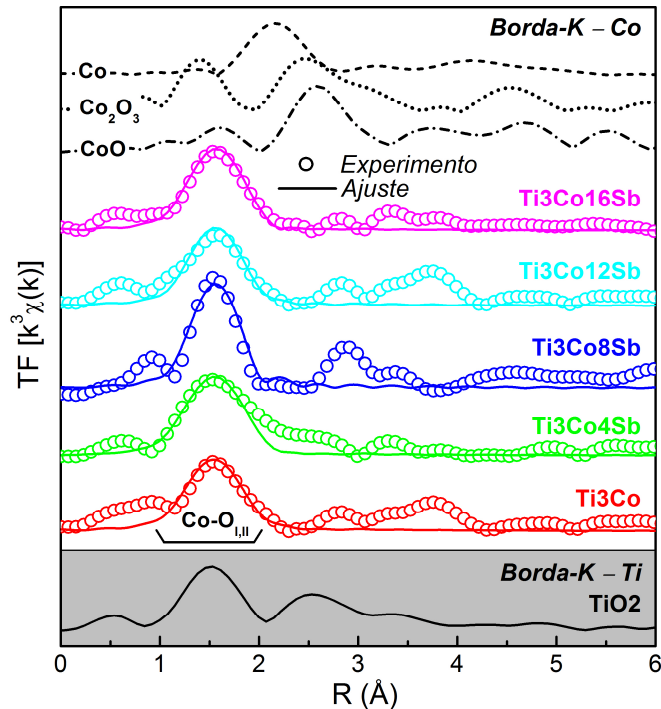


Figura 43 – Transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS medidas na borda-K do Co obtidas para os pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$. Os símbolos correspondem aos pontos experimentais e as linhas contínuas aos ajustes teóricos. Na parte superior apresentamos as TF para as referências do Co, Co metálico (Co), CoO e Co_2O_3 . Na parte inferior temos a TF para a amostra TiO_2 medida na borda-K do Ti.

Fonte: Do autor.

No ajuste considerou-se os espalhamentos individuais correspondentes às duas esferas sucessivas de O em torno do Co substitucionalmente colocados no sítio do Ti. De acordo com o modelo estrutural, o pico mais intenso, entre 1 e 2 Å da TF corresponde a interação de espalhamento simples entre os primeiros átomos de O em torno do átomo absorvedor. 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 $Co-O_I$ correspondem às quatro ligações Co-O no plano equatorial x,y do octaedro formado ($N = 4$). Já o conjunto $Co-O_{II}$ ($N = 2$) correspondem aos dois oxigênios axiais no eixo z. As ligações Co-Ti na região entre 2 e 4 Å não foram consideradas no ajuste devido ao baixo sinal do espectro de EXAFS e dos diversos espalhamentos múltiplos envolvidos

nesta região. Aqui observamos primeiramente que não há variações significativas para as distâncias interatômica entre os pós nanoestruturados e os valores reportados na literatura para o Ti na estrutura anatásio [103, 104], corroborando os dados de DRX de que não há *strain* na estrutura cristalina dos pós estudados em função da dopagem com Co e Sb. Em segundo lugar observamos que o número de coordenação (N), em valores médios, cai com o aumento da concentração de Sb, indicando um aumento das concentrações de V_O em função dessa dopagem, corroborando os dados analisados de XANES na borda- L_I do Sb e da borda- K do Co. A observação de V_O nas análises de EXAFS revela uma proximidade das V_O em relação aos íons de Co^{2+} , indicando a formação de complexos do tipo $Co^{2+} + V_O^{2-}$ mediante atração coulombiana [110, 111].

Tabela 5 – Valores de distâncias interatômicas (R), número de coordenação (N), valor de Debye-Waller (σ^2) e fator de qualidade (QF) obtidos das simulações dos espectros EXAFS da **borda-K do Co**.

| Amostra | Esfera | R (Å) | N | σ (Å ²) | QF |
|----------|--------------------|---------|--------|----------------------------|------|
| Ti3Co | Co-O _I | 1.99(1) | 4.8(7) | 0.006(2) | 0.07 |
| | Co-O _{II} | 2.15(1) | 2.6(4) | | |
| Ti3Co4Sb | Co-O _I | 1.97(1) | 4.8(3) | 0.006(2) | 0.23 |
| | Co-O _{II} | 2.11(2) | 2.2(4) | | |
| Ti3Co8Sb | Co-O _I | 2.00(1) | 4.5(6) | 0.0018(5) | 0.41 |
| | Co-O _{II} | 2.18(2) | 2.4(4) | | |
| T3C12Sb | Co-O _I | 2.00(1) | 4.4(3) | 0.005(1) | 0.42 |
| | Co-O _{II} | 2.15(1) | 2.4(4) | | |
| T3C16Sb | Co-O _I | 1.98(1) | 4.0(3) | 0.005(3) | 0.46 |
| | Co-O _{II} | 2.12(1) | 2.0(3) | | |

Fonte: Do autor.

Como apresentado anteriormente, a espectroscopia de fotoluminescência (PL) é uma ferramenta poderosa no que se refere ao estudo de defeitos estruturais em semicondutores [112]. Medidas de PL são capazes de nos dar informações acerca das propriedades ópticas, elétricas e fotoelétricas [113, 114], informações sobre a estrutura, defeitos e impurezas em um material [112, 115, 116]. Defeitos relacionados às distorções da rede cristalina do semicondutor (*stress* e *strain*) [117], defeitos pontuais (vacâncias, interstícios, etc.) [115, 118], estados de superfícies [116] e efeitos de confinamento quântico [119] são detectáveis e mensuráveis em uma PL, uma vez que alteram ou introduzem transições eletrônicas dentro do *gap* de um semicondutor. A

Figura 44-a apresenta as PL obtidas para os pós nanoestruturados de $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2-\delta}$ obtido a 7 K com excitação de 325 nm. Os espectros estão normalizados pela banda de emissão denominada de DX. Observamos que os espectros obtidos são largos, cobrindo uma faixa grande do espectro eletromagnético, indo desde aproximadamente 1,5 eV (~ 825 nm) até 3,5 eV (~ 350 nm). Aqui destacamos duas emissões em especial: (i) uma em torno de 3,35 eV associada à transições diretas entre a banda de condução (elétrons nos orbitais $3d$ do Ti) e a banda de valência (buracos nos orbitais $2p$ do O), a qual denominamos de NBE (*Near Band Edge*) e (ii) uma banda larga de emissão que se estende desde aproximadamente 3,25 eV até 1,5 eV. Esta banda larga é típica de sistemas onde a relaxação ocorre através de vários caminhos envolvendo a participação de numerosos estados dentro do *gap* do material, relacionados a diferentes centros luminescentes, associados a diferentes defeitos estruturais [112, 116]. Destacamos que esta banda larga de defeitos consideravelmente diminui de intensidade com a dopagem com Co e Sb.

Na região do NBE (Figura 44-b) observamos basicamente três bandas de emissões. A banda em torno de 3,361 eV está associada a éxcitons ligados a defeitos doadores rasos (DX); na sequência observamos três bandas, uma em torno de 3,317 eV (Δ_1), outra em torno de 3,302 eV (Δ_2) e uma em torno de 3,244 eV (Δ_3); estes tentativamente associadas à réplicas de fônons ópticos dos modos vibracionais $E_{g(1)}$ (~ 18 meV), $E_{g(2)}$ (~ 24 meV) e $B_{1g(1)}$ (~ 49 meV); de modo que Δ_1 , Δ_2 e Δ_3 corresponde respectivamente aos processos $\text{DX}-(E_{g(1)}+E_{g(2)})$ (~ 42 meV), $\Delta_1-E_{g(1)}$ (~ 60 meV) e $\Delta_2-E_{g(2)}$ (~ 50 meV). De fato, é razoável pensar na participação direta de fônons ópticos no processo de recombinação radiativa no TiO_2 , já que este é um semiconductor de *gap* indireto, com o fundo da banda de condução no ponto Γ e o topo da banda de valência no ponto M da zona de Brillouin [120]. Portanto, os portadores de carga que ocupam estes estados não podem recombinar radiativamente sem a assistência direta de fônons devido às regras de conservação de energia e momento. Importante observamos aqui também que não há variações significativas em energia correspondente à banda de emissão DX em todo o conjunto de amostras, o que corresponde a ausência de variações nos parâmetros estruturais com a dopagem, ou seja, a ausência de *strain* nos pós introduzidos com a dopagem, corroborando os dados de DRX.

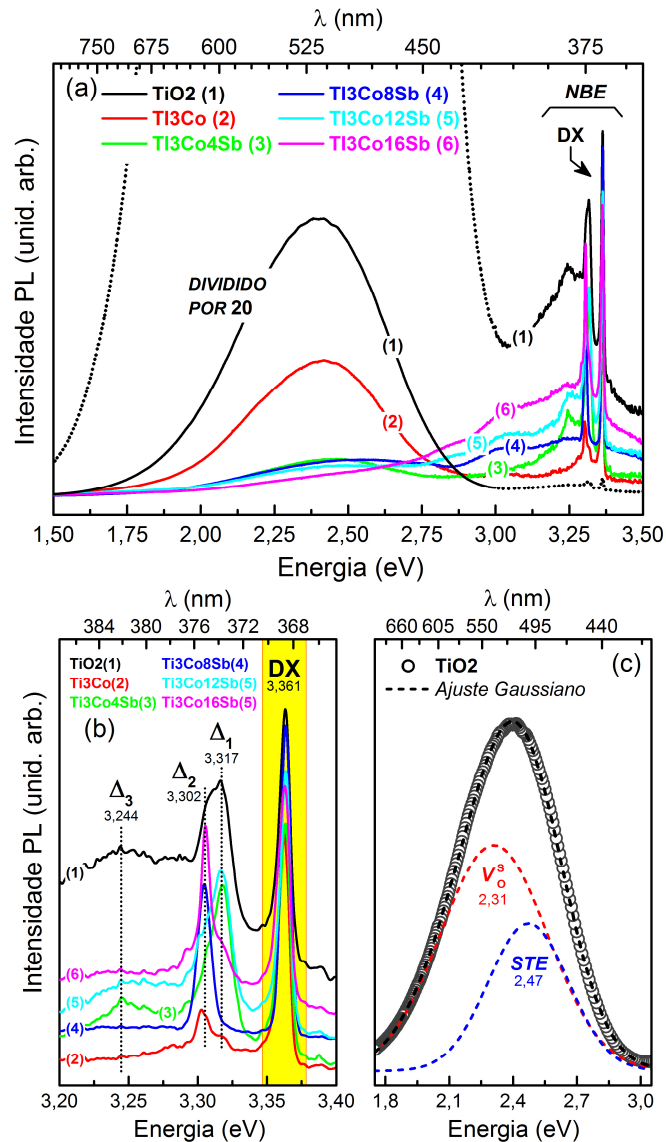


Figura 44 - (a) Espectro de PL dos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2-\delta}$ obtidos a 7 K com excitação em 325 nm. Os espectros estão normalizados pela emissão DX. (b) Detalhe da região NBE. (c) Espectro de emissão da amostra TiO₂ com os ajustes gaussianos (*self-trapped* éxcitons - STE e V_O^s).

Fonte: Do autor.

Por sua vez a banda larga de defeitos é comumente associada a diferentes origens e é ainda uma questão muito controversa. Entretanto, há um consenso mais geral de que esta banda tem duas origens distintas, uma relacionada a *self-trapped* éxcitons⁸ -

⁸ Um elétron na banda de condução e um buraco na banda de valência podem se acoplar devido a interação coulombiana, nesta condição o par elétron-buraco é denominado de éxciton. Este é éxciton por sua vez pode

STE localizados no sítio octaédrico (TiO_6) [121] e outra relacionada a estados de superfície associados às V_O (V_O^s) [117, 122]. A Figura 44-c apresenta o espectro de PL obtido para amostra de TiO_2 onde realizamos um ajuste gaussiano para identificação destas bandas, a localização das emissões seguiu os valores reportados na literatura [123, 124].

Como observado anteriormente, essas bandas de emissão caem em intensidade consideravelmente com a dopagem, chegando a quase desaparecerem para a amostra $\text{Ti}_3\text{Co}_{16}\text{Sb}$. Este comportamento é frequentemente observado neste sistema mesmo com diferentes dopantes [125-128]. A queda da intensidade da banda *STE* pode ser entendida através do aumento das densidades de V_O introduzidas com a dopagem. Estes defeitos, normalmente de caráter doador raso [129], capturam elétrons na banda de condução reduzindo assim a recombinação entre elétrons e buracos foto gerados e consequentemente reduzem a taxa de emissão da banda. Por outro lado, a emissão V_O^s está associada à vacâncias de oxigênio na superfícies das nanopartículas, uma vez que esta banda diminui, apesar do aumento das densidades deste defeito com a dopagem, é sinal de que as propriedades morfológicas e estruturais da superfície das nanopartículas é radicalmente alterada com a adição dos dopantes, Co e Sb. De fato, como colocado anteriormente quando da análise das micrografias obtidas por MET no que se refere aos tamanhos medianos das nanopartículas, acreditamos em uma concentração maior de dopantes, mesmo em caráter substitucional ao Ti, nas regiões próximas às superfícies das nanopartículas, o que, por si, altera a resposta óptica do sistema como observamos. Por outro lado, as análises da pré-borda do espectro de absorção na borda-K do Ti revelaram que com o aumento da dopagem, há uma mudança de coordenação do Ti^{4+} de 6 (TiO_6) para 5 (TiO_5) na superfície das nanopartículas em função da diminuição dos tamanhos de grãos. De modo que devemos também contabilizar estas alterações promovidas sobre a superfície dos pós como responsáveis pela diminuição da intensidade banda de emissão V_O^s .

também interagir coulombicamente com a rede cristalina do material onde está, de modo a produzir deformações da rede ao redor do próprio éxciton, estas deformações, em algumas condições, são capazes de prender os éxcitons, reduzindo suas mobilidades. Estes são os *self-trapped* éxcitons.

Nesse ponto, como síntese da caracterização, pode-se concluir que para os pós nanoestruturados de $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2-\delta}$, nas concentrações de $x = 0$ e $y = 0$ (TiO_2); $x = 0,03$ e $y = 0$ (Ti_3Co); $x = 0,03$ e $y = 0,04$ ($\text{Ti}_3\text{Co}_4\text{Sb}$); $x = 0,03$ e $y = 0,08$ ($\text{Ti}_3\text{Co}_8\text{Sb}$); $x = 0,03$ e $y = 0,12$ ($\text{Ti}_3\text{Co}_{12}\text{Sb}$) e $x = 0,03$ e $y = 0,16$ ($\text{Ti}_3\text{Co}_{16}\text{Sb}$), preparadas através do método Pechini, o Co e o Sb estão incorporados à estrutura anatásio da matriz de TiO_2 em caráter substitucional ao Ti. Nenhuma fase secundária rica em Co e Sb ou agregados metálicos foram detectados. Observamos, porém, perda de cristalinidade dos pós em função crescente com a dopagem, o que significa a coexistência de uma fase cristalina e outra amorfa nos pós com maiores concentrações de dopantes. Resultados de MET revelaram uma granulidade dos pós com morfologia esférica e tamanhos medianos inferiores a 10 nm, diminuindo com a concentração de dopantes. Inferimos, a partir dos tamanhos de grãos em função da concentração de dopantes e pelas considerações feitas mediante as análises de PL, que os dopantes concentram-se nas regiões próximas à superfície das nanopartículas. Atestamos a introdução de vacâncias no sítio do Ti (V_{Ti}) e no sítio do oxigênio (V_{O}) em ordem crescente com a dopagem a partir dos resultados de absorção de raios-X (XANES e EXAFS) e PL. Com essas conclusões prosseguimos com a caracterização magnética.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

A magnetização (M) dos pós nanoestruturados de $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2-\delta}$ ($y \neq 0$) foram medidas em função do campo magnético externo (H) a temperatura ambiente (300 K) via magnetometria SQUID. Para todas as amostras observamos a coexistência de três fases magnéticas, uma diamagnética associada à matriz anatásio de TiO_2 e aos íons de Sb, uma tipicamente paramagnética devido ao acoplamento antiferromagnético dos íons de Co e, como esperávamos, uma fase ferromagnética. A Figura 45 apresenta as curvas de $M(H)$ obtidas a 300 K (temperatura ambiente) para os pós nanoestruturados após a subtração das contribuições diamagnética e paramagnética.

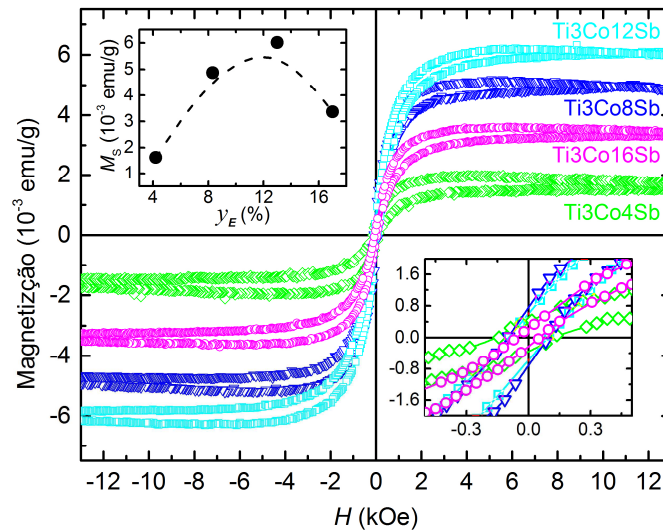


Figura 45 - Curvas de magnetização (M) em função do campo magnético externo (H) dos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x-y}Co_xSb_yO_{2.δ}$ ($y \neq 0$) obtidas a 300 K. Na inserção inferior à direita evidenciamos a região ao redor de $H = 0$ de modo a observarmos a histerese magnética. Na inserção superior à esquerda temos a magnetização de saturação (M_s) em função da concentração efetiva de antimônio (y_E).

Fonte: Do autor.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros magnéticos obtidos a partir das curvas de $M(H)$ que nos permitem fazer uma análise mais quantitativa dos resultados. Primeiramente observamos que a susceptibilidade magnética (χ_M) cai com o aumento da concentração de Sb. Como colocado anteriormente, este parâmetro conjuga duas componentes magnéticas, a paramagnética dos íons de Co (χ_P) e a diamagnética dos íons de Sb (χ_D). A susceptibilidade é função linear do número de íons no estado correspondente, dessa maneira, como a concentração de Co é constante para as amostras medidas, a componente paramagnética (χ_P) é constante, por outro lado aumentando-se a concentração de Sb, aumentamos a componente diamagnética (χ_D), que, devido a sua natureza negativa, reduz a susceptibilidade magnética (χ_M).

Já com relação ao campo coercivo, observamos uma queda da coercividade com o aumento da concentração de Sb (inserção inferior direita da Figura 45). De maneira geral, a coercividade de materiais amorfos é baixa em comparação com as fases cristalinas, por outro lado a coercividade aumenta com a diminuição do tamanho de grãos [130]. Como com o aumento da concentração de Sb observamos uma diminuição

dos tamanhos de grãos ao mesmo tempo que a cristalinidade dos pós diminui, podemos atribuir basicamente a queda da coercividade aqui observada como função direta da perda de cristalinidade dos pós.

Por fim, consideramos a magnetização de saturação (M_s). Observamos que este parâmetro inicialmente aumenta consideravelmente com a concentração de Sb, de $1,62 \times 10^{-3}$ emu/g da amostra Ti3Co4Sb, para $4,87 \times 10^{-3}$ emu/g para a amostra Ti3Co8Sb (aumento de $\sim 200\%$), atinge um valor aparentemente máximo para a amostra Ti3Co12Sb (aumento de $\sim 24\%$ em relação a M_s da amostra Ti3Co8Sb) e cai para a amostra Ti3Co16Sb (diminuição de $\sim 44\%$ em relação a M_s da amostra Ti3Co12Sb). Este comportamento é sumarizado na inserção superior esquerda da Figura 45.

Tabela 6 - Parâmetros da caracterização magnética: susceptibilidade magnética (χ_M), magnetização de saturação (M_s), e campo coercivo (H_C).

| Amostra | $\chi_M = \chi_P + \chi_D$ ($\times 10^{-3}$ emu/g) | H_C (Oe) | M_s ($\times 10^{-3}$ emu/g) |
|-----------|---|---------------|------------------------------------|
| Ti3Co4Sb | 2,790(1) | 140(1) | 1,62(2) |
| Ti3Co8Sb | 2,573(2) | 96(1) | 4,87(2) |
| Ti3Co12Sb | 2,541(2) | 94(1) | 6,02(2) |
| Ti3Co16Sb | 2,369(1) | 54(1) | 3,37(2) |

Fonte: Do autor.

Considerando o modelo teórico BMP (seções 2.2 e 2.3.1) proposto para o RTFM nestes sistemas, o acoplamento ferromagnético entre os íons de Co se dá através pólarons magnéticos⁹, aqui aumentando-se a concentração de defeitos específicos relacionados à formação dos pólarons, o acoplamento ferromagnético aumenta, aumentando a M_s , até o limite de percolação dos pólarons sobre todo o volume da amostra. Ou seja, é de se esperar um comportamento de saturação da M_s em função da densidade de defeitos como aparentemente observamos para a amostra Ti3Co12Sb. Considerando ainda os resultados anteriores obtidos em nosso grupo de pesquisas [7], onde foi claramente demonstrado que V_O não promovem o RTFM neste mesmo sistema, apesar de termos um aumento das densidades de V_O em função da dopagem

⁹ Um pólon nada mais é que um portador de carga, elétron ou buraco, acoplado a um defeito da rede cristalina em particular formando uma pseudo-partícula de caráter hidrogenóide [24].

com Sb (Sb^{3+}), não podemos atribuir o RTFM aqui observado a esta categoria de defeitos, levando-nos a concluir pela relação entre o RTFM e as vacâncias no sítio do Ti, V_{Ti} . Entretanto, para a amostra $\text{Ti}_3\text{Co}_{16}\text{Sb}$ a M_S cai de maneira inesperada. É interessante notar que comportamento semelhante é observado para a variação da intensidade do *white-line* em função da concentração de Sb (Figura 42). Atribuímos anteriormente a variação do *white-line* ao aumento concomitante das densidades de V_{O} e V_{Ti} . Isto nos permite inferir que talvez as V_{O} , muito mais do que não favorecerem, é detrimento para a observação de RTFM. Por outro lado, não podemos excluir a possibilidade de perda de cristalinidade (aumento da desordem estrutural) levar a queda da M_S observada para maiores concentrações de Sb, uma vez que as propriedades magnéticas destes sistemas têm correlação direta com as características estruturais do material. Portanto, em face dos resultados obtidos neste estágio de estudo, não podemos afirmar com clareza a contribuição de cada componente nas propriedades magnéticas observadas. Para elucidar as questões, faz-se necessário a preparação de amostras com maior cristalinidade e sem a presença do Sb^{3+} .

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta dissertação de mestrado apresentamos o estudo acerca da preparação e caracterização estrutural e magnética de óxidos magnéticos diluídos (OMDs) nanoestruturados a partir da estrutura anatásio do TiO_2 dopada com Co e Sb ($\text{Ti}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2-\delta}$). Foi utilizada a técnica de preparação o método dos precursores poliméricos, mais conhecido como Pechini. A caracterização estrutural se deu através das técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de espalhamento Raman, microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de absorção de raios-X (XANES e EXAFS) e medidas de fotoluminescência (PL). Já a caracterização magnética foi realizada através de magnetometria SQUID.

Os resultados de MET revelaram para os pós preparados uma morfologia esferoidal com tamanho mediano de grãos inferior a 10 nm. Com o aumento da concentração de dopantes o tamanho de grãos diminui, comportamento atribuído a concentração de dopantes na região próxima à superfície das nanopartículas impondo uma barreira para a nucleação e difusão de elementos para o interior da nanopartícula de modo a inibir seu crescimento.

Os resultados de DRX e Raman, complementares, indicam que os dopantes, Co^{2+} e Sb^{5+} , encontram-se em caráter substitucional ao Ti na matriz anatásio do TiO_2 , sem a presença de fases secundárias ou agregados metálicos. Porém, com o aumento da concentração de dopantes a cristalinidade do material preparado diminui, ou seja, com o aumento da concentração de dopantes, uma fração do material não cristaliza, permanecendo na fase amorfa. Os dados de DRX também indicam que a dopagem não introduz *strain* significativo nos materiais preparados. Este dado é corroborado pelas análise de PL.

Os resultados de XANES medidos na borda-K do Ti corroboram os resultados de DRX e RAMAN. Já os resultados de XANES na borda-L_I do Sb revelam a presença tanto de Sb no estado de oxidação 5+ (Sb^{5+}), como Sb no estado de oxidação 3+ (Sb^{3+}). A presença de Sb^{3+} é indesejada pois leva à indução de V_{O} nos pós nanoestruturados, bem como, à amorfização dos pós em função de ter raio cristalino maior que do Ti^{4+} . Uma vez que os dados DRX não revelam *strain* nos pós preparados, inferimos que o

Sb^{3+} encontra-se majoritariamente na componente amorfa dos pós. Ainda, as medidas de XANES e EXAFS dos dados obtidos na borda-K do Co demonstram a presença dos defeitos estruturais desejados, as V_{Ti} , e os indesejados, as V_{O} . Os resultados de XANES e EXAFS na borda-K do Co também corroboram a afirmação de que o Co encontra-se em caráter substitucional ao Ti.

Já os dados de PL nos mostram que a dopagem altera significativamente as propriedades ópticas do TiO_2 na fase anatásio. Esta modificação é marcante em especial no que se refere às emissões associadas a estados de superfície, que são suprimidas devido a concentração de dopantes nas regiões próximas a superfície das nanopartículas. Esta observação é apontada nas análises de MET, e a mudança de coordenação do Ti^{4+} em função da diminuição dos tamanhos de grãos observados com a dopagem. Os dados de PL também indicam um aumento das concentrações de V_{O} com o aumento da dopagem.

Por fim, os resultados da caracterização magnética realizadas à temperatura ambiente revelam a presença de três componentes magnéticas: uma diamagnética associada aos íons de Sb, uma paramagnética associada ao acoplamento antiferromagnético dos íons de Co e uma fase ferromagnética como desejado. As análises dos parâmetros obtidos demonstram uma correlação direta entre as propriedades magnéticas e estruturais. Em conjunto com os resultados obtidos anteriormente em nosso grupo de pesquisas podemos correlacionar a presença da fase ferromagnética à defeitos estruturais do tipo vacâncias no sítio do Ti (V_{Ti}).

Em resumo, os objetivos iniciais, a correlação direta entre o RTFM e as V_{Ti} , foram parcialmente atingidos em função da presença do Sb^{3+} , que leva a indução de V_{O} no sistema, e da perda de cristalinidade do material em função do aumento da concentração de Sb. Neste cenário, como perspectivas primeiramente pretendemos realizar análises térmicas (termogravimetria e análise térmica diferencial) a fim de determinarmos a melhor temperatura de queima para cada concentração de dopantes. Em paralelo pretendemos determinar a localização do Sb^{3+} , se na fase amorfa ou se na fase cristalina dos pós preparados. Adicionalmente pretendemos realizar medidas de efeito Hall para determinarmos as densidades de portadores presentes nos pós, a fim

de podermos tentar correlacionar as propriedades ferromagnéticas e os portadores livres no material.

Para finalizar, é importante ainda salientar que o trabalho e desenvolvimento das análises relacionadas ao objeto de estudo desta dissertação tem seu mérito fundamentado não só nos importantes resultados obtidos, mas principalmente no aprendizado das técnicas de preparação e caracterização utilizadas. Este aprendizado foi potencialmente significativo uma vez que possibilitou o entendimento da natureza das propriedades estruturais e ópticas destes materiais, o domínio do processo de fabricação e suas potenciais aplicações.

REFERÊNCIAS

- 1 OHNO, H., et al. Electric-field control of ferromagnetism. **Nature**, 2000. 408(6815): p. 944-946.
- 2 FIEDERLING, R., et al. Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode. **Nature**, 1999. 402(6763): p. 787-790.
- 3 DIETL, T., et al. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. **Science**, 2000. 287(5455): p. 1019-1022.
- 4 MATSUMOTO, Y., et al. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. **Science**, 2001. 291(5505): p. 854-856.
- 5 JANISCH, R., et al. Transition metal-doped TiO₂ and ZnO - present status of the field. **Journal of Physics-Condensed Matter**, 2005. 17(27): p. R657-R689.
- 6 KIM, J., et al. Ferromagnetism induced by clustered Co in Co-doped anatase TiO₂ thin films. **Physical Review Letters**, 2003. 90(1).
- 7 DE SOUZA, T.E., et al. Structural and Magnetic Properties of Dilute Magnetic Oxide Based on Nanostructured Co-Doped Anatase TiO₂ (Ti_{1-x}Co_xO_{2-δ}). **Journal of Physical Chemistry C**, 2013. 117(25): p. 13252-13260.
- 8 LIU, E.-Z., et al. Ferromagnetism induced by defect complex in Co-doped ZnO. **Applied Physics Letters**, 2008. 93(13): p. 132506.
- 9 KHARE, N., et al. Defect-Induced Ferromagnetism in Co-doped ZnO. **Advanced Materials**, 2006. 18(11): p. 1449-1452.
- 10 YAN, W., et al. Oxygen vacancy effect on room-temperature ferromagnetism of rutile Co:TiO₂ thin films. **Applied Physics Letters**, 2009. 94(4).
- 11 YAMADA, Y., et al. Control of ferromagnetism at room temperature in (Ti,Co)O_{2-δ} via chemical doping of electron carriers. **Applied Physics Letters**, 2011. 99(24).
- 12 SINGHAL, R.K., et al. Evidence of defect-induced ferromagnetism and its "switch" action in pristine bulk TiO₂. **Applied Physics Letters**, 2011. 98(9).
- 13 KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8ª edição ed. 2013.
- 14 CALLISTER JR., W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7a. ed. ed. 2008: LTC.
- 15 So much more to know. **Science**, 2005. 309(5731): p. 78-102.
- 16 PRELLIER, W., et al. Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status. **Journal of Physics-Condensed Matter**, 2003. 15(37): p. R1583-R1601.

- 17 DE CARVALHO, H.B., et al. Absence of ferromagnetic order in high quality bulk Co-doped ZnO samples. **Journal of Applied Physics**, 2010. 108(3).
- 18 CHAMBERS, S.A., et al. Epitaxial growth and properties of ferromagnetic Co-doped TiO₂ anatase. **Applied Physics Letters**, 2001. 79(21): p. 3467-3469.
- 19 VENKATESAN, M., et al. Anisotropic ferromagnetism in substituted zinc oxide. **Physical Review Letters**, 2004. 93(17).
- 20 PUNNOOSE, A., et al. Room-temperature ferromagnetism in chemically synthesized Sn_{1-x}Co_xO₂ powders. **Applied Physics Letters**, 2004. 85(9): p. 1559-1561.
- 21 WANG, S., et al. The local structure, magnetic, and transport properties of Cr-doped In₂O₃ films. **Journal of Applied Physics**, 2013. 113(15).
- 22 UEDA, K., et al. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. **Applied Physics Letters**, 2001. 79(7): p. 988-990.
- 23 WALSH, A., et al. Theoretical description of carrier mediated magnetism in cobalt doped ZnO. **Physical Review Letters**, 2008. 100(25).
- 24 COEY, J.M.D., et al. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. **Nat. Mater.**, 2005. 4(2): p. 173-179.
- 25 VENKATESAN, M., et al. Unexpected magnetism in a dielectric oxide. **Nature**, 2004. 430(7000): p. 630-630.
- 26 MANCA, M., et al. TiO₂ nanorod-based photoelectrodes for dye solar cells with tunable morphological features. **Thin Solid Films**, 2014. 568: p. 122-130.
- 27 PARK, S., et al. Improved performance of dye-sensitized solar cells by employing acid treated Ti layer on the nanocrystalline TiO₂. **Thin Solid Films**, 2014. 554: p. 204-208.
- 28 ARCHANA, J., et al. Hydrothermal growth of monodispersed rutile TiO₂ nanorods and functional properties. **Materials Letters**, 2013. 98: p. 38-41.
- 29 ZHANG, X., et al. Fabrication and photocatalytic activity of TiO₂ nanofiber membrane. **Materials Letters**, 2009. 63(21): p. 1761-1763.
- 30 CASTANEDA, L., et al. Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films. **Materials Chemistry and Physics**, 2003. 77(3): p. 938-944.
- 31 BATZIL, M., et al. Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO₂ Rutile and Anatase. **Physical Review Letters**, 2006. 96: p. 26103.
- 32 HANAOR, D.A.H. et al. Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. **Journal Materials Science**, 2011. 46: p. 855-874.
- 33 HANAOR, D. and C. SORRELL, Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, 2011. 46(4): p. 855-874.

- 34 ZHANG, H. and J.F. Banfield, Thermodynamic Analysis of Phase Stability of Nanocrystalline Titania. **Journal of Materials Chemistry**, 1998. 8(9): p. 2073-2076.
- 35 ARROYO, R., et al. Influence the Manganese Ions on the Anatase-Rutile Phase Transition of TiO₂ Prepared by the Sol-Gel Process. **Materials Letters**, 2002. 54: p. 397-402.
- 36 FANCIO, E., Aplicação do Método de Rietveld para Análise Quantitativa de Fases dos Polimorfos da Zircônia por Difração de Raios X. 1999: São Paulo. p. 86f.
- 37 PEARTON, S.J., et al. Dilute magnetic semiconducting oxides. **Semiconductor Science and Technology**, 2004. 19(10): p. R59-R74.
- 38 HOU, D.L., et al. Impurity concentration study on ferromagnetism in Cu-doped TiO₂ thin films. **Epl**, 2007. 78(6): p. 67001.
- 39 HONG, N.Y.H., et al. Ferromagnetism at room temperature with a large magnetic moment in anatase V-doped TiO₂ thin films. **Applied Physics Letters**, 2004. 84(14): p. 2602-2604.
- 40 HONG, N.H., et al. Ferromagnetism in transition-metal-doped TiO₂ thin films. **Physical Review B**, 2004. 70(19).
- 41 FABARA, K.V., et al., Magnetism in V-Doped TiO₂ Bulk Samples. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, 2012. 25(7): p. 2227-2229.
- 42 TAN, Z.Y., et al. Half-metallicity in Rh-doped TiO₂ from ab initio calculations. **European Physical Journal B**, 2012. 85(4).
- 43 CHOUDHURY, B. et al. Structural, optical and ferromagnetic properties of Cr doped TiO₂ nanoparticles. **Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials**, 2013. 178(11): p. 794-800.
- 44 CHONG, S.V., et al. Tailoring the magnetization behavior of Co-doped titanium dioxide nanobelts. **Solid State Communications**, 2008. 148(7-8): p. 345-349.
- 45 PATEL, S.K.S.; GAJBHIYE, N.S. Intrinsic room-temperature ferromagnetism of V-doped TiO₂(B) nanotubes synthesized by the hydrothermal method. **Solid State Communications**, 2011. 151(20): p. 1500-1503.
- 46 YAMADA, Y., et al. Electrically Induced Ferromagnetism at Room Temperature in Cobalt-Doped Titanium Dioxide. **Science**, 2011. 332(6033): p. 1065-1067.
- 47 JANISCH, R.; SPALDIN, N.A. Understanding ferromagnetism in Co-doped TiO₂ anatase from first principles. **Physical Review B**, 2006. 73(3).
- 48 PATEL, S.K.S., et al. Room-temperature ferromagnetism of Fe-doped TiO₂ nanoparticles driven by oxygen vacancy. **Materials Research Bulletin**, 2013. 48(2): p. 655-660.
- 49 COEY, J.M.D., et al. Ferromagnetism in defect-ridden oxides and related materials. **New Journal of Physics**, 2010. 12.

- 50 ORLOV, A.F., et al. Structure, electrical and magnetic properties, and the origin of the room temperature ferromagnetism in Mn-implanted Si. **Journal of Experimental and Theoretical Physics**, 2009. 109(4): p. 602-608.
- 51 GRIFFIN, K.A., et al. Intrinsic ferromagnetism in insulating cobalt doped anatase TiO₂. **Physical Review Letters**, 2005. 94(15).
- 52 ORLOV, A.F., et al. Giant magnetic moments in ferromagnetic oxide semiconductors. **Jetp Letters**, 2007. 86(5): p. 352-354.
- 53 GENG, W.T.; KIM, K.S. Interplay of local structure and magnetism in Co-doped TiO₂ anatase. **Solid State Communications**, 2004. 129(11): p. 741-746.
- 54 NEY, A., et al. Absence of intrinsic ferromagnetic interactions of isolated and paired co dopant atoms in Zn_{1-x}Co_xO with high structural perfection. **Physical Review Letters**, 2008. 100(15).
- 55 KARIMIPOUR, M., et al. Room temperature magnetization in Co-doped anatase phase of TiO₂. **European Physical Journal-Applied Physics**, 2013. 61(1).
- 56 YOON, S.D., et al. Oxygen-defect-induced magnetism to 880 K in semiconducting anatase TiO_{2-δ} films. **Journal of Physics-Condensed Matter**, 2006. 18(27): p. L355-L361.
- 57 YANG, K., et al. Density-functional characterization of antiferromagnetism in oxygen-deficient anatase and rutile TiO₂. **Physical Review B**, 2010. 81(3).
- 58 SINGHAL, R.K., et al. On the longevity of H-mediated ferromagnetism in Co doped TiO₂: A study of electronic and magnetic interplay. **Solid State Communications**, 2010. 150(25-26): p. 1154-1157.
- 59 DE ALMEIDA, V.M., et al. Room temperature ferromagnetism promoted by defects at zinc sites in Mn-doped ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, 2016. 655: p. 406-414.
- 60 DEV, P., Y. Xue; ZHANG, P. Defect-induced intrinsic magnetism in wide-gap III nitrides. **Physical Review Letters**, 2008. 100(11).
- 61 LIU, Y.L., et al. Size dependent ferromagnetism in cerium oxide (CeO₂) nanostructures independent of oxygen vacancies. **Journal of Physics-Condensed Matter**, 2008. 20(16): p. 165201.
- 62 SARKAR, A., et al. Defect driven ferromagnetism in SnO₂: a combined study using density functional theory and positron annihilation spectroscopy. **Rsc Advances**, 2015. 5(2): p. 1148-1152.
- 63 REZENDE, S.M. **Materiais e Dispositivos Magnéticos**. 2004. p. 485-422.
- 64 HECK, A.L., et al. Síntese do espinélio MgAl₂O₄ via "sol-gel". **Cerâmica**, 2005. 51(318): p. 117-120.
- 65 COSTA, A.C.F.M., et al. Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles - Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, 2006. 52(324): p. 255-259.

- 66 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**, 2012. 258: p. 5399-5404.
- 67 ROCHA, R.A. Preparação e Caracterização de Compostos com Matriz de Lamox. 2005: São Paulo. p. 97 f.
- 68 PECHINI, M. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor. 1967.
- 69 DOUMERC, J., et al. Transition-Metal Oxides for Thermoelectric Generation. **Journal of Electronic Materials**, 2009. 38(7): p. 1078-1082.
- 70 ZHANG, G., et al. Comparison of Synthesis Methods, Crystal Structure and Characterization of Strontium Cobalite Powders. **Materials Chemistry and Physics**, 2006. 99: p. 88-95.
- 71 LISBOA FILHO, P.N., et al. Magnetic Behavior at Low Temperatures of Ti Oxide Polycrystalline Samples. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 2002. 24: p. 241-245.
- 72 NEVES, P.P. Síntese e Caracterização de Filmes Finos de beta-BaB₂O₄. 2001: São Carlos - SP.
- 73 FERRARO, J.R., K. et al., **Introductory Raman Spectroscopy**, Elsevier, Editor. 2003.
- 74 NANOCOMPOSIX. **Transmission Electron Microscopy Analysis of Nanoparticles**. 2012 23/11/2013]; Available from: <http://50.87.149.212/sites/default/files/nanoComposix%20Guidelines%20for%20TEM%20Analysis.pdf>.
- 75 SAYERS, D., et al. New determination of amorphous germanium structure using x-ray absorption spectroscopy. **Bulletin of the American Physical Society**, 1971. 16(3): p. 302-&.
- 76 FONDA, L., Multiple-scattering theory of x-ray absorption - a review. **Journal of Physics-Condensed Matter**, 1992. 4(43): p. 8269-8302.
- 77 EISBERG, R.M.; RESNICK, R. **Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles**. 1974: Wiley.
- 78 TEO, B.K., et al. **Society, EXAFS spectroscopy, techniques and applications**. 1981: Plenum Press.
- 79 ASHLEY, C.A.; DONIACH, S. Theory of extended x-ray absorption edge fine structure (EXAFS) in crystalline solids. **Physical Review B**, 1975. 11(4): p. 1279-1288.
- 80 STERN, E.A. Theory of the extended x-ray-absorption fine structure. **Physical Review B**, 1974. 10(8): p. 3027-3037.

- 81 MAZALI, I. **EXAFS como Técnica de Caracterização Estrutural de Materias: Fundamentos Teóricos e Aplicações**. 1998, Campinas, Instituto de Química-UNICAMP.
- 82 GALLOP, J.C. **SQUIDS, The Josepson Effects and Superconducting Electronics**. The Adam Hilger Series. Vol. **Mesurement Science and Tecnology**. 1990.
- 83 PECHINI, M.P. **Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor**, **U.S.P. Office**, Editor. 1967.
- 84 STRAUMAL, B.B., et al. Ferromagnetism of zinc oxide nanograined films. **Jetp Letters**, 2013. 97(6): p. 367-377.
- 85 GRATENS, X., et al. Magnetization steps in $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$: Eu-Eu exchange and Eu distribution. **Journal of Physics-Condensed Matter**, 2000. 12(15): p. 3711-3718.
- 86 PAL, M., et al. Effects of crystallization and dopant concentration on the emission behavior of $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ nanophosphors. **Nanoscale Research Letters**, 2012. 7.
- 87 SCEPANOVIC, M., et al. Characterization of La-Doped TiO_2 Nanopowders by Raman Spectroscopy. **Acta Physica Polonica A**, 2009. 115(4): p. 771-774.
- 88 LIMPERT, E., et al. Log-normal distributions across the sciences: Keys and clues. **Bioscience**, 2001. 51(5): p. 341-352.
- 89 BETSCH, R.J., et al. Raman Spectra of Stoichiometric and Defect Rutile. **Materials Research Bulletin**, 1991. 26: p. 613-622.
- 90 SWAMY, V., et al. Finite-Size and Pressure Effects on the Raman Spectrum Nanocrystalline Anatase TiO_2 . **Physical Review B**, 2005. 71: p. 184302-1-11.
- 91 PORTO, S.P.S., et al. Raman Spectra of TiO_2 , MgF_2 , ZnF_2 , FeF_2 , and MnF_2 . **Physical Review**, 1967. 154(2): p. 522-526.
- 92 SHANNON, R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, 1976. 32(5): p. 751-767.
- 93 SPANIER, J.E., et al. Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering. **Physical Review B**, 2001. 64(24).
- 94 SCEPANOVIC, M.J., et al. Effects of confinement, strain and nonstoichiometry on Raman spectra of anatase TiO_2 nanopowders. **Recent Developments in Advanced Materials and Processes**, 2006. 518: p. 101-106.
- 95 PARKER, J.C.; SIEGEL, R.W. Raman microprobe study of nanophase TiO_2 and oxidation-induced spectral changes. **Journal of Materials Research**, 1990. 5(6): p. 1246-1252.
- 96 KELLY, S.; POLLAK, F.H.; TOMKIEWICZ, M. Raman spectroscopy as a morphological probe for TiO_2 aerogels. **Journal of Physical Chemistry B**, 1997. 101(14): p. 2730-2734.

- 97 XUE, X., et al. Raman Investigation of Nanosized TiO₂: Effect of Crystallite Size and Quantum Confinement. **Journal of Physical Chemistry C**, 2012. 116(15): p. 8792-8797.
- 98 ZHU, K.R., et al. Size and phonon-confinement effects on low-frequency Raman mode of anatase TiO₂ nanocrystal. **Physics Letters A**, 2005. 340(1-4): p. 220-227.
- 99 GOUADEC, G.; COLOMBAN, P. Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, 2007. 53(1): p. 1-56.
- 100 GAO, Y., et al. Size-Dependent Raman Shifts for nanocrystals. **Scientific Reports**, 2016. 6.
- 101 WU, Z.Y., et al., Ti and O K edges for titanium oxides by multiple scattering calculations: Comparison to XAS and EELS spectra. **Physical Review B**, 1997. 55(16): p. 10382-10391.
- 102 FARGES, F., BROWN, G.E.; REHR, J.J. Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment. **Physical Review B**, 1997. 56(4): p. 1809-1819.
- 103 LUCA, V.; DIJAJANTI, S.; HOWE, R.F. Structural and electronic properties of sol-gel titanium oxides studied by X-ray absorption spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, 1998. 102(52): p. 10650-10657.
- 104 HANLEY, T.L., et al. Structure of titania sol-gel films: A study by X-ray absorption spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, 2002. 106(6): p. 1153-1160.
- 105 PRASAD, K., et al. Ce-doped TiO₂ insulators in thin film electroluminescent devices. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**, 1997. 36(9A): p. 5696-5702.
- 106 GARCIA, M.A., et al. Magnetic properties of ZnO nanoparticles. **Nano Letters**, 2007. 7(6): p. 1489-1494.
- 107 ALAIN, M., et al. MAX: Multiplatform Applications for XAFS. **14th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure (Xafs14)**, Proceedings, 2009. 190.
- 108 MICHALOWICZ, A., et al. MAX (Multiplatform Applications for XAFS) New Features. in 15th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS). 2012. Beijing, PEOPLES R CHINA.
- 109 ANKUDINOV, A.L., et al. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. **Physical Review B**, 1998. 58(12): p. 7565-7576.
- 110 ERRICO, L.A.; RENTERIA, M.; WEISSMANN, M. Theoretical study of magnetism in transition-metal-doped TiO₂ and TiO_{2-δ}. **Physical Review B**, 2005. 72(18).
- 111 JAFFE, J.E.; DROUBAY, T.C.; CHAMBERS, S.A. Oxygen vacancies and ferromagnetism in Co_xTi_{1-x}O_{2-x-y}. **Journal of Applied Physics**, 2005. 97(7).

- 112 LONGO, E., et al. Density functional theory calculation of the electronic structure of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$: Photoluminescent properties and structural disorder. **Physical Review B**, 2004. 69(12).
- 113 MARZIN, J.Y., et al. Photoluminescence of single inas quantum dots obtained by self-organized growth on gaas. **Physical Review Letters**, 1994. 73(5): p. 716-719.
- 114 GREENHAM, N.C.; PENG, X.G.; ALIVISATOS, A.P. Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. **Physical Review B**, 1996. 54(24): p. 17628-17637.
- 115 WANG, N., et al. Photoluminescence of TiO_2 : Eu nanotubes prepared by a two-step approach. **Journal of Luminescence**, 2007. 122: p. 889-891.
- 116 SERPONE, N.; lawless, D.; KHAIRUTDINOV, R. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO_2 particles - size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor. **Journal of Physical Chemistry**, 1995. 99(45): p. 16646-16654.
- 117 LEI, Y., et al. Preparation and photoluminescence of highly ordered TiO_2 nanowire arrays. **Applied Physics Letters**, 2001. 78(8): p. 1125-1127.
- 118 YU, J.C., et al. Effects of F- doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO_2 powders. **Chemistry of Materials**, 2002. 14(9): p. 3808-3816.
- 119 BRUS, L. Electronic wave-functions in semiconductor clusters - experiment and theory. **Journal of Physical Chemistry**, 1986. 90(12): p. 2555-2560.
- 120 OGALE, S.B., Dilute Doping, Defects, and Ferromagnetism in Metal Oxide Systems. **Advanced Materials**, 2010. 22(29): p. 3125-3155.
- 121 SARAF, L.V., et al. Synthesis of nanophase TiO_2 by ion beam sputtering and cold condensation technique. **International Journal of Modern Physics B**, 1998. 12(25): p. 2635-2647.
- 122 STEVANOVIC, A., et al. Photoluminescence of TiO_2 : Effect of UV Light and Adsorbed Molecules on Surface Band Structure. **Journal of the American Chemical Society**, 2012. 134(1): p. 324-332.
- 123 YOO, H., et al. Understanding Photoluminescence of Monodispersed Crystalline Anatase TiO_2 Nanotube Arrays. **Journal of Physical Chemistry C**, 2014. 118(18): p. 9726-9732.
- 124 SILVA, E., et al. A relationship between structural and electronic order-disorder effects and optical properties in crystalline TiO_2 nanomaterials. **Dalton Transactions**, 2015. 44(7): p. 3159-3175.
- 125 ZHANG, J.Z., et al. Synthesis, surface morphology, and photoluminescence properties of anatase iron-doped titanium dioxide nano-crystalline films. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2011. 13(28): p. 13096-13105.

- 126 CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A. Tailoring luminescence properties of TiO₂ nanoparticles by Mn doping. **Journal of Luminescence**, 2013. 136: p. 339-346.
- 127 KERNAZHITSKY, L., et al. Photoluminescence of Cr-doped TiO₂ induced by intense UV laser excitation. **Journal of Luminescence**, 2015. 166: p. 253-258.
- 128 NAGAVENI, K.; HEGDE, M.S; MADRAS, G. Structure and photocatalytic activity of Ti_{1-x}M_xO_{2+/-δ} (M = W, V, Ce, Zr, Fe, and Cu) synthesized by solution combustion method. **Journal of Physical Chemistry B**, 2004. 108(52): p. 20204-20212.
- 129 FORRO, L., et al. High-mobility n-type charge-carriers in large single-crystals of anatase (tio₂). **Journal of Applied Physics**, 1994. 75(1): p. 633-635.
- 130 HERZER, G. Grain-size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. **Ieee Transactions on Magnetics**, 1990. 26(5): p. 1397-1402.