



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE
RAIOS-X E ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE
NANOPARTÍCULAS DE SnO_2 DOPADAS COM
FERRO

THIAGO SOARES RIBEIRO

Orientador: IGOR FROTA DE VASCONCELOS

Fortaleza - CE

30 de novembro de 2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE
RAIOS-X E ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE
NANOPARTÍCULAS DE SnO_2 DOPADAS COM
FERRO

THIAGO SOARES RIBEIRO

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós Graduação em Engenharia e Ciência
de Materiais como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em En-
genharia e Ciência de Materiais

Orientador: IGOR FROTA DE VASCONCELOS

Fortaleza - CE

30 de novembro de 2010

AGRADECIMENTOS

A Deus pela minha vida, saúde e capacidade de conseguir vencer batalhas durante todo o percurso percorrido até o momento.

Ao Prof. Igor Frota de Vasconcelos da Universidade Federal do Ceará pela paciência, orientação, ensino e disponibilidade durante o curso de mestrado e por ter disponibilizado o laboratório para pesquisa e estudo.

Ao Prof. José Marcos Sasaki da Universidade Federal do Ceará pela ajuda fundamental com as medidas e análises de difração de raios-x, pela utilização de equipamentos de seu laboratório e pela disponibilidade de participar da banca examinadora da defesa desta dissertação.

Ao Prof. Valberto Pedruzzi Nascimento da Universidade Federal do Espírito Santo pela disponibilidade de participar da banca examinadora da defesa desta dissertação.

Ao Prof. Lindberg Lima Gonçalves da Universidade Federal do Ceará pelo conhecimento que nos foi passado durante suas aulas.

À Universidade Federal do Ceará e seus Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

Ao CNPq, à FUNCAP, pelo financiamento deste trabalho através de bolsa de estudo e recursos financeiros do Edital 04/2009 - Pesquisa e Infraestrutura para Jovens Pesquisadores - Programa Primeiros Projetos – PPP/FUNCAP/CNPq processo 99.01.00/09.

Aos meus pais José Rubens e Liduina e à minha tia Ilma pela educação, apoio e incentivo aos estudos.

À minha namorada Adriana pela paciência e por estar comigo em todas as batalhas.

Aos meus amigos de laboratório Luis Carlos, João Damasceno, Iran e Junior pelas discussões e aprendizagem recíproca.

Aos colegas do laboratório de Raios-x Núbia, Nizomar, Erandir, Joel, Zilma, Joelma, Yuri e Joseane.

Aos colegas do laboratório de Biomateriais Erisandra, Sílvio e Paulo Demétrios pelas ajudas em laboratório.

Ao colega de curso Archimedes Fortes do qual iniciamos juntos essa jornada.

Aos colegas do curso de química Luelc e Flávia que me ajudaram com preparo de algumas amostras e materiais de laboratório.

Ao funcionário do departamento Lucivaldo pela atenção que sempre foi dada em atendimentos na coordenação.

Às demais pessoas que, de alguma forma, tenham me ajudado durante toda essa jornada de estudo.

RESUMO

Neste trabalho, foram estudadas as características estruturais de nanopartículas de óxidos semicondutores SnO_2 dopadas com ferro, através de difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer. O composto em estudo ($\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$) foi preparado por moagem mecânica de altas energias e sol-gel proteico. As amostras preparadas por moagem apresentaram aumento de dopagem na matriz semicondutora como função do tempo de moagem, mas também apresentaram impurezas indesejáveis provenientes do recipiente e das esferas que foram utilizadas na síntese. Uma série de amostras com concentrações variadas de ferro foram lavadas com HCl e reanalisadas. Resultados obtidos dessas medidas mostram que o ferro entra na rede do SnO_2 substituindo o Sn de forma aleatória independente da concentração de ferro. Também foi observado a formação de um sítio de ferro com deficiência de oxigênio que é atribuído ao desbalanço estequiométrico dos compostos precursores usados na moagem. Amostras de SnO_2 nanoparticuladas foram sintetizadas pelo método sol-gel proteico com três temperaturas de calcinação. Foi observado que o tamanho de partícula é diretamente proporcional à temperatura de calcinação. Também por sol-gel proteico foram preparadas amostras de $\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ nanoparticulado. Foi identificado que a temperatura de calcinação de 400°C há formação de Fe_2O_3 espúrio. Já a 300°C a única fase presente é a de SnO_2 dopada com ferro. Assim como nas amostras produzidas por moagem, essa amostra apresentou dois sítios de ferro como valores de quadrupolo menor do que na moagem indicando menor distorção da rede cristalina. A quantidade relativa de sítios com deficiência de oxigênio é bem menor nas amostras preparadas por sol-gel mostrando que o composto produzido por sol-gel proteico possui uma concentração mais estequiométrica do que os preparados por moagem.

ABSTRACT

In this work structural characterization by x-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy of Fe-doped semiconducting oxide SnO_2 nanoparticles is reported. The compound under study ($\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$) was prepared by high energy ball milling and proteic sol-gel. The samples prepared by ball milling showed an increase of Fe-doping in the semiconducting matrix as a function of milling time, as well as amounts of undesirable metallic iron impurities from the milling tools. A series of samples with various Fe concentrations were HCl-washed in order to eliminate the impurities. Results obtained from measurements on these samples showed that Fe enters the host matrix randomly replacing Sn in octahedral sites regardless of iron concentration. It was also showed the presence of oxygen deficient iron sites attributed to the stoichiometric unbalance of precursor materials used in the milling process. Samples of nanosized SnO_2 were prepared by proteic sol-gel with three calcination temperatures. It was found that average particle sizes are directly proportional to the temperature. Nanostructured $\text{Sn}_{90}\text{Fe}_{10}\text{O}_2$ was also synthesized by proteic sol-gel. Formation of spurious Fe_2O_3 was found at calcination temperature of 400°C . At 300°C , on the other hand, monophased Fe-doped SnO_2 was achieved. Likewise the milled samples, this sample presented two different octahedral iron sites, although with quadrupole splitting slightly smaller than those for the milled samples indicating a less distorted crystal structure. The significantly smaller relative number of oxygen-deficient sites in the proteic sol-gel sample shows that this compound has a more stoichiometric concentration of Fe, Sn and O than those prepared by ball milling.

LISTA DE FIGURAS

1.1	Diagrama do nível de energia para metal, semicondutor e isolante.	4
1.2	Em (a) processo direto de absorção e em (b) processo indireto de absorção.	6
1.3	Inserção de um átomo de arsênio em uma matriz de silício.	12
1.4	Inserção de um átomo de boro em uma matriz de silício.	13
1.5	Célula unitária tetragonal do SnO ₂	15
2.1	Estrutura polipeptídica do colágeno	20
2.2	Concentração dos aminoácidos presentes na gelatina	21
2.3	Representação esquemática do movimento em um moinho planetário	23
2.4	Representação esquemática do movimento em um moinho vibratório	24
2.5	Representação esquemática do movimento em um moinho horizontal	24
2.6	Representação esquemática do movimento em um moinho planetário	25
2.7	Difração de raios-X por planos de átomos	27
2.8	Célula unitária de um cristal	28
2.9	Estrutura monocristalina	29
2.10	Estrutura policristalina	30
2.11	Gráfico de Williamson-Hall para amostras preparadas por moagem	36
2.12	Diagrama do mecanismo de decaimento do ⁵⁷ Co para ⁵⁷ Fe	38
2.13	Distribuição de Breit-Wigner	39
2.14	Emissão e absorção ressonante	40
2.15	Arranjo experimental da espectroscopia Mössbauer	41
2.16	Deslocamento isomérico e deslocamento dos níveis de energia	43
2.17	Espectro Mössbauer com deslocamento isomérico	45
2.18	Desdobramento quadrupolar e desdobramento dos níveis de energia	47
2.19	Espectro Mössbauer com desdobramento quadrupolar	48
2.20	Interação magnética e desdobramento dos níveis de energia	50
2.21	Espectro Mössbauer com desdobramento magnético	51
2.22	Espectro Mössbauer com as três interações hiperfinas	51
3.1	Difratogramas das amostras com concentração $x = 0,30$	56
3.2	Gráfico de Williamson-Hall das amostras com concentração $x = 0,30$	58
3.3	Espectros Mössbauer das amostras com concentração $x = 0,30$	60
3.4	Espectros Mössbauer das amostras escolhidas para lavagem com HCl	63
3.5	Difratogramas das amostras lavadas com HCl	65
3.6	Gráfico de Williamson-Hall das amostras lavadas com HCl	66
3.7	Espectros Mössbauer das amostras lavadas	68
3.8	Difratogramas das amostras SnO ₂ obtidas por sol-gel proteico	71
3.9	Gráfico de Williamson-Hall das amostras SnO ₂ obtidas por sol-gel proteico	72

3.10	Difratogramas das amostras $\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ obtidas por sol-gel proteico . . .	74
3.11	Gráfico de Williamson-Hall de $\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ por sol-gel proteico	75
3.12	Espectros Mössbauer das amostras $\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ por sol-gel proteico . . .	77

LISTA DE TABELAS

1.1	Largura da banda proibida em alguns semicondutores	7
2.1	Valores do deslocamento isomérico para alguns estados de oxidação do ferro	45
3.1	Parâmetros estruturais das amostras com concentração $x = 0,30$	57
3.2	Tamanho de partícula e microdeformação concentração $x = 0,30$	59
3.3	Parâmetros hiperfinos das amostras com concentração $x = 0,30$	61
3.4	Parâmetros hiperfinos das amostras escolhidas para lavagem com HCl . . .	62
3.5	Parâmetros estruturais das amostras lavadas com HCl	64
3.6	Tamanho de partícula e microdeformação das amostras após a lavagem . .	67
3.7	Parâmetros hiperfinos das amostras lavadas com HCl	69
3.8	Parâmetros estruturais das amostras SnO ₂ preparadas por sol-gel proteico .	70
3.9	Tamanho de partícula e microdeformação de SnO ₂ por sol-gel proteico . . .	73
3.10	Parâmetros estruturais das amostras Sn _{0,90} Fe _{0,10} O ₂ por sol-gel proteico . .	73
3.11	Tamanho de partícula e microdeform de Sn _{0,90} Fe _{0,10} O ₂ por sol-gel proteico	76
3.12	Parâmetros hiperfinos das amostras Sn _{0,90} Fe _{0,10} O ₂ por sol-gel proteico . . .	77

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	ii
INTRODUÇÃO	1
1. SEMICONDUTORES	3
1.1 Banda Proibida	5
1.2 Dinâmica dos Elétrons em uma Banda de Energia	7
1.3 Semicondutores Intrínsecos	9
1.4 Semicondutores Extrínsecos	11
1.5 Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD)	12
1.6 Óxidos Semicondutores	14
1.6.1 Dióxido de Estanho (SnO_2)	15
1.6.1.1 SnO_2 dopado com Fe	16
2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	17
2.1 Técnicas de Síntese	17
2.1.1 Sol-Gel	17
2.1.1.1 Sol-Gel convencional	18
2.1.1.2 Sol-Gel proteico	18
2.1.2 Moagem Mecânica de Altas Energias	21
2.1.2.1 Tipos de Moinhos	22
2.2 Técnicas de Caracterização	25
2.2.1 Difração de Raios-X	25
2.2.1.1 Estrutura Cristalina	27
2.2.2 Método Rietveld	28
2.2.2.1 Fator de Estrutura	31
2.2.2.2 Função Perfil	31
2.2.2.3 Critérios de Ajustes	33
2.2.2.4 Gráfico de Williamson-Hall	35

2.2.3	Espectroscopia Mössbauer	36
2.2.3.1	Decaimento Radioativo	37
2.2.3.2	Descoberta do Efeito	37
2.2.3.3	Emissão e Absorção Ressonante Nuclear	38
2.2.3.4	Arranjo Experimental	41
2.2.3.5	Interações Hiperfinas	42
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
3.1	Procedimento experimental	52
3.1.1	Síntese	52
3.1.1.1	Moagem de Altas Energias	52
3.1.1.2	Sol-Gel Proteico	53
3.1.2	Caracterização	54
3.1.2.1	Difração de Raios-X	54
3.1.2.2	Espectroscopia Mössbauer	55
3.2	Resultados e Discussões	55
3.2.1	$\text{SnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ por moagem - série temporal	55
3.2.2	$\text{SnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ por moagem - série de concentrações	62
3.2.3	SnO_2 por sol-gel proteico	70
3.2.4	$\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ por sol-gel proteico	73
	CONCLUSÃO	79
	BIBLIOGRAFIA	83

INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é uma ciência que estuda materiais que possuem, em pelo menos uma dimensão, tamanho em escala nanométrica, o que equivale à bilionésima parte do metro. O grande diferencial dos materiais nanoestruturados é a capacidade de se potencializar as propriedades físicas e químicas dos materiais, que proporciona um imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas.

Nanopartículas semicondutoras tornaram-se estudo de várias áreas dentro da ciência nos últimos anos. A redução de tamanho de aparelhos eletrônicos e equipamentos fazem com que o estudo desses materiais venha crescendo gradativamente. O interesse em estudar os semicondutores vem do fato de que suas propriedades eletrônicas e químicas são únicas, apresentando potencial de uso nos campos da óptica não-linear (emissão de luz), na conversão de energia solar, na óptica eletrônica e em muitas outras áreas. Os óxidos possuem vários aspectos interessantes do ponto de vista industrial e podem ser utilizados na fabricação de semicondutores magnéticos.

Este trabalho tem como objetivo maior estudar e discutir a estrutura formada quando átomos de ferro são inseridos na rede do SnO_2 , esse fenômeno é denominado dopagem. Estudar os efeitos da moagem em diferentes quantidades de dopagens e tempo de moagem e a utilização do método sol-gel proteico como técnica de síntese. As amostras foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe .

No primeiro capítulo deste trabalho será feita uma revisão de semicondutores, apresentando características como condutividade, energia do *gap* e densidades de portadores de cargas e uma abordagem nos semicondutores magnéticos diluídos. Serão abordadas também algumas características estruturais do SnO_2 e do SnO_2 dopado com íons

magnéticos além do campo de aplicação desses materiais.

No segundo capítulo será apresentada uma descrição breve dos métodos de síntese do material estudado, moagem mecânica de altas energias e sol-gel proteico, e das técnicas de caracterização utilizadas, difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer.

Os procedimentos experimentais e os resultados serão discutido no terceiro e último capítulo. Foram preparadas amostras de SnO_2 dopadas com ferro por moagem, com diferentes concentrações de ferro e diferentes tempos de moagem, e por sol-gel proteico, com diferentes temperaturas de calcinação. Pelo método sol-gel proteico também foram preparadas amostras de SnO_2 puro com diferentes temperaturas de calcinação. Estrutura da célula unitária, tamanho de partícula e coordenação dos sítios de ferro são algumas das propriedades estudadas.

Finalmente as conclusões e perspectivas de trabalhos futuros são apresentados.

1. SEMICONDUTORES

Os elétrons em um material se organizam em bandas de energia, separadas por bandas proibidas. A banda proibida é uma região que possui estado de energia que os elétrons não podem assumir. Bandas de energia completamente preenchidas ou completamente vazias de elétrons não contribuem para a condutividade. Dessa forma, um material que possui somente bandas completamente preenchidas ou completamente vazias é denominado isolante. Quando um material possui as bandas de energia parcialmente preenchidas este é denominado condutor. Os materiais isolantes de eletricidade possuem resistividade elétrica da ordem de $10^{14} \Omega\text{cm}$, enquanto os materiais condutores de eletricidade possuem resistividade elétrica da ordem de $10^{-2} \Omega\text{cm}$ [Kittel 2005].

A condutividade do material depende do número de elétrons que passam para a banda de condução. Este é tanto maior quanto maior for a temperatura e quanto menor for a energia que separa as duas bandas (banda de valência e banda de condução). Uma representação esquemática dos níveis de energia para as bandas de valência e condução, para metais, semicondutores e isolantes, é apresentado na Fig. 1.1.

Quando um elétron passa da banda de valência para a banda de condução uma vacância surge e pode se comportar como uma carga positiva, podendo também ser responsável pela condutividade no material.

Se um material possui resistividade elétrica entre as apresentadas por condutores e isolantes ele é classificado como semicondutor, e na maioria dos casos um semicondutor puro se torna isolante quando submetido à uma temperatura próxima de 0 K. Uma propriedade especial de materiais semicondutores, que não é encontrada nos metais, é que sua condutividade pode ser alterada por adição de outros elementos. Além da alteração da condutividade elétrica, os elementos adicionados determinam se os elétrons ou vacâncias

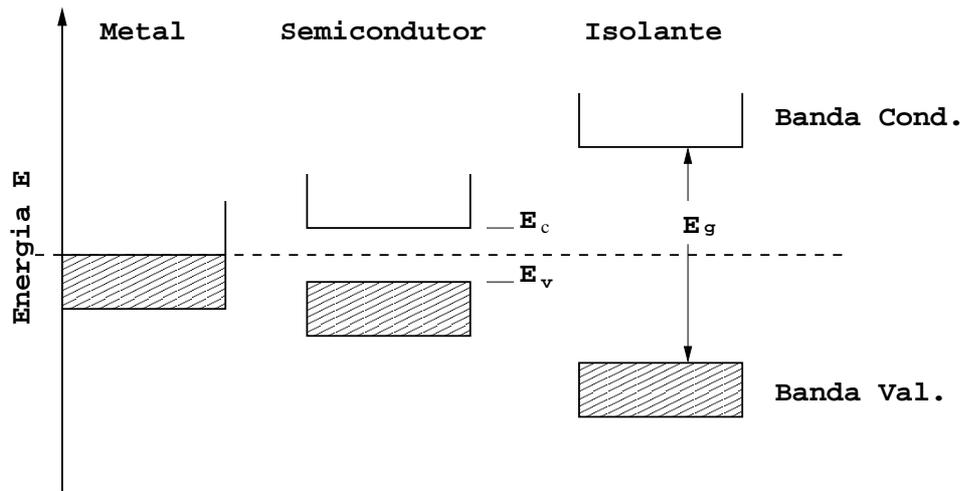


Figura 1.1: Diagrama do nível de energia para metal, semicondutor e isolante.

serão responsáveis pela condutividade.

Os elementos semicondutores possuem tendência a formarem compostos por ligações covalentes. Os que apresentam uma fórmula química da forma AB. Quando A é um elemento bivalente e B um elemento hexavalente são chamados de compostos II-VI (dois – seis). Quando A é um elemento trivalente e B um elemento pentavalente os semicondutores são compostos III-V (três – cinco). Os semicondutores também podem ser chamados de compostos IV-IV, quando A e B são elementos tetravalentes.

Os semicondutores podem ser de alta pureza apresentando uma condutividade intrínseca, ou seja, as propriedades desses semicondutores não dependem das impurezas presentes. Em temperatura ambiente (273 K) alguns elétrons possuem energia térmica suficiente para deixar a banda de valência, onde surgirão as vacâncias, em direção à banda de condução. Dessa forma, a condutividade nesses semicondutores é devida aos elétrons que migraram para a banda de condução e às vacâncias na banda de valência.

A condutividade em um material semicondutor também pode ser atribuída a impurezas que são adicionadas. Essas impurezas podem doar elétrons ao composto hospedeiro como também podem receber elétrons desse composto. Esses são denominados semicondutores dopados ou extrínsecos.

1.1 Banda Proibida

A faixa ou *gap* de energia que separa as bandas de condução e valência pode ser medida de várias formas. Uma forma de medir o *gap* é através das propriedades ópticas do material. Quando a energia de um fóton $\hbar\omega_g$ incidente exceder a energia do *gap*, como acontece nos metais, haverá maior absorção desse fóton e ao mesmo tempo são criados um elétron e uma vacância nas banda de valência e condução, respectivamente.

Se o ponto mais alto da banda de valência se encontra no mesmo ponto no espaço k do ponto mais baixo da banda de condução, então a energia *gap* pode ser determinada diretamente como a diferença entre os pontos no espaço k , ou seja, a diferença entre o ponto mais alto da banda de valência e o ponto mais baixo da banda de condução. Esta energia é representada por E_g e pode ser calculada pela seguinte equação:

$$E_g = E_c - E_v \quad (1.1)$$

onde E_c e E_v são as energias no ponto mais baixo da banda de condução e no ponto mais alto da banda de valência. Essa ocorrência é denominada de *processo direto de absorção*. Nesse processo a energia do *gap* é a própria energia do fóton absorvido:

$$E_g = \hbar\omega_g, \quad (1.2)$$

onde ω_g é o limiar de absorção óptica.

Quando ocorrer de os pontos mínimo e máximo não coincidirem no mesmo ponto do espaço k , então uma transição estimulada por um fóton não é suficiente para fazer com que um elétron migre da banda de valência para a banda de condução. Dessa forma, um fônon deve participar do processo satisfazendo a lei de conservação de momento. O fônon deve possuir um vetor de onda \mathbf{K} e frequência Ω , assim, a equação para conservação do momento será:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_c + \mathbf{K}, \quad (1.3)$$

onde \mathbf{k} é o vetor de onda do fóton absorvido, \mathbf{k}_c é o vetor de onda que separa os pontos

minimo e máximo e \mathbf{K} é o vetor de onda do fônon. A energia do fônon contribui para conservação de energia:

$$\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega, \quad (1.4)$$

onde $\hbar\omega$ é a energia do fóton absorvido, E_g é a energia do *gap* e $\hbar\Omega$ é a energia do fônon. Esse processo é denominado *processo indireto de absorção*. Em geral a energia de um fônon é muito menor que E_g , mesmo um fônon com grande comprimento de onda possui energia na faixa de $1 - 3 \times 10^{-2}$ eV, o que é de pouca importância, exceto em semicondutores que possuem energia do *gap* muito pequena. Os dois processos de absorção estão esquematizados na Fig. 1.2, onde são mostradas apenas as transições entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. Podem ocorrer transições entre outros níveis das duas bandas, desde que seja obedecida a conservação do momento e da energia [Kittel 2005].

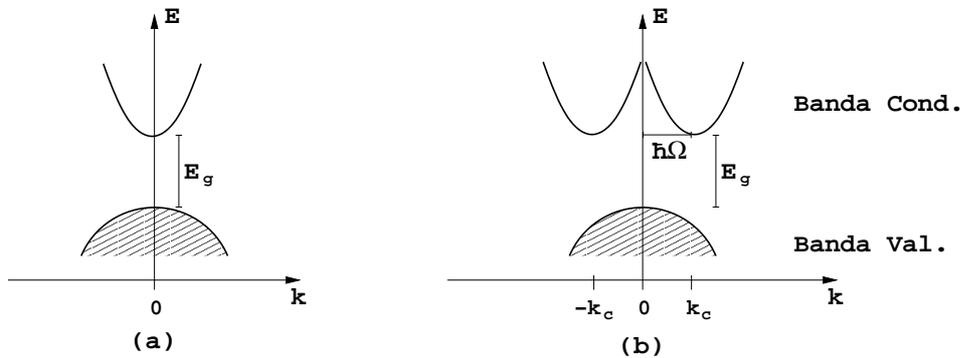


Figura 1.2: Em (a) processo direto de absorção e em (b) processo indireto de absorção.

A temperatura também é um fator que influencia na determinação da energia do *gap*, mas esse fator não será tratado neste trabalho. Maiores informações sobre a influência da temperatura na energia do *gap* podem ser encontradas em Kittel [2005], Ibach e Lüth [2009] e Balkanski e Wallis [2000]. A Tabela 1.1 apresenta os valores da energia do *gap*

Tabela 1.1: Largura da banda proibida em alguns semicondutores (d: banda proibida direta; i: banda proibida indireta) [Kittel 2005].

Semicondutor	$E_g(\text{eV})$		Tipo
	0 K	300 K	
Diamante	5,4		d
Si	1,17	1,11	d
Ge	0,744	0,66	d
α Sn	0,00	0,00	i
InSb	0,23	0,17	i
InAs	0,43	0,36	i
InP	1,42	1,27	i
GaP	2,32	2,25	d
GaAs	1,52	1,43	i
GaSb	0,81	0,68	i
Alsb	1,65	1,6	d
SnTe	0,3	0,18	i

para alguns semicondutores mais comuns a 0 K e em temperatura ambiente (300 K).

1.2 Dinâmica dos Elétrons em uma Banda de Energia

De acordo com a dualidade onda-partícula pode-se considerar o movimento de um elétron em um cristal como sendo o movimento de uma onda. Supondo o pacote de onda com frequência ω e vetor de onda k , a velocidade de propagação do elétron, por definição, será:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}, \quad (1.5)$$

onde v_g é denominada velocidade de grupo e caracteriza a velocidade de propagação da energia que ele transporta.

Na mecânica quântica a energia ϵ de transporte de um pacote de ondas está relacionada com a frequência ω pela seguinte equação [Kittel 2005]:

$$\epsilon = \omega\hbar. \quad (1.6)$$

Assim, a Eq. 1.5 pode ser escrita da seguinte forma:

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d\epsilon}{dk}. \quad (1.7)$$

Se esse elétron for submetido a um campo elétrico externo de intensidade E , irá surgir uma força elétrica realizando trabalho sobre o elétron. Esse trabalho realizado será:

$$d\epsilon = F dx = F v_g dt, \quad (1.8)$$

onde dx é a distância percorrida pelo elétron enquanto estiver submetido ao campo E . Dessa forma, a força F pode ser escrita como:

$$F = \frac{1}{v_g} \frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{v_g} \frac{d\epsilon}{dk} \frac{dk}{dt} = \frac{d(\hbar k)}{dt}. \quad (1.9)$$

A diferenciação da Eq. 1.5 tem como resultado a seguinte expressão:

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\epsilon}{dk^2} \frac{d(\hbar k)}{dt}. \quad (1.10)$$

Uma comparação entre as Eqs. 1.9 e 1.10 pode ser feita, de tal forma que é encontrada a seguinte relação:

$$F = \frac{1}{\frac{1}{\hbar} \frac{d^2\epsilon}{dk^2}} \frac{dv_g}{dt}. \quad (1.11)$$

A Eq. 1.11 é a segunda lei de Newton para um elétron em uma banda de energia e pode ser escrita como:

$$F = m^* \frac{dv_g}{dt} \quad (1.12)$$

onde:

$$m^* = \hbar \left(\frac{d^2\epsilon}{dk^2} \right)^{-1} \quad (1.13)$$

é a massa efetiva do elétron. Nos semicondutores a massa efetiva do elétron é uma variável que depende da energia da banda onde este se encontra. Geralmente, em um semicondutor a largura de uma banda de energia é da ordem de $10 - 10^2$ vezes a largura

da banda proibida. Dessa forma a massa efetiva de um elétron é reduzida por um fator de aproximadamente $0,1 - 0,01$ em relação à massa de um elétron livre [Kittel 2005].

1.3 Semicondutores Intrínsecos

Alguns elétrons são excitados termicamente e migram da banda de valência para a banda de condução, deixando algumas vacâncias na banda de valência. Se a condutividade elétrica desse semicondutor for dependente somente desses elétrons e vacâncias, esse é denominado *semicondutor intrínseco* e diz-se que sua condutividade é *intrínseca*. Em semicondutores desse tipo a concentração de elétrons e vacâncias deve ser sempre a mesma, já que cada elétron excitado irá colaborar com apenas uma vacância.

A concentração desses portadores de cargas será determinada em função da temperatura (T) e da largura da banda proibida, sendo descrita estatisticamente em termos da função distribuição de Fermi-Dirac e da função densidade de estados para as bandas de valência e condução. Considerado que as bordas das bandas de valência e condução possuem formas parabólicas e que a diferença $\epsilon - \mu \gg k_B T$ seja válida, a função distribuição de Fermi-Dirac se reduz a [Kittel 2005]:

$$f_e(\epsilon) = \exp[(\mu - \epsilon)/k_B T], \quad (1.14)$$

onde μ é o potencial químico e k_B é a constante de Boltzmann. Essa é a probabilidade de um orbital na banda de condução ser ocupado, sendo $f_e(\epsilon) \ll 1$.

A densidade de estados é calculada pela seguinte equação [Kittel 2005]:

$$D_e(\epsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{2/3} (\epsilon - E_c)^{1/2}, \quad (1.15)$$

onde m_e^* é a massa efetiva do elétron e E_c é a energia no ponto mais baixo da banda de condução.

A concentração n de elétrons na banda de condução é calculada pelo somatório do produto entre a função densidade de estados e a função probabilidade em cada estado:

$$n = \sum_{\epsilon=E_c}^{\infty} D_e(\epsilon) f_e(\epsilon). \quad (1.16)$$

Considerando uma variação infinitesimal na energia $d\epsilon$, temos:

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_c}^{\infty} D_e(\epsilon) f_e(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{2/3} \exp[\mu/k_bT] \int_{E_c}^{\infty} (\epsilon - E_c)^{1/2} \exp[(\mu - E_c)/k_bT] d\epsilon. \end{aligned} \quad (1.17)$$

Com o cálculo da integral da Eq. 1.17, pode-se obter a expressão:

$$n = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{2/3} \exp[(\mu - E_c)/k_bT]. \quad (1.18)$$

A mesma ideia é utilizada para o cálculo da concentração p de vacâncias na banda de valência deixadas pelos elétrons que migraram para a banda de condução. Dessa forma, a função distribuição de vacâncias f_v tem uma relação com a função distribuição de elétrons f_e , dada pela seguinte equação:

$$f_v(\epsilon) = 1 - f_e(\epsilon) = \exp[(\epsilon - \mu)/k_B T], \quad (1.19)$$

considerando $\mu - \epsilon \gg k_B T$.

A concentração p de vacâncias na banda de valência será:

$$\begin{aligned} p &= \int_{-\infty}^{E_v} D_v(\epsilon) f_v(\epsilon) d(\epsilon) \\ &= 2 \left(\frac{m_v^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{2/3} \exp[(E_v - \mu)/k_bT], \end{aligned} \quad (1.20)$$

onde m_v^* é a massa efetiva da vacância e E_v é a energia do ponto mais alto na banda de valência. Os termos n e p se referem as cargas dos elétrons e das vacâncias.

As equações encontradas para as concentrações são dependentes do nível de Fermi μ , o que pode não ser conveniente para algumas situações em que não se conheça o valor desse termo para o semicondutor em estudo. Dessa forma, é conveniente escrever o produto dessas concentrações, tendo como resultado a seguinte expressão:

$$n \cdot p = 4 \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^3 (m_e^* m_v^*)^{3/2} \exp[-E_g/k_B T], \quad (1.21)$$

onde $E_g = E_c - E_v$ é a energia do *gap*.

Essas equações também são válidas para semicondutores que possuam algum elemento dopante, já que em nenhum momento foi colocada alguma condição em relação a *semicondutores intrínsecos*.

1.4 Semicondutores Extrínsecos

Nos semicondutores extrínsecos a carga livre, que deve ser responsável pela condutividade elétrica do material, pode vir também de átomos de impurezas, que são adicionados propositalmente, em pequenas concentrações, no elemento semicondutor. Assim, um semicondutor extrínseco é um semicondutor puro (intrínseco) dopado. Estas impurezas introduzem seus próprios níveis de energia dentro do diagrama de faixas de energia do semicondutor.

As impurezas usadas na dopagem de um semicondutor extrínsecos podem ser de dois tipos: doadoras ou aceitadoras. Com impurezas doadoras é formado um semicondutor do tipo *n*, enquanto uma impureza aceitadora forma um semicondutor do tipo *p*.

A introdução de átomos com número de valência maior que a dos átomos de um semicondutor puro (intrínseco) faz com que apareçam elétrons livres no seu interior. Como esses átomos fornecem (doam) elétrons ao cristal semicondutor eles recebem o nome de impurezas doadoras ou átomos doadores. Todo o cristal dopado com impurezas doadoras é designado por semicondutor do tipo *n* (*n* de negativo, referindo-se à carga do elétron). Um exemplo típico desses semicondutores é a adição de fósforo (P), arsênio (As) ou antimônio (Sb) em uma matriz de silício (Si). O Si possui 4 elétrons de valência enquanto o P,

As e Sb possuem 5 elétrons de valência, o que irá gerar uma doação de 1 elétron desses elementos ao Si (ver Fig. 1.3).

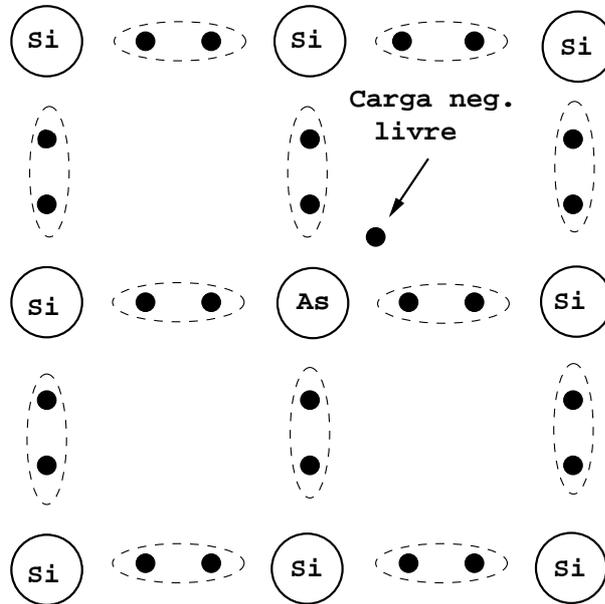


Figura 1.3: Inserção de um átomo de arsênio em uma matriz de silício.

No caso em que é introduzido um átomo de impureza com valência menor que o a dos átomos da matriz, o semicondutor é denominado tipo p (p de positivo, referindo-se a carga positiva associada à vacância). A falta do(s) elétron(s) fará com que as vacâncias sejam responsáveis pela condutividade elétrica. Elementos com 3 elétrons de valência, como boro (B), alumínio (Al), gálio (Ga) e índio (In), podem ser incorporados numa matriz de Si gerando esse tipo de semicondutor (ver Fig. 1.4).

1.5 Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD)

A maioria dos circuitos integrados e dispositivos ultra-rápidos são elaborados com materiais semicondutores. O sucesso destes dispositivos está no controle dos elétrons no material devido a sua carga. Por outro lado o armazenamento de informação, fundamen-

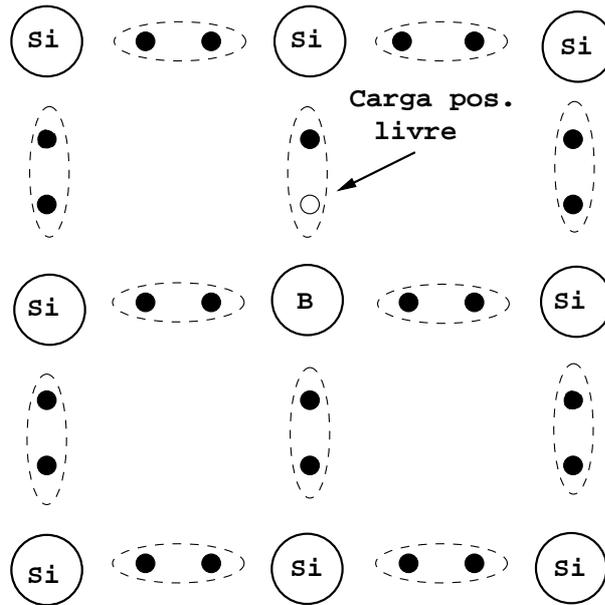


Figura 1.4: Inserção de um átomo de boro em uma matriz de silício.

tal na tecnologia da informação, é feito através de gravações magnéticas em discos rígidos, fitas magnéticas ou discos magneto-ópticos. Neste processo o *spin* do elétron tem uma importância fundamental. A possibilidade de se controlar o *spin* assim como a carga dos elétrons em um mesmo material permite o uso da capacidade de armazenar informações e processar dados simultaneamente. Porém, os semicondutores que são tipicamente utilizados nesses dispositivos não possuem íons magnéticos e, em consequência, não apresentam propriedades magnéticas significantes. A possibilidade de se dopar materiais semicondutores com íons magnéticos que agem como impurezas doadoras (tipo *n*) ou aceitadoras de elétrons (tipo *p*) permite a criação de semicondutores magnéticos diluídos [Furdyna 1982].

Os SMD são compostos formados por três elementos químicos, nos quais dois desses elementos não são magnéticos (A e B) e um deles é substituído aleatoriamente por um terceiro elemento magnético, como por exemplo Fe ou Mn. Essa inserção proposital de impurezas em um composto é denominada dopagem. A maioria dos SMD estudados são compostos dos tipos $A_{1-x}^{II}M_xB^{VI}$, $A_{1-x}^{III}M_xB^V$ e $A_{1-x}^{IV}M_xB^{IV}$, onde os elementos A^{II} , A^{III} , A^{VI} , B^{IV} e B^V são elementos das famílias 2A, 3A, 6A, 4A e 5A, respectivamente, M algum metal e x representa a concentração do elemento dopante [Fukumura *et al.* 2005].

Propriedades elétricas e magnéticas podem ser alteradas ou até mesmo criadas nos óxidos semicondutores por meio da introdução controlada de impurezas. Propriedades estruturais e eletrônicas de um SMD podem ser obtidas em função destas impurezas. Variando a concentração do elemento dopante pode-se regular o *gap* de energia, a massa efetiva de portadores de cargas e outros parâmetros físicos.

A condutividade de filmes finos de ZnO e SnO₂ dopados com alumínio foram afetadas de tal forma a ocorrer uma diminuição nessa característica com o aumento da dopagem [Satoh *et al.* 2008].

1.6 Óxidos Semicondutores

A maioria dos óxidos são considerados bons isolantes, mas ainda assim, existem alguns óxidos que são semicondutores, como é o exemplo do CuO, Cu₂O, SnO₂, ZnO entre outros. Os óxidos semicondutores possuem muitos aspectos de interesse industrial, por isso eles vêm sendo estudados com grande frequência. Novas técnicas de crescimento de filmes finos permitem tratar os óxidos semicondutores como componentes convencionais para a produção de semicondutores magnéticos, sendo um excelente componente hospedeiro [Fukumura *et al.* 2005, Sato *et al.* 2010].

O ferromagnetismo em temperatura ambiente é uma característica importante para os semicondutores e que pode ser encontrada em vários óxidos semicondutores quando dopados com algum componente que possua momento magnético, como é o caso do CeO₂ [Colis *et al.* 2010] e SnO₂ [Xu *et al.* 2009] dopados com Co.

O estudo dos óxidos semicondutores dopados com impurezas magnéticas (O-SMD) tem ganho crescente interesse devido às suas potenciais aplicações em dispositivos magneto-ópticos e em tecnologias baseadas na spintrônica. Seu desenvolvimento aplicado à eletrônica está diretamente relacionado com suas propriedades ferromagnéticas em temperatura ambiente. O desenvolvimento e funcionalização dos semicondutores magnéticos são a chave para a aplicação na spintrônica no qual os óxidos semicondutores magnéticos combinam sua condutividade elétrica com o ferromagnetismo e a transparência óptica abrindo,

assim, a possibilidade de outros conceitos em novos dispositivos [Fukumura *et al.* 2005].

1.6.1 Dióxido de Estanho (SnO_2)

O dióxido de estanho (SnO_2) destaca-se pelo fato de ser aplicado em muitos campos graças a algumas de suas propriedades tais como alta transparência na região do visível e alta estabilidade térmica. Os campos de aplicação desse material incluem a construção de dispositivos opto-eletrônicos, células solares, *displays* de cristal líquido, catalisadores e sensores de gases. Essa última é uma das principais aplicações do SnO_2 [Maciel *et al.* 2003]. Além disso, alguns estudos reportam também a utilização do SnO_2 como anodos na fabricação de baterias [Du *et al.* 2009] e de sensores de gás [Vaishampayan *et al.* 2008].

O SnO_2 possui uma estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo (ver Fig. 1.5), em que o átomo de estanho ocupa um sítio octaédrico e possui valência +4, enquanto o oxigênio ocupa um sítio trigonal plano e possui valência -2.

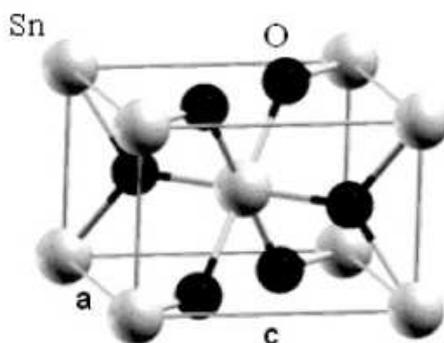


Figura 1.5: Célula unitária tetragonal do SnO_2 mostrando a coordenação octaédrica do átomos de estanho.

Outros estudos vêm sendo desenvolvidos em relação ao SnO₂ como material hospedeiro para semicondutores magnéticos diluídos. Algumas técnicas para obtenção desse material como o método sol-gel convencional [Xiao *et al.* 2008] e o método de co-precipitação [Tian *et al.* 2008] são usadas. Através dessas técnicas é possível obter o material em forma de pós [Tian *et al.* 2008] e filmes finos [Xiao *et al.* 2008]. Algumas características podem ser observadas quando se tem o SnO₂ dopado com outro elemento. O ferromagnetismo em temperatura ambiente é observado quando o SnO₂ é opado com Mn [Xiao *et al.* 2008] e sua condutividade elétrica é alterada quando dopado com Al [Satoh *et al.* 2008].

1.6.1.1 SnO₂ dopado com Fe

O SnO₂ dopado com ferro forma um SMD com fórmula química Sn_{1-x}Fe_xO₂, onde x é o nível da dopagem. O raio iônico do íon Sn⁴⁺ é aproximadamente 0,69 Å, enquanto o do Fe³⁺ é 0,64 Å. Como o estanho possui valência maior que o ferro, o ferro será uma impureza receptora, tornando o composto um semicondutor do tipo p [Galatsis *et al.* 2003].

Pós nanoestruturados de materiais de fórmula química Sn_{1-x}Fe_xO₂ tem sido sintetizados pelos mais diversos métodos. O método Pechini [Vaishampayan *et al.* 2008] e o método sol-gel convencional [Fang *et al.* 2010] se mostram eficazes na obtenção desse composto. Além disso propriedades paramagnéticas [Fang *et al.* 2010] e ferromagnéticas [Thurber *et al.* 2009] são observados no composto Sn_{1-x}Fe_xO₂. De acordo com Thurber *et al.* [2009] a característica ferromagnética em nanopartículas de óxidos do tipo Sn_{0,95}Fe_{0,05}O₂ é inversamente proporcional à concentração de oxigênio no ambiente de síntese. O trabalho de Vaishampayan *et al.* [2008] apresenta o efeito da dopagem de Fe no SnO₂ na utilização do SnO₂ como sensor de gás.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo é apresentada uma breve introdução sobre as técnicas utilizadas para a obtenção do material em estudo neste trabalho: sol-gel proteico e moagem mecânica de altas energias. Tais processos podem ser divididos em duas categorias: mecânicos e químicos, de acordo com a sua natureza. Algumas informações sobre a gelatina utilizada como material precursor no método sol-gel proteico, assim como sua composição e utilização em outros trabalhos, serão expostas.

Além das técnicas de síntese serão discutidas as técnicas utilizadas para a caracterização dos compostos sintetizados: difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer. Essas técnicas se mostram bastante eficientes para estudo das características estruturais de interesse no trabalho.

2.1 Técnicas de Síntese

2.1.1 Sol-Gel

O método sol-gel é uma técnica de síntese de materiais como pós cerâmicos, filmes finos e compósitos. É um método eficaz pois facilita o controle estequiométrico, da estrutura cristalina e do tamanho das partículas. Além disso, esse método proporciona alta pureza e homogeneidade aos materiais, necessitando de temperaturas baixas, inferiores às temperaturas necessárias para a obtenção desses materiais em métodos tradicionais. Esses fatores são importantes pois influenciam diversas características físicas no composto final tais como propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas e ópticas [Rahama 2003].

O termo *sol* se refere a uma suspensão de partículas coloidais em um líquido ou uma solução de moléculas poliméricas. Já o termo *gel* se refere a uma massa semi-rígida

formada quando as partículas coloidais estão ligadas para formar uma rede ou quando as moléculas poliméricas são interligadas [Rahama 2003]. Ou seja, o processo sol-gel envolve uma transformação de um composto em forma de solução coloidal (*sol*) em um estado de sólido (*gel*). Entre as variações do método sol-gel, duas podem ser destacadas: sol-gel convencional e sol-gel proteico.

2.1.1.1 Sol-Gel convencional

Os alcóxidos metálicos são membros da família de compostos metalorgânicos, os quais possuem ligantes orgânicos ligados a átomos de metais. A facilidade de reação entre os alcóxidos metálicos e a água é a principal propriedade química destes compostos que são de interesse direto no processo sol-gel.

O processo de produção dos géis é dividido em duas etapas: a hidrólise, que é a principal reação química na transformação dos precursores no produto final (óxidos) e a condensação. Em outra metodologia utilizada na produção de óxidos inorgânicos as dispersões coloidais são formadas a partir de sais orgânicos ou inorgânicos. Existem alguns fatores físicos e químicos que podem influenciar no processo de polimerização influenciando nas propriedades dos óxidos, como por exemplo, temperatura, pH, concentração dos reagentes e catalisadores [Brinker e Scherer 1990].

O sol-gel convencional é um método eficiente, mas apresenta algumas desvantagens como o alto custo dos reagentes e baixa solubilidade dos alcoóis, além de dificuldades de remoção de resíduos orgânicos indesejáveis e riscos à saúde devido a substâncias tóxicas.

2.1.1.2 Sol-Gel proteico

Ainda em estudo, o método sol-gel proteico utiliza gelatina comestível ou água de coco como precursor para formação de óxidos. Poucos trabalhos sobre esse método foram escritos por este ser um método em desenvolvimento. O laboratório de raios-X da Universidade Federal do Ceará desenvolveu vários trabalhos utilizando gelatina comestível como precursor orgânico para obter compostos óxidos [Maia 2005, Medeiros *et al.* 2006], enquanto o Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais da Universidade Fe-

deral de Sergipe utiliza a água de coco, como precursor, para obter outros tipos de óxidos [Meneses 2003, Menezes *et al.* 2005]. Os trabalhos realizados até então têm sido animadores e mostram resultados positivos, como a obtenção de nanopartículas homogêneas.

O processo de síntese é constituído por quatro fases: dissolução dos sais precursores, formação dos quelatos dos metais, secagem e calcinação. A primeira fase consiste em dissociar os íons dos sais precursores utilizando água destilada. A partir da dissociação é feito uma solução desses íons com a gelatina, formando os quelatos metálicos (*gel*). Os íons metálicos se agrupam aos grupos funcionais (aminoácidos) da gelatina. A secagem é feita para retirada de água, formando uma substância denominada “*puff*” que consiste num polímero formado pela gelatina e os íons. Por último, é feita a calcinação para retirada da matéria orgânica e conseqüentemente associação dos íons metálicos e formação dos óxidos pretendido. A temperatura de calcinação geralmente é baixa, suficiente para evaporação somente de matéria orgânica, assim, não afetando de forma indesejável os íons metálicos.

- A Gelatina

A gelatina, da marca GELITA, é obtida a partir de matérias-primas com alto teor de colágeno (como pele bovina ou suína, ossos bovinos e de peixe). O colágeno (proteína), retirado da matéria-prima, é o principal composto para a fabricação da gelatina. Estes materiais são retirados de animais aprovados para o consumo humano.

A matéria prima passa por vários processos até ser obtido a gelatina. Um pré-tratamento consiste em uma limpeza cuidadosa para a extração de gelatina e varia de acordo com a matéria prima. A extração da gelatina passa por vários outros processos como purificação, secagem, moagem e mistura até chegar ao estado final em que é conhecida (www.gelita.com, acesso em: 02/09/2010).

O colágeno natural é uma escleroproteína baseada em uma cadeia de polipeptídeos que compreende aproximadamente 1.050 aminoácidos. Três destas cadeias formam um helicóide triplo. A superposição de vários helicóides triplos produz as fibras de colágeno que são estabilizadas por meio de ligações cruzadas e formam uma estrutura de rede tridimensional (ver Fig. 2.1). Esta estrutura é a responsável pela insolubilidade do colágeno,

que através de uma hidrólise parcial bastante forte é transformado em colágeno solúvel, resultando ou em gelatina, ou em colágeno hidrolisado.



Figura 2.1: Estrutura polipeptídica do colágeno [Campbell 1999].

Um terço dos aminoácidos do colágeno, e conseqüentemente da gelatina, é formado por glicina; outros 22% de prolina e hidroxiprolina e os restantes 45% são distribuídos em 17 aminoácidos diferentes. Uma característica especial da gelatina é o seu alto teor em aminoácidos básicos e ácidos. Dos aminoácidos ácidos (ácido glutâmico e ácido aspártico), cerca de um terço apresenta-se em forma de amida, como glutamina e asparagina. Dos aminoácidos que contêm enxofre (básicos), a metionina é o único presente, porém em pequena proporção. A cisteína está completamente ausente.

A propriedade mais importante da gelatina é a capacidade de formar um gel físico termorreversível, a partir de soluções com amplos limites de concentração (maior que 1%

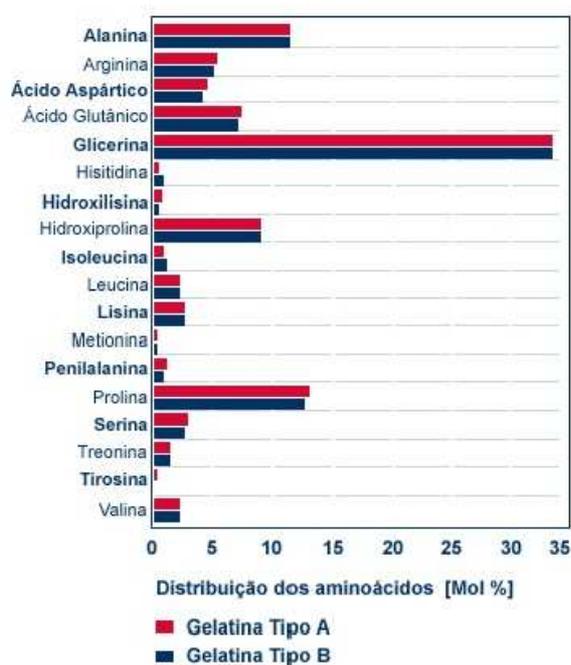


Figura 2.2: Concentração dos aminoácidos presentes na gelatina (www.gelita.com, acesso em: 02/09/2010).

peso/volume) quando resfriada abaixo de 40 °C. Uma transição sol-gel ocorre com um progressivo aumento de viscosidade e elasticidade. Se a temperatura for aumentada, o gel “funde” tornando-se líquido novamente, diferentemente dos géis químicos que formam sistemas completamente irreversíveis.

Por esta razão, é um agente de ligação ideal e encontra usos nas mais variadas aplicações alimentícias, farmacêuticas como a produção de cápsulas medicinais e fotográficas, como revestimentos para filmes e papéis para impressão de alta qualidade.

2.1.2 Moagem Mecânica de Altas Energias

O processo de moagem mecânica foi desenvolvido em 1966 no INCO (The International Nickel Company) como parte de um programa para produzir um material à base de níquel destinado a aplicações em turbinas de gás. A moagem mecânica é um processo pioneiro

na obtenção de uma ampla variedade de ligas e compostos, em forma de pós ultra-finos, em temperatura ambiente [Soni 2001].

Esta é uma técnica de síntese em que duas ou mais substâncias formam um novo composto através da energia fornecida por choques entre esferas e a jarra, em contato com a amostra. A energia fornecida por esses choques está relacionada com o tempo de choque e a quantidade mássica das esferas que estão em contato com a substância [Vasconcelos e de Figueiredo 1999]. Objetivos como redução de tamanho de partícula e mistura de compostos ou ligas são procurados nesse processo.

O progresso e o composto final a ser obtido sofre influência de vários parâmetros durante o período de moagem. Esses fatores são: tipo de moagem, tempo, temperatura, atmosfera, contaminação e parâmetros do próprio equipamento (como velocidade de rotação, relação de massa esfera-composto e tamanho de esfera) [El-Eskandarany 2001]. A contaminação com o material de que é constituído a jarra e as esferas pode ser uma desvantagem, pois em alguns casos essas impurezas são inconvenientes, além disso, é difícil o controle da homogeneidade e do tamanho de partícula do composto através da moagem. Porém, a rapidez e a facilidade com que se pode obter o composto desejado são vantagens que em alguns casos compensam as desvantagens citadas, além disso, é possível obter um material nanoestruturado.

2.1.2.1 Tipos de Moinhos

Os vários tipos de moinhos existentes podem ser classificados de acordo com a forma de rotação ou vibração, gerando uma maior ou menor quantidade de energia transmitida ao material. Assim, é possível utilizar um tipo de moinho mais adequado para obter o material desejado. Os moinhos mais comuns são os moinhos planetário, vibratório, horizontal e atritador. Apesar de haver diferença entre os moinhos, todos utilizam o mesmo princípio para a reação dos pós, que é a energia produzida entre o choque das esferas com o pó e com a jarra.

O moinho planetário é constituído de um disco, que gira com velocidade ω_d , e jarras contendo esferas e o material a ser misturado, que gira com velocidade ω_j em relação ao

disco. As esferas dentro das jarras se chocam com velocidade v_b . As forças de atrito que ocorrem nos choques entre as esferas, o pó e a jarra podem produzir uma energia de até 40 vezes maior que a produzida pela força gravitacional [Vasconcelos 1999]. É um moinho de altas energias e é utilizado em produção de pequena escala. Um esquema do movimento desse moinho é apresentado na Fig 2.3.

O moinho vibratório é um outro exemplo de moinho de altas energias. Esse difere do moinho planetário pela forma de movimento, que ocorre em três direções perpendiculares, sendo mais utilizado na preparação de ligas amorfas. É estimado que esse moinho possa gerar uma aceleração nas esferas de até 24 vezes a aceleração da gravidade [Soni 2001]. Uma forma esquemática desse moinho é apresentada na Fig 2.4

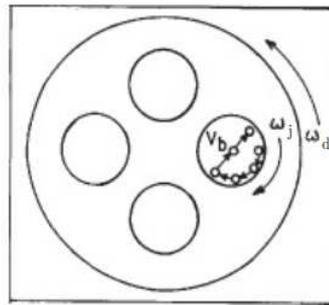


Figura 2.3: Representação esquemática do movimento da jarra e das esferas em um moinho do tipo planetário [El-Eskandarany 2001].

O moinho horizontal tem seu movimento em torno de um eixo central horizontal, fazendo com as esferas se movam com velocidades abaixo da velocidade crítica, que as mantém coladas na parede do moinho. As esferas caem quando chegam em uma certa altura, transferindo a energia potencial da queda para o composto. A energia transferida é bem menor em relação a energia transferida por um moinho planetário. A Fig. 2.5 apresenta um esquema desse tipo de moinho.



Figura 2.4: Representação esquemática do movimento, em três direções perpendiculares, de um moinho vibratório [Vasconcelos 1999].

O atrito entre as esferas e o pó também é uma forma de transferir energia, com quantidade menor em relação à transferida por choques em um moinho planetário ou vibrador. O moinho atritador é composto por um eixo central com aletas que giram provocando atrito entre as esferas e o pó, podendo chegar a uma rotação de 250 rpm (ver Fig. 2.6).

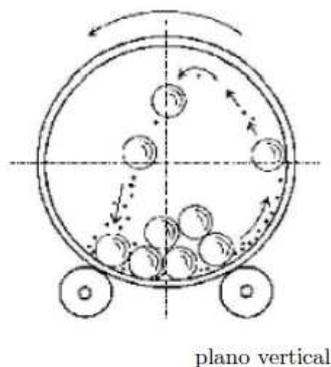


Figura 2.5: Representação esquemática do movimento de um moinho horizontal [Vasconcelos 1999].

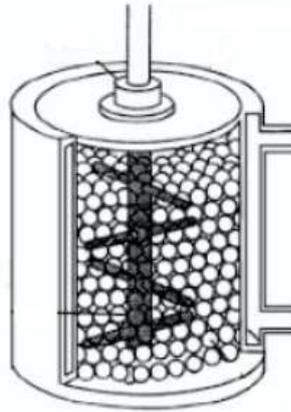


Figura 2.6: Representação esquemática do movimento da jarra e das esferas em um moinho do tipo planetário [El-Eskandarany 2001].

2.2 Técnicas de Caracterização

2.2.1 Difração de Raios-X

Os raios-x foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm C. Röntgen quando este estudava as propriedades de tubos catódicos. Röntgen passou a estudar exaustivamente os raios-x e descobriu algumas propriedades importantes como alta penetração e propagação em linha reta. As experiências iniciais sugeriram que os raios-x fossem ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda da ordem de 10^{-10} m. Essa descoberta, além de ter sido um grande avanço na ciência, premiou Röntgen em 1901 com o primeiro Premio Nobel de Física.

No mesmo período era grande o estudo dos sólidos cristalinos. Acreditava-se que estes eram organizados de forma regular e que o espaço entre os átomos também era aproximadamente da ordem de 10^{-10} m. Com isso o físico alemão Max Von Laue, em 1912, propôs que o cristal poderia servir com uma espécie de “grade” tridimensional para a difração de raios-x. Laue recebeu o Prêmio Nobel de Física de 1914 por sua descoberta relacionada à difração de raios-x por um cristal.

Os raios-x são uma forma de radiação eletromagnética com pequenos comprimentos de ondas, da ordem da distância entre os átomos nos cristais, e elevadas energias. Toda radiação eletromagnética se propagando no espaço se comporta como uma onda, com

frequência e comprimento de onda que variam dependendo do tipo de radiação. Essas grandezas estão relacionadas de acordo com:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad (2.1)$$

onde λ é o comprimento de onda, c é a velocidade da luz no vácuo (3×10^8 m/s) e ν é a frequência de propagação da onda. Os raios-x usados em experiências de difração possuem comprimento de onda numa faixa de $0,5 - 2,5 \text{ \AA}$, apresentando uma faixa de frequência de $1,2 - 6 \times 10^{18}$ Hz [Cullity 1978]. Dessa forma uma pessoa não é capaz de detectar os raios-x através da visão, já que o olho humano só é capaz de detectar radiação dentro de uma faixa de frequência denominada luz visível e que compreende um comprimento de onda da ordem de 10^3 \AA .

Quando um feixe de raios-x incide sobre um cristal é refletido em todas as direções, de tal forma que parte dos raios refletidos sofrem interferências destrutivas. Quando esses feixes são refletidos por planos cristalinos paralelos é possível ocorrer interferências construtivas. A difração é observada na direção em que as interferências são construtivas, sendo que a diferença entre o percurso de dois raios refletidos por planos vizinhos deve ser $2d \sin \theta$ (veja Fig. 2.7), onde d é a distância entre dois planos atômicos vizinhos. Os raios refletidos interferem construtivamente quando a diferença no percurso é igual a um número inteiro n de comprimentos de onda λ , conforme a equação abaixo:

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (2.2)$$

Esta equação é denominada lei de Bragg e é satisfeita somente quando $\lambda \leq 2d$.

Outros parâmetros também influenciam na intensidade de um feixe difratado por planos cristalinos, como a direção preferencial, fator de estrutura, fator de temperatura entre outros [Cullity 1978]. Alguns desses parâmetros serão discutidos mais adiante.

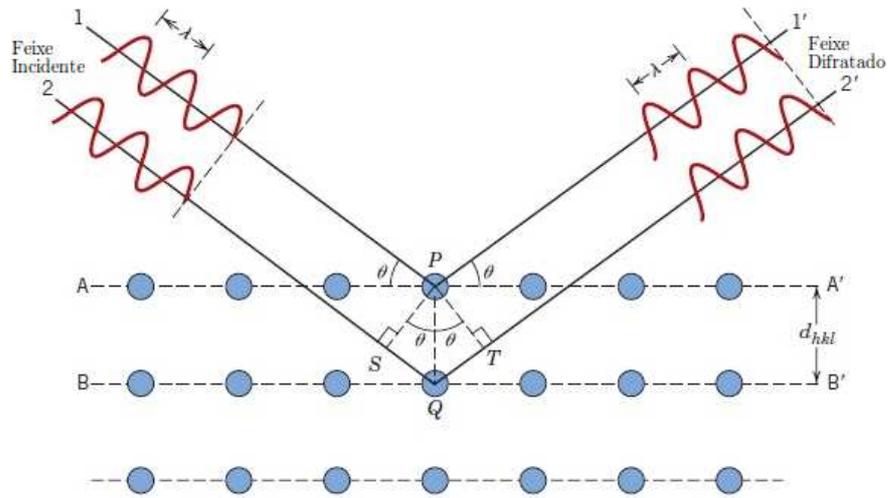


Figura 2.7: Difração de raios-X por planos de átomos [Callister-Jr. 2007].

2.2.1.1 Estrutura Cristalina

A existência da estrutura cristalina resulta dos sólidos cristalinos serem construídos a partir da repetição, no espaço, de uma estrutura elementar denominada célula unitária (ver Fig. 2.8). Ela é definida por um conjunto de vetores $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ em eixos cristalográficos. A forma e o tamanho da célula unitária de cada cristal depende das dimensões, da valência química, do estado de ionização dos átomos ou moléculas que a compõem e das condições em que o cristal se formou. De acordo com análise vetorial, o volume de uma célula unitária é:

$$V_c = |\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}|. \quad (2.3)$$

Apesar da sua enorme diversidade, os cristais, dependendo da composição e condições de formação, assumem formas regulares facilmente dedutíveis em função das características atômicas e moleculares dos seus constituintes. Isso permite uma classificação, relativamente fácil, em função de um número reduzido de parâmetros, conhecidos por parâmetros de rede. A partir desses parâmetros é possível determinar a estrutura que constitui a menor subdivisão de uma rede cristalina e que conserve as características gerais de todo o

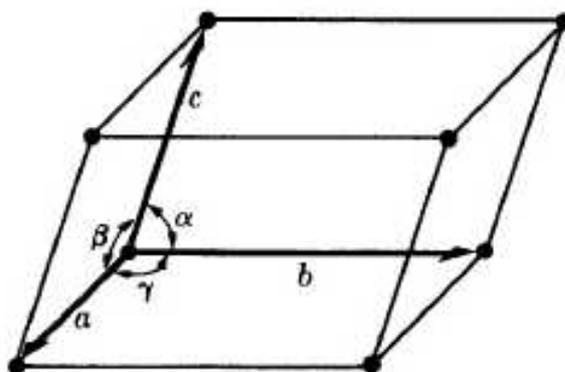


Figura 2.8: Célula unitária de um cristal [Cullity 1978].

retículo, de modo que por simples multiplicação da mesma, se possa reconstruir o sólido cristalino completo [Kittel 2005].

As estruturas cristalinas podem ser classificadas como monocristalinas ou policristalinas. Uma estrutura monocristalina é caracterizada pela mesma orientação cristalográfica de todas as células unitárias, como indicado na Fig. 2.9. Em uma estrutura policristalina apenas pequenas porções de células unitárias possuem a mesma orientação cristalográfica, isto é, os átomos ocupam posições regulares sem que se repitam indefinidamente, mas apenas em pequenas regiões denominadas de grão, como mostrado na Fig. 2.10.

2.2.2 Método Rietveld

O método de Rietveld é uma técnica de refinamento de padrões de difração de raios-x amplamente reconhecido na análise estrutural de materiais cristalinos. Nos últimos anos tem se firmado como uma ferramenta para a análise quantitativa de fases e tem sido extensivamente utilizado nas áreas de ciência dos materiais. Outro campo em que a aplicação do método de Rietveld vem crescendo é o de análise de tamanho de cristalito e micro-deformação por difração de raios-x.

Inicialmente o método foi aplicado por Rietveld [1967] na difração de nêutrons para determinar e refinar estruturas cristalinas. O próprio Rietveld sugeriu que o método pode-

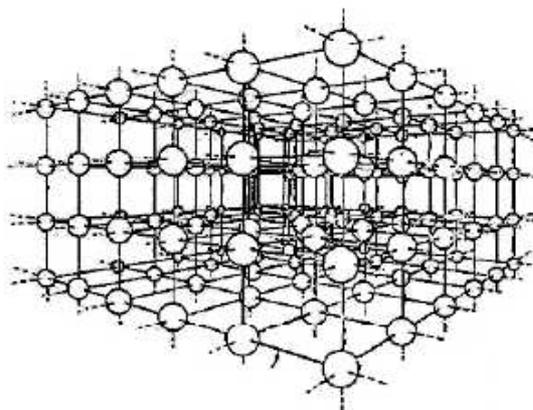


Figura 2.9: Estrutura monocristalina (<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/ie521/cap04.pdf>, acessado em 22/09/2010).

ria ser usado com dados de difração de raios-x. Essa adaptação foi feita anos depois pelos pesquisadores Young *et al.* [1977]. Em 1977 foram publicadas as primeiras aplicações usando dados de difração de raios-x.

O refinamento consiste no ajuste dos parâmetros estruturais de um determinado material cristalino a partir de um padrão de difração da amostra. O padrão de difração observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento 2θ constante.

Segundo Young [1993], o modelo estrutural adotado por Rietveld trabalha com parâmetros estruturais e instrumentais. Parâmetros estruturais são aqueles que compõem a estrutura cristalina: coordenadas (x, y, z) atômicas na célula unitária, vibração térmica, densidade ocupacional das posições atômicas, dimensões (a, b, c) da célula unitária e ângulos (α, β, γ) entre os eixos cristalográficos. Os parâmetros instrumentais são parâmetros do perfil das reflexões (largura das reflexões, assimetria e forma), parâmetros globais que englobam o comprimento de onda (α_1, α_2) e o zero da escala 2θ , parâmetros da intensidade (fator de escala responsável pelo ajuste da intensidade de todas as reflexões do padrão de difração observado) e parâmetro de correção da orientação preferencial dos cristalitos da amostra. Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão de

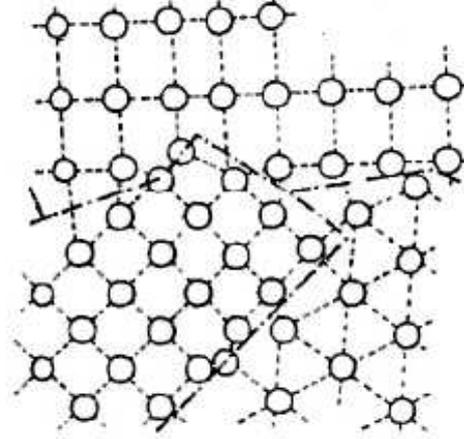


Figura 2.10: Estrutura policristalina (<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/ie521/cap04.pdf>, acessado em 22/09/2010).

difração modelo adequado à fase que se pretende estudar.

O cálculo da intensidade de um pico em um ângulo 2θ , considerando apenas uma família de planos, é dado pela seguinte equação:

$$I_{ik} = sAS_rEL_k|F_k|^2\Phi_{ik}P_k + I_i^{(back)}. \quad (2.4)$$

onde o índice i indica o i -ésimo ponto do difratograma e o índice k representa os índices de Miller para uma família de planos. Ainda há possibilidade de ocorrer superposições de picos, ou seja, é possível que haja difração por mais de uma família de planos paralelos em uma mesma direção (mesmo ângulo 2θ), ocorrendo superposição dos picos referentes a essas famílias. Dessa forma deve-se considerar todas essas famílias de planos. Assim, uma forma mais geral de calcular I_i para cada pico é:

$$I_i = \sum_k I_{ik} = sAS_rE \sum_k L_k|F_k|^2\Phi_{ik}P_k + I_i^{(back)}, \quad (2.5)$$

onde s é o fator de escala, A é o fator de absorção, S_r é o fator de rugosidade superficial, E é o fator de extinção, L_k contém os fatores de Lorentz (polarização e multiplicidade), F_k é o fator de estrutura para a k -ésima reflexão, Φ_{ik} é a função perfil da reflexão, P_k é a função orientação preferencial, $I_i^{(back)}$ é a intensidade do *background* para o i -ésimo ponto [Azaroff e Buerger 1958]. Os termos F_k e Φ_{ik} são de maior importância e serão tratados com detalhes a seguir e os termos A , S_r , E e P_k não serão levados em consideração para o cálculo da intensidade.

2.2.2.1 Fator de Estrutura

O seu módulo equivale à razão da amplitude espalhada pelo plano (hkl) de uma célula unitária pela radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições [Paiva-Santos 2001]. É definido pela equação:

$$F_k = F_{hkl} = \sum_{m=1}^n N_m f_m \exp [2i\pi(hx_m + ky_m + lz_m)], \quad (2.6)$$

onde N_m é o fator de ocupação para o n -ésimo sítio atômico, f_m é o fator de espalhamento atômico e $(x_m, y_m$ e $z_m)$ são as coordenadas fracionárias do n -ésimo átomo com relação a origem da célula unitária.

O fator de espalhamento pode ser calculado pela equação:

$$f_m = f_{m0} \exp \left(\frac{-B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right), \quad (2.7)$$

onde f_{m0} é o fator de espalhamento para o átomo em repouso, B é o parâmetro térmico refinável (isotrópico ou anisotrópico) que compõe o fator de Debye-Waller e λ é o comprimento de onda da radiação.

2.2.2.2 Função Perfil

O método Rietveld se baseia em uma função para ajustar a forma do pico de difração. A intensidade do pico é distribuída sob essa função, que deve ser normalizada

para que a intensidade integrada dos picos não seja alterada por fatores não intrínsecos às características do material.

Existem várias funções de perfil e a escolha da função depende das características do equipamento e da fonte de radiação. Neste trabalho foi utilizada a função pseudo-Voigt (pV), que é uma soma de uma Lorentziana (L) e uma Gaussiana (G). Essa função não tem qualquer relação com o tamanho de cristalito, apenas permite identificar uma larga distribuição (ou distribuição bimodal) de tamanho de cristalito. Outra função bastante utilizada e que permite a determinação de tamanho de cristalito e de microdeformações é a pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings, para maiores detalhes sobre essa função pesquisar em [Young 1993].

A função pseudo-Voigt é definida como:

$$pV(x) = \eta L(x) + (1-\eta)G(x), \quad (2.8)$$

onde η é um parâmetro que define o valor percentual da contribuição de cada função, L e G são as funções de Lorentz e de Gauss, respectivamente. O parâmetro η pode ser calculado pela seguinte equação:

$$\eta = N_A + 2\theta N_B, \quad (2.9)$$

onde N_A e N_B são parâmetros refináveis.

A largura do pico a meia altura (FWHM ou H_k) é definida por:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W, \quad (2.10)$$

onde U , V e W são parâmetros refináveis, que são obtidos a partir do refinamento de uma amostra padrão de LaB_6 . O FWHM varia de acordo com 2θ devido tanto a condições experimentais quanto às características físicas das amostras, tais como tamanho de cristalito, microdeformação da rede e falhas de empilhamento [Young 1993]. Pela equação de Scherrer é possível observar que o FWHM é inversamente proporcional ao tamanho

de cristalito, ou seja, quanto maior o tamanho de cristalito menor a largura do pico. Além dessa dependência com o tamanho de cristalito há uma dependência com microdeformações na estrutura cristalina e com a divergência do feixe devido a parâmetros do equipamento em que foi feita a medida. No caso de uma amostra padrão de LaB₆, que possui tamanho de cristalito grande, a largura do pico de difração é suficientemente pequena quando comparado com a largura associada a divergência do feixe incidente, assim pode-se obter a largura associada ao equipamento e proceder com a correção no FWHM.

O cálculo do tamanho de cristalito, D , pode ser feita nas amostras cristalinas usando a equação de Scherrer,

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2.11)$$

onde k é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (será adotado $k = 1$, considerando que a partícula tenha uma geometria quase esférica), λ é o comprimento de onda, β é a largura do pico à meia altura (FWHM) e θ é o ângulo de Bragg.

O parâmetro β deve ser corrigido para a largura instrumental usando a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2}, \quad (2.12)$$

onde β_{exp} é a largura experimental e β_{inst} é a largura instrumental extraída de uma amostra padrão de LaB₆.

2.2.2.3 Critérios de Ajustes

O procedimento de refinamento é baseado na minimização da soma do quadrado da diferença entre a intensidade calculada e observada, também chamado de método de mínimos quadrados, para cada ponto do padrão de difração do pó [Rietveld 1967]. É necessário um conjunto de valores iniciais referentes à(s) fase(s) e aos parâmetros a serem refinados. Esses valores são ajustados de forma a obter novos valores para esses parâmetros, de forma a se obter um ajuste mais próximo possível do padrão de difração observado na medida. A equação a seguir mostra como é feito a minimização entre as

intensidades calculada e observada:

$$M = \sum_i w_i (I_i^{(obs)} - I_i^{(calc)}), \quad (2.13)$$

onde $I_i^{(obs)}$ e $I_i^{(calc)}$ são as intensidades observadas e calculadas para o i -ésimo ponto e w_i é o peso para cada medida sendo:

$$w_i = \frac{1}{I_i^{(obs)}}. \quad (2.14)$$

Para avaliar se o ajuste no padrão de difração chegou ao final é necessário analisar alguns critérios. Ao final de cada ciclo de cálculos o programa de refinamento fornece ao usuário valores de alguns índices. Os valores desses índices fornecem ao usuário subsídios para tomar decisão de dar prosseguimento ou parar o refinamento. Esses índices são R ponderado (R_{wp}), R esperado (R_{exp}) e a qualidade do ajuste (S). Esses índices são determinados pelas seguintes equações:

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i (I_i^{(obs)} - I_i^{(calc)})}{\sum_i w_i I_i^{(obs)}} \right)^{1/2} \times 100, \quad (2.15)$$

$$R_{exp} = \left(\frac{N - P}{\sum_i w_i I_i^{(obs)}} \right)^{1/2} \times 100, \quad (2.16)$$

onde N é o número de pontos observados e P o número de parâmetros ajustados e

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}. \quad (2.17)$$

O R_{wp} é o índice que envolve a minimização para a diferença entre as intensidades observada e calculada, dessa forma ele será o fator de confiança que será acompanhado durante o refinamento. O R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para R_{wp} e S deve estar próximo de 1.0, pois esse valor indica que R_{wp} chegou ao limite do valor esperado, significando que nada mais pode ser ajustado.

2.2.2.4 Gráfico de Williamson-Hall

O crescimento de um cristal ou a síntese de um material cristalino pode provocar microdeformações no material, gerando assim variações nos parâmetros de rede da célula unitária desse composto. Uma variação nos parâmetros de rede de um composto irá gerar uma variação na largura de linha dos picos de um difratograma padrão desse composto [Williamson e Hall 1953].

A partir da linearidade do gráfico de Williamson e Hall [1953] é possível extrair a microdeformação média e o tamanho médio de cristalito da amostra. A eq. (2.11) apresenta o tamanho de cristalito, D , sem levar em consideração microdeformações e o nível de homogeneização. A microdeformação, $\frac{\Delta d}{d}$, está associada à largura do pico de difração, β_ϵ , pela relação:

$$\beta_\epsilon = 4\epsilon \tan \theta, \quad (2.18)$$

A combinação das contribuições de tamanho de partícula da eq. (2.11) e da microdeformação da eq. (2.18) para a largura do pico leva à seguinte equação:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\epsilon}{\lambda} \text{sen} \theta, \quad (2.19)$$

A eq. (2.19) é uma equação linear em que possui o termo $\frac{k}{D}$ como coeficiente linear e o termo $\frac{4\epsilon}{\lambda}$ como coeficiente angular. Cada ponto desse gráfico representa uma família de planos cristalinos da estrutura da amostra. Se todos os pontos do gráfico se encontram em uma mesma reta significa que a amostra possui tamanhos de cristalitos homogêneos e que podem estar sofrendo expansão ou contração da rede.

No caso de uma amostra sofrer expansão no tamanho de cristalito o gráfico possui coeficiente angular positivo e no caso de uma contração, coeficiente angular negativo. Se a amostra possui um gráfico em que os pontos não coincidem em uma mesma reta, significa que o tamanho de cristalito não é homogêneo.

A Fig. 2.11 mostra o gráfico de Williamson-Hall para duas amostras diferentes. Uma apresenta tamanhos de cristalitos homogêneos (Fig 2.11 a), enquanto a outra (Fig. 2.11

b) apresenta tamanho de cristalito não homogêneo.

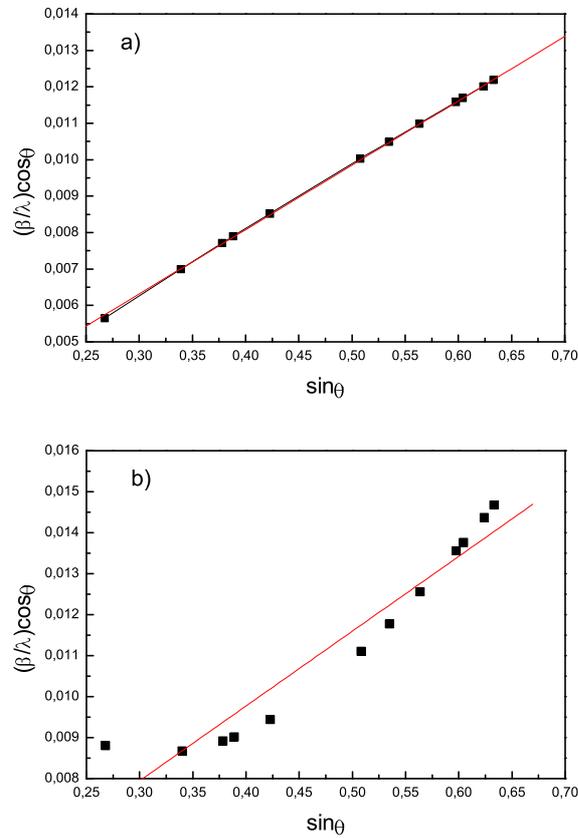


Figura 2.11: Gráfico de Williamson-Hall para amostras preparadas por moagem, sendo a) $\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_y$ com tempo de moagem de 6h e b) $\text{Sn}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_y$ com tempo de moagem de 3h

2.2.3 Espectroscopia Mössbauer

A Espectroscopia Mössbauer faz uso das energias emitidas em transições entre estados nucleares (raios- γ). É uma técnica experimental de grande precisão e é utilizada nos mais diversos campos da ciência. Essa técnica consiste na absorção ressonante, sem perda

de energia por recuo, de radiação gama por parte de um núcleo atômico. Neste trabalho serão apresentados os aspectos fundamentais do Efeito Mössbauer e os principais aspectos físicos observados com essa técnica, as interações hiperfinas.

2.2.3.1 Decaimento Radioativo

O número de massa (A) do átomo de um elemento químico é a quantidade de núcleons desse átomo (prótons e nêutrons). Assim, por exemplo, o cobalto pode ser representado por $^{57}\text{Co}_{27}$ indicando que o mesmo possui 27 prótons e 30 nêutrons. Isótopos são elementos que possuem o mesmo número de prótons e diferente número de massa, como é o caso do ferro que possui quatro isótopos naturais: ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe e ^{58}Fe . Um isótopo pode decair para outro estado através da emissão de três tipos de radiação, são elas: radiação alfa (α), radiação beta (β) e radiação gama (γ). A forma de radiação emitida no decaimento depende do tipo de transição envolvida.

Para a ocorrência do efeito Mössbauer é fundamental a utilização de uma fonte radioativa. Um tipo muito comum de EM é a do ^{57}Fe . Nesse caso usa-se uma fonte radioativa de ^{57}Co . Núcleos de ^{57}Co capturam elétrons de sua eletrosfera e decaem para um estado excitado do ^{57}Fe que por sua vez transita para o seu estado fundamental após um certo intervalo de tempo chamado tempo de vida médio do estado excitado (ver Fig. 2.12). Essa transição é seguida pela emissão de um fóton com energia igual à diferença entre as energias dos dois níveis. A energia utilizada na EM de ^{57}Fe é 14,4 keV [Goldanskii e Herber 1968].

2.2.3.2 Descoberta do Efeito

Entre 1954 e 1957, o estudante de doutorado no Institute for Physics, do Max Plank Institute for Medical Research, em Heidelberg, Alemanha, Rudolf L. Mössbauer, descobriu o efeito que hoje leva seu nome.

Em um dos experimentos para sua tese, Mössbauer fazia medições relativas à absorção ressonante e ao espalhamento da radiação emitida na transição do estado excitado de 129 keV do ^{191}Ir , por meio de um cristal natural do elemento. Num experimento em

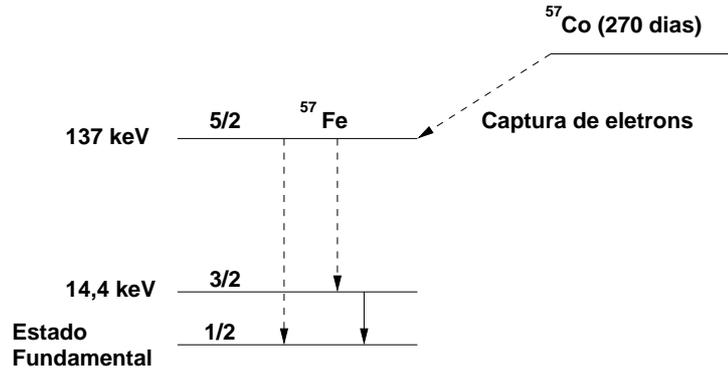


Figura 2.12: Diagrama do mecanismo de decaimento do ^{57}Co para ^{57}Fe .

baixas temperaturas, esperava-se que, com um efeito Doppler menos intenso devido à diminuição da agitação térmica, a largura das linhas diminuísse. Isto levaria a uma menor superposição entre as linhas de absorção e emissão e, conseqüentemente, menos absorção de fótons. No entanto, Mössbauer observou exatamente o contrário, ou seja, um aumento na absorção ressonante em baixas temperaturas. Dessa forma, o efeito Mössbauer nada mais é do que a absorção ressonante em largura de linha natural, não sendo necessário a aplicação de efeito Doppler ou aquecimento da amostra para um eventual aumento na largura de linha.

Para explicar o fenômeno verificado, Mössbauer recorreu ao conceito do fator f , número que descreve a fração sem recuo nas transições nucleares, e que constitui a essência do efeito Mössbauer. Maiores detalhes sobre o fator f podem ser encontrados em Greenwood e Gibb [1971], Goldanskii e Herber [1968] e Chen e Yang [2007].

2.2.3.3 Emissão e Absorção Ressonante Nuclear

Da mesma forma que um átomo, um núcleo também pode apresentar vários estados quânticos. Geralmente um núcleo se encontra em seu estado fundamental, estado de menor energia, mas quando ele se encontra em estados de maiores energias que o estado fundamental, denominados estados excitados, ele decai emitindo radiação gama. O estado excitado de um átomo possui um tempo de vida médio τ . De acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg o tempo de vida médio, em um estado excitado, deve gerar uma

incerteza Γ no valor da energia nesse estado:

$$\Gamma\tau = \hbar. \quad (2.20)$$

Para o primeiro estado excitado do núcleo do ^{57}Fe , antes de decair para o estado fundamental, $\tau = 9,8 \times 10^{-8}$ s e, de acordo com a eq. (2.20), $\Gamma = 5 \times 10^{-9}$ eV [Greenwood e Gibb 1971].

O mesmo não ocorre para o estado fundamental, já que o tempo de vida médio nesse estado é, supostamente infinito, o que irá gerar uma incerteza próxima de zero na energia. Como há incerteza na energia do estado excitado, um fóton pode ser emitido com diferentes energias, ou seja, existe uma distribuição de fótons com diferentes frequências devido ao princípio da incerteza. Essa distribuição de energia possui a forma de uma Lorentziana (ver Fig. 2.13) e obedece a fórmula de Breit-Wigner [Greenwood e Gibb 1971]:

$$W(E) = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E_\Gamma - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}. \quad (2.21)$$

onde $W(E)$ é a probabilidade de emissão como também de absorção da radiação.

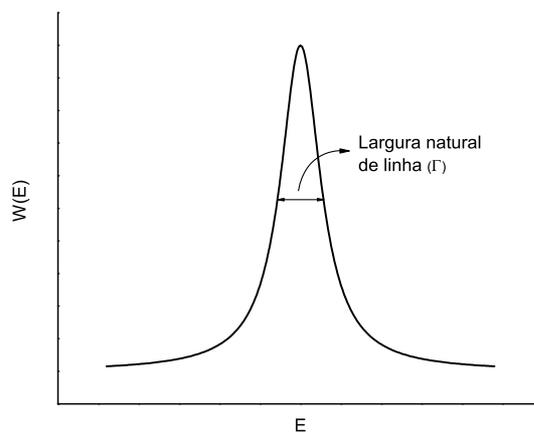


Figura 2.13: Distribuição de Breit-Wigner.

Sejam E_f^f e E_e^f as energias dos estados fundamental e excitado do núcleo, respectivamente, de uma fonte de emissão de raios- γ . Quando esse núcleo decai, emite um fóton- γ com energia E_0^f igual à diferença entre as energias nesses estados, dada pela equação abaixo:

$$E_0^f = E_e^f - E_f^f = \hbar\nu, \quad (2.22)$$

Se um outro núcleo de um átomo idêntico, que se encontre no estado fundamental, absorver o fóton- γ , passando para o mesmo estado excitado que o núcleo emissor se encontrava antes do decaimento, pode-se dizer que houve absorção ressonante. A energia absorvida por esse núcleo deve ser a mesma energia emitida pelo núcleo da fonte:

$$E_0^a = E_e^a - E_f^a = \hbar\nu, \quad (2.23)$$

onde E_e^a e E_f^a são as energias dos estados excitado e fundamental do núcleo absorvedor, respectivamente. Pode ser observada, ao lado esquerdo da Fig. 2.14, uma transição entre os estados excitado e fundamental do núcleo emissor (fonte), resultando na emissão de um fóton. No lado direito da Fig. 2.14 está representada a transição entre o estado fundamental e o estado excitado, em um outro núcleo, devido a absorção do fóton emitido. A absorção ressonante ocorre quando os átomos estão ligados a outros átomos, dessa forma não havendo perda de energia por recuo.

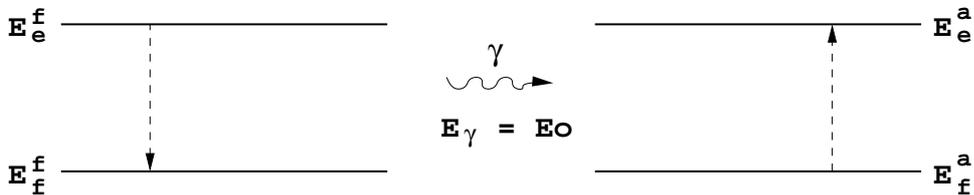


Figura 2.14: Emissão e absorção ressonante.

Para que ocorra a absorção ressonante dos raios- γ por parte da amostra, e seja observado o efeito Mössbauer, a radiação emitida deve ter energia compatível com as transições nucleares dos átomos da amostra analisada. Somente alguns isótopos preenchem esse pré-requisito deixando restrita a aplicação da EM somente para um pequeno grupo de átomos. Alguns isótopos comuns são: ^{57}Fe , ^{129}I , ^{119}Sn , ^{121}Sb .

2.2.3.4 Arranjo Experimental

Existem dois tipos de arranjos experimentais para se obter um espectro Mössbauer: o de reflexão e o de transmissão. A maioria dos experimentos são realizados no modo de transmissão. Para o experimento é necessário, basicamente, uma fonte radioativa, um absorvedor (amostra) e um detector.

Na espectroscopia Mössbauer é necessário que a energia do fóton emitido sofra algum tipo de modulação. Uma forma conveniente de atingir essa variação de energia é a utilização do efeito Doppler. A fonte é montada sobre um transdutor que oscila com velocidade variando de $-V$ mm/s a $+V$ mm/s. Um colimador é colocado na frente da amostra, de tal forma a fazer com que os fótons sigam apenas na direção de movimento da amostra até que sejam detectados. Um esquema de um arranjo experimental simplificado é mostrado na Fig. 2.15

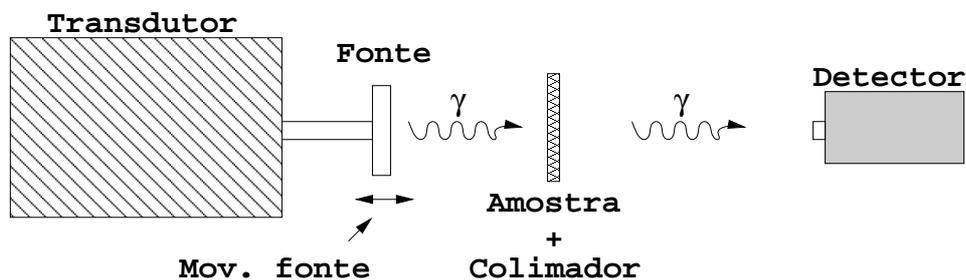


Figura 2.15: Arranjo experimental da espectroscopia Mössbauer no modo transmissão.

A energia dos fótons emitidos varia na mesma direção de movimento da fonte em razão do efeito Doppler, permitindo que uma faixa de valores de energia (eq. 2.24)) seja excitada:

$$\Delta E = E_0 \left(1 \pm \frac{v}{c} \right), \quad (2.24)$$

onde v é a velocidade instantânea da fonte e c é a velocidade da luz no vácuo, seja excitada. Para avaliar a variação de energia, aponta-se que uma velocidade de 1 mm/s equivale à aproximadamente 48 neV, para o caso da radiação do ^{57}Fe de 14,4 keV.

2.2.3.5 Interações Hiperfinas

A espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe permite distinguir propriedades químicas e físicas desse isótopo na estrutura de qualquer composto, tais como estado de oxidação, simetria de coordenação e estrutura magnética. Essas características são obtidas através dos parâmetros medidos pelas interações hiperfinas na EM. As interações hiperfinas são: deslocamento isomérico (δ), desdobramento quadrupolar (Δ), desdobramento magnético (B_{HF}).

- Deslocamento Isomérico

O deslocamento isomérico é definido como o deslocamento do centro do espectro Mössbauer em E_0 . Isso acontece devido ao núcleo de um átomo não ser uma carga pontual, mas sim um volume finito. A interação eletrostática entre a distribuição de carga no núcleo e os elétrons nos orbitais que possuem probabilidade finita de existência na região do núcleo, provoca uma mudança nos níveis energéticos nucleares. Essa diferença de energia é dada pela seguinte equação [Goldanskii e Herber 1968]:

$$\delta E = \frac{2\pi}{3} Z e^2 |\Psi(0)|^2 R^2, \quad (2.25)$$

onde $|\Psi(0)|^2$ é a densidade de elétrons no núcleo, R é o raio do núcleo, Z é o número atômico do núcleo e e a carga elementar. A probabilidade dos elétrons da eletrosfera se

encontrarem no núcleo depende do estado de oxidação do átomo, logo, o deslocamento isomérico também se associa ao estado de oxidação atômico.

Uma transição nuclear envolve um estado excitado e o estado fundamental do núcleo, assim, a diferença na energia eletrostática em uma transição entre os estados excitado e fundamental é:

$$\delta E_e - \delta E_f = \frac{2\pi}{3} Z e^2 |\Psi(0)|^2 (R_e^2 - R_f^2), \quad (2.26)$$

onde R_e e R_f são os raios do núcleo nos estados excitado e fundamental, respectivamente.

Normalmente o núcleo da fonte e do absorvedor se encontram em ambientes químicos diferentes, dessa forma as energias de transições também serão diferentes. Se os estados excitado e fundamental do núcleo do átomo absorvedor sofrerem uma variação de energia de δE_e^a e δE_f^a , respectivamente, a energia de transição, que era E_0 , passa a ser:

$$E^a = E_0 + (\delta E_e^a - \delta E_f^a). \quad (2.27)$$

O mesmo acontece no átomo emissor. Assim, a energia do fóton emitido após a transição no núcleo emissor deve ser (ver Fig. 2.16):

$$E^f = E_0 + (\delta E_e^f - \delta E_f^f). \quad (2.28)$$

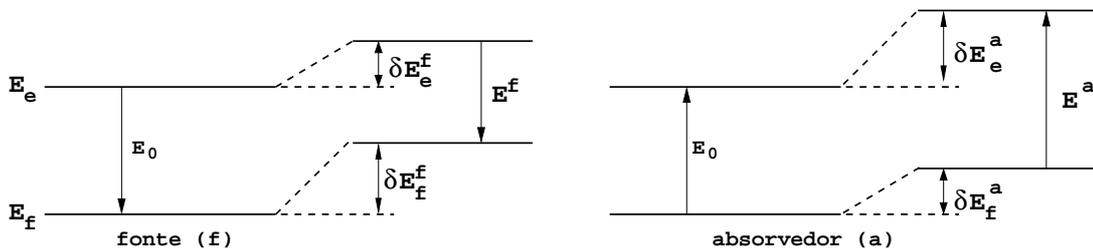


Figura 2.16: Representação esquemática do deslocamento dos níveis de energia em razão da interação monopolar elétrica que origina o deslocamento isomérico.

Em um experimento Mössbauer o deslocamento isomérico é medido como sendo a diferença entre a mudança de energia nos núcleos da fonte e do absorvedor cujo valor, considerando o núcleo uma esfera e a distribuição de carga no núcleo uniforme, é dado pela equação [Goldanskii e Herber 1968]:

$$\delta = \frac{2\pi}{3} Z e^2 (|\Psi^a(0)|^2 - |\Psi^f(0)|^2) (R_e^2 - R_f^2), \quad (2.29)$$

onde $|\Psi^a(0)|$ e $|\Psi^f(0)|$ são as densidades eletrônicas no núcleo absorvedor e da fonte, respectivamente. Escrevendo

$$R_e^2 - R_f^2 = \Delta R^2 = 2R\Delta R \quad (2.30)$$

onde $R = \frac{R_e + R_f}{2}$, a eq. (2.29) pode ser escrita como:

$$\delta = \frac{4\pi}{3} Z e^2 R^2 (|\Psi^a(0)|^2 - |\Psi^f(0)|^2) \frac{\Delta R}{R}. \quad (2.31)$$

A Fig. 2.17 ilustra o deslocamento isomérico em um espectro Mössbauer.

Os elétrons no orbital s são os que mais contribuem para a densidade de carga no núcleo, sendo que podem ser observados diferentes valores no deslocamento isomérico com a mesma configuração eletrônica em s , mas diferindo na configuração eletrônica em d [Goldanskii e Herber 1968]. Segundo Walker *et al.* [1961] isso acontece devido à blindagem dos elétrons s pelos elétrons d . Com a remoção de elétrons d a probabilidade dos elétrons s no núcleo aumenta.

O valor de $\frac{\Delta R}{R}$ para o ^{57}Fe é aproximadamente $-(0,9 \pm 0,05) \times 10^{-3}$ o que indica que quanto maior a densidade de elétrons s no núcleo, menor o deslocamento isomérico. Faixas de valores para o deslocamento isomérico para alguns estados de oxidação do ferro (alto *spin*) são mostradas na Tabela 2.1. A diferença entre os valores de δ para Fe^{2+} e Fe^{3+} está relacionada com a diferença de um elétron $3d$ a mais no Fe^{2+} . A presença desse elétron a mais causa uma expansão nos elétrons $3s$ por efeito de blindagem, o que faz com que a densidade de carga no núcleo diminua, assim, havendo aumento no valor de δ .

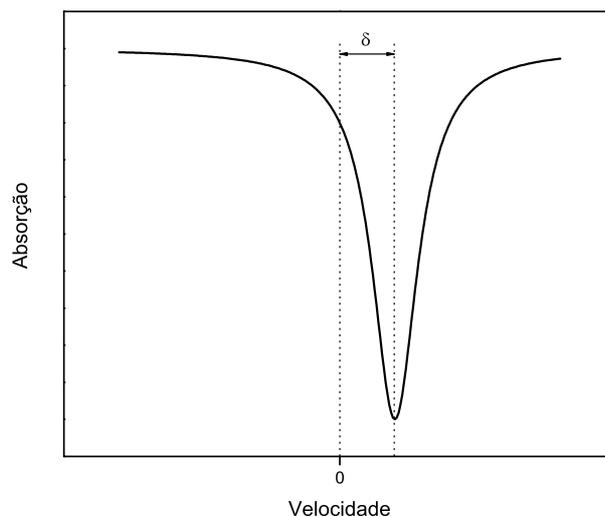


Figura 2.17: Espectro Mössbauer com deslocamento isomérico.

Tabela 2.1: Valores do deslocamento isomérico para alguns estados de oxidação do ferro (alto *spin*) medidos em relação ao α -Fe [Goldanskii e Herber 1968].

	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{4+}	Fe^{6+}
δ (mm/s)	0,7 – 1,5	0,1 – 0,6	0,04	-0,8

- Desdobramento Quadrupolar

Na seção anterior foi descrita a interação entre o núcleo e a carga eletrônica, considerando o núcleo com simetria esférica, ou seja, *spin* nuclear com valor 0 ou $\frac{1}{2}$. No entanto, quando um núcleo qualquer possui *spin* nuclear maior que $\frac{1}{2}$, esse possui simetria não esférica, assim, é gerado um momento de quadrupolo elétrico Q .

Quando em volta do núcleo ocorre uma distribuição de carga não uniforme, surge um gradiente de campo elétrico (GCE). O GCE é um tensor 3 x 3 resultado da aplicação do operador gradiente no vetor campo elétrico dado por:

$$\mathbf{E} = -\nabla U(x, y, z) \quad (2.32)$$

onde $U(x, y \text{ e } z)$ é o potencial no núcleo provocado por uma carga létrica. O elemento ij do tensor GCE é dado por:

$$V_{i,j} = \frac{\partial^2 U}{\partial i \partial j} \quad (2.33)$$

onde $i, j = x, y, z$ e costuma-se escolher um sistema de eixos de tal forma que $V_{zz} = eq$ seja o valor máximo do gradiente de campo, onde e é a carga elementar e q é o módulo do GEC. O GCE é dado por:

$$\mathbf{GCE} = \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix}.$$

É conveniente escolher um sistema de coordenadas de tal forma que a GCE apresente uma forma diagonal:

$$\mathbf{GCE} = \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix}.$$

A interação entre Q e GCE se manifesta como um desdobramento no espectro ressonante. Essa interação é chamada de interação quadrupolar elétrica e é a partir dela que há uma quebra parcial na degenerescência dos níveis nucleares com *spin* maior que $\frac{1}{2}$. No caso do ^{57}Fe essa quebra de degenerescência ocorre para o estado excitado com valor de *spin* $\frac{3}{2}$. Essa fenômeno é denominado desdobramento quadrupolar (Fig. 2.18).

O Hamiltoniano que descreve o acoplamento quadrupolar pode ser representado pela seguinte equação [Greenwood e Gibb 1971]:

$$H = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} \left[3\hat{I}_z^2 - I(I + 1) + \eta(\hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2) \right], \quad (2.34)$$

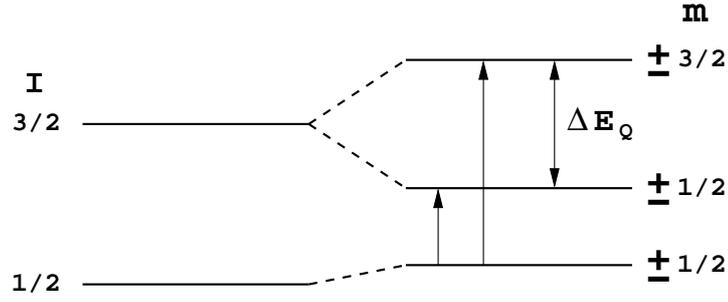


Figura 2.18: Representação esquemática do desdobramento dos níveis de energia em razão da interação quadrupolar elétrica dando origem ao desdobramento quadrupolar.

onde $\hat{I} = (\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z)$ é o operador de *spin* nuclear, I é o número quântico de *spin* e η é um parâmetro de assimetria e é definido como:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}. \quad (2.35)$$

que geralmente é escolhido de modo que $0 \geq \eta \geq 1$. Os autovalores para o Hamiltoniano acima são dados por:

$$E_Q(m_l) = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} [3m_l^2 - I(I + 1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}. \quad (2.36)$$

onde m_l é o número quântico magnético e $m_l = I, I - 1, \dots, -I + 1, -I$.

Desta maneira no lugar de um espectro simples, com apenas uma linha de ressonância, aparecerá um dubleto, um espectro com duas linhas de ressonância, como mostrado na Fig. 2.19. Se $I = \frac{3}{2}$, que é o caso do ^{57}Fe , m_l pode ser $\pm\frac{3}{2}$ ou $\pm\frac{1}{2}$ e o desdobramento quadrupolar ΔE_Q pode ser calculado pela diferença dos autovalores do Hamiltoniano para os possíveis valores de m_l , conforme a equação a seguir:

$$\Delta E_Q = E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2) = \frac{e^2 q Q}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}. \quad (2.37)$$

Considerando o caso particular em que o GCE possui simetria axial, $\eta = 0$, a eq. (2.37) pode ser escrita como:

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{2}. \quad (2.38)$$

No espectro Mössbauer esse valor é equivalente à distância entre as posições das duas linhas ressonantes como está esquematizado na Fig. 2.19.

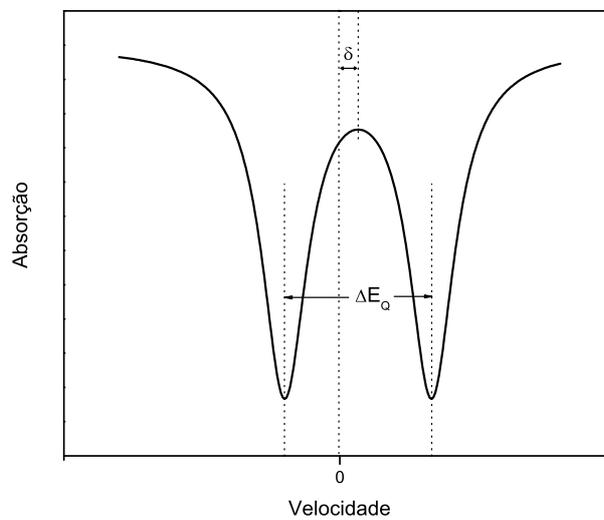


Figura 2.19: Espectro Mössbauer com desdobramento quadrupolar.

O desdobramento quadrupolar dá o produto entre Q e GCE e não o seu sinal, pois a expressão para os autovalores contém o quadrado de m_l . Daí os estados cujo m_l diferem apenas do sinal são degenerados parcialmente. Mesmo em casos em que um dos níveis nucleares envolvido numa transmissão Mössbauer possuir *spin* com valor maior que $\frac{3}{2}$, não seria mais do que duas linhas no espectro.

- Desdobramento Magnético

Um núcleo que se encontra em um estado de energia E e que possui *spin* $I > 0$ possui momento de *spin* magnético $\vec{\mu}$ que pode interagir com o campo magnético \vec{B} existente na região nuclear. Essa interação é chamada efeito Zeeman nuclear ou interação hiperfina magnética e pode ser descrita pelo Hamiltoniano:

$$\hat{H}_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g_N \beta_N \hat{I} \cdot \vec{B} \quad (2.39)$$

onde g_N é o fator nuclear de Landé e β_N é o magneton de Bohr e é calculado pela equação:

$$\beta_N = \frac{e\hbar}{2Mc} \quad (2.40)$$

onde M é a massa do núcleo.

Para um estado de energia que possui $I > 0$, a interação hiperfina magnética divide os níveis em $2I+1$ subníveis, cujos autovalores das energias são dados pela seguinte equação:

$$E_m = -g_N \beta_N B m_l \quad (2.41)$$

onde m_l é o número quântico magnético, discutido na seção anterior, e possui os seguintes valores $m_l = I, I-1, \dots, -I+1, -I$. Um estado com *spin* $\frac{1}{2}$ é desdobrado em dois subníveis, sendo eles $m_l = \pm\frac{1}{2}$. No caso de um estado possuir *spin* $\frac{3}{2}$, esse é desdobrado em quatro subníveis, são eles $m_l = \pm\frac{1}{2}$ e $\pm\frac{3}{2}$, esse desdobramento está esquematizado na Fig. 2.20. A transição de 14,4 keV no ^{57}Fe é do tipo dipolo magnético e está sujeita à regra de seleção $\Delta m = 0, \pm 1$, assim apenas seis transições são possíveis de serem observadas (ver Fig. 2.20)

A presença de uma interação magnética hiperfina pode ser observada por um espectro com seis linhas de ressonância, denominado sexteto. A Fig. 2.21 apresenta um sexteto sem a presença de δ e ΔE_Q .

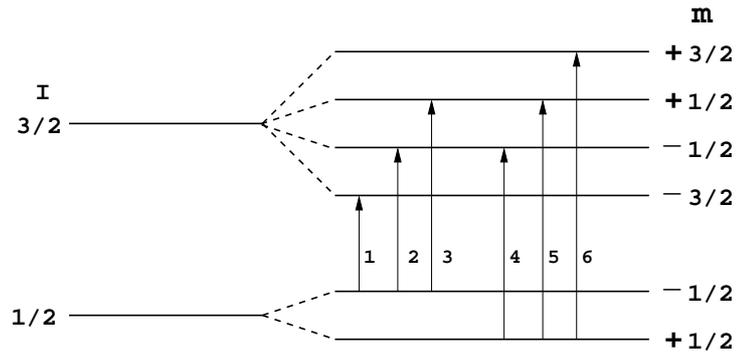


Figura 2.20: Representação esquemática do desdobramento dos níveis de energia em razão da interação magnética.

Os parâmetros hiperfinos δ , ΔE_Q e o campo magnético efetivo B_{HF} podem ser determinados experimentalmente de um espectro hiperfino magnético pelas seguintes expressões:

$$\delta = \frac{S_1 + S_2 + S_5 + S_6}{4} \quad (2.42)$$

$$\Delta E_Q = \frac{S_1 + S_6 - S_2 - S_5}{4} \quad (2.43)$$

$$B_{HF} = -\frac{S_6 - S_1}{5.43} \frac{1}{\mu} \quad (2.44)$$

onde S_1, S_2, \dots, S_6 são as posições das linhas ressonantes (como mostrado na Fig. 2.22) e μ é o momento de *spin* magnético do estado fundamental do núcleo.

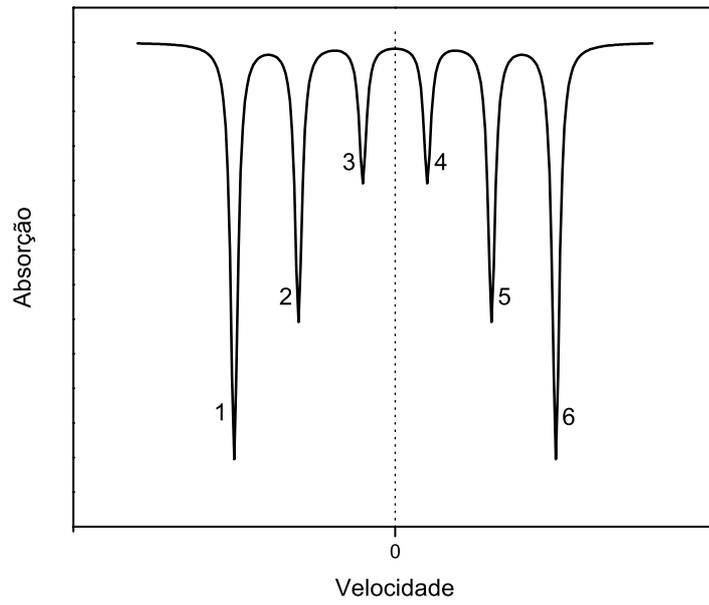


Figura 2.21: Espectro Mössbauer típico com desdobramento magnético.

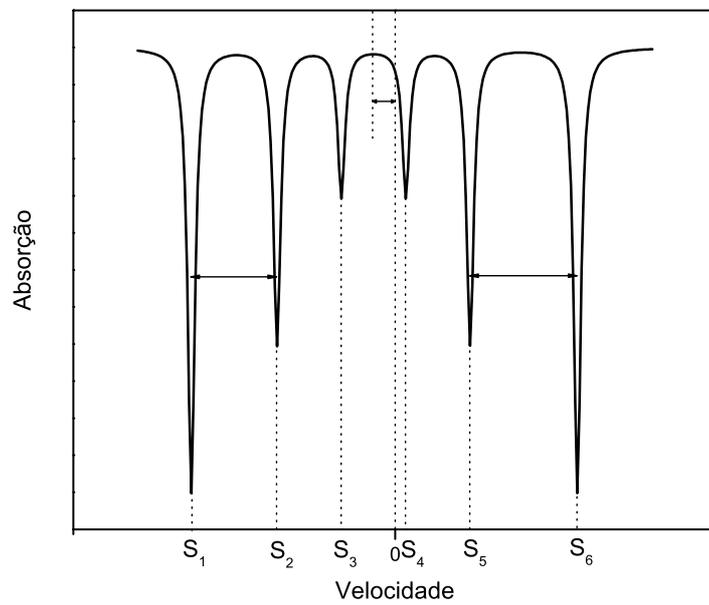


Figura 2.22: Espectro Mössbauer com as três interações hiperfinas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Procedimento experimental

O estudo dos semicondutores magnéticos diluídos vem crescendo nos últimos anos. As propriedades estruturais e magnéticas são os principais objetivos de estudos nos compostos do tipo $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, em forma de pó [Cabrera *et al.* 2007] ou filmes finos [Rani *et al.* 2007], que podem ser sintetizados por várias técnicas, por exemplo, moagem de altas energias [Bilovol *et al.* 2009, Cabrera *et al.* 2007], utilizada apenas para pós, métodos de precursores poliméricos [Beltran *et al.* 2010] e sol-gel convencional [Nomura *et al.* 2006].

Neste trabalho foram preparadas amostras por moagem mecânica de altas energias e por sol-gel proteico. Por moagem mecânica foram preparadas amostras com várias concentrações e variando o tempo de moagem. Por sol-gel proteico foram preparadas amostras com diferentes temperaturas de calcinação. As amostras foram submetidas à análises por difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer.

3.1.1 Síntese

3.1.1.1 Moagem de Altas Energias

Por moagem foram preparadas séries de amostras variando a concentração (at%) dos compostos e o tempo de moagem. O composto em estudo possui a seguinte fórmula molecular $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ (sendo $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30$). Os materiais precursores utilizados foram SnO_2 com teor de pureza 99,9% e granulometria 325 mesh e Fe_2O_3 com teor pureza 99,98% e granulometria 10 mesh, ambos da marca Sigma-Aldrich e em forma de pós. É importante ressaltar que a dopagem de SnO_2 com Fe_2O_3 introduz uma

deficiência de oxigênio no material e daí haver uma incerteza na concentração y desse elemento. De acordo com Sorescu *et al.* [2004] há um limite de solubilidade do Fe_2O_3 no SnO_2 de aproximadamente $x = 0,30$.

Para cada valor de x os tempos de moagem foram 1, 2, 4 e 6 h, sendo que a cada 30 min foi dado um intervalo de 10 min para evitar o superaquecimento do composto final. Nas amostras com concentrações $x = 0,10; 0,15$ e $0,20$ foi feita moagem com tempo de 3 h. As amostras foram submetidas a velocidade de rotação de 500 rpm e a relação entre a massa das amostras e massa das esferas é de 1:20. O moinho utilizado é um moinho de altas energias do tipo planetário, da marca Fritsch modelo Pulverisette 6. A jarra e as esferas utilizadas na moagem são de aço carbono e as esferas possuem diâmetro de 10 mm.

Após a moagem, algumas amostras foram escolhidas, uma de cada concentração, e submetidas a lavagem com HCl [Xiaoyan *et al.* 2006], por filtragem, para retirada de impurezas de ferro metálico, inseridas pelos choques entre as esferas e a jarra. Após a lavagem com HCl, as amostras foram lavadas com água destilada para retirar o HCl que, possivelmente, não tenha sido retirado na filtragem. Depois da lavagem as amostras foram para secagem em estufa a temperatura de 100°C por um período de 24 h.

3.1.1.2 Sol-Gel Proteico

Pelo método sol-gel proteico foram preparadas amostras com fórmula molecular SnO_2 (fase pura) e $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ (sendo $x = 0,10$). Para a obtenção dos compostos foram utilizados, como materiais precursores, FeCl_3 teor de pureza 97%, em forma de pó, SnCl_4 com teor de pureza 99%, em forma aquosa, ambos da marca Sigma-Aldrich, e gelatina tipo B da marca Gelita. Foi preparada uma solução a partir do SnCl_4 , com concentração de 1 M de Sn^{4+} , pois o SnCl_4 é muito volátil e reage facilmente com a umidade, sendo de difícil manuseio. Foi usada a água destilada pois a água comum possui sais que podem reagir com o SnCl_4 , o que não é conveniente para o processo.

Duas soluções foram preparadas em dois recipientes diferentes, uma de SnCl_4 com gelatina, e a outra de FeCl_3 e gelatina. As duas soluções foram misturadas e agitadas até a formação do gel. O gel obtido foi levado a uma estufa para um período de secagem de

72 h a temperatura de 100°C. Após o período de secagem, o composto obtido na forma de sólido, passou pelo processo de calcinação para obtenção do composto desejado. Assim, foram preparadas amostras em várias temperaturas (300°C, 400°C e 500°C para o SnO₂ e 300°C e 400°C para Sn_{0,90}Fe_{0,10}O₂) mantendo o tempo de calcinação de 4 h. Com essas temperaturas, é possível que a gelatina não tenha sido totalmente evaporada, assim, as amostras foram lavadas com H₂O₂ para ser retirada a matéria orgânica restante. Após a lavagem com H₂O₂ o composto foi novamente levado para secagem por um período de 24 h em temperatura de 100°C.

3.1.2 Caracterização

3.1.2.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-x foram obtidos por um difratômetro Panalytical, modelo Xpert Pro MPD, com uma fonte de cobalto ($\lambda = 1,788965 \text{ \AA}$) munido de um monocromador e espelho parabólico (HM), instalado para feixe incidente, operando com 40 kV e 40 mA. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente (24°). Os dados foram coletados por um detetor de estado sólido Rxcel de segunda geração da Panalytical. Os difratogramas foram ajustados pelo método Rietveld utilizando um padrão de SnO₂ (ICSD - 39173) [<http://www.portaldapesquisa.com.br/databases>]. Também foram feitos ajustes incluindo íons de Fe³⁺ na estrutura do SnO₂ em substituição ao íon Sn⁴⁺ com a concentração estabelecida na amostra, porém que não foram observadas mudanças significativas em relação aos ajustes obtidos com a fase pura de SnO₂. Assim, os valores apresentados neste trabalho estão de acordo com o ajuste obtido utilizando o padrão de SnO₂ puro, citado anteriormente. O programa utilizado para os ajustes foi o DBWSTools 2.3 [Bleicher *et al.* 2000], utilizando uma função pseudo-Voigt. A partir do refinamento pelo método Rietveld foram gerados gráficos de Williamson-Hall para todas as amostras a fim de se obter o tamanho de cristalito e microdeformações para comparação com o tamanho de cristalito obtido pela equação de Scherrer.

3.1.2.2 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos no modo de transmissão em temperatura ambiente. Uma fonte radioativa de ^{57}Co em matriz de ródio foi montada em um controlador de velocidades operando no modo sinusoidal com velocidades variando entre -12 mm/s e +12 mm/s com o intuito de excitar todas as possíveis transições hiperfinas do núcleo do ^{57}Fe . As amostras foram montadas em um suporte de acrílico com um orifício circular de 0,5 cm de diâmetro. Uma máscara de chumbo foi colocada na frente do suporte para colimar o feixe de radiação. Os fótons transmitidos foram detectados por uma do tipo câmara de ionização (detector) operando no modo proporcional enquanto um analisador de multi-canal foi usado para contar e definir o espectro. Os dados foram avaliados usando conjuntos de Lorentzianas através de um algoritmo de ajuste por mínimos quadrados, utilizando o programa Normos-90. Os deslocamentos isoméricos (δ) reportados são medidos com relação ao $\alpha\text{-Fe}$.

3.2 Resultados e Discussões

3.2.1 $\text{SnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ por moagem - série temporal

Para cada concentração de ferro foi preparada uma série de amostras com diferentes tempos de moagem. As séries temporais em todas as concentrações trabalhadas ($x = 0,05$; $0,10$; $0,15$; $0,20$; $0,25$; $0,30$) apresentaram a mesma cinética de reação: com o aumento do tempo de moagem o volume da fase do Fe_2O_3 diminui até ser totalmente incorporada à matriz. Dessa forma será mostrada somente a série com concentração $x = 0,30$.

A Fig. 3.1 apresenta os difratogramas das amostras com concentração $x = 0,30$ para vários tempos de moagem. Os difratogramas mostram uma fase majoritária referente ao mineral cassiterita (SnO_2) e um pico referente a uma fase de ferro metálico, que é atribuída à contaminação proveniente dos choques entre as esferas e a jarra. Não foi identificado picos referentes ao Fe_2O_3 , o que indica que possivelmente o SnO_2 esteja dopado com todo o ferro utilizado no processo. Resultados de espectroscopia Mössbauer serão úteis para esclarecer esse ponto.

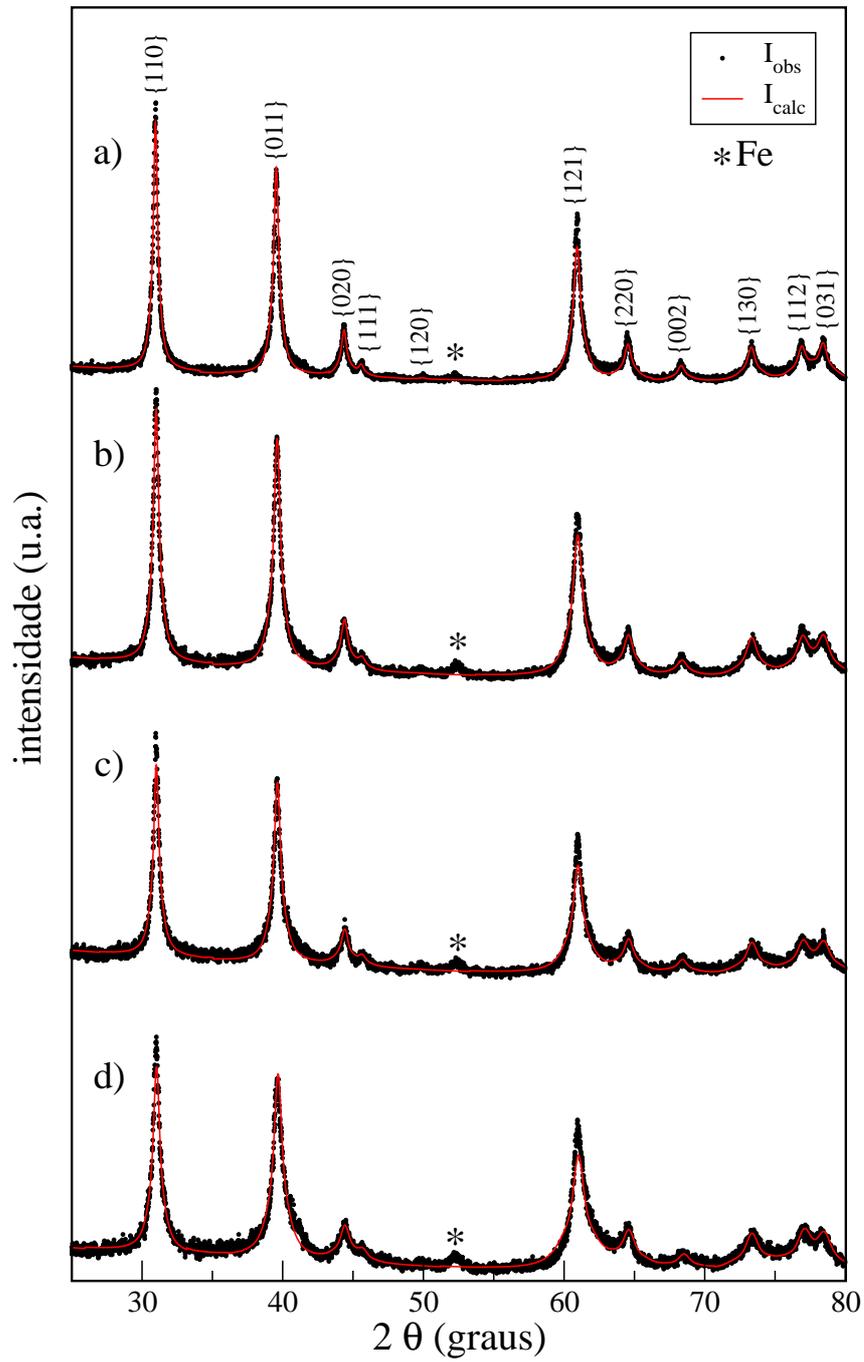


Figura 3.1: Difratogramas das amostras com concentração $x = 0,30$ e variação no tempo de moagem: (a) moagem de 1h, (b) moagem de 2h, (c) moagem de 4h e (d) moagem de 6h.

A Tabela 3.1 mostra os parâmetros estruturais da célula unitária obtidos a partir do refinamento pelo método Rietveld. É possível observar uma ligeira redução no volume da célula unitária com o aumento do tempo de moagem. Isso pode estar associado à entrada do ferro na rede do SnO₂ em substituição ao estanho pois o raio iônico do ferro (0,64 Å) é menor que o do estanho (0,69 Å). Além disso pequenos alargamentos nos picos são observados com o aumento do tempo de moagem, indicando uma diminuição do tamanho médio de cristalito.

Tabela 3.1: Parâmetros estruturais das amostras com concentração $x = 0,30$ e variação no tempo de moagem.

Amostras	Parâmetros de rede			Volume (Å ³)
	a=b (Å)	c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$	
moagem 1h	4,7376(3)	3,1852(2)	90°	71,49(1)
moagem 2h	4,7379(4)	3,1842(3)	90°	71,48(1)
moagem 4h	4,7374(5)	3,1831(4)	90°	71,44(2)
moagem 6h	4,7381(6)	3,1795(5)	90°	71,38(2)

Os gráficos de Williamson-Hall para essas amostras são mostrados na Fig. 3.2. Todos apresentam linearidade o que possibilita determinar um tamanho médio de cristalito e o nível de microdeformação. A Tabela 3.2 apresenta o tamanho médio de cristalito (D_{WH}) e a microdeformação (ϵ) obtidos a partir do gráfico de Williamson-Hall, em comparação com o tamanho médio de cristalito (D_S) obtido pela equação de Scherrer. Todas as amostras apresentam tamanho de partícula na escala nanométrica.

A linearidade nos gráficos de Williamson-Hall indica que as amostras possuem tamanhos de cristalito homogêneos. De acordo com a Tabela 3.2 D_S diminui com o aumento do tempo de moagem. Utilizando a técnica de Williamson-Hall para separar as contribuições de tamanho de cristalito e deformação residual é possível observar que a deformação ϵ aumenta com o tempo de moagem e é responsável por uma fração considerável do alargamento dos picos de difração. O tamanho de cristalito D_{WH} cresce até um tempo 4 h

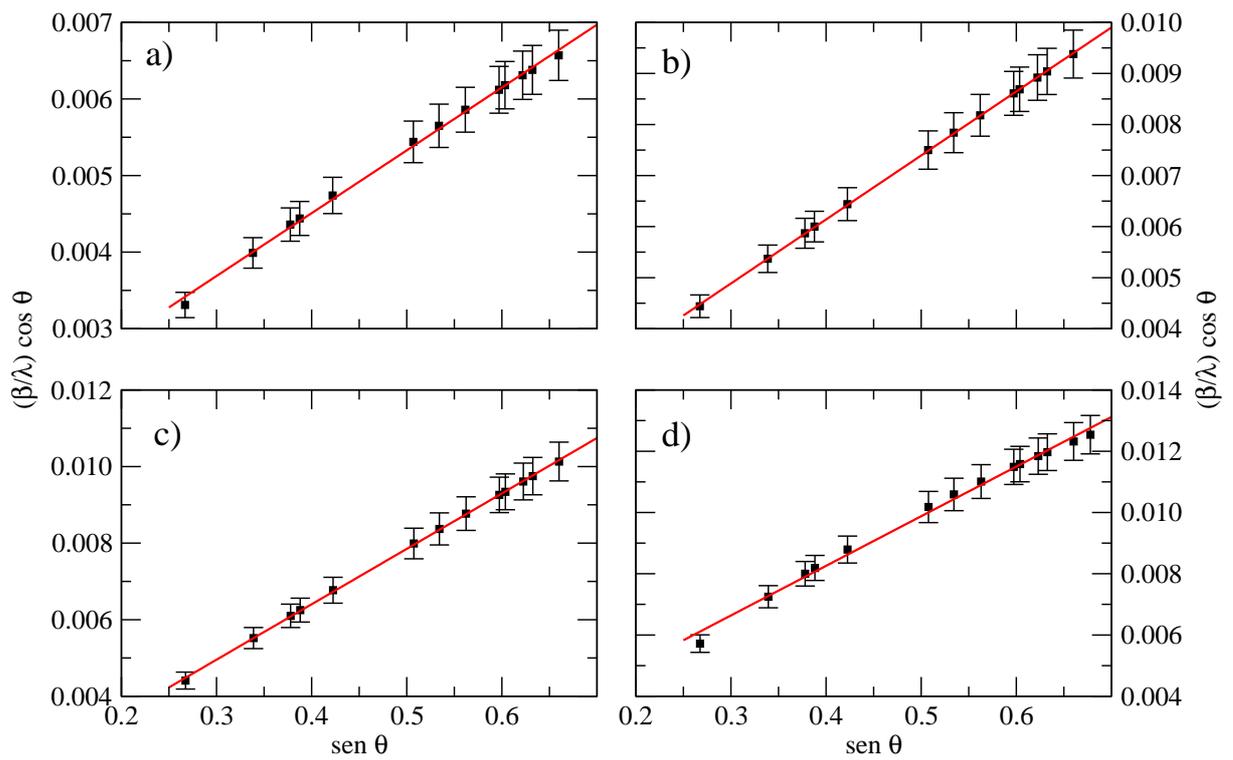


Figura 3.2: Gráfico de Williamson-Hall das amostras com concentração $x = 0,30$ e variação no tempo de moagem: (a) moagem de 1h, (b) moagem de 2h, (c) moagem de 4h e (d) moagem de 6h.

de moagem e diminui com tempo de moagem de 6 h. O processo de moagem produz materiais com alto grau de deformação e defeitos sendo difícil o controle de tamanho de cristalito. A equação de Scherrer não é o método ideal para cálculo do tamanho de grão.

Tabela 3.2: Tamanho médio de partícula obtido a partir do gráfico de Williamson-Hall (D_{WH}) e da equação de Scherrer (D_S) e microdeformações das amostras com concentração $x = 0,30$ e variação no tempo de moagem.

Amostras	D_S (nm)	D_{WH} (nm)	ϵ (%)
moagem 1h	19,5(2,9)	81,3(4,0)	0,37(1)
moagem 2h	14,2(2,3)	89,3(1,6)	0,56(1)
moagem 4h	10,9(1,3)	163(10)	0,65(1)
moagem 6h	10,6(1,7)	56,2(6,0)	0,73(1)

A Fig. 3.3 apresenta os espectros Mössbauer dessas amostras ($x = 0,30$), enquanto a Tabela 3.3 apresenta os parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste dos espectros. Pode-se observar a presença de um sexteto (linha verde) em todas as amostras. Os parâmetros hiperfinos desse subespectro, aqui denominado SFM, são consistente com os do ferro metálico [Goldanskii e Herber 1968], associado à contaminação proveniente da jarra onde a amostra se encontra durante a moagem. Um segundo sexteto (linha roxa) pode ser observado em todos os espectros com exceção daquele para amostra moída por 6h. Os parâmetros hiperfinos deste sexteto, aqui denominado SHEM, são consistentes com Fe^{3+} na estrutura do Fe_2O_3 [Goldanskii e Herber 1968]. A área relativa do subespectro SHEM diminui com o tempo de moagem até o seu total desaparecimento após 6 h de moagem caracterizando a reação de incorporação do ferro pela matriz do dióxido de estanho.

Um dubleto paramagnético (linha azul) está presente em todas as amostras. Os parâmetros hiperfinos desse subespectro, chamado DFS, são consistentes com o estado de oxidação do ferro Fe^{3+} inserido na rede do SnO_2 , possivelmente em substituição ao Sn^{4+} em sítios octaédricos [Sorescu *et al.* 2004]. Um segundo dubleto aparece nas amos-

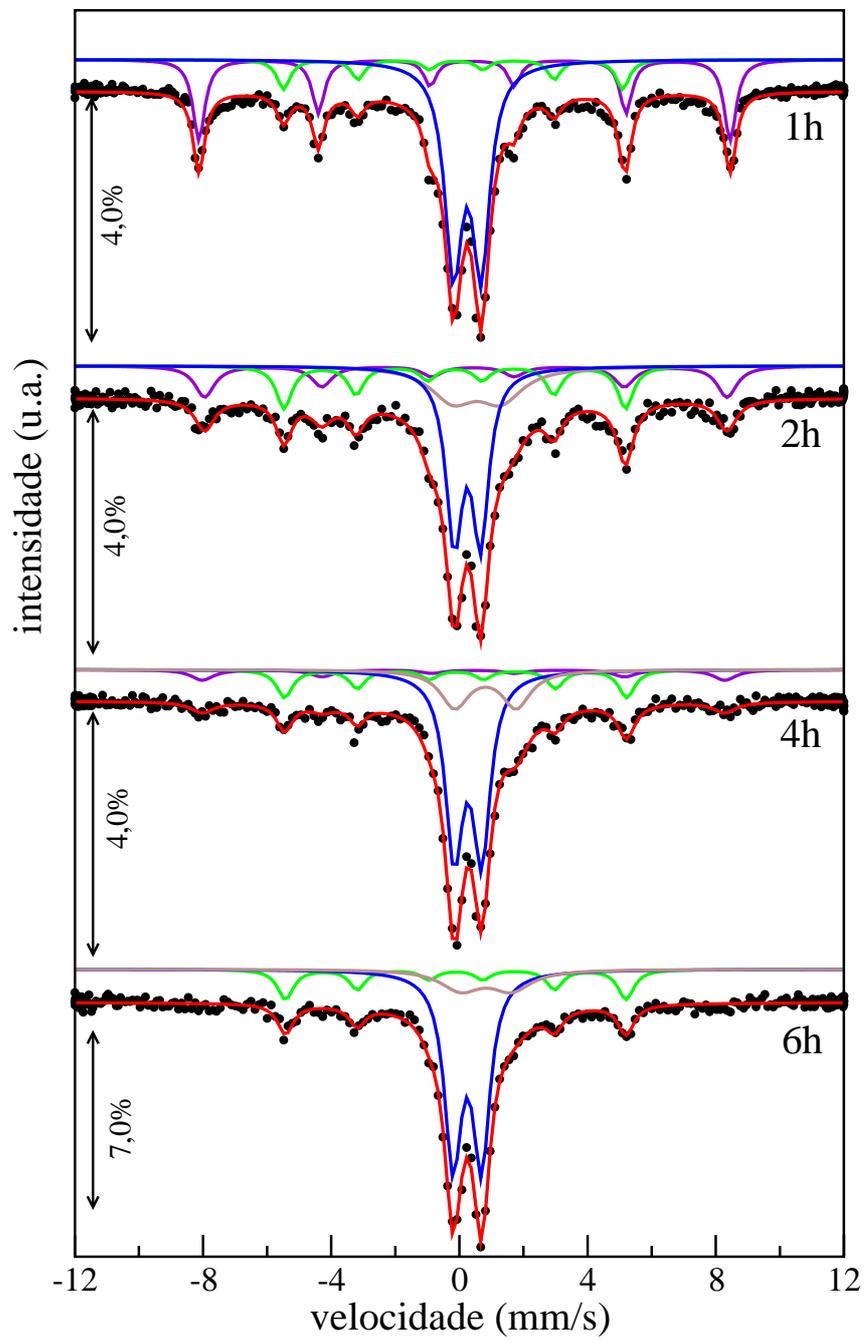


Figura 3.3: Espectros Mössbauer das amostras com concentração $x = 0,30$ e variação no tempo de moagem: (a) moagem de 1h, (b) moagem de 2h, (c) moagem de 4h e (d) moagem de 6h.

Tabela 3.3: Parâmetros hiperfinos das amostras com concentração $x = 0,30$ e variação no tempo de moagem.

Amostras	Sítios	δ (mm/s)	Δ/ε (mm/s)	B_{HF} (mm/s)	área
1h	SHEM	0,39	-0,24	51	31%
	SFM	-0,04	-0,09	33	13%
	DFS	0,36	0,86		56%
2h	SHEM	0,42	-0,22	51	18%
	SFM	-0,04	0,00	33	20%
	DFS	0,36	0,82		41%
	DFI	0,66	1,50		21%
4h	SHEM	0,39	-0,30	50	9%
	SFM	0,00	-0,02	33	16%
	DFS	0,38	0,86		56%
	DFI	0,92	1,91		19%
6h	SFM	0,00	0,00	33	19%
	DFS	0,36	0,89		65%
	DFI	0,94	1,58		16%

tras com tempo de moagem de 2h, 4h e 6h. Os parâmetros hiperfinos desse subespectro, chamado aqui de DFI, são consistentes com o estado de oxidação do Fe^{2+} em sítios com deficiência de oxigênio ou em posições intersticiais [Torres *et al.* 2007]. A presença desse segundo dubleto não surpreende pois o processo de moagem introduz uma grande quantidade de defeitos no material.

Nos difratogramas das amostras de todas as séries temporais foi observado que a fase de SnO_2 e uma fase minoritária de ferro metálico, proveniente de impurezas na moagem, formam o composto em estudo. Com o aumento do tempo de moagem foi verificado um aumento na intensidade do pico referente a fase de ferro metálico. A espectroscopia Mössbauer comprova a existência dessas impurezas de ferro e confirma também que com o aumento do tempo de moagem há uma diminuição de Fe_2O_3 no composto até sumir por completo, um dos fatores que indicam a dopagem de Fe^{3+} no composto SnO_2 . A moagem se mostrou uma técnica eficaz para dopagem no composto em estudo e para a produção de estruturas nanométricas, porém as amostras apresentaram grandes valores de microdeformação o que é atribuído a tensões residuais introduzidas pela moagem. Além disso, a análise pelo método de Rietveld mostrou que é difícil o controle do tamanho de

partícula desses materiais sintetizados por moagem.

3.2.2 SnO₂ + Fe₂O₃ por moagem - série de concentrações

Como foi dito anteriormente todas as séries temporais apresentaram uma cinética de reação semelhante. De acordo com os espectros Mössbauer, as amostras que não apresentaram Fe₂O₃ no menor tempo de moagem, em cada série temporal, foram submetidas ao processo de lavagem com HCl para retirada das impurezas de ferro metálico. Essas amostras compoem a série de concentração. Os espectros dessas amostras antes da lavagem são apresentados na Figura 3.4, enquanto que os respectivos parâmetros hiperfinos são apresentados na Tabela 3.4.

O melhor ajuste dos espectros Mössbauer para as medidas das amostras com concentrações $x = 0, 15, 0,20, 0,25$ e $0,30$, foi obtido utilizando um sexteto (SFM) e dois dubletos (DFS e DFI). As amostras com concentrações $x = 0,05$ e $0,10$ foram ajustadas com um sexteto (SFM) e um dubleto (DFS).

Tabela 3.4: Parâmetros hiperfinos das amostras escolhidas para lavagem com HCl.

Amostras	Sítios	δ (mm/s)	Δ/ε (mm/s)	B_{HF} (mm/s)	área
$x = 0,05$; 2h	SFM	0,00	-0,01	33	18%
	DFS	0,38	0,81		82%
$x = 0,10$; 3h	SFM	-0,02	-0,03	33	17%
	DFS	0,35	0,91		83%
$x = 0,15$; 3h	SFM	0,00	-0,03	33	17%
	DFS	0,37	0,91		76%
	DFI	0,66	2,24		7%
$x = 0,20$; 3h	SFM	0,00	-0,05	33	18%
	DFS	0,37	0,82		70%
	DFI	0,80	2,13		12%
$x = 0,25$; 4h	SFM	0,00	0,00	33	17%
	DFS	0,36	0,94		78%
	DFI	0,81	2,36		5%
$x = 0,30$; 6h	SFM	0,00	0,00	33	20%
	DFS	0,36	0,89		64%
	DFI	0,94	1,58		16%

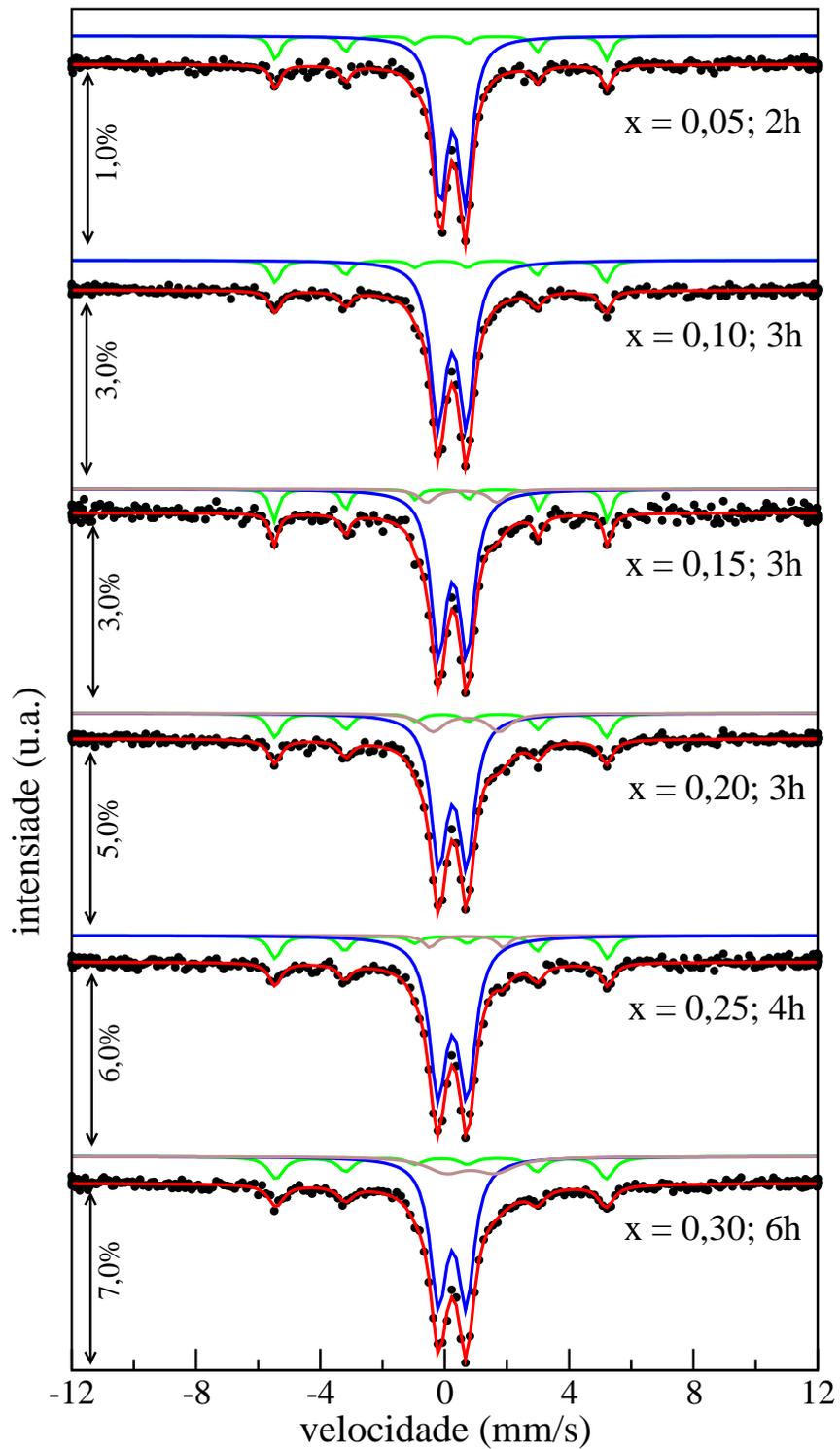


Figura 3.4: Espectros Mössbauer das amostras escolhidas para lavagem com HCl. As amostras escolhidas foram as que não apresentaram a fase Fe_2O_3 no menor tempo de moagem em cada série temporal.

Essas amostras foram submetidas à lavagem com HCl e novas medidas de difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer foram realizadas. Os difratogramas foram obtidos com as mesmas condições anteriores e como esperado não apresentaram picos referentes à fase de ferro metálico como pode ser visto na Fig. 3.5. Os difratogramas obtidos após a lavagem foram refinados com o mesmo padrão de SnO₂ usado anteriormente, o que indica que a lavagem com HCl não afetou a estrutura do composto. Além disso, é possível concluir que a inserção de ferro - em todas as concentrações estudadas - não alterou a estrutura cristalina do material.

De acordo com a Tabela 3.5, pode-se verificar uma desordem nos valores dos parâmetros estruturais dessas amostras a medida que aumenta a concentração e o tempo de moagem. Uma pequena diminuição no volume da célula unitária é observado, possivelmente devido à inserção do ferro no composto, já que o raio iônico do ferro (0,64 Å) é menor que o do estanho (0,69 Å).

Tabela 3.5: Parâmetros estruturais das amostras lavadas com HCl.

Amostras	Parâmetros de rede			Volume (Å ³)
	a=b (Å)	c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$	
$x = 0, 05$; 2h	4.7385(2)	3.1830(2)	90°	71.47(1)
$x = 0, 10$; 3h	4.7413(3)	3.1774(3)	90°	71.43(1)
$x = 0, 15$; 3h	4.7405(4)	3.1775(4)	90°	71.41(1)
$x = 0, 20$; 3h	4.7397(5)	3.1761(5)	90°	71.35(2)
$x = 0, 25$; 4h	4.7390(6)	3.1724(6)	90°	71.25(2)
$x = 0, 30$; 6h	4.7367(5)	3.1793(4)	90°	71.33(1)

Os gráficos de Williamson-Hall para essas amostras são apresentados na Fig. 3.6. Com exceção do gráfico da amostra com concentração $x = 0, 30$, todos os outros não apresentaram linearidade indicando não homogeneidade no tamanho de cristalito dessas amostras. Dessa forma o tamanho médio de cristalito foi calculado considerando somente a família de planos {110} que está representada nas reflexões {110}, {220} e {330} indicadas

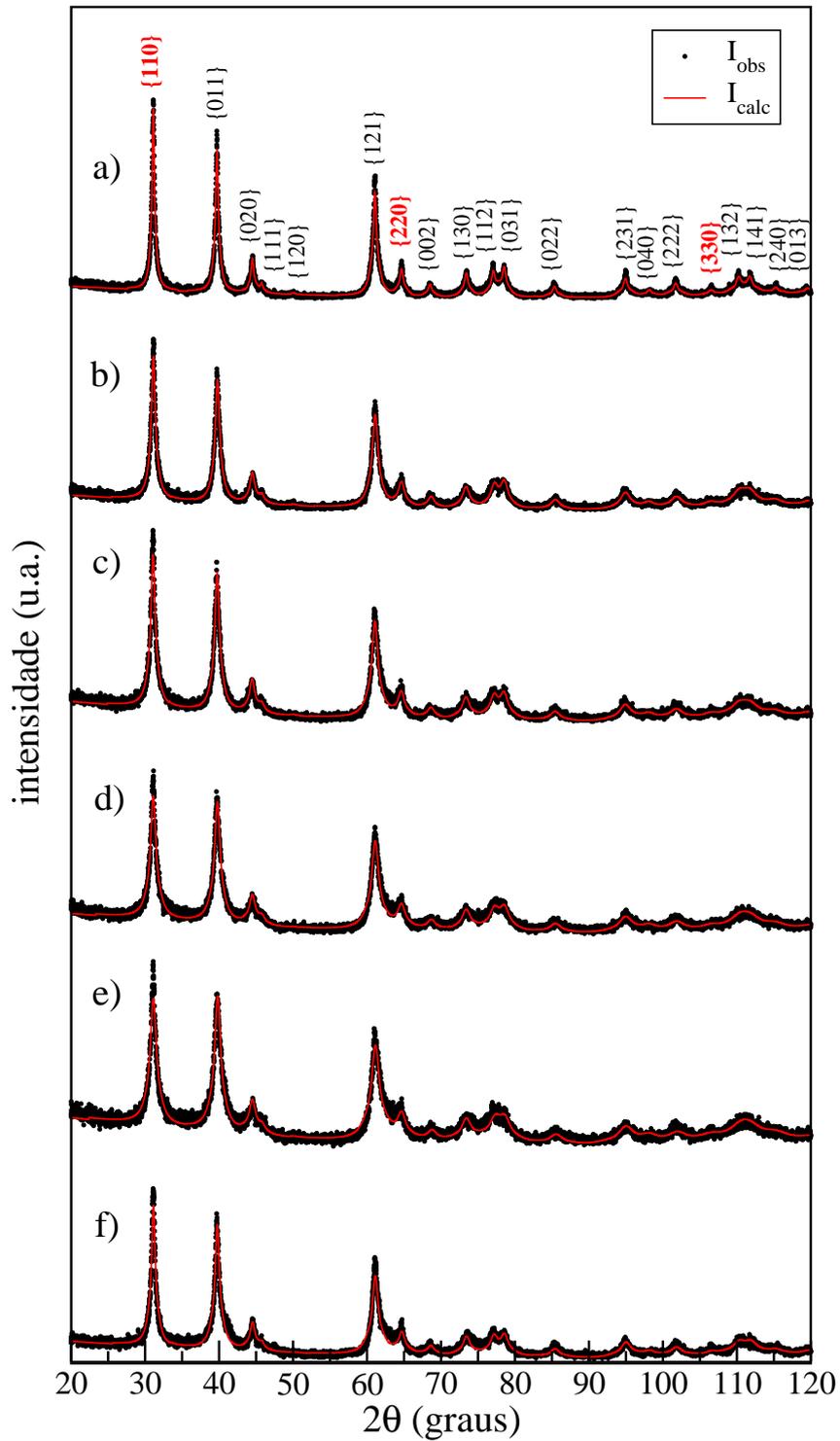


Figura 3.5: Difratogramas das amostras lavadas com HCl: (a) $x = 0,05$; 2h, (b) $x = 0,10$; 3h, (c) $x = 0,15$; 3h, (d) $x = 0,20$; 3h, (e) $x = 0,25$; 4h e (f) $x = 0,30$; 6h.

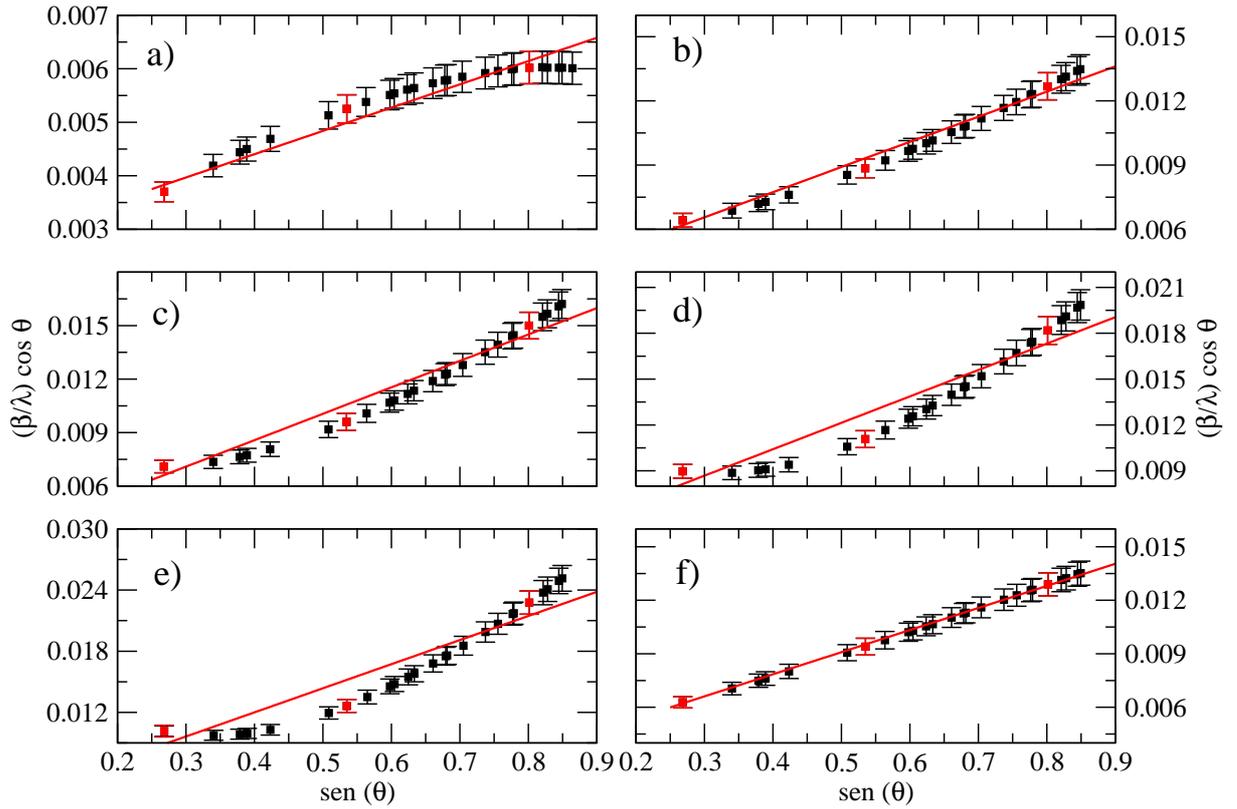


Figura 3.6: Gráfico de Williamson-Hall das amostras lavadas com HCl: (a) $x = 0,05$; 2h, (b) $x = 0,10$; 3h, (c) $x = 0,15$; 3h, (d) $x = 0,20$; 3h, (e) $x = 0,25$; 4h e (f) $x = 0,30$; 6h.

na Fig. 3.5. Essas reflexões estão destacadas nos gráficos da Fig. 3.6 juntamente com o melhor ajuste linear aos três pontos.

A Tabela 3.6 mostra o tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer (D_S) e obtido do gráfico de Williamson-Hall (D_{WH}) além das microdeformações. Pode-se observar uma diminuição de D_S com o aumento da concentração e conseqüentemente com o aumento do tempo de moagem, com exceção da amostra com $x = 0,30$. Após a correção de Williamson-Hall, o valor de tamanho de cristalito (D_{WH}) fica razoavelmente homogêneo para todas as concentrações e não segue uma ordem consistente. O valor de microdeformação aumenta com a concentração (e conseqüente tempo de moagem).

O alto grau de desordem e de defeitos introduzido pelo processo de moagem induz a uma não-homogeneidade na forma e tamanho de cristalito o que resulta em gráficos de Williamson-Hall notadamente não-lineares o que introduz uma incerteza inerentemente alta nos valores calculados de tamanho de grão. As incertezas no tamanho de grão das

Tabela 3.6: Tamanho médio de partícula obtido a partir do gráfico de Williamson-Hall (D_{WH}) e da equação de Scherrer (D_S) e microdeformações (ϵ), para família de planos $\{110\}$, das amostras após a lavagem.

Amostras	D_S (nm)	D_{WH} (nm)	ϵ (%)
$x = 0,05$; 2h	18,6(2,4)	37,6(6,9)	0,19(4)
$x = 0,10$; 3h	10,1(1,6)	33,0(9,6)	0,52(6)
$x = 0,15$; 3h	9,1(1,6)	37,7(25,7)	0,66(14)
$x = 0,20$; 3h	7,6(1,3)	28,6(25,3)	0,77(24)
$x = 0,25$; 4h	6,5(1,3)	39,4(74,5)	1,06(37)
$x = 0,30$; 6h	9,8(1,5)	34,5(2,7)	0,56(2)

amostras com $x = 0,15$ e $x = 0,20$ são da mesma ordem de grandeza do valor em si, enquanto que para $x = 0,25$, a incerteza é maior do que o valor do tamanho de grão. Os valores absolutos do tamanho de grão dessas amostras não são confiáveis, mas ainda assim é possível notar a importância da utilização da correção de Williamson-Hall em amostras produzidas por moagem mecânica.

Os difratogramas de raios-x apresentados na Fig. 3.5 indicam a inexistência da fase de ferro metálico em razão da lavagem com HCl, assim os espectros Mössbauer, mostrados na Fig. 3.7, foram medidos com controlador operando com velocidades variando entre -4 mm/s e +4 mm/s, para melhor análise na região onde se encontram os dubletos. Os parâmetros hiperfinos obtidos pelo ajuste dos espectros Mössbauer dessas amostras são apresentados na Tabela 3.7.

O melhor ajuste foi obtido utilizando dois dubletos (DFS e DFSO), o que indica que nenhuma fase magnética foi identificada, comprovando a retirada do ferro metálico. O deslocamento isomérico do dubleto DFSO é consistente com íons de ferro no mesmo estado de oxidação e no mesmo sítio do dubleto DFS. O maior valor para o desdobramento quadrupolar - e conseqüentemente maior valor do gradiente de campo elétrico - pode ser atribuído a íons de ferro no sítio octaédrico com deficiência de oxigênio, o que gera uma maior assimetria no campo elétrico na vizinhança do átomo de ferro [Sakuma *et al.* 2007].

A lavagem das amostras com HCl se mostrou bastante eficaz para a retirada das impurezas de ferro metálico, verificado por difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer. O aumento da dopagem não alterou a estrutura do composto, ou seja, mesmo o aumento

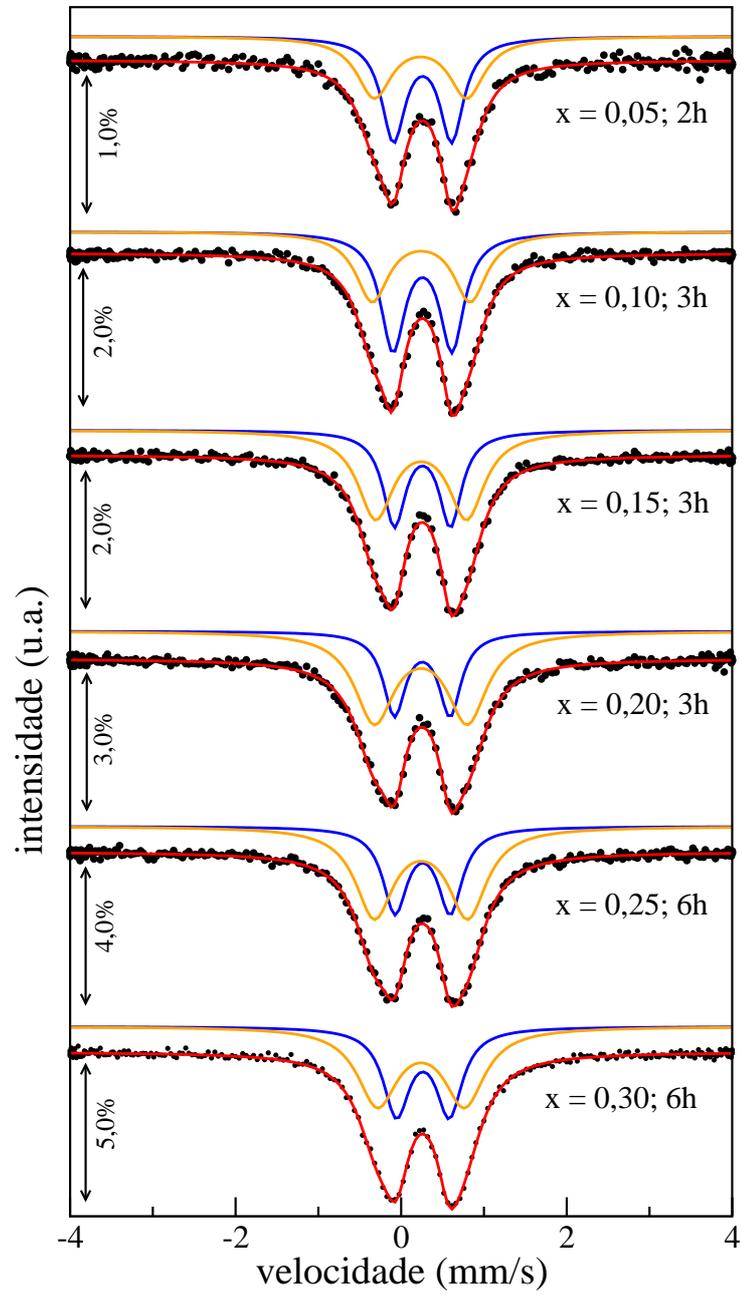


Figura 3.7: Espectros Mössbauer das amostras após a lavagem com HCl.

Tabela 3.7: Parâmetros hiperfinos das amostras após a lavagem com HCl.

Amostras	Sítios	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	área
$x = 0,05$; 2h	DFS	0,37	0,70	54%
	DFSO	0,34	1,12	46%
$x = 0,10$; 3h	DFS	0,37	0,71	55%
	DFSO	0,35	1,18	45%
$x = 0,15$; 3h	DFS	0,37	0,68	41%
	DFSO	0,35	1,10	59%
$x = 0,20$; 3h	DFS	0,37	0,67	34%
	DFSO	0,35	1,12	66%
$x = 0,25$; 4h	DFS	0,37	0,67	37%
	DFSO	0,35	1,13	63%
$x = 0,30$; 6h	DFS	0,37	0,64	42%
	DFSO	0,35	1,05	58%

da concentração de ferro ou o aumento do tempo de moagem apresentados nesse trabalho não foram suficientes para alterações na estrutura cristalina do composto. A moagem também se mostrou uma técnica eficaz para a dopagem com o aumento da concentração de ferro, porém, provoca desordens na rede cristalina gerando microdeformações, o que é difícil de ser controlada.

Além disso, o tempo de moagem e o aumento da concentração de ferro não alteraram a estrutura e também não privilegiaram alguma direção cristalográfica, ou seja, não foi verificado um aumento da intensidade de um pico em relação aos outros nos difratogramas, o que indica que o ferro está inserido de forma aleatória em todas as direções cristalográficas da estrutura cristalina em estudo. Os espectros Mössbauer possuem duas contribuições associadas a sítios de Fe^{3+} em coordenação octaédrica em substituição ao Sn^{4+} , uma delas com deficiência de oxigênio. As áreas espectrais relativas das duas componentes mostram um aumento da quantidade de sítios de ferro com deficiência de oxigênio ligeiramente consistente com o aumento da concentração de ferro e o tempo de moagem. Isso é atribuído a desordem induzida pelo aumento da dopagem e aumento do tempo de moagem e pelo desbalanço estequiométrico de átomos de oxigênio introduzido pela dopagem de SnO_2 com Fe_2O_3 como mencionado anteriormente.

Tabela 3.8: Parâmetros estruturais das amostras SnO₂ preparadas por sol-gel proteico.

Amostras	Parâmetros de rede			Volume (Å ³)
	a=b (Å)	c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$	
300°C	4,7462(4)	3,1905(4)	90°	71,87(1)
400°C	4,7419(1)	3,1880(1)	90°	71,68(1)
500°C	4,7408(1)	3,1871(1)	90°	71,63(1)

3.2.3 SnO₂ por sol-gel proteico

Antes de sintetizar a fase de dióxido de estanho dopada com ferro por sol-gel proteico, foi necessário dominar o processo de síntese da fase pura de SnO₂ e estudar as suas propriedades estruturais como função da temperatura de calcinação. Para tanto temperaturas de calcinação de 300°C, 400°C e 500°C foram utilizadas.

Os difratogramas dessas amostras são apresentados na Fig. 3.8. Somente a fase de SnO₂ foi identificada nos difratogramas e é possível observar uma diminuição na largura dos picos com o aumento da temperatura de calcinação. Os difratogramas foram ajustados com a mesma fase de SnO₂ usada para ajustar os difratogramas das amostras sintetizadas por moagem.

A Tabela 3.8 apresenta alguns parâmetros estruturais dessas amostras obtidos pelo método Rietveld de refinamento. Houve uma diminuição nos parâmetros de rede com o aumento da temperatura de calcinação. A diminuição da largura dos picos com o aumento da temperatura está relacionada com o aumento do tamanho de cristalito da amostra.

Os gráficos de Williamson-Hall dessas amostras são apresentados na Fig. 3.9 e mostram um aumento na linearidade com o aumento da temperatura de calcinação. Devido a amostra calcinada a 300°C não ter apresentado um gráfico linear, foi escolhida a direção da família de planos {110} para o cálculo do tamanho de cristalito e microdeformações para essas amostras. Os planos {110}, {220} e {330} usados para este fim estão em destaque na Fig. 3.8 e na Fig. 3.9 com o respectivo ajuste linear.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 3.9, houve um aumento no tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer e pelo gráfico de Williamson-Hall. O gráfico da amostra calcinada a 300°C não apresentou linearidade o que indica que o

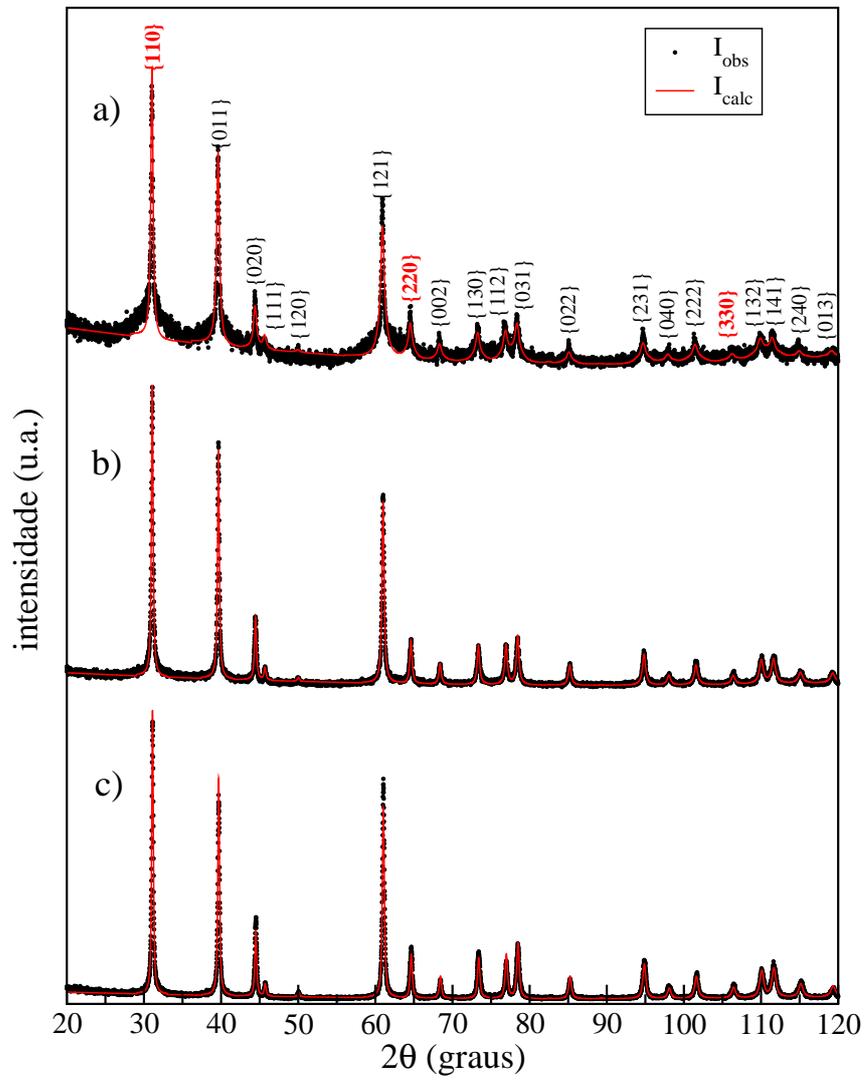


Figura 3.8: Difractogramas das amostras SnO₂ obtidas por sol-gel proteico com temperatura de calcinação: (a) 300°C, (b) 400°C e (c) 500°C.

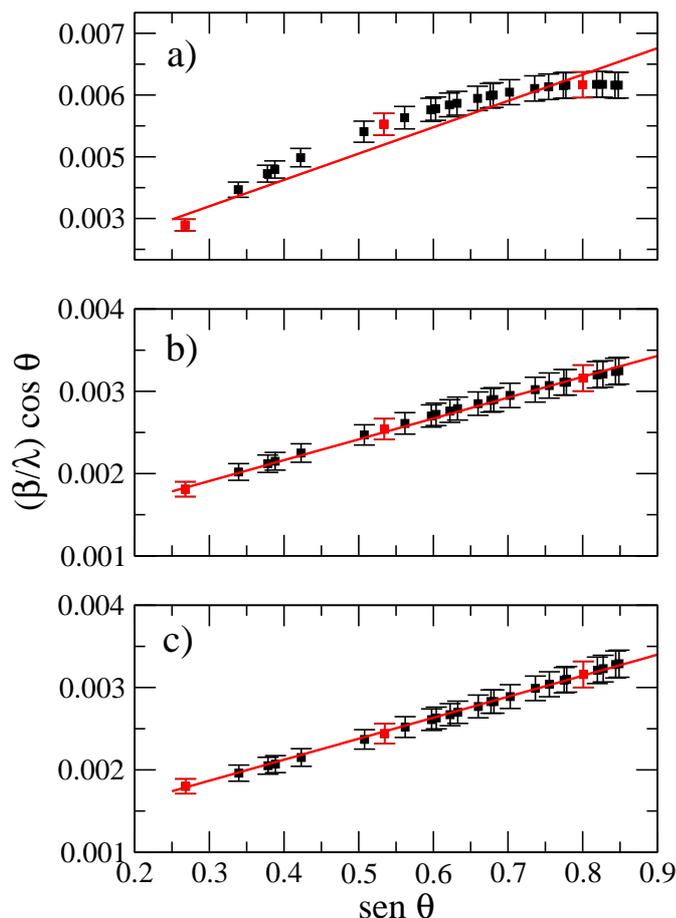


Figura 3.9: Gráfico de Williamson-Hall das amostras SnO₂ obtidas por sol-gel proteico com temperatura de calcinação: (a) 300°C, (b) 400°C e (c) 500°C.

tamanho dos cristalitos não é homogêneo e explica o valor alto na incerteza de D_{WH} . Isso se deve a baixa temperatura de calcinação. Com o aumento da temperatura, é fornecida maior quantidade de energia ao material permitindo que os átomos se organizem de uma forma homogênea liberando tensões e defeitos, como mostrado nos gráficos das amostras calcinadas a temperatura 400°C e 500°C na Fig. 3.9. A organização da estrutura com o aumento da temperatura também induz um aumento no tamanho de cristalito e diminuição da microdeformação residual. Observa-se na Tabela 3.9 que os valores de microdeformação são menores do que os valores típicos obtidos das amostras sintetizadas por moagem indicando uma estrutura com menos tensões residuais.

O método sol-gel proteico se mostrou eficiente para a obtenção da fase pura de SnO₂ e mostra que é possível a obtenção de pós nanoestruturados em baixas temperaturas de

Tabela 3.9: Tamanho médio de partícula obtido a partir do gráfico de Williamson-Hall (D_{WH}) e da equação de Scherrer (D_S) e microdeformações (ϵ) das amostras SnO_2 preparadas por sol-gel proteico.

Amostras	D_S (nm)	D_{WH} (nm)	ϵ (%)
300°C	18,8(3,3)	72,5(48,8)	0,29(7)
400°C	37,3(6,3)	87,0(4,5)	0,11(1)
500°C	38,0(6,6)	90,7(4,1)	0,11(1)

calcinação. O aumento da temperatura de calcinação aumenta a homogeneidade do material e reduz as tensões residuais e, em contrapartida, os valores de tamanho de partícula aumentam.

3.2.4 $\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ por sol-gel proteico

A Fig. 3.10 mostra os difratogramas obtidos para as amostras com fórmula $\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ obtidas por sol-gel proteico com temperaturas de calcinação de 300°C e 400°C indicando a presença somente da fase SnO_2 . Os difratogramas foram ajustados pelo método de Rietveld usando o mesmo padrão de SnO_2 usado nas seções anteriores.

Os parâmetros estruturais dessas amostras, obtidos pelo ajuste, são apresentados na Tabela 3.10. Comparando com os valores obtidos da fase SnO_2 pura mostrados na Tabela 3.8, pode-se observar que, a uma mesma temperatura, os parâmetros de rede e volume da célula unitária do material dopado com ferro são ligeiramente menores do que os do material puro. Isso pode estar associado à substituição do íon Sn^{4+} pelo íon menor Fe^{3+} .

Tabela 3.10: Parâmetros estruturais das amostras $\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ preparadas por sol-gel proteico.

Amostras	Parâmetros de rede			Volume (\AA^3)
	a=b (\AA)	c (\AA)	$\alpha=\beta=\gamma$	
300°C	4,7422(2)	3,1853(2)	90°	71,63(1)
400°C	4,7411(1)	3,1833(1)	90°	71,55(1)

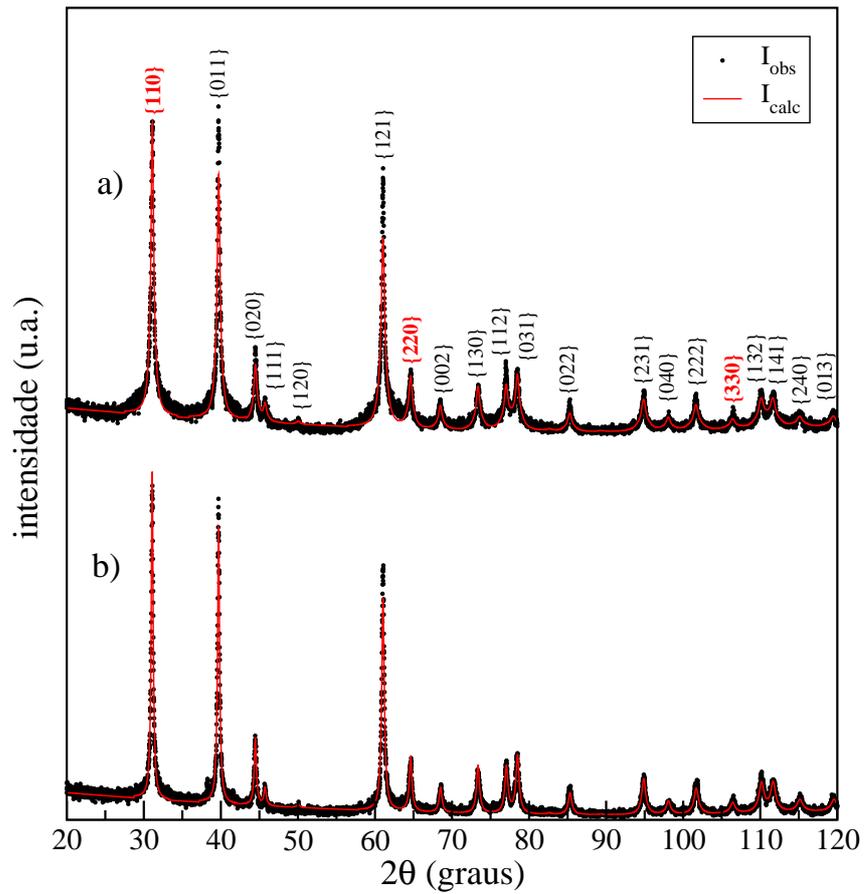


Figura 3.10: Difratomogramas das amostras $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ obtidas por sol-gel proteico com temperatura de calcinação: (a) 300°C e (b) 400°C.

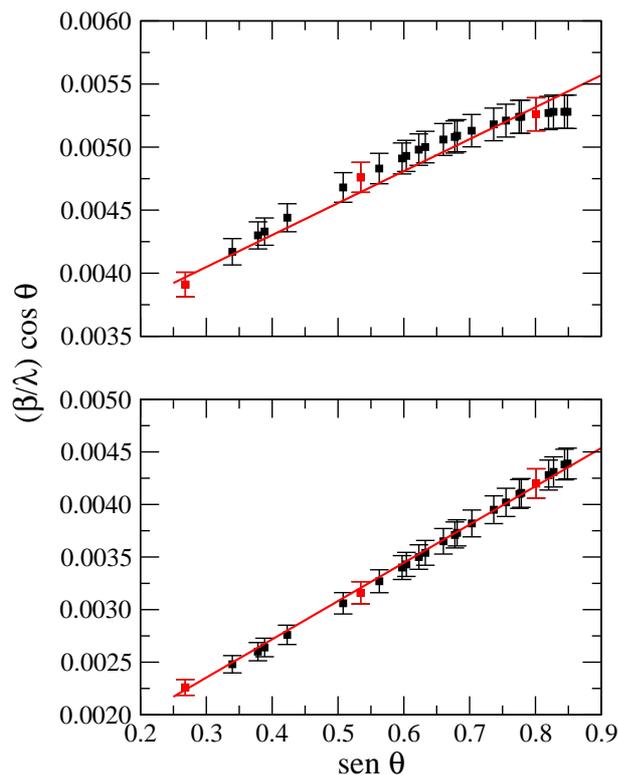


Figura 3.11: Gráfico de Williamson-Hall das amostras $\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$, obtidas por sol-gel proteico, calcinadas a temperatura: (a) 300°C e (b) 400°C .

Os gráficos de Williamson-Hall dessas amostras são mostrados na Fig. 3.11. Como a curva para a amostra calcinada a 300°C não é linear foi escolhida a direção das famílias de planos $\{110\}$ para o cálculo do tamanho de cristalito e microdeformações. Os planos $\{110\}$, $\{220\}$ e $\{330\}$ usados para este fim estão em destaque na Fig. 3.10 e na Fig. 3.11 com os respectivos ajustes lineares.

A não-linearidade da curva de Williamson-Hall da amostra calcinada a 300°C indica não homogeneidade no tamanho de cristalito e microdeformações, ao contrário do que ocorre na amostra calcinada a 400°C . Isso reforça a ideia da influência da temperatura na homogeneização da distribuição de tamanho de cristalito das amostras de SnO_2 sintetizadas por sol-gel proteico. Os tamanhos de partícula e microdeformações estão mostrados na Tabela 3.11.

O espectros Mössbauer das amostras de $\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$, obtidas por sol-gel proteico, são apresentados na Fig. 3.12 e mostram que a amostra calcinada a 300°C apresenta

Tabela 3.11: Tamanho médio de partícula obtido a partir do gráfico de Williamson-Hall (D_{WH}) e da equação de Scherrer (D_S) e microdeformações (ϵ) das amostras $\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ preparadas por sol-gel proteico.

Amostras	D_S (nm)	D_{WH} (nm)	ϵ (%)
300°C	20,5(2,4)	30,4(1,9)	0,11(2)
400°C	29,2(5,0)	79,4(5,6)	0,16(1)

somente dois dubletos (DFS e DFSO), enquanto que a amostra calcinada a 400°C mostra a presença de um sexteto (SHEM) e de um dubleto (DFS). A temperatura de calcinação de 400°C foi suficiente para a formação de uma outra fase que contém ferro diferente da fase SnO_2 dopada com ferro, o que não é interessante para os objetivos desse trabalho. Dessa forma, não foram preparadas amostras com temperaturas de calcinação mais elevadas.

Os parâmetros hiperfinos obtidos a partir dos ajustes dos espectros Mössbauer são apresentados na Tabela 3.11. Os dubletos DFS e DFSO no espectro da amostra calcinada a 300°C apresentam parâmetros consistentes com o do ferro no estado de oxidação Fe^{3+} em substituição ao Sn^{4+} num sítio octaédrico na estrutura do SnO_2 [Sorescu *et al.* 2004]. O maior valor de desdobramento quadrupolar no DFSO é atribuído ao fato desse dubleto representar átomos de Fe^{3+} em sítios octaédricos com deficiência de oxigênio, o que acarreta um aumento no gradiente de campo elétrico na vizinhança desses átomos [Sakuma *et al.* 2007].

O sexteto na amostra calcinada a 400°C possui parâmetros consistentes com átomos de ferro no estado de oxidação Fe^{3+} na estrutura do Fe_2O_3 [Goldanskii e Herber 1968], enquanto o dubleto possui parâmetros consistentes com o Fe^{3+} em substituição ao Sn^{4+} na estrutura do SnO_2 . Em razão da menor resolução dessa medida não foi possível identificar explicitamente o segundo dubleto como mostrado no ajuste do espectro da amostra calcinada a 300°C. Porém, o valor de desdobramento quadrupolar deste dubleto (0,72 mm/s) se encontra entre os valores achados para os dois dubletos da amostra calcinada a 300°C (0,58 mm/s e 0,89 mm/s). Isso indica que o dubleto da amostra calcinada a 400°C contém contribuições dos dois sítios.

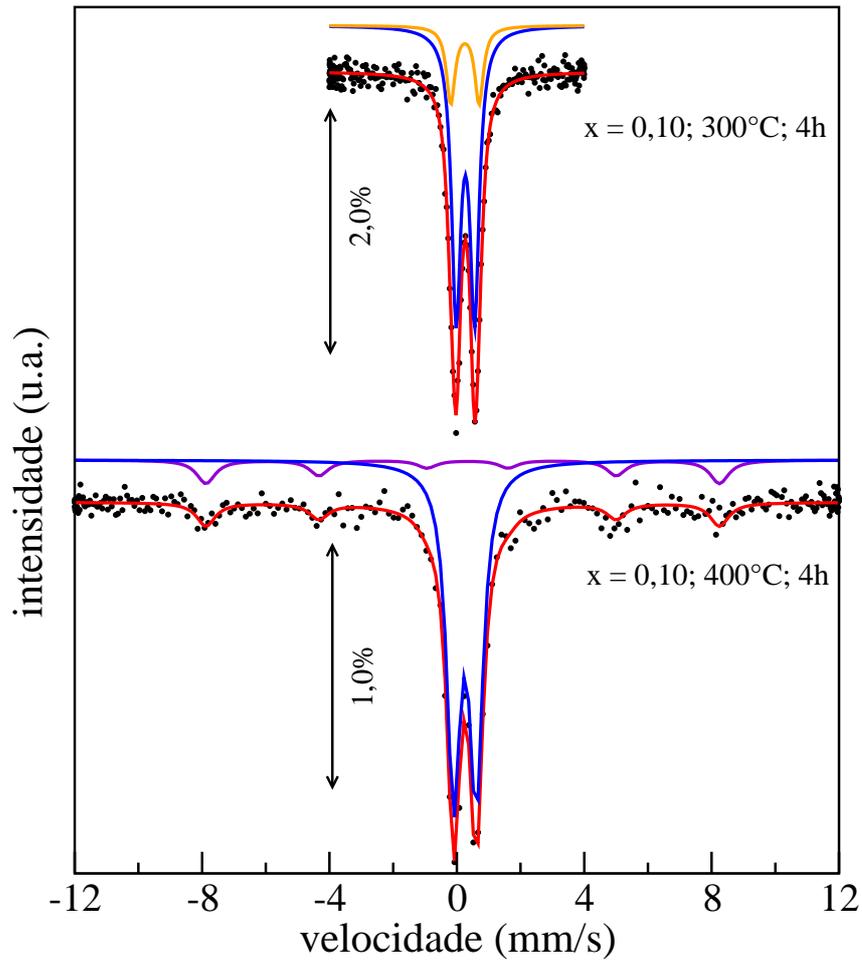


Figura 3.12: Espectros Mössbauer das amostras $\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ obtidas por sol-gel proteico.

Tabela 3.12: Parâmetros hiperfinos das amostras $\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ obtidas por sol-gel proteico.

Amostras	Sítios	δ (mm/s)	Δ/ε (mm/s)	B_{HF}	área
300°C	DFS	0,38	0,58		80%
	DFS0	0,36	0,89		20%
400°C	SHEM	0,37	-0,21	50	17%
	DFS	0,36	0,72		83%

O processo de dopagem de SnO₂ com ferro utilizando o método sol-gel proteico foi bem sucedido, o que mostra que essa técnica foi eficaz para os objetivos desse trabalho. De forma similar ao comportamento da fase SnO₂ pura, o aumento da temperatura de calcinação induziu a um aumento do tamanho de cristalito, assim como uma maior homogeneização na distribuição de tamanho de cristalito. Pode-se observar também que, a uma mesma temperatura, os parâmetros de rede e volume da célula unitária do material dopado com ferro são ligeiramente menores do que os do material puro. Isso pode estar associado à substituição do íon Sn⁴⁺ pelo íon menor Fe³⁺.

O espectro Mössbauer da amostra de Sn_{0,90}Fe_{0,10}O₂ preparada por sol-gel e calcinada a 300°C mostra dois dubletos associados a íons de Fe³⁺ assim como o que foi obtido das amostras preparadas por moagem. Porém, os dubletos da amostra obtida por sol-gel possuem desdobramentos quadrupolares menores do que os dubletos das amostras obtidas por moagem, indicando maior simetria nos sítios de ferro da primeira. Isso é esperado em face das deformações induzidas pelos choques da moagem. De fato, as microdeformações calculadas pelo método de Williamson-Hall são consistentemente maiores para as amostras preparadas por moagem em comparação com as amostras preparadas por sol-gel proteico. Além disso, a área espectral relativa do dubleto de Fe³⁺ em sítios com deficiência de oxigênio é menor na amostra preparado por sol-gel (20%) do que nas amostras preparadas por moagem (> 45%) indicando uma concentração mais estequiométrica de Fe, Sn e O na amostra preparada por sol-gel. Esse resultado está de acordo com o ponto levantado anteriormente que dopagem de SnO₂ com Fe₂O₃, como feito na moagem, introduz um desbalanço de oxigênio no material final.

CONCLUSÃO

Amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ foram preparadas por moagem mecânica e sol-gel proteico. Séries de amostras com $x = 0,05$ até $x = 0,30$ foram preparadas por moagem a partir de pós comerciais de SnO_2 e Fe_2O_3 . A reação nas séries temporais de cada concentração seguiu a mesma cinética, com o Fe_2O_3 sendo incorporado à matriz de SnO_2 como função do tempo de moagem.

Os difratogramas de raios-x indicaram que o composto em estudo, preparado por moagem, é formado por duas fases: SnO_2 (fase majoritária) e ferro metálico (fase minoritária), que é atribuído a impurezas provenientes da jarra durante a moagem. Foi verificado também que com o aumento do tempo de moagem o pico referente à fase do ferro metálico teve um ligeiro aumento de intensidade, o que indica o aumento da concentração dessas impurezas no composto.

O alargamento nos picos com o aumento do tempo de moagem foi associado a diminuição do tamanho de cristalito, o que foi confirmado pela análise usando a equação de Scherrer. Aplicação da correção de Williamson-Hall demonstrou que, além do tamanho do cristalito, microdeformações residuais também contribuem para o alargamento dos picos de difração. As medidas de espectroscopia Mössbauer dessas amostras se mostraram eficientes no que concerne à caracterização estrutural do sítio do Fe^{3+} na estrutura do SnO_2 . Foi verificado que esse íon de ferro se encontra em substituição ao íon Sn^{4+} em coordenação octaédrica na estrutura do óxido de estanho.

Nas amostras da série concentração foi observado que o aumento da concentração x no composto $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$, e conseqüentemente o aumento do tempo de moagem, não acarretou em alterações consideráveis na estrutura do composto. Foi demonstrado que os átomos de ferro ocupam posições substitucionais aleatórias na matriz. Foi verificado

apenas uma leve diminuição no volume da célula unitária, em consequência da inserção do Fe substituindo íons de Sn maiores.

De acordo com os gráficos de Williamson-Hall a distribuição do tamanho de cristalito não é homogêneo nas amostras com concentração até $x = 0,25$. Ainda em relação ao gráfico de Williamson-Hall foi verificado que os tamanhos médios de cristalito não variam com consistência como função da concentração, mais ainda assim seus valores estão na escala nanométrica e são próximos entre si, independentemente da concentração de Fe, indicando ser difícil o domínio do tamanho de partícula de pós nanoestruturados produzidos por moagem de altas energias.

Antes da lavagem com HCl, foi mostrado pela espectroscopia Mössbauer que há presença de Fe metálico em todas as amostras e também um sítio referente ao Fe^{3+} em substituição ao Sn^{4+} no composto SnO_2 . A sexteto de ferro metálico não está presente nos espectros Mössbauer das amostras lavadas o que indica que a lavagem é um processo eficaz para a retirada das impurezas de Fe provenientes da moagem. Além disso, os espectros indicam a existência de dois sítios de ferro, ambos referentes ao Fe^{3+} em substituição ao Sn^{4+} no composto SnO_2 .

Pelos valores maiores do quadrupolo, se conclui que um dos sítios apresenta deficiência de oxigênio o que causa um aumento no gradiente de campo elétrico no núcleo do ferro. As áreas espectrais relativas das duas componentes mostram um aumento da quantidade de sítios de ferro com deficiência de oxigênio ligeiramente consistente com o aumento da concentração de ferro e o tempo de moagem. Isso é atribuído a desordem induzida pelo aumento da dopagem e aumento do tempo de moagem e pelo desbalanço estequiométrico de átomos de oxigênio introduzido pela dopagem de SnO_2 com Fe_2O_3 .

As amostras de fase pura (SnO_2) preparadas por sol-gel proteico se mostraram também em escala nanométrica. Os difratogramas dessas amostras mostraram uma diminuição nas larguras dos picos com o aumento da temperatura de calcinação o que está associado com o aumento no tamanho dos cristalitos calculado tanto pela equação de Scherrer quanto pelo gráfico de Williamson-Hall. De acordo com os gráficos de Williamson-Hall o aumento da temperatura gerou uma diminuição nas microdeformações.

O composto $\text{Sn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ sintetizado por sol-gel proteico também se mostrou na escala nanométrica. Os difratogramas também apresentaram uma ligeira diminuição na largura dos picos com o aumento da temperatura de calcinação, indicando um crescimento no tamanho dos cristalitos. Pode-se observar também que, a uma mesma temperatura, os parâmetros de rede e volume da célula unitária do material dopado com ferro são ligeiramente menores do que os do material puro. Isso pode estar associado à substituição do íon Sn^{4+} pelo íon menor Fe^{3+} .

A espectroscopia Mössbauer mostrou que para temperatura de 400°C houve formação de Fe_2O_3 o que é de grande inconveniência para esse trabalho. O espectro Mössbauer da amostra dopada calcinada a 300°C apresentou dois dubletos associados a íons de Fe^{3+} assim como o que foi obtido das amostras preparadas por moagem. Porém, os dubletos da amostra obtida por sol-gel possuem desdobramentos quadrupolares menores do que os dubletos das amostras obtidas por moagem, indicando maior simetria nos sítios de ferro da primeira. Isso é esperado em face das deformações induzidas pelos choques da moagem. De fato, as microdeformações calculadas pelo método de Williamson-Hall são consistentemente maiores para as amostras preparadas por moagem em comparação com as amostras preparadas por sol-gel proteico. Além disso, a área espectral relativa do dubleto de Fe^{3+} em sítios com deficiência de oxigênio é menor na amostra preparada por sol-gel do que nas amostras preparadas por moagem indicando uma concentração mais estequiométrica de Fe, Sn e O na amostra preparada por sol-gel.

Este trabalho, ao contrário de ser completo, pode ser considerado o ponto de partida para estudos mais aprofundados a respeito das propriedades de óxidos semicondutores magnéticos diluídos nanoestruturados sintetizados por sol-gel proteico. Alguns pontos em aberto para trabalhos futuros podem ser destacados:

- Estudo do limite de solubilidade de ferro em nanopartículas de SnO_2 produzidas pelo método sol-gel proteico;
- Estudo da influência do tempo e temperatura de calcinação na estrutura do composto;

- Dopagem do SnO_2 com outros elementos que possuem propriedades magnéticas. Além do Fe é possível a realização da dopagem com outros elementos como cobalto (Co) e manganês (Mn) para a formação de semicondutores magnéticos diluídos, tendo como composto hospedeiro o SnO_2 ;
- Caracterização da coordenação local do sítio do elemento dopante por espectroscopia de estrutura fina absorção de raios-x (EXAFS) além da caracterização estrutural por difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer (dos compostos que contém ferro). A caracterização por EXAFS é fundamental para caracterização local dos sítios de Mn e Co para os quais não há espectroscopia Mössbauer disponível;
- Estudo das propriedades semicondutoras e magnéticas dos compostos.

BIBLIOGRAFIA

- [Azaroff e Buerger 1958]. L. V. AZAROFF E M. J. BUERGER. *The powder method in x-ray crystallography*. McGraw-Hill Book Company, Inc (1958)
- [Balkanski e Wallis 2000]. M. BALKANSKI E R. F. WALLIS. *Semiconductor Physics and Applications*. Oxford (2000)
- [Beltran *et al.* 2010]. J. J. BELTRAN, L. C. SANCHEZ, J. OSORIO, L. TIRADO, E. M. BAGGIO-SAITOVITCH E C. A. BARRERO. Crystallographic and magnetic properties of Fe-doped SnO₂ nanopowders obtained by a sol-gel method. *J. Mater. Sci.*, **45**, 5002–5011 (2010)
- [Bilovol *et al.* 2009]. V. BILOVOL, A. M. M. NAVARRO, C. E. R. TORRES, F. H. SANCHEZ E A. F. CABRERA. Magnetic and structural study of Fe-doped tin dioxide. *Physica B*, **404**, 2834–2837 (2009)
- [Bleicher *et al.* 2000]. L. BLEICHER, J. M. SASAKI E C.O. PAIVA-SANTOS. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. *J. Appl. Crystallogr.*, **33**, 1189 (2000)
- [Brinker e Scherer 1990]. C. J. BRINKER E G. W. SCHERER. *Sol-gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, INC. (1990)
- [Cabrera *et al.* 2007]. A. F. CABRERA, A. M. MUDARRA-NAVARRO, C. E. RODRIGUEZ-TORRES E F. H. SANCHEZ. Mechano-synthesis of Fe-doped SnO₂ nanoparticles. *Physica B*, **398**, 215–218 (2007)
- [Callister-Jr. 2007]. W. D. CALLISTER-JR. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. John Wiley & Sons, Inc. (2007)

- [Campbell 1999]. M. K. CAMPBELL. *Biochemistry*. Philadelphia: Harcourt Brace College Publishers (1999)
- [Chen e Yang 2007]. YI-LONG CHEN E DE-PING YANG. *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics*. Wiley (2007)
- [Colis *et al.* 2010]. S. COLIS, A. BOUAINE, R. MOUBAH, G. SCHMERBER, C. ULHAQ-BOUILLET, A. DINIA, L. DAHARON, J. PETERSEN E C. BECKER. Extrinsic ferromagnetism in epitaxial Co-doped CeO₂ pulsed laser deposited films. *Journal of App. Phys. Rev. B*, **108**, 0539101–6 (2010)
- [Cullity 1978]. B.D. CULLITY. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company INC. (1978)
- [Du *et al.* 2009]. N. DU, H. ZHANG, B. CHEN, X. MA, X. HUANG, J. TU E D. YANG. Synthesis of polycrystalline SnO₂ nanotubs on carbon nanotube template for anode material of lithium-ion battery. *Mater. Res. Bull.*, **44**, 211–215 (2009)
- [El-Eskandarany 2001]. M. S. EL-ESKANDARANY. *Mechanical Alloying For Fabrication of Advanced Engineering Materials*. William Andrew Publishing (2001)
- [Fang *et al.* 2010]. L. FANG, X. ZU, C. LIU, Z. LI, G. PELECKIS, S. ZHU, H. LIU E L. WANG. Microstructure and magnetic properties in Sn_{1-x}Fe_xO₂ ($x = 0.01, 0.05, 0.10$) nanoparticles synthesized by hydrothermal method. *J. Alloys Compd.*, **491**, 679–683 (2010)
- [Fukumura *et al.* 2005]. T. FUKUMURA, H. TOYOSAKI E Y. YAMADA. Magnetic oxide semiconductors. *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, S103–S111 (2005)
- [Furdyna 1982]. J. K. FURDYNA. Diluted magnetic semiconductors: An interface of semiconductor physics and magnetism (invited). *J. Appl. Phys.*, **53**, 7637–7643 (1982)
- [Galatsis *et al.* 2003]. K. GALATSI, L. CUKROV, W. WLODARSKI, P. MCCORMICK, K. KALANTAR-ZADEH, E. COMINI E G. SBERVEGLIERI. p- and n-type Fe-doped SnO₂

- gas sensors fabricated by the mechanochemical processing technique. *Sens. Actuators, B*, **93**, 562–565 (2003)
- [Goldanskii e Herber 1968]. V. I. GOLDANSKII E R. H. HERBER. *Chemical applications of Mossbauer spectroscopy*. Academic Press (1968)
- [Greenwood e Gibb 1971]. N. N. GREENWOOD E T. C. GIBB. *Mössbauer Spectroscopy*. Chapman and Hall Ltd (1971)
- [Ibach e Lüth 2009]. H. IBACH E H. LÜTH. *Solid State Physics*. Springer (2009)
- [Kittel 2005]. C. KITTEL. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc (2005)
- [Maciel *et al.* 2003]. A. P. MACIEL, ELSON-LONGO E E. R. LEITE. Dióxido de Estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. *Quim. Nova*, **26**, 855–862 (2003)
- [Maia 2005]. A.O.G. MAIA. *Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará (2005)
- [Medeiros *et al.* 2006]. A. M. L. MEDEIROS, E. B. SILVA, W. H. FLORES E J. M. SASAKI. Obtenção de Cr₂O₃ nanoparticulados através do método sol-gel proteico. *Sensors and Actuators*, **93**, 562–565 (2006)
- [Meneses 2003]. C. T. MENESES. *Propriedades Elétricas e Estruturais de Óxidos de Manganês obtidos via processo Sol-Gel Protetico*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Segipe (2003)
- [Menezes *et al.* 2005]. J. C. A. MENEZES, M. A. MACEDO E E. A. S. JUNIOR. Filmes Finos de LiMn₂O₄ via Processo Sol-Gel Proteico. *Scientia Plena*, **1**, 23–29 (2005)
- [Nomura *et al.* 2006]. K. NOMURA, C. BARRERO, J. SAKUMA E M. TAKEDA. Mössbauer study of SnO₂ powders doped with dilute ⁵⁷Fe prepared by a sol-gel method. *Czech. J. Phys.*, **56**, 75–81 (2006)

- [Paiva-Santos 2001]. C. O. PAIVA-SANTOS. *Aplicações do Método Rietveld*. Instituto de Química da UNESP (2001)
- [Rahama 2003]. M. N. RAHAMA. *Ceramic processing and sintering*. Taylor & Francis (2003)
- [Rani *et al.* 2007]. S. RANI, SOMNATH C. ROY E M.C. BHATNAGAR. Effect of Fe doping on the gas sensing properties of nano-crystalline SnO₂ thin films. *Sens. Actuators, B*, **122**, 204–210 (2007)
- [Rietveld 1967]. H.M. RIETVELD. Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure Refinement. *Acta Crystallogr.*, **22**, 151 (1967)
- [Sakuma *et al.* 2007]. J. SAKUMA, K. NOMURA, C. BARRERO E M. TAKEDA. Mössbauer studies and magnetic properties of SnO₂ doped with ⁵⁷Fe. *Thin Solid Films*, **515**, 8653–8655 (2007)
- [Sato *et al.* 2010]. K. SATO, H. KATAYAMA-YOSHIDA E P. H. DEDERICHS. Dilute Magnetic Semiconductors. *Scientific Highlight of the Month*, **75**, 93–110 (2010)
- [Satoh *et al.* 2008]. K. SATOH, Y. KAKEHI, A. OKAMOTO, S. MURAKAMI, K. MORIKWAKI E T. YOTSUYA. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO-SnO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, **516**, 5814–5817 (2008)
- [Soni 2001]. P. R. SONI. *Mechanical Alloying*. Cambridge International Science Publishing (2001)
- [Sorescu *et al.* 2004]. MONICA SORESCU, L. DIAMANDESCU, D. TARABASANU-MIHAILA, V.S. TEODORESCU E B.H. HOWARD. Hydrothermal synthesis and structural characterization of (1 - x)α-Fe₂O₃-xSnO₂ nanoparticles. *J. Phys. Org. Chem*, **65**, 1021–1029 (2004)
- [Thurber *et al.* 2009]. AARON THURBER, K. M. REDDY E ALEX PUNNOOSE. Influence of oxygen level on structure and ferromagnetism in Sn_{0.95}Fe_{0.05}O₂ nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, **105**, 07E706 (2009)

- [Tian *et al.* 2008]. Z.M. TIAN, S.L. YUAN, J.H. HE, P. LI, S.Q. ZHANG, C.H. WANG, Y.Q. WANG L.Y. YIN E L. LIU. Structure and magnetic properties in Mn doped SnO₂ nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method. *J. Alloys Compd.*, **466**, 26–30 (2008)
- [Torres *et al.* 2007]. C. E. R. TORRES, A. FABIANA-CABRERA E F. H. SANCHEZ. Magnetic behavior of nanoclusters of Fe-doped SnO₂. *Physica B*, **389**, 176–179 (2007)
- [Vaishampayan *et al.* 2008]. M.V. VAISHAMPAYAN, R.G. DESHMUKH, P. WALKE E I.S. MULLA. Fe-doped SnO₂ nanomaterial: A low temperature hydrogen sulfide gas sensor. *Mater. Chem. Phys.*, **109**, 230–234 (2008)
- [Vasconcelos 1999]. I. F. VASCONCELOS. *Modelos da Mecanosíntese Discutidos a partir de Resultados Experimentais e Numéricos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará (1999)
- [Vasconcelos e de Figueiredo 1999]. I.F. VASCONCELOS E R.S. DE FIGUEIREDO. Driving mechanism on mechanical alloying: experimental and molecular dynamics discussions. *NanoStructured Materials*, **5**, 85–90 (1999)
- [Walker *et al.* 1961]. L. R. WALKER, G. K. WERTHEIM E V. JACCARINO. Interpretation of the ⁵⁷Fe Isomer Shift. *Phys. Rev. Lett.*, **6**, 98–101 (1961)
- [Williamson e Hall 1953]. G. K. WILLIAMSON E W. H. HALL. X-Ray line broadening from flied aluminium and wolfram. *Actual Metalurgica*, **1**, 22–31 (1953)
- [Xiao *et al.* 2008]. Y. XIAO, S. GE, L. XI, Y. ZUO, X. ZHOU, B. ZHANG, L. ZHANG, C. LI E X. HAN Z. WEN. Room temperature ferromagnetism of Mn-doped SnO₂ thin films fabricated by sol-gel method. *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 7459–7463 (2008)
- [Xiaoyan *et al.* 2006]. P. XIAOYAN, J. DONGMEI, L. YAN E M. XEUMING. Structural characterization and ferromagnetic behavior of Fe-doped TiO₂ powder by high-energy ball milling. *J. Magn. Magn. Mater.*, **305**, 388–391 (2006)

[Xu *et al.* 2009]. Y. XU, Y. TANG, C. LI, G. CAO, W. REN, H. XU E Z. REN. Synthesis and room-temperature ferromagnetic properties of single-crystalline Co-doped SnO₂ nanocrystals via a high magnetic field. *Journal of Alloys and Compounds*, **481**, 837–840 (2009)

[Young 1993]. R. A. YOUNG. *The Rietveld Method*. Oxford University Press (1993)

[Young *et al.* 1977]. R.A. YOUNG, P.E. MACKIE E R.B E VON DREELE. Application of the pattern-fitting structure-refinement method to X-ray powder diffractometer patterns. *J. Appl. Crystallogr.*, **10**, 262–269 (1977)